



HAL
open science

**Géochimie des Terres Rares et des éléments traces
associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes.
Application au traçage hydrologique.**

Christine Riou

► **To cite this version:**

Christine Riou. Géochimie des Terres Rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes. Application au traçage hydrologique.. Géochimie. Université Rennes 1, 1999. Français. NNT: . tel-00675428

HAL Id: tel-00675428

<https://theses.hal.science/tel-00675428>

Submitted on 1 Mar 2012

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.

C. RIOU

ISSN 1240-1498

ISBN 2-905532-90-4

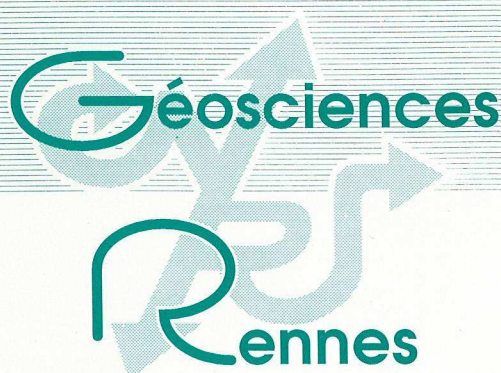
Géochimie des Terres Rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes

APPLICATION
AU TRAÇAGE HYDROLOGIQUE

MEMOIRES

1999

n° 91



MEMOIRE DE GEOSCIENCES - RENNES

N° 91

Christine RIOU

**Géochimie des Terres Rares et des éléments traces associés
dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes :
Application au traçage hydrologique.**

**Thèse de Doctorat de l' Université de Rennes
soutenue le 30 Avril 1999**

**Géosciences - Rennes
UPR-CNRS 4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
35042 - Rennes Cédex
(France)**

1999

ISSN : 1240-1498

ISBN : 2-905532-90-4

1999

GEOSCIENCES-RENNES

UPR-CNRS n°4661

Université de Rennes I - Campus de Beaulieu

F - 35042 - RENNES Cédex (France)

Christine RIOU

**Géochimie des Terres Rares et des éléments traces associés
dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes.
Application au traçage hydrologique.**

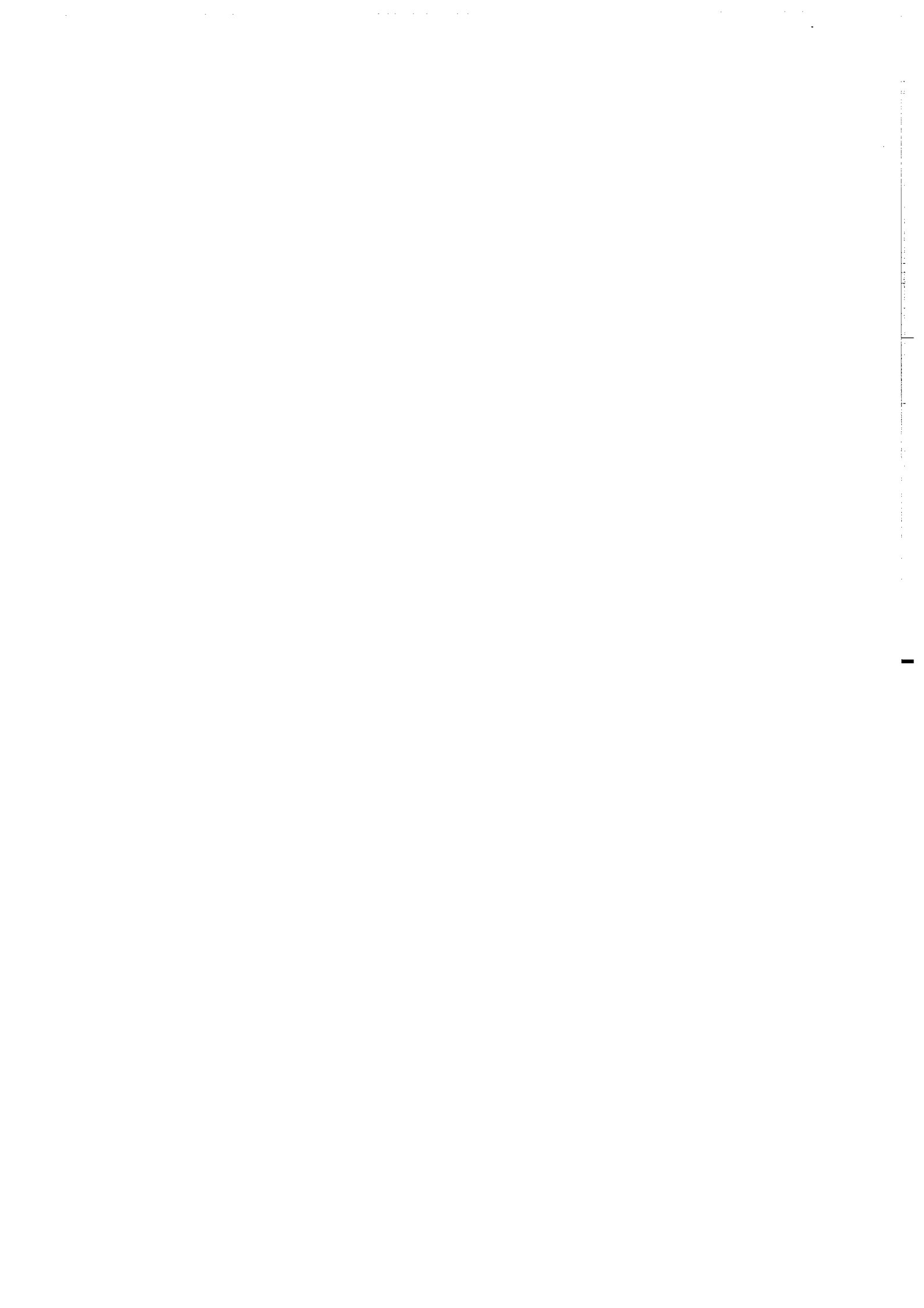
Mémoires de Géosciences Rennes, n° 91, 293 p.

Avant-Propos

Ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail de trois années mené en collaboration entre le laboratoire de Géochimie de Géosciences Rennes et de l'Unité Sol et Agronomie de Rennes-Quimper (USARQ) de l'INRA. Il a été encadré par G. Gruau et A. Dia de Géosciences Rennes.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet intitulé "*Temps de réponse des transferts hydrochimiques dans les bassins versants d'ordre 1 : analyse et modèle*" coordonné par G.Gruau et C. Gascuel-Odoux (USARQ) et financé par le Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH).

Les analyses ICP-MS présentées dans ce travail ont été acquises dans le laboratoire de Géochimie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.



Remerciements

La réalisation de cette thèse n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes et je tiens à les remercier, les uns de m'en avoir donné l'opportunité, les autres de m'avoir encouragée tout au long des quatre années passées dans le laboratoire de Géochimie de Géoscience Rennes.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon directeur de thèse Gérard Gruau, qui est l'initiateur de ce projet et ma co-directrice Aline Dia. Merci à tous deux de m'avoir accueillie dans le laboratoire lors de mon arrivée en DEA. Merci à Gérard de s'être lancé dans la grande aventure de la géochimie de surface en même temps que moi, pour son implication dans ce projet, sa très grande disponibilité et sa rigueur scientifique. Merci à Aline pour ses conseils, son aide et ses petits "remonte moral". Merci à tous deux pour avoir mis la "main à la patte".

J'exprime ma reconnaissance à tous les autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Bernard Dupré Directeur de recherche au CNRS, Luc Aquilina Chercheur chef de projet au BRGM, Chantal Gascuel-Oudoux Chargée de recherche à l'INRA et François Chabaux Professeur à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg.

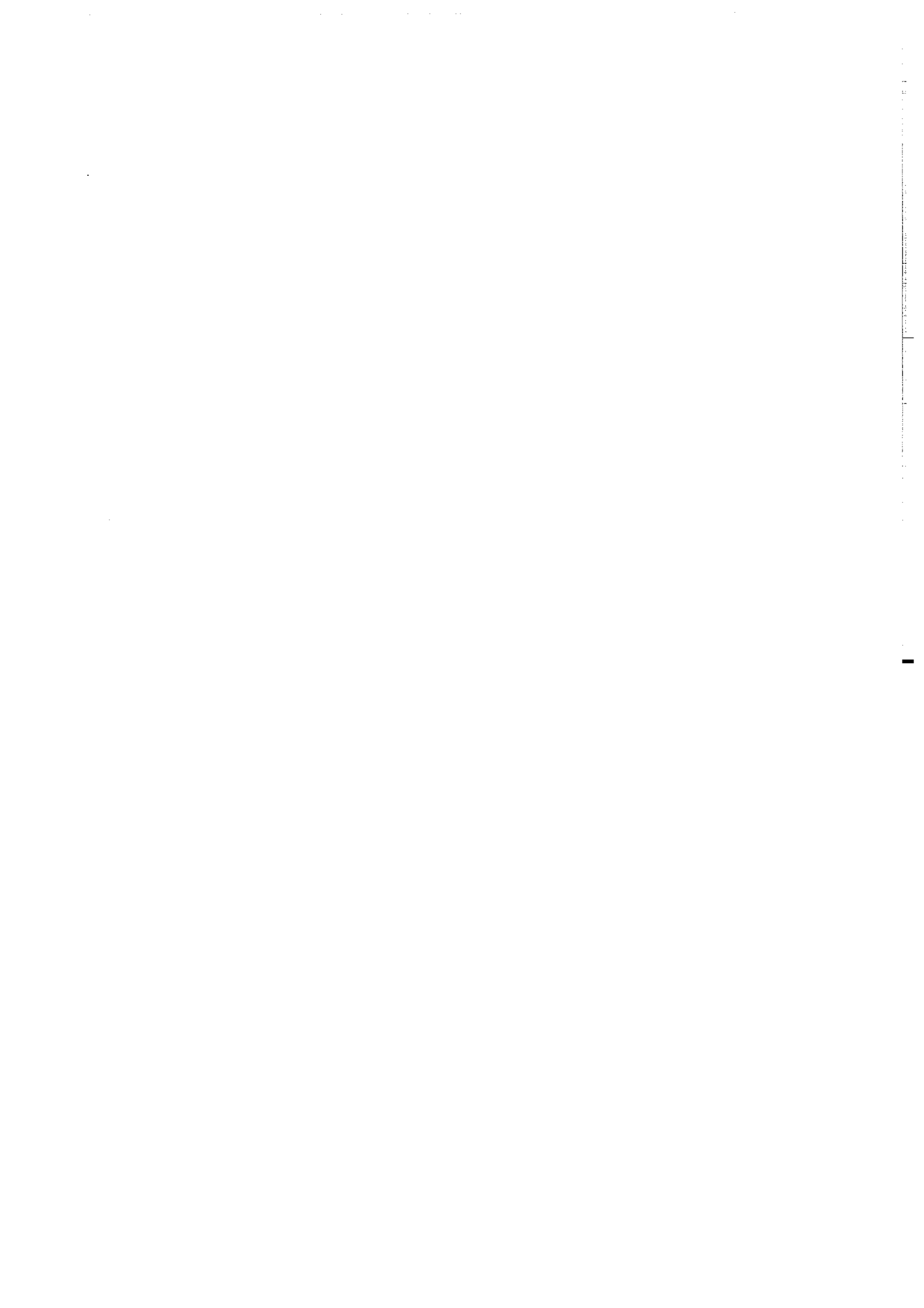
Je remercie les chercheurs de l'INRA impliqués dans ce projet : P. Durand, P. Curmi, P. Mérot et C. Grimaldi. Merci aussi à Jérôme pour son oeil d'hydrologue. Un grand merci à François Rouault, le pro de l'échantillonnage qui m'a "appris" le terrain.

Mes remerciements vont aussi à l'équipe du laboratoire de Géochimie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui m'ont accueillie à plusieurs reprises et m'ont permis l'accès à leur ICP-MS. Je pense en particulier à Mireille Polvé, Bernard Reynier et Michel Valladon.

Au sein du laboratoire de géochimie de Rennes, je suis particulièrement reconnaissante à tous les gens qui m'ont aidée, conseillée et/ou formée aux techniques de la géochimie : Jean Cornichet et Odile Hénin pour la partie chimie, Joël Macé pour la partie spectro de masse, Martine Le Coz Bouhnik pour l'ICP-MS. Je remercie S. Fourcade et F. Martineau pour m'avoir enseigné les isotopes stables. Merci à Gwen pour son apport scientifique dans ce travail et ses conseils d'ex-thésarde. Encore un grand merci à tous les techniciens avec qui j'ai partagé des moments de détente aux pauses café et qui m'ont toujours soutenue dans le moment difficile qu'est la rédaction. Merci à "maman" Nicole et à MH. Merci à petit Panou, Hugo, Vali, Miguel (Norké shakrane nacarene cosquët lacaren pondi intra er bet), Sido, Corinne pour les "pétages de plombs" à des heures parfois indues... Sido et Corinne, encore merci pour votre aide dans la dernière ligne droite. Merci aux autres thésards de la maison pour leurs encouragements et leur aide : Philou, Flo, Riri, Isa, Marc², Fred D., Dimitri, Jean-Marie et tous ceux que j'oublie...

Mes amis qui m'ont permis de regonfler à blocs la machine, comment vous remercier? JYL, Mély, Dédelle, Bob, Pierrot, Clairette, Ricoucougne, Lolo, cricri, Babeth, Manu, Carole, Nico, D'Jo, Magalie, el Lions, Simon, Pierre, Juju, Bertrand, Emilie : merci merci merci. Merci aussi à tous les copains suisses : Werner (moi j' préfère le Lagavullin), Ulli, Lorenz, Regina et les autres. Valou, no words to say, no words to convey... la suite tu la connais.

Enfin, merci à ma soeurette et à David. Les derniers remerciements iront à ma mère qui m'a soutenue et encouragée tout au long de ce travail. P'tit père, c'est à toi que je dédis ce travail pour le goût que tu m'a donné pour la géologie.



RESUME

Les objectifs de ce travail sont de : (1) mieux comprendre l'hydrochimie des REE dans les eaux douces continentales (2) déterminer le mode de transport des REE dans ces systèmes (dissous/colloïdal) (3) tester les REE comme traceurs des circulations d'eau dans les bassins versants d'ordre 1, en climat océanique tempéré.

Le bassin versant de Kervidy (Bretagne) est situé sur un substratum schisteux imperméable. Deux domaines sont identifiés : (i) un domaine de versant bien drainé. La nappe profonde est oxydante et légèrement acide ($\text{pH} \approx 5,5$) dans sa partie supérieure, alors que plus profondément elle est réductrice. L'eau est pauvre en matière organique sur l'ensemble de la nappe ($\text{COD} < 2 \text{ mg/l}$). (ii) une zone hydromorphe de fond de vallée composée de sols temporairement saturés en eau. La nappe superficielle y est riche en matière organique ($\text{COD} = 10 \text{ à } 30 \text{ mg/l}$) et présente un pH légèrement plus élevé ($\approx 6,5$). Ces eaux sont temporairement réductrices ($E_h \leq 250 \text{ mV}$ en hiver et au printemps).

Cette étude comporte un suivi bimensuel, des teneurs en éléments traces et en COD dans les eaux filtrées à $0,2 \mu\text{m}$ et des paramètres chimiques (E_h , pH). La séparation des espèces sous forme colloïdale et des solutés a été réalisée par ultrafiltration tangentielle. Les teneurs en éléments traces ont été déterminées par ICP-MS.

Cette étude montre que chaque système possède une signature en REE spécifique stable dans le temps. Ces signatures ne sont pas liées à l'encaissant géologique mais à des processus physico-chimiques se produisant à l'interface eau/roche. La forte anomalie négative en Ce dans la partie supérieure de la nappe profonde ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,06 \text{ à } 0,6$) résulte de l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} (précipitation sous forme de CeO_2 insoluble). L'absence d'anomalie dans la partie inférieure de la nappe profonde est la conséquence des conditions réductrices. L'absence d'anomalie en Ce et l'enrichissement en LREE par rapport aux HREE de la nappe superficielle de fond de vallée est liée à la complexation des REE par des colloïdes organiques. Les variations temporelles des abondances sont contrôlées par des changements de conditions rédox. Les teneurs en métaux traces et en COD du ruisseau à l'exutoire augmentent avec les débits. Ainsi, les eaux des zones hydromorphes alimentent le ruisseau majoritairement en périodes de crue.

Cette étude met en évidence le rôle majeur de deux facteurs sur la distribution des REE et leur transfert vers les réseaux hydrographiques : la présence de colloïdes et le fonctionnement hydrologique du bassin versant.

Nos résultats révèlent un lien étroit entre l'hydrologie du système, les conditions d'oxydo-réduction et la nature des particules colloïdales. Ces facteurs sont à considérer pour toute estimation des flux de métaux traces depuis le système terrestre jusqu'au réseau hydrographique.

ABSTRACT

The interest of this research is: (1) to better understand the REE hydrochemistry in continental fresh water (2) to determine how REE are transported in these systems (dissolved/colloidal) (3) to test the ability of REE to trace water flows in 1st order catchments located in temperate oceanic climate.

The Kervidy catchment (Brittany) is based over an impermeable shaly bedrock. Two domains have been identified: (i) a well-drained hillslope domain containing a deep groundwater which is oxidizing and slightly acidic (pH≈5,5) in its shallow part while it is reducing in deeper parts. These waters have a low Dissolved Organic Carbon content (DOC <2 mg/l). (ii) the bottomland comprising waterlogged soils. In this wetland, shallow groundwaters are organic-rich (DOC=10 to 30 mg/l) and present a slightly higher pH (≈6,5). These groundwaters are temporarily reducing (Eh ≤250 mV in winter and spring).

The research comprises a fortnightly survey of trace element and DOC content determined on 0.2 μm-filtered waters and chemical parameters (Eh, pH). The separation of colloidal particles from solutes was performed by tangential ultrafiltration technique. REE and other trace metal concentrations were determined by ICP-MS.

The research shows that each system has a specific and contrasted REE signature in time. They are not linked to the surrounding geology but to physico-chemical processes at rock-water interface. The strong negative Ce-anomaly in the upper part of the deep groundwater (Ce/Ce*=0,06 to 0,6) resulting from the oxidation of Ce⁴⁺ into Ce³⁺ (precipitation in the form of insoluble CeO₂). The absence of anomalies in the upper part of the deep groundwater is due to reducing conditions. The absence of a Ce-anomaly and the enrichment in LREE compared to HREE in the groundwater from the wetland is linked to the complexation of REE by organic colloids. The temporal variations in abundances are controlled by changing redox conditions. The trace element and DOC content at the outlet of the catchment increases with discharge. This indicates that during high flow periods most of the water flowing to the stream came from the wetland zone.

This study highlights the major role of two factors on the distribution of REE and their transfer to the drainage pattern: The presence of colloids and the hydrological functioning of the catchment.

Our results reveal a strong link between the hydrology of the system, redox conditions and the nature of colloidal particles. These factors have to be taken into account for estimation of trace element fluxes from the terrestrial system to the network.

Introduction..... 1

CHAPITRE 1: SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR L'HYDROCHIMIE DES REE7

1. Généralités sur les REE 9

 1.1. *Propriétés des REE*..... 9

 1.2. *Représentation des données*.....11

2. Principaux facteurs contrôlant la chimie des REE dans les systèmes aquatiques.....15

 2.1. *Rappels sur les notions de particulaire et dissous*.....15

 2.2. *Rôle du pH*.....17

 2.3. *Rôle de la complexation de surface*.....18

 2.4. *Rôle de la complexation avec des ligands en solution*.....24

 2.5. *Rôle des conditions d'oxydo-réduction : le cas de l'anomalie en Ce*.....29

 2.6. *Rôle des matériaux solides sources*.....30

 2.7. *Synthèse*32

3. Les REE dans les systèmes aquatiques naturels.....34

 3.1. *Eau de mer*.....34

 3.2. *Fleuves et rivières*36

 3.3. *Eaux souterraines*.....41

4. Conclusion.....49

CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DU SITE D'ÉTUDE51

1. Localisation géographique et situation des points de prélèvement dans le contexte géologique et pédologique local53

2. Contexte hydrogéologique et principales caractéristiques physico-chimiques des nappes du bassin versant de Kervidy62

 2.1. *Contexte climatique, pluviométrie*62

 2.2. *Structure et comportement hydrodynamique des nappes*63

 2.2.a. *La nappe perchée des zones de fond de vallée*65

 2.2.b. *La nappe profonde des altérites et des schistes sains*.....65

 2.3. *Caractéristiques physico-chimiques des nappes*71

 2.3.a. *Les nappes perchées de fond de vallée*.....71

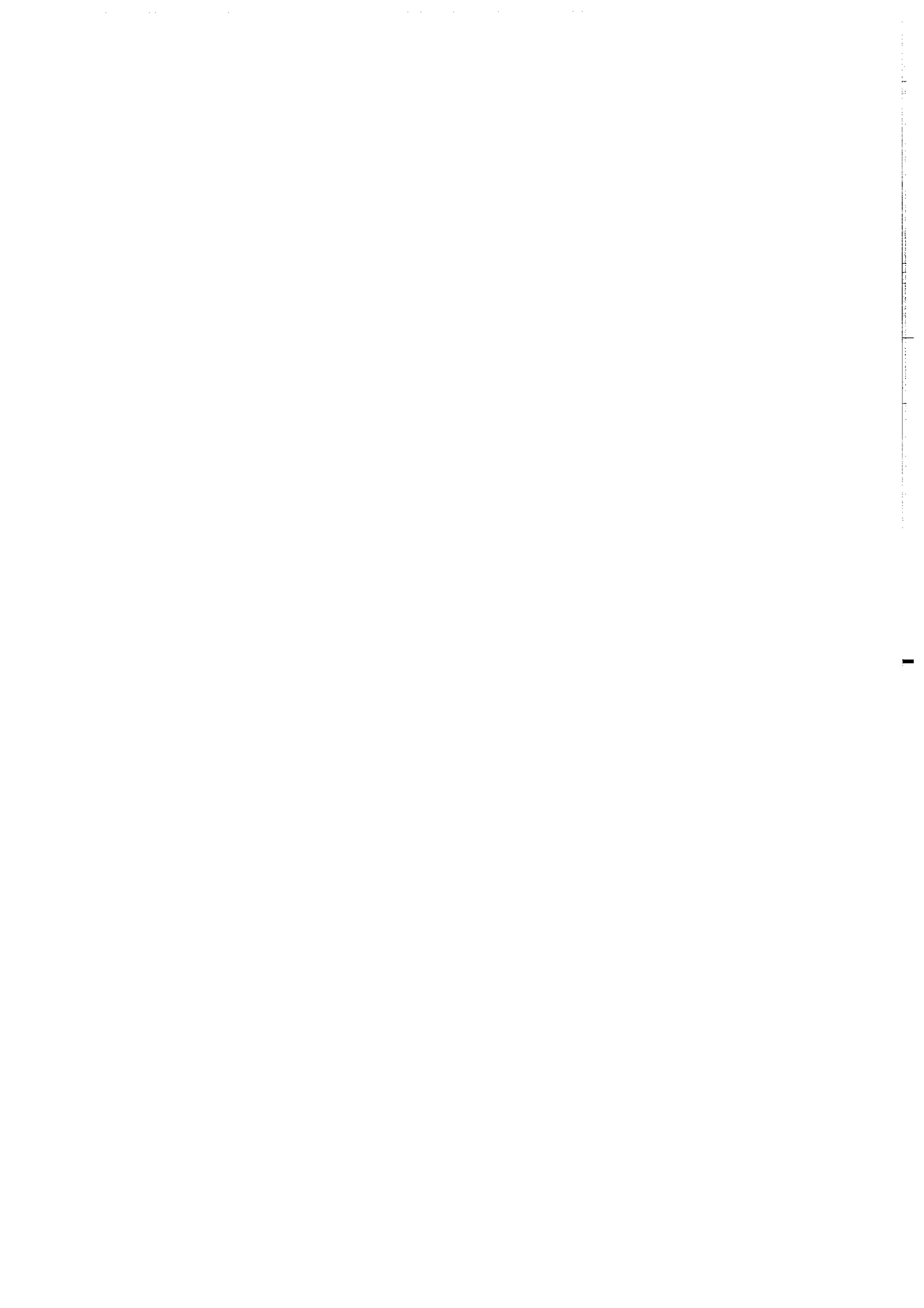
SOMMAIRE

2.3.b. La nappe profonde.....	76
2.4. <i>Fonctionnement en crue/hors crue du bassin de Kervidy</i>	81
2.4.a. Fonctionnement en crue.....	81
2.4.b. Fonctionnement hors crue (période de régulation)	83
3. Synthèse et conclusions.....	85
<u>CHAPITRE 3 : ECHANTILLONNAGES ET METHODES ANALYTIQUES</u>	89
1. Prélèvements d'eau et filtrations	91
2. Mesure des paramètres physico-chimiques	93
3. Dosage du Carbone Organique Dissous et des anions majeurs.....	94
4. Analyse des métaux traces par ICP-MS	94
4.1. <i>Principe et fonctionnement d'un système ICP-MS</i>	95
4.2. <i>Calibration et correction de dérive</i>	96
4.3. <i>Correction des interférences</i>	100
4.4. <i>Correction de blanc</i>	104
4.5. <i>Précision, reproductibilité, et justesse des mesures</i>	106
5. Ultrafiltration en cascade.....	113
6. Mesure des rapports isotopiques du Sr et Nd	117
6.1. <i>Préparation et purification des échantillons</i>	117
6.1.a. Le strontium	117
6.1.b. Le néodyme	119
6.2. <i>Détermination des compositions isotopiques du Sr et Nd par spectrométrie de masse</i>	120
<u>CHAPITRE 4 : RESULTATS</u>.....	123
1. Avant propos : mise en évidence des artefacts liés à la filtration "retardée" des échantillons.....	125
2. Concentrations en REE et autres métaux traces dans les eaux filtrées à 0,2 µm	134
2.1. <i>REE</i>	134
2.1.a. La nappe profonde	134
2.1.b. La nappe perchée (PF1).....	140
2.1.c. L'eau à l'interface nappes-ruisseau (PR2) et le ruisseau.....	140

2.2. <i>Yttrium</i>	144
2.3. <i>Fe et Mn</i>	145
2.4. <i>Al, Cu, Zn</i>	151
2.5. <i>U et Th</i>	160
2.6. <i>Sr, Ba, Rb</i>	164
2.7. <i>Carbone Organique Dissous</i>	170
3. Concentrations en REE et autres elements traces dans les eaux ultrafiltrees en cascade.....	173
4. Compositions isotopiques du Nd et du Sr	181
<u>CHAPITRE 5 : DISCUSSION</u>.....	185
1. Origine et signification des variations de composition en REE et autres métaux traces dans les nappes du bassin versant de Kervidy hors zones de mélange.....	190
<i>1.1. L'eau oxydante des altérites des plateaux : zone de recharge de la nappe profonde</i>	190
1.1.a. Interprétation de l'anomalie négative en Ce	191
1.1.b. Interprétation des autres caractéristiques géochimiques de l'eau des plateaux.....	195
1.1.c. Conclusion concernant l'eau des zones de recharge de la nappe profonde	200
<i>1.2. L'eau profonde des schistes sains</i>	202
1.2.a. Interprétation de l'absence d'anomalie en Ce dans l'eau des schistes sains.....	204
1.2.b. La diminution des teneurs en REE entre l'eau des plateaux et les zones profondes de l'aquifère de Kervidy : une conséquence de la réduction des nitrates par la pyrite?	205
1.2.c. Conclusion sur la composition en éléments traces de l'eau profonde des schistes sains.....	208
<i>1.3. Les eaux organiques de fond de vallée</i>	208
1.3.a. Rôle de la matière organique colloïdale sur le comportement des REE.....	209
1.3.b. Interprétation de l'absence d'anomalie en Ce dans les eaux de fond de vallée.....	217
1.3.c. Rôle des processus de réduction temporaire	222
1.3.d. Conclusion sur les eaux organiques de fond de vallée	228
<i>1.4. Synthèse générale sur la chimie des pôles</i>	229
2. Comparaison avec les données obtenues sur d'autres bassins versants et sur les réseaux hydrographiques : conséquences sur la géochimie des REE en solution	231
<i>2.1. Comparaison avec les bassins versants en contexte tropical</i>	231
<i>2.2. Comparaison avec les résultats obtenus sur les rivières et les fleuves : conséquences sur le transfert des colloïdes des nappes vers les réseaux</i>	235

3. Les REE comme traceurs des circulations d'eau et des transferts de matière dissoute dans les bassins versants d'ordre 1	240
3.1. <i>Test sur le mélange à deux composants dans les versants.....</i>	<i>241</i>
3.2. <i>Modélisation des écoulements dans le ruisseau à l'exutoire.....</i>	<i>246</i>
3.2.a. Tests sur les mélanges hors crue.....	248
3.2.b. Modélisation en crue et périodes pluvieuses.....	252
3.2.c. Conclusions sur les calculs de mélange à l'exutoire.....	252
3.3. <i>Synthèse : implications sur le transfert des métaux traces des nappes vers les réseaux hydrographiques</i>	<i>254</i>
Conclusion générale.....	257
Bibliographie.....	261
Annexes.....	273

INTRODUCTION



INTRODUCTION

Jusqu'à une époque relativement récente, les terres rares (N° atomiques de 57 à 71 dans la classification périodique des éléments) étaient principalement utilisées en Sciences de la Terre, pour la capacité unique qu'ont ces éléments à nous renseigner sur l'histoire de la Terre Solide, notamment sur des processus aussi fondamentaux que l'accrétion de la planète, la création d'hétérogénéités chimiques dans le manteau ou l'individualisation et l'évolution de la croûte continentale (Allègre, 1996; Wasserburg, 1996; Henderson, 1984; Lipin and McKay, 1989; Taylor and McLennan, 1985). Depuis les dix dernières années, la mise au point de techniques analytiques à faibles limites de détection, permettant d'analyser des solutions de faibles niveaux de teneurs, a ouvert un nouveau champ d'investigation pour les terres rares : l'hydrosphère. Ce domaine de recherche relativement récent englobe à la fois l'étude de la dynamique chimique des masses d'eau océaniques et continentales, l'étude des mécanismes élémentaires de dissolution des minéraux et l'étude du transfert des matériaux dissous et particuliers à la surface de la Terre, impliqués dans le processus d'érosion des continents.

Les premières études concernant le comportement géochimique des terres rares dans les milieux aquatiques se sont focalisées sur la distribution de ces éléments dans les eaux marines et les fluides hydrothermaux (de Baar et al., 1985a; de Baar et al., 1985b; de Baar et al., 1988; de Baar et al., 1991; Klinkhammer et al., 1983; Klinkhammer et al., 1994; Piegras and Wasserburg, 1980; Sholkovitz and Elderfield, 1988; Sholkovitz and Schneider, 1991; Sholkovitz et al., 1992). A l'heure actuelle, de plus en plus de travaux sont consacrés à la géochimie des terres rares dans les eaux continentales avec, comme principaux objets d'étude, les fleuves, les rivières et les nappes souterraines.

Les terres rares présentes dans les eaux continentales proviennent de l'érosion des roches et minéraux (érosion mécanique et altération chimique). Beaucoup de travaux effectués sur les fleuves et les rivières (Albarède and Semhi, 1995; Elderfield et al., 1990; Gaillardet et al., 1995; Gaillardet et al., 1997; Goldstein and Jacobsen, 1988; Louvat, 1997;

Négre et al., 1993; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz, 1995; Viers et al., 1997), ont eu pour objectif d'une part, de déterminer les flux de matière en solution apportés aux océans et les taux d'érosion et d'autre part, de préciser la composition moyenne de la croûte continentale soumise à l'érosion. En outre, ces travaux ont révélé deux faits importants à savoir : (i) une grande variabilité des teneurs en terres rares d'une rivière à l'autre, allant depuis des teneurs très faibles, équivalentes à celles mesurées dans l'eau de mer (0,5 à 10 ppt) jusqu'à des niveaux 10 à 100 fois supérieurs à ceux de l'eau de mer; (ii) une grande diversité de formes des spectres de terres rares, s'exprimant soit par des degrés d'enrichissement ou d'appauvrissement relatifs en terres rares lourdes variables, soit par la présence ou l'absence d'anomalies négatives en cérium (Ce).

Les quelques travaux de recherche dédiés à la géochimie des terres rares dans des systèmes de nappes souterraines ont montré que de nombreux facteurs peuvent intervenir sur le comportement des terres rares dans ces hydrosystèmes. Par exemple, Smedley (1991) a suggéré que les signatures en terres rares des eaux souterraines d'un bassin versant du sud de l'Angleterre reflétaient la signature en terres rares des roches au travers desquelles ces eaux circulaient, les unes étant caractérisées par une anomalie négative en Ce très prononcée, les autres par l'absence d'anomalie. De plus, P. Smedley a attribué les différences de concentrations absolues en terres rares à des différences de pH. Johannesson et al. (1997) de leur côté, mettent en évidence le rôle dominant des processus de complexation sur la distribution des spectres de terres rares dans les nappes souterraines du sud du Nevada. En outre, ils utilisent les terres rares comme des marqueurs des circulations d'eau et des mélanges entre différentes nappes souterraines. Viers et al. (1997), quant à eux, ont montré à l'aide d'expériences d'ultrafiltration et de calculs de spéciation, que la matière organique jouait un rôle important sur la complexation et le transport des terres rares en solution. Enfin, plus récemment encore, Braun et al. (1998) se sont intéressés aux eaux souterraines circulant dans un système latéritique d'un petit bassin versant au Cameroun. Ils ont montré que les spectres de terres rares de la nappe circulant dans les versants possédaient une anomalie négative en Ce alors que ceux de la nappe située en fond de vallée, dans les horizons de sol plus superficiels, n'avaient pas d'anomalie. A la différence des études précédentes basées sur des observations ponctuelles dans le temps, les travaux de Braun et al. (1998) ont permis de montrer que les signatures en terres rares de ces eaux étaient constantes dans le temps. Il ressort de ces diverses études que la variabilité des teneurs en terres rares et la diversité des formes des spectres dans les nappes souterraines sont aussi grandes, voire encore plus grandes que celles rencontrées dans les fleuves et les rivières et ce, à des échelles parfois très

petites (dans le cas du Cameroun, les fluctuations observées concernent un versant long de 300 m). En outre, ces travaux mettent en avant le groupe des terres rares comme un outil géochimique prometteur, permettant à la fois d'étudier les interactions eau/roche et aussi de tracer des mélanges entre nappes.

Cependant, les études réalisées à la fois sur les rivières et les nappes souterraines soulèvent un certain nombre d'interrogations quant à la nature des facteurs qui contrôlent le comportement des terres rares en solution. Ainsi, plusieurs auteurs soulignent le fait que les mécanismes d'adsorption du Ce sur des surfaces spécifiques dans les eaux naturelles sont mal connus (de Baar et al., 1988; Lerche and Nozaki, 1998; Liu et al., 1988; Moffett, 1990; Smedley, 1991). De plus, même si certains auteurs (Sholkovitz, 1995; Viers et al., 1997; Braun et al., 1998) ont mis en exergue le rôle important des colloïdes (organiques et inorganiques) sur la distribution et le transport des terres rares dans les eaux naturelles, la majorité des études a porté jusqu'à présent sur les terres rares de la fraction dite dissoute (en fait, contenues dans le filtrat passé à travers des membranes comprenant des pores de 0,45 ou 0,2 μm). De ce fait, ces études ne tiennent pas compte de la présence de microparticules colloïdales dans cette fraction, si bien que la répartition des terres rares entre le dissous sensus stricto ou "vrai" dissous et le "pool" colloïdal reste souvent non déterminée. Il apparaît donc parfois difficile de déterminer la nature exacte des mécanismes qui interviennent sur le comportement des terres rares dans les eaux continentales. En particulier, il n'est pas toujours évident d'évaluer le rôle de la composition des matériaux sources soumis à l'altération, sur les concentrations absolues, sur la forme des spectres de terres rares et sur la présence ou l'absence d'anomalie en Ce dans les eaux continentales, par rapport au rôle des conditions physico-chimiques régnant à l'interface eau-roche (pH, conditions d'oxydo-réduction, présence de ligands inorganiques et/ou organiques). En d'autres termes, la diversité des spectres de terres rares rencontrée dans les fleuves, les rivières et les nappes est-elle la traduction d'une diversité géologique des aires drainées ou bien le résultat de conditions physico-chimiques d'altération différentes?

Ainsi, l'accès à une meilleure compréhension du comportement des terres rares à l'interface eau-roche et d'une manière plus globale, dans les eaux continentales, requière de prendre en compte l'influence des paramètres physico-chimiques tels que le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), le pH et la teneur en matière organique dissoute. En outre, les études de Viers et al. (1997) et de Sholkovitz (1995) montrent qu'il convient de séparer et d'analyser les terres rares du "vrai" dissous (ions libres ou complexes) de celles adsorbées sur les colloïdes (organiques et/ou inorganiques). Enfin, il paraît nécessaire d'intégrer un

facteur supplémentaire négligé jusqu'alors e.g. le temps, facteur qui semble avoir une grande importance comme le souligne Shiller (1997) en écrivant : "...les tentatives de relier le comportement de certains éléments traces dans les rivières mondiales à des facteurs tels que la lithologie, les processus d'altération et d'adsorption, doivent aussi prendre en considération les variabilités saisonnières".

Afin de clarifier l'influence des différents facteurs mentionnés plus haut, un travail a été entrepris, focalisé sur l'étude des variations spatiales et temporelles des teneurs en terres rares dans les nappes superficielles et dans le ruisseau d'un petit bassin versant (5 km²) situé en Bretagne (bassin versant de Kervidy). Dans ce bassin, les nappes sont contenues dans des schistes et des altérites de schiste et/ou des sols limoneux, à caractère localement hydromorphe. Le bassin versant de Kervidy a été choisi comme site d'étude du fait de l'existence de nappes superficielles circulant dans des domaines présentant des caractéristiques physiques, géochimiques et hydrodynamiques bien distinctes, et donc susceptibles de nous aider à préciser le rôle des substrats géologiques et des paramètres physico-chimiques sur le comportement et la distribution des terres rares dans l'eau des nappes. De plus, le bassin versant ayant fait l'objet de modélisations hydrologiques antérieurement, son fonctionnement hydrologique est relativement bien connu, offrant ainsi un cadre qui va nous permettre d'examiner l'influence de l'hydrologie sur la distribution des terres rares dans un tel hydrosystème. Il sera également possible, dans un tel cadre, de tester la capacité des terres rares à tracer des circulations d'eau. Enfin, ce bassin peut être considéré comme représentatif des bassins versants sur substrat imperméable en climat océanique tempéré.

Dans ce cadre, les objectifs de cette thèse sont :

① de préciser l'origine des variations des concentrations en terres rares observées dans les nappes superficielles (variations spatio-temporelles) et dans les cours d'eau (variations temporelles). Nous avons essayé d'apporter des éléments permettant de mieux comprendre et de hiérarchiser les rôles qu'exercent les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, teneurs en matière organique), les processus d'oxydo-réduction, les processus d'adsorption/désorption, la nature des substrats géologiques et l'hydrologie, sur la distribution des terres rares dans les nappes superficielles.

② de déterminer dans quelle mesure les terres rares peuvent être utilisées pour identifier et quantifier des mélanges entre nappes superficielles dans les bassins versants d'ordre 1.

D'un point de vue démarche, ce travail s'est articulé autour des quatre axes suivant :

Premièrement, il a consisté à coupler l'analyse des teneurs en terres rares dans les eaux du bassin versant de Kervidy (eaux filtrées à 0,2 μm), avec d'une part, la mesure des principaux paramètres physico-chimiques (Eh, pH, carbone organique dissous) et d'autre part, l'analyse des teneurs en Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Y, U et Th. Ces derniers métaux traces ont servi d'aides à la compréhension de la géochimie des terres rares en solution. Par exemple, le Fe et le Mn qui sont des éléments sensibles aux variations des conditions d'oxydo-réduction, ont pu être utilisés comme des indicateurs de processus d'oxydo-réduction; le Cu, l'U, connus pour être complexés avec des composés organiques, sont devenus des indicateurs de matière organique dissoute (fraction $<0,2 \mu\text{m}$).

Deuxièmement, il s'agissait de prendre en compte le facteur "temps" en effectuant un suivi temporel de la composition chimique (terres rares et autres éléments traces) des eaux du bassin versant de Kervidy (nappes et ruisseau) ainsi que des paramètres décrits ci-dessus.

Troisièmement, des expériences d'ultrafiltration ont été réalisées sur ces eaux, afin de préciser comment les terres rares et les autres métaux traces précités, se répartissaient entre la phase colloïdale (colloïdes $<0,2 \mu\text{m}$) et le "vrai" dissous.

Le quatrième et dernier aspect a eu pour but de déterminer les compositions isotopiques du Nd et du Sr des nappes et/ou du ruisseau, afin de préciser le rôle des phases solides sur les signatures en terres rares et la géochimie des traces dans ces eaux.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre présente quelques aspects théoriques sur la géochimie des terres rares en solution, ainsi qu'une revue des principaux travaux concernant ce groupe d'éléments dans les eaux marines et continentales.

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du bassin versant de Kervidy et des sites d'échantillonnage. Il fait le point sur les connaissances acquises sur ce site tant d'un point de vue géologique, pédologique, hydrologique que géochimique.

- Le troisième chapitre présente les matériels et méthodes utilisés. Il décrit la procédure de prélèvement des échantillons d'eau et les techniques de filtration/ultrafiltration et de mesures des paramètres physico-chimiques de terrain. L'analyse des éléments traces dans les eaux de surface par ICP-MS est également décrite d'un point de vue méthodologique.

- Les résultats de l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations en terres rares et autres métaux traces dans les eaux du bassin versant de Kervidy filtrées à 0,2 μm , ainsi que les résultats obtenus sur les eaux ultrafiltrées font l'objet du chapitre quatre. Les données de carbone organique dissous dans les différentes fractions sont également présentées dans ce chapitre.

- Le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats. Nous tenterons d'apporter des éléments de réponses aux deux questions relatives aux objectifs initiaux, à savoir, pour mémoire :

- 1) quels sont les rôles respectifs des matériaux sources, des processus physico-chimiques et de la dynamique des nappes sur la distribution des terres rares dans les systèmes de nappes et dans le ruisseau du bassin versant de Kervidy?

- 2) les terres rares peuvent-elles être utilisées comme un outil de traçage des circulations d'eau et des mélanges entre les nappes dans les petits bassins versants?

CHAPITRE 1

Synthèse des connaissances sur l'hydrochimie des REE



CHAPITRE 1

Synthèse des connaissances sur l'hydrochimie des terres rares

Ce chapitre a pour objet de présenter l'état actuel des connaissances concernant le comportement des REE en solution ainsi qu'à l'interface eau-solide. Dans une première partie, nous rappelons quelques définitions et notions de base concernant la structure électronique des REE, leurs différents états d'oxydation possibles... Dans une deuxième partie, nous nous intéressons au rôle que peuvent jouer des paramètres et processus tels que la nature des matériaux sources, les conditions physico-chimiques des interactions eau-solide (pH, potentiel d'oxydo-réduction), la complexation de surface et en solution, sur la distribution des REE dans le milieu aquatique (concentrations et forme des spectres de REE). L'influence de ces paramètres et processus a été étudiée soit de manière théorique ou expérimentale, soit in situ dans des systèmes aquatiques relativement bien connus. Dans une troisième partie, nous passons en revue les données de REE obtenues sur les principaux systèmes aquatiques terrestres et confrontons ces résultats aux données théoriques et expérimentales. Cette confrontation nous permet de soulever des questions encore en suspens concernant le rôle exact joué par certains paramètres et processus physico-chimiques importants (e.g. le potentiel d'oxydo-réduction et/ou la nature des matériaux sources) sur la distribution des REE en solution.

1. Généralités sur les REE

1.1. Propriétés des REE

Les terres rares (ou **REE** pour Rare Earth Elements) constituent une famille d'éléments associant le lanthane et le groupe IIIA de la classification périodique des éléments (série des lanthanides), soit un total de 15 éléments, depuis le lanthane (n° atomique 57) jusqu'au lutécium (n° atomique 71)*. Cette famille est généralement divisée en deux sous-groupes : les terres rares légères (du La à l'Eu) et les terres rares lourdes (du Gd au Lu). Elle est aussi parfois divisée en trois sous-groupes : les terres rares légères (du La au Nd), les terres rares intermédiaires (du Sm au Tb) et les terres rares lourdes (du Dy au Lu). Afin d'alléger le texte, j'emploierai dans la suite du mémoire, les abréviations anglaises correspondant à ces subdivisions : **HREE** (High Rare Earth Elements) pour les REE lourdes, **MREE** (Middle Rare Earth Elements) pour les REE intermédiaires et **LREE** (Light Rare Earth Elements) pour les REE légères.

Les éléments constituant la famille des REE présentent des propriétés chimiques et physiques similaires. Leur comportement cohérent est la conséquence de leur charge principale identique (+III) et de leur rayon ionique voisin, deux caractéristiques héritées de la nature de la configuration électronique de ces éléments. Le La possède une structure électronique de Xénon avec un cortège électronique externe $5d^16s^2$ à l'état de base (état zéro) mais l'élément suivant (le Ce) possède un électron sur la sous-couche interne 4f. Avec l'augmentation du numéro atomique, les niveaux 4f sont progressivement remplis par les électrons (cf. tableau 1.1). L'attraction exercée par le noyau sur les électrons est alors plus forte, entraînant une diminution progressive du rayon ionique depuis le La jusqu'au Lu (figure 1.1), phénomène dénommé classiquement "contraction des lanthanides". Les différences de rayon ionique entre les REE restent néanmoins relativement faibles pour un nombre de coordination donné, ce qui explique le comportement chimique très voisin de ces éléments. Les REE étant fortement électropositives, les liaisons formées sont essentiellement

* L'yttrium (Y, n° atomique 39) est également un élément du groupe IIIA. Il possède le même rayon ionique que l'holmium (Ho) et montre un comportement géochimique voisin de celui de cet élément. De ce fait, il est parfois associé au groupe des terres rares.

Atomic No.	Atomic weight	Symbol	Configuration			
			0	+1	+2	+3
57	138.9055	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]5d ²	[Xe]5d ¹	[Xe]4f ⁰
58	140.12	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹
59	140.9077	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³ 6s ¹	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²
60	144.24	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 6s ¹	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³
61	(145)	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁵ 6s ¹	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁴
62	150.4	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ¹	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵
63	151.96	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 6s ¹	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶
64	157.25	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe]4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷
65	158.9254	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁹ 6s ¹	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸
66	162.50	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹
67	164.9304	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹¹ 6s ¹	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰
68	167.26	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹² 6s ¹	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹¹
69	168.9342	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³ 6s ¹	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²
70	173.04	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³
71	174.97	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴

[Xe] = configuration of xenon: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶.

Tableau 1.1 : Masses atomiques et configuration électronique des REE, d'après Henderson (1984).

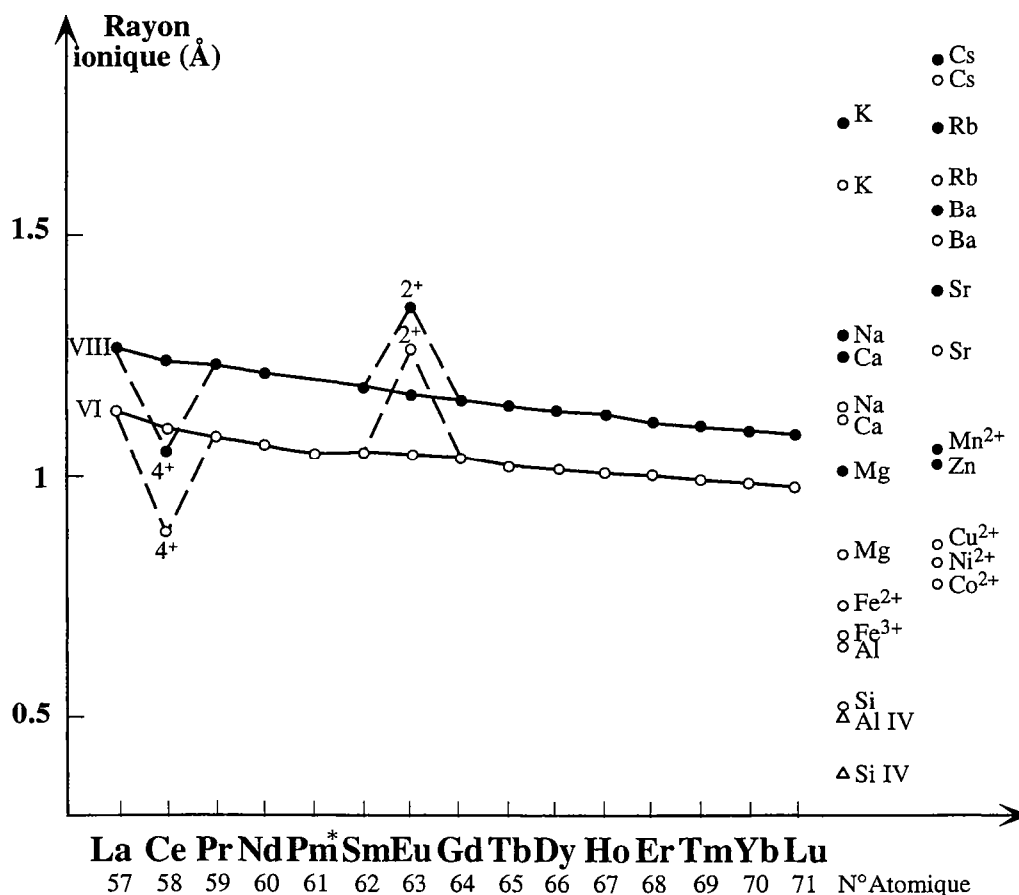


Figure 1.1 : Rayon ionique de REE en coordination VI et VIII et comparaison avec les rayons d'autres éléments (d'après Whittaker et Muntus, 1970; Daux, 1992). *Le Pm (Prométhium) n'est pas un élément stable à l'état naturel.

de type ionique, plus rarement de type covalent. La séquence d'ionisation des REE conduit au départ de deux électrons des sous-couches $6s$ puis $5d$ et enfin d'un électron de la sous-couche $4f$, conduisant à un état d'oxydation +III, principal degré d'oxydation des REE (tableau 1.1). La stabilité des REE à l'état d'oxydation +III provient du fait que l'énergie d'ionisation nécessaire pour le départ d'un électron supplémentaire de la sous-couche $4f$ est trop élevée sous des conditions de pression et de température "normales" (P atmosphérique, $T \approx 25^\circ\text{C}$). Il existe cependant deux REE échappant à cette règle : l'Eu et le Ce qui ont la capacité de changer d'état d'oxydation :

- l'Eu existe également à l'état d'oxydation +II (Eu^{2+}) car la configuration électronique correspondant à cet état d'oxydation (cf. tableau 1.1) est énergétiquement plus favorable pour l'Eu que lorsqu'il est à l'état d'oxydation +III. Le passage de l'Eu de l'état +III à l'état +II s'accompagne d'une augmentation de son rayon ionique d'environ 17% (figure 1.1). Cependant, le potentiel d'oxydo-réduction standard du couple $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ est si faible ($E_0 = -0.41\text{ V}$) sous des conditions de pression et de température standards (i.e. 1 bar et 25°C) qu'il est très peu probable que le passage du degré +III au degré +II se produise dans eaux naturelles continentales (Bau, 1991). En fait, la réduction de l' Eu^{3+} en Eu^{2+} n'est possible que dans les fluides de haute température ($>200^\circ\text{C}$), tels que certains fluides hydrothermaux ou des fluides métamorphiques (Bau, 1991; Sverjensky, 1984).

- le Ce^{3+} peut passer à l'état Ce^{4+} sous des conditions oxydantes entraînant une diminution de son rayon ionique d'environ 15% (figure 1.1). L'existence de cet état d'oxydation est en partie attribuée au fait que le Ce^{4+} possède la configuration électronique du xénon. Le potentiel redox standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_0 = 1,74\text{ V}$) est assez élevé pour que la forme Ce^{4+} soit stable dans les conditions standards de pression et de température (1 bar et 25°C).

Ce changement d'état d'oxydation du Ce et de l'Eu peut modifier le comportement géochimique de ces deux éléments par rapport aux autres REE provoquant l'apparition "d'anomalies" dans la répartition des REE (cf. paragraphe 1.2) les uns par rapport aux autres.

1.2. Représentation des données

Les concentrations en REE sont le plus souvent représentées graphiquement, sous la forme de spectres. Ces spectres sont obtenus en divisant les concentrations de chaque REE

des systèmes analysés par celles de grands systèmes géologiques ou conceptuels (le manteau, l'eau de mer moyenne, un modèle de Terre...) utilisés comme référence. Les concentrations "normalisées" ainsi obtenues sont alors notées avec un "N" en indice. Cette procédure de normalisation proposée par Coryell et al. (1963) est utilisée dans le but d'éliminer les variations de concentrations absolues en REE, issues de la nucléosynthèse et de ne faire apparaître que celles liées aux processus géochimiques. Les trois références les plus couramment utilisées sont :

- les **météorites chondritiques** et le **manteau primitif** pour les concentrations en REE des roches ignées,

- les **shales** pour les concentrations en REE dans les sédiments et dans les eaux naturelles. Deux compositions de shales sont classiquement utilisées : le P.A.A.S. (*Post Archean Australian Shale*) qui est la moyenne de 23 échantillons de shales d'Australie (McLennan, 1989; Taylor et McLennan, 1985) ; le N.A.S.C. (*North American Shale Composite*) qui est un composite de 40 shales provenant d'Amérique du nord (Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1968). Les concentrations en REE de ces deux systèmes de référence sont reportées dans le tableau 1.2. Nous pouvons noter que les concentrations en LREE sont légèrement plus élevées pour le P.A.A.S. que pour le N.A.S.C. et inversement pour les concentrations en HREE. La somme des REE pour le P.A.A.S. (184,8 ppm) et celle du N.A.S.C. (173,2 ppm) sont très voisines. Dans ce travail nous avons choisi le N.A.S.C. comme système de normalisation, sachant que, quel que soit le système utilisé (N.A.S.C. ou P.A.A.S.) les résultats sont similaires, aussi bien en terme de forme des spectres de REE qu'en terme de teneurs absolues. Le choix des shales comme système de normalisation des teneurs en REE dans l'eau est justifié par le fait que ceux-ci correspondent à des roches sédimentaires détritiques fines, représentant une moyenne de la croûte continentale supérieure, cette dernière constituant la source des REE dans les eaux de surface continentales.

Dans ce mode de représentation, des échantillons pour lesquels les REE sont présentes dans les mêmes proportions les unes par rapport aux autres que dans le composite référence, sont caractérisés par un spectre plat. Le système de représentation sous forme de spectres fait qu'un spectre plat est le témoin d'un échantillon dans lequel les REE sont présentes dans les mêmes proportions les unes par rapport aux autres, que dans le composite utilisé comme référence. A l'inverse, la présence d'une pente négative ou positive dans le

	P.A.A.S.	N.A.S.C.
	(1)	(2)
La	38.20	32.00
Ce	79.60	73.00
Pr	8.83	7.90
Nd	33.90	33.00
Sm	5.55	5.70
Eu	1.08	1.24
Gd	4.66	5.20
Tb	0.77	0.85
Dy	4.68	5.80
Ho	0.99	1.04
Er	2.85	3.40
Tm	0.41	0.50
Yb	2.82	3.10
Lu	0.43	0.48
ΣREE	184.8	173.2

Tableau 1.2 : Valeurs de normalisation (en ppm) les plus couramment utilisées pour les roches sédimentaires et les eaux continentales.

(1) Post Archean average Australian Shale (McLennan, 1989)

(2) North American Shale Composite (Haskin et al., 1968).

spectre traduira le fait que les REE de l'échantillon se trouvent dans des proportions différentes de celles du système de référence. Dans le cas d'une pente positive, on parlera d'enrichissement en HREE par rapport aux LREE; inversement, dans le cas d'une pente négative, on parlera d'un enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Le degré d'enrichissement est exprimé et quantifié par le rapport de la teneur normalisée d'une LREE (ex : La) sur la teneur normalisée d'une HREE (ex : Yb). Par exemple, un rapport $(La_N/Yb_N) > 1$, traduit un enrichissement relatif en LREE alors qu'un rapport $(La_N/Yb_N) < 1$ traduit un enrichissement relatif des HREE. De la même manière, un enrichissement (ou appauvrissement) relatif des LREE par rapport aux MREE peut être exprimé par le rapport (La_N/Gd_N) .

L'existence de degrés d'oxydation +II et +IV pour l'Eu et le Ce entraînent des différences de comportement de ces deux REE par rapport à leurs voisines immédiates. Ainsi, des anomalies positives ou négatives résultant de ces changements d'état d'oxydation peuvent apparaître dans les spectres de REE. Ces anomalies sont quantifiées en calculant le rapport entre la concentration normalisée de l'élément dans l'échantillon et la concentration normalisée que devrait avoir cet élément dans l'hypothèse où aucune anomalie positive ou négative n'existerait. Pour le Ce et l'Eu, les rapports Ce/Ce^* et Eu/Eu^* s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\sqrt{La_N \times Pr_N}} \qquad \frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ce et Eu représentent la concentration en Ce et Eu de l'échantillon} \\ \text{Ce}^* \text{ représente la concentration hypothétique en Ce que devrait avoir l'échantillon} \\ \text{(concentration interpolée à partir du La et Pr) s'il n'y avait pas d'anomalie en Ce} \\ \text{Eu}^* \text{ représente la concentration hypothétique en Eu que devrait avoir l'échantillon} \\ \text{(concentration interpolée à partir du Sm et Gd) s'il n'y avait pas d'anomalie en Eu} \end{array} \right.$

Un rapport supérieur à 1 indique une anomalie positive alors qu'un rapport inférieur à 1 indique une anomalie négative. Un rapport égal à 1 témoigne d'une absence d'anomalie.

2. Principaux facteurs contrôlant la chimie des REE dans les systèmes aquatiques

Plusieurs synthèses traitant de la géochimie des REE dans le milieu aquatique ont été présentées parmi lesquelles (Brookins, 1989; Fleet, 1984; Wood, 1990). Les REE apparaissent essentiellement à l'état trivalent en solution à 25°C. Du fait de leurs charges ioniques relativement importantes, elles peuvent se trouver sous forme d'ions hydratés, de molécules complexes ou encore adsorbées à la surface de particules.

2.1. Rappels sur les notions de particulaire et dissous

Dans les eaux naturelles, les REE peuvent se trouver sous trois formes correspondant à des "tailles" d'objets très différents (cf. figure 1.2) :

(1) associées à des **particules en suspension** de taille comprise entre environ 1 μm et ≈ 5 mm. Ces particules peuvent être des phases minérales bien cristallisées (quartz, feldspaths, micas, argiles...) ou des phases organiques (débris végétaux, algues, bactéries...). Les REE ont la capacité de s'adsorber sur ces particules, voire d'entrer dans leur composition en substitution, en particulier lorsqu'il s'agit de particules minérales.

(2) associées à des microparticules de type **colloïdal**, de diamètre compris entre environ 1 nm et 1 μm . Les colloïdes, considérés comme des particules essentiellement sphériques (Stumm et Morgan, 1996) sont caractérisés dans les eaux naturelles, par une extrême complexité et diversité de nature physico-chimique (figure 1.2). Il existe des colloïdes inorganiques (oxydes et hydroxydes de Fe, Mn, Al, argiles et minéraux variés) bien cristallisés ou amorphes et des colloïdes organiques (organismes, débris biologiques, macromolécules). Ces particules sont "dynamiques" dans le sens où elles sont continuellement générées (par érosion et fragmentation physique ou par précipitation et nucléation) et continuellement éliminées de la solution ou désagrégées (par dissolution, coagulation et fixation sur des surfaces solides).

(3) sous la forme d'ions libres et/ou de complexes **dissous** (i.e. en solution) constituant des entités de taille inférieure à 1 nm (figure 1.2). Selon Stumm et Morgan (1996), la notion de "dissous" doit s'appliquer aux espèces pour lesquelles un potentiel chimique peut être déterminé. Certains auteurs emploient également le terme de "vrai dissous" (Ranville et Schimiermund, 1998; Sholkovitz, 1995).

Jusqu'à une époque récente, la définition des fractions "particulaire" et "dissoute" était fondée arbitrairement sur un seuil de coupure à 0,45 ou 0,2 μm , correspondant aux techniques de filtration et de fabrication des membranes poreuses utilisées. Or, ces deux seuils de coupure ne reflètent guère la distribution des particules de tailles différentes dans les milieux aquatiques. Ces particules sont en effet caractérisées par des tailles variant continuellement d'angströms à plusieurs micromètres comme l'illustre la figure 1.2. La notion de "dissous" ne considèrerait pas, alors, la présence de colloïdes; la fraction inférieure à 0,45 ou 0,2 μm est en fait constituée d'une partie des colloïdes et des espèces réellement dissoutes. Il n'existe pas de procédure idéale permettant de séparer physiquement les différents types de particules et de distinguer exactement ce qui est dissous de ce qui ne l'est pas. Cependant, des progrès ont été effectués dans le domaine de l'ultrafiltration permettant de réaliser des tris granulométriques à l'aide de membranes à seuils de coupure décroissants (un exemple de séquence est présenté dans la figure 1.2 où les seuils de coupure sont comparés aux différentes particules constitutives du "pool" des matières en suspension). Les seuils de coupure les plus bas actuellement disponibles auprès des constructeurs (1000 D* ou 5000 D) permettent séparer relativement bien les colloïdes des espèces dissoutes et ainsi d'approcher, voire d'analyser les REE réellement présentes dans la phase dissoute des échantillons (Sholkovitz, 1995).

2.2. Rôle du pH

Dans ce paragraphe et dans les quatre suivants, nous passons en revue les principaux processus et paramètres physico-chimiques que l'on sait influencer la chimie des REE en solution. En introduction de ces paragraphes, il est important de rappeler que la plupart des travaux effectués jusqu'ici ont utilisé les seuils de coupure à 0,45 ou 0,2 μm pour différencier les fractions de REE

* Le Dalton est une unité de poids moléculaire; 1 Dalton (1 D) = 1 g/mole.

contenues dans le "dissous" de celles véhiculées par les matières en suspension de taille supérieure à 0,45 ou 0,2 μm . Nous avons vu plus haut que cette séparation était incorrecte. Néanmoins, et pour des raisons de simplicité d'écriture, nous avons choisi de conserver les appellations originelles de phase ou de fraction dissoute utilisées par les auteurs cités, sauf cas précisé.

D'une manière générale, le pH apparaît jouer un rôle important sur la stabilisation des REE en solution, les eaux acides présentant des concentrations en REE souvent plus élevées que les eaux neutres à basiques. Une corrélation négative entre les teneurs en REE et le pH est ainsi observée dans les grands fleuves mondiaux comme représentée dans la figure 1.3 par les teneurs en La et Nd. Une relation similaire est signalée dans de nombreux autres cas comme, par exemple, les rivières des Vosges et de la plaine d'Alsace (Tricca, 1997), certaines eaux souterraines du sud de l'Angleterre et des Etats Unis (Smedley, 1991, Johannesson et al., 1994) ou encore certaines eaux hydrothermales (Michard, 1989).

Nous allons voir par la suite, que le pH est un paramètre indissociable des autres paramètres et processus contrôlant les teneurs en REE dans les milieux aquatiques. En effet, lui-même est susceptible de jouer un rôle sur les processus d'adsorption et de complexation en solution dans la mesure où il va modifier les équilibres chimiques en solution; un pH acide favorisera la présence d'ions H^+ alors qu'un pH neutre ou basique indiquera que peu d'ions H^+ sont présents dans la solution. Ainsi, suivant sa valeur, le pH pourra favoriser la présence d'espèces chimiques en solution par rapport à d'autres, déstabiliser les colloïdes ou au contraire favoriser leur coagulation, influencer les mécanismes de précipitation... Aussi, nous proposons de réexaminer plus en détail, l'influence du pH sur chacun des paramètres et processus présentés dans les quatre paragraphes qui suivront celui-ci.

2.3. Rôle de la complexation de surface

D'un point de vue physico-chimique, un **complexe de surface** résulte de l'attraction et de l'association entre une REE (REE^{3+}) partiellement ou totalement déshydratée constituant un *groupe central*, et un *ligand* donneur d'électrons (un groupe fonctionnel

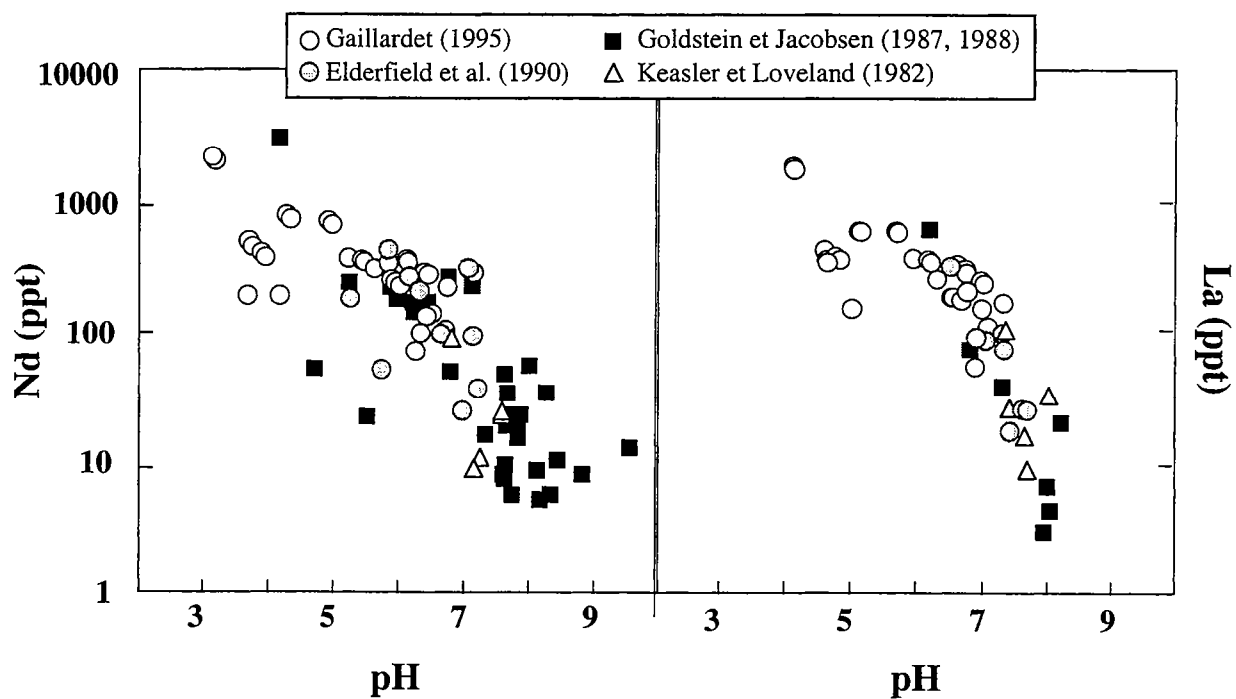
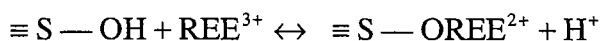


Figure 1.3 : Corrélations à l'échelle mondiale entre les concentrations en La et Nd mesurées dans la fraction $<0,45$ ou $0,2 \mu\text{m}$ des rivières et le pH (d'après Gaillardet 1995, Gaillardet et al., 1997).

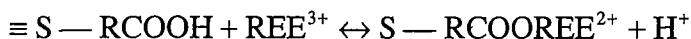
ionisable chargé négativement) présent à la surface de la particule*. Les groupes fonctionnels peuvent être de nature, soit inorganique comme par exemple : formation d'un complexe de surface avec un ligand inorganique



(où S-OH = groupe fonctionnel de surface)

soit organique comme :

formation d'un complexe de surface avec un ligand organique



(où S-RCOOH = groupe fonctionnel de surface)

Lors de la formation de complexes de surface, la REE et le ligand peuvent soit s'associer au travers de liaisons covalentes ou iono-covalentes, soit former un complexe via une attraction électrostatique entre la REE cette fois-ci hydratée et le ligand. Dans ce dernier cas, la REE et le ligand s'approchent à une certaine distance dite critique et sont séparés physiquement par une ou plusieurs molécules d'eau (figure 1.4). Dans le cas d'une liaison de type covalent ou iono-covalent, le complexe formé est dit de *sphère interne* alors que dans le cas d'une liaison de type électrostatique le complexe est dit de *sphère externe*. En règle générale, les complexes de sphère externe sont beaucoup moins "forts" que les complexes de sphère interne (Stumm et Morgan, 1996).

Le rôle exercé par les processus de complexation de surface sur la répartition des REE entre les fractions dissoute et particulaire, a été étudiée dans l'eau de mer (Byrne et Kim, 1990; de Baar et al., 1991; Elderfield, 1988; Erel et Morgan, 1993; Turner et al., 1981) et dans les eaux de rivière (Gaillardet, 1995; Goldstein et Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1995; Turner et al., 1981; Zhang et al., 1998). Toutes les études effectuées montrent que les LREE sont préférentiellement adsorbées à la surface des particules solides présentes dans l'eau de mer. Ce résultat est confirmé par des expériences menées en laboratoire sur des eaux marines, expériences au cours desquelles l'adsorption des REE à la surface des particules minérales telles que les hydroxydes de Fe (bien cristallisés et amorphes), les oxydes de Mn et l'hydroxyapatite a été étudiée (Koeppenkastrop et De Carlo, 1992; Koeppenkastrop et al., 1991). Les résultats confirment le caractère sélectif des processus de complexation de surface, les LREE étant dans tous les cas, adsorbées préférentiellement par rapport aux

* Les particules (inorganiques et organiques), en particulier les colloïdes, étant de nature très variée, elles présentent une très grande diversité de groupements fonctionnels à leur surface (ex : —OH, —SiOH, —AlOH, —SH, —COOH, —NH₂)

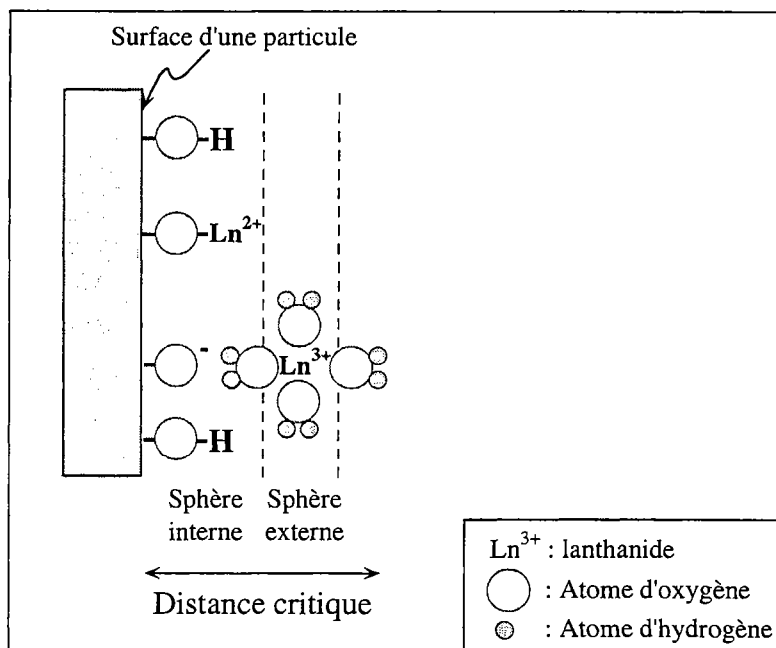


Figure 1.4: Complexes de sphère interne et externe formés à la surface d'une particule (organique ou inorganique) sur laquelle se trouvent des groupements fonctionnels —OH. (N.B. : la notion de complexe de sphère interne et externe s'applique aussi bien aux complexes de surfaces qu'aux complexes en solution).

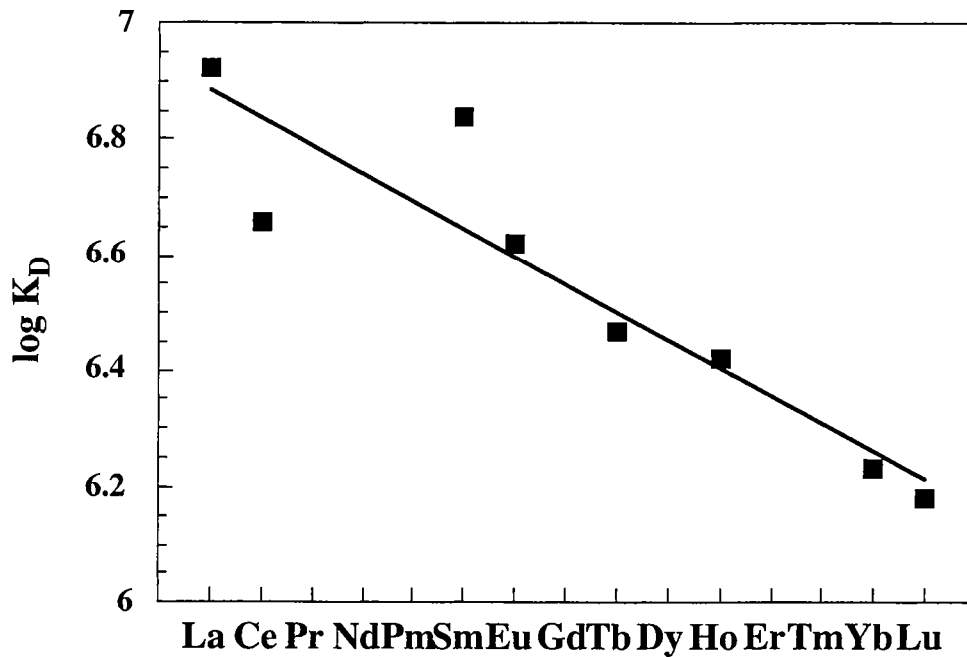


Figure 1.5 : Expériences montrant l'adsorption des REE à la surface d'hydroxydes de Fe après 40 mn d'équilibration avec de l'eau de mer (expérience réalisées à pH = 7,8). Les coefficients de partage des REE entre le minéral et la solution (K_D en unité log avec $K_D = \frac{\text{Concentrations REE phase solide}}{\text{Concentrations REE solution}}$) sont représentés en fonction des n° atomiques croissants (d'après Koeppenkastrop et al., 1991).

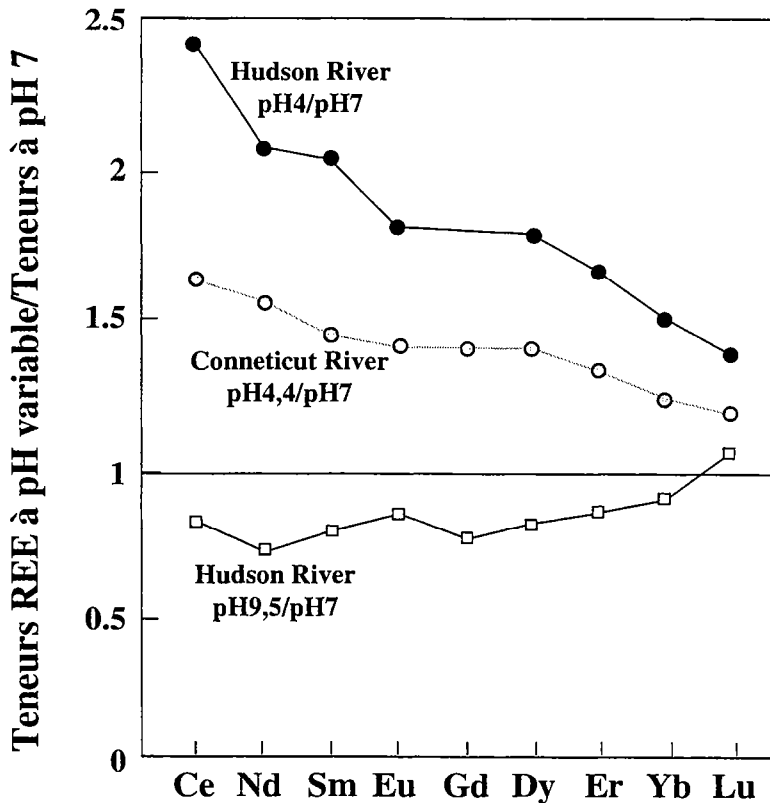


Figure 1.6 : Diagramme montrant l'évolution des concentrations en REE dans des eaux naturelles soumises à acidification (ou baséification) avant filtration à 0,22 μm . L'augmentation des teneurs en REE notamment en LREE, à pH décroissant, est interprétée comme étant due à la désorption préférentielle des REE "fixées" sur les particules de taille <0,22 μm (d'après Sholkovitz, 1995).

HREE (figure 1.5). Cependant, l'adsorption préférentielle des LREE observée lors de ces expériences n'est peut-être pas extrapolable à toutes les situations. Des études récentes axées sur un grand nombre de composés organiques montrent en effet des sélectivités variables suivant les types de ligands impliqués. Ainsi, alors que certains composés organiques comme l'EDTA sembleraient privilégier les HREE, d'autres comme le DTPA pourraient complexer préférentiellement les MREE (Byrne et Li, 1995).

Comme nous l'avons évoqué au début de cette partie, le pH peut jouer un rôle important sur les phénomènes d'adsorption. Comprendre le rôle du pH sur les REE en solution revient en fait, pour partie, à s'interroger sur les mécanismes régulant la complexation des REE à la surface des particules. En effet, Sholkovitz (1995) a démontré expérimentalement sur des eaux de fleuves américains qu'une diminution du pH s'accompagnait d'une désorption des REE "piégées" à la surface des particules. En outre, ce même auteur démontre qu'une diminution de pH conduit à une désorption préférentielle des LREE par rapport aux HREE, aboutissant ainsi non seulement à une augmentation des teneurs en REE dans la fraction $<0,2 \mu\text{m}$ mais aussi à des spectres de REE de plus en plus enrichis en LREE dans cette même fraction (figure 1.6). Inversement, comme les expériences réalisées par Koeppenkastrop et al. (1992) et Sholkovitz (1995) l'ont démontré, les phénomènes de complexation à la surface des particules sont favorisés par des pH neutres ou basiques, avec une adsorption préférentielle des LREE.

La capacité des particules à adsorber des ions est liée à leurs propriétés de surface, à savoir leur surface spécifique et leur charge de surface (charge électrique) qui dépendent essentiellement de la nature de ces particules (Buffle, 1988). La surface spécifique d'une particule étant inversement proportionnelle à son diamètre, il est clair que des particules de très petite taille comme les colloïdes vont pouvoir jouer un rôle fondamental dans les réactions de surface (Sigg et al., 1992) et plus précisément, sur la complexation et le transport des REE dans l'eau, même s'ils sont présents en quantité très faible. Nous rappellerons à ce titre, que des particules de quelques dizaines de nm de diamètre, présentent des surfaces spécifiques très grandes, de l'ordre de plusieurs centaines de m^2/g , et des charges de surface relativement élevées (Buffle, 1988; Buffle et al., 1992). Nous rappellerons également que la charge de surface de telles particules est affectée par des variations de pH. Ainsi, dans les conditions de pH généralement rencontrées dans les eaux de surface ($\text{pH} > 4,6$) les particules colloïdales telles que les argiles, les hydroxydes métalliques (de Fe, Mn, Al) présentent des charges de surface négatives. De même, la

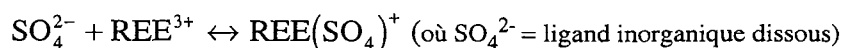
plupart des particules organiques et biotiques sont chargées négativement (Stumm et Morgan, 1996). En outre, il est important de noter que le nombre de groupements fonctionnels (de sites d'adsorption) à la surface des particules dépend de la structure de ces dernières. A titre d'exemple, des particules colloïdales de type oxydes hydratés (de Fe, Mn, Al) possèdent de l'ordre de 4 à 10 groupements —OH par nm² à leur surface (soit 10⁻⁴ à 10⁻³ mole de groupes OH/g d'oxydes pour des surfaces spécifiques de 10 à 100m²/g) (Sigg et al., 1992).

L'adsorption des REE à la surface des colloïdes peut être mise en évidence grâce à des filtrations à travers des membranes possédant des tailles de pores de plus en plus petites (0,2 µm→300 KD→50 KD→5 KD par exemple). Des expériences d'ultrafiltrations réalisées par Sholkovitz (1995) sur l'eau de la rivière Connecticut illustrent ce phénomène (figure 1.7). La comparaison des concentrations en REE des différents filtrats normalisée aux shales (figure 1.7-a) montre que les plus petits filtrats (<5 KD et 50 KD) ont des teneurs absolues en REE plus faibles, et des spectres plus appauvris en LREE que les eaux de la fraction inférieure à 0,22 µm. Ainsi, il apparaît que les colloïdes, dans le cas traité, "fixent" principalement les LREE. L'amplitude de cet enrichissement peut être révélée en normalisant les concentrations en REE mesurées dans la fraction <5 KD à celles de la fraction <0,22 µm comprenant les colloïdes (figure 1.7-b). En conclusion, nous noterons que des calculs de spéciations couplés avec des expériences d'ultrafiltration ont récemment permis à Viers et al. (1997) de montrer qu'environ 70% du La d'une eau de rivière du Cameroun se trouvaient complexés à la surface de colloïdes organiques.

2.4. Rôle de la complexation avec des ligands en solution

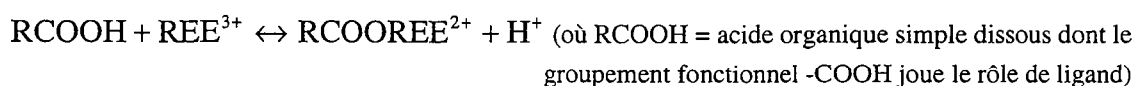
Les *complexes en solution* résultent de l'association entre une REE en solution sous forme ionique et un ligand dissous, soit inorganique, comme par exemple :

Complexe inorganique en solution :



soit organique comme :

Complexe organique en solution :



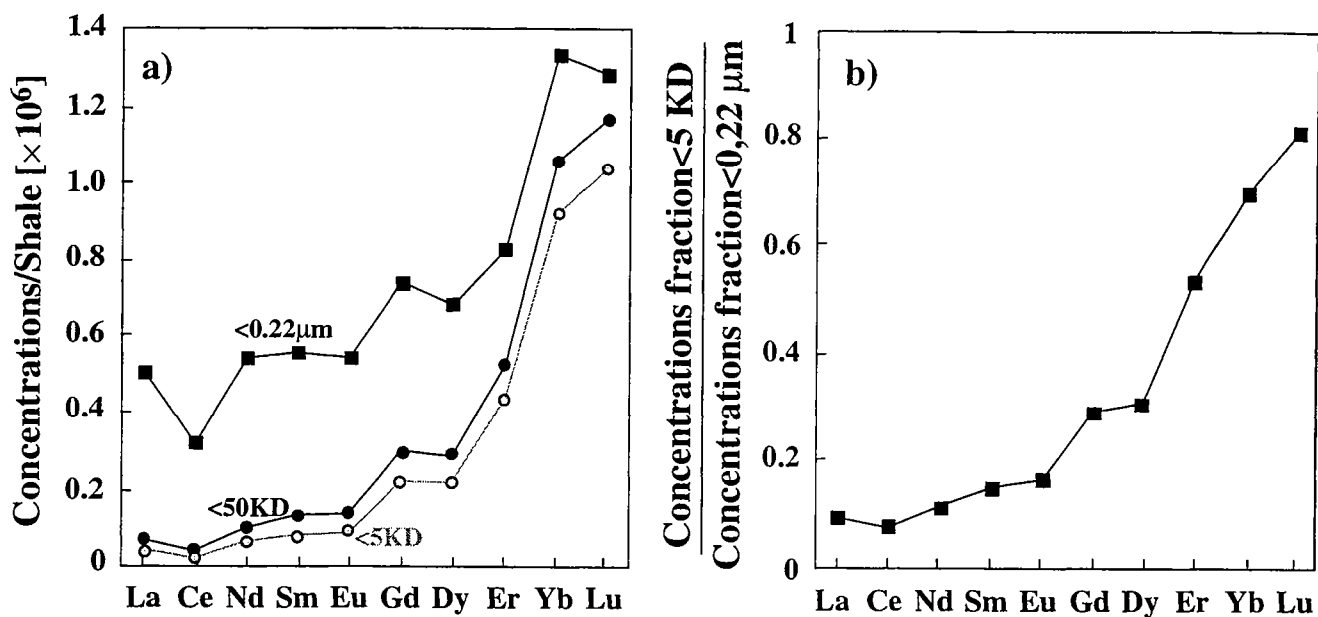


Figure 1.7: Expériences de filtration sur l'eau de la rivière Connecticut. a) Comparaison des spectres de REE normalisées aux shales de trois types de filtrats : $<0,22\mu\text{m}$, $<50\text{KD}$ et $<5\text{KD}$ (d'après Sholkovitz, 1995). b) Concentrations en REE dans le filtrat $<5\text{KD}$ normalisées aux REE de la phase dissoute ($<0,22\mu\text{m}$).

Complexe	log K	Complexe	log K
La(PO₄)	10,96 ^(a)	Lu(PO₄)	12,99 ^(a)
La(CO₃)⁺	7,12 ^(a)	Lu(CO₃)⁺	8,43 ^(a)
La(F)²⁺	3,72	Lu(F)²⁺	4,66
La(SO₄)⁺	3,62	Lu(SO₄)⁺	3,60
La(Cl)²⁺	0,49	Lu(Cl)²⁺	0,23
La(OH)²⁺	-8,54	Lu(OH)²⁺	-7,64

Tableau 1.3 : Valeurs des constantes de stabilité de divers complexes inorganiques de REE (La et Lu), calculées à $T = 25^{\circ}\text{C}$ pour une force ionique égale à zéro. ^(a) données d'après Lee et Byrne (1992). Les autres données sont d'après Wood (1990).

A titre indicatif, les ligands organiques solubles sont des composés simples, de poids moléculaire inférieur à 1000 D (Thurman, 1985). Le domaine de la complexation des REE par des composés organiques dissous étant un domaine peu connu à l'heure actuelle et très peu étudié, nous nous focaliserons dans ce paragraphe, sur les processus de complexation des REE avec des ligands inorganiques en solution, qui sont eux étudiés depuis longtemps (cf. ci-dessous).

Les REE, considérées comme des acides forts par Pearson (1963) ont la capacité de se complexer en solution, préférentiellement avec des ligands inorganiques forts (bases fortes) tels que F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} et OH^- . Ainsi, à l'inverse des microparticules qui, au travers du processus de complexation de surface, ont la capacité d'extraire les REE de la solution en les incorporant au "pool" des matières en suspension, les ligands inorganiques en solution vont jouer un rôle stabilisateur, permettant aux REE de demeurer dans le "vrai" dissous des échantillons.

Les constantes de stabilité des principaux complexes de REE en solution, et la manière dont ces constantes évoluent en fonction de la température, du pH..., sont de nos jours relativement bien connues (Brookins, 1989; Byrne et al., 1991; Byrne et Li, 1995; Lee et Byrne, 1992; Wood, 1990). Le tableau 1.3 présente les constantes de stabilité déterminées pour une force ionique égale à 0 et une température $T = 25^\circ C$, entre une LREE (La) et six ligands inorganiques principaux (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- et OH^-), et compare ces constantes avec celles déterminées entre une HREE (Lu) et les six mêmes ligands (Wood, 1990; Lee et al., 1992). L'ordre de stabilité des complexes est le même dans les deux cas à savoir les complexes avec $PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > F^- > SO_4^{2-} > Cl^- > OH^-$. Par ailleurs, les constantes de stabilités sont systématiquement plus élevées pour les complexes impliquant le Lu que pour ceux concernant le La. Ainsi, il apparaît que les HREE forment des complexes solubles plus stables que les LREE, et ce quel que soit le type de ligands considérés.

L'ordre de stabilité des complexes tel qu'il apparaît dans le tableau 1.3. peut être modifié suivant les conditions de pH de la solution. Ainsi, en conditions acides ($pH = 5$), les complexes sulfatés et fluorés peuvent être plus stables que ceux formés avec les autres ligands inorganiques. De même, une augmentation du pH peut engendrer une sélectivité dans la complexation des LREE et des HREE par les carbonates et les phosphates. Ainsi, un pH compris entre 7 et 9 favoriserait l'émergence de complexes carbonatés de LREE, les phosphates présents dans la solution complexant préférentiellement les HREE (Byrne et al., 1991; Byrne et Liu, 1996; Lee et Byrne, 1992).

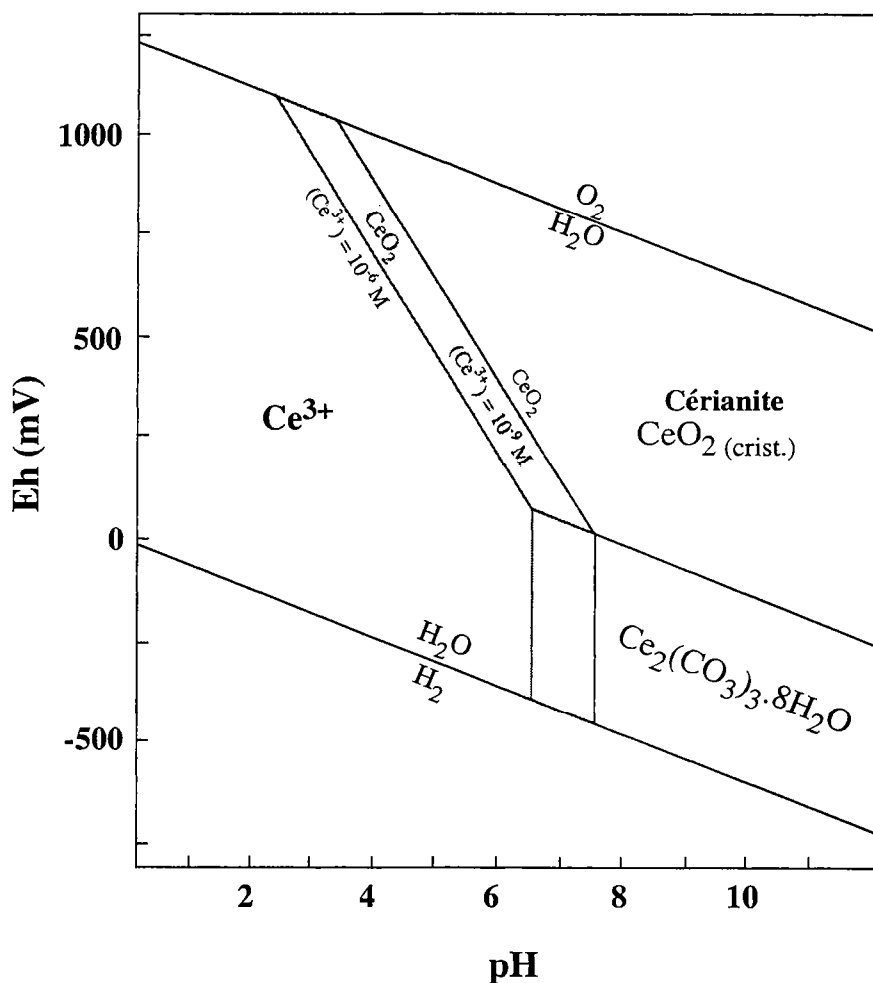


Figure 1.8 : Diagramme Eh-pH du système Ce-O-H, montrant les domaines de stabilité du Ce, pour des activités du Ce dissout de 10^{-6} à $10^{-9} M$ (d'après Braun et al., 1990).

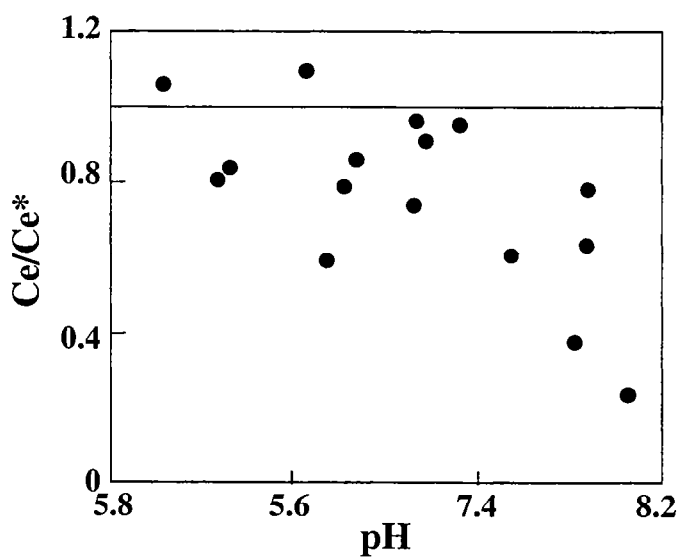


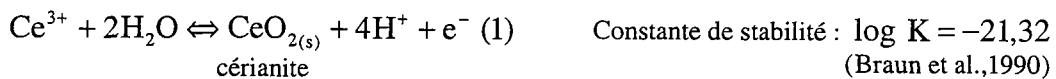
Figure 1.9 : Diagramme reportant l'anomalie en cérium de plusieurs eaux de rivière (filtrées à $0,45 \mu m$) en fonction du pH (d'après Elderfield, 1990).

Nous ajouterons, en conclusion de ce paragraphe consacré aux ligands inorganiques en solution, que la littérature fait état de l'inexistence de complexe nitraté de REE dans les conditions standards de pression et de température (Wood, 1990).

2.5. Rôle des conditions d'oxydo-réduction : le cas de l'anomalie en Ce

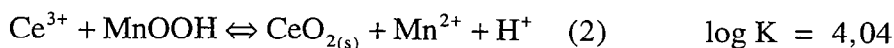
Nous avons vu plus haut que le Ce pouvait présenter deux degrés d'oxydation différents (+III et +IV) dans les conditions standards de pression et de température. Dans la mesure où le Ce^{4+} est susceptible de se combiner à l'oxygène pour former un oxyde de Ce très insoluble (la cérianite), toute oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} aura comme conséquence d'appauvrir la solution en Ce par rapport aux autres REE, conduisant à l'apparition d'une anomalie négative en Ce dans les spectres de REE de la solution.

La demi-réaction d'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} s'écrit :



Cette demi-réaction met en évidence que l'apparition et la stabilisation de la cérianite est plus sensible au pH qu'à l'Eh. Dans la figure 1.8, nous avons reporté les domaines de stabilité du Ce^{3+} et du Ce^{4+} dans l'espace Eh-pH (d'après Braun et al., 1990). On peut noter la forte extension du domaine de stabilité de la cérianite lorsque le pH de la solution augmente (Brookins, 1983; de Baar et al., 1985a; de Baar et al., 1988). Ce rôle important du pH est corroboré par les résultats publiés par Elderfield et al. (1990), résultats qui montrent une accentuation de l'anomalie négative en Ce des eaux naturelles, corrélée avec une augmentation du pH (figure 1.9). En outre, notons que, comme dans le cas de beaucoup de réactions d'oxydo-réduction, la réaction (1) peut être catalysée par l'intervention de micro-organismes de type bactéries (Koppi et al., 1996; Moffett, 1990; Sholkovitz, 1993).

D'autres réactions d'oxydo-réduction conduisant à l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} et à la formation de cérianite ont été mises en évidence. La réaction (2) est un exemple mettant en jeu un oxy-hydroxyde de manganèse comme agent oxydant. Cette réaction a été récemment identifiée dans des eaux souterraines circulant dans des schistes altérés (Koppi et al., 1996).



A l'inverse, il semblerait que la matière organique puisse intervenir comme agent réducteur, susceptible de faire passer le Ce de l'état d'oxydation +IV à l'état +III (de Baar et al., 1988; Elderfield et Sholkovitz, 1987; Tricca, 1997). D'après de Baar et al. (1988), la réaction (3) ci-dessous pourrait ainsi conduire à une atténuation de l'anomalie en Ce dans les eaux, en présence d'un substrat organique:



Notons toutefois qu'il n'existe ni constante de stabilité, ni donnée de potentiel critique associés à cette réaction.

2.6. Rôle des matériaux solides sources

Les REE dans les eaux naturelles proviennent de l'altération chimique des minéraux silicatés (plus quelques minéraux accessoires non silicatés comme certains phosphates riches en REE, par exemple). L'eau (plus ou moins acide) est l'agent principal de cette altération qui consiste en une dissolution partielle ou totale des minéraux des roches ou des sols. Par altération chimique, les espèces chimiques les plus mobiles se retrouvent en solution aqueuse, tandis que les moins mobiles peuvent se recombinaison et former des minéraux secondaires. Il est probable que les différences de concentration en REE et de forme de spectres observées dans les minéraux et les roches terrestres exercent un rôle sur la géochimie des REE en solution. Les cas les plus démonstratifs de l'existence d'un tel contrôle sont rencontrés au niveau des fluides hydrothermaux, en particulier ceux circulant dans la croûte océanique au niveau des rides médio-océaniques (Klinkhammer et al., 1994; Michard, 1989). Ainsi, Klinkhammer et al. (1994) montrent que le spectre de REE des fluides émis à l'aplomb de la ride Est Pacifique, est totalement contrôlé par les feldspaths plagioclases contenus dans la croûte océanique en cours d'altération (cf. figure 1.10). Cependant, de tels exemples d'un contrôle quasi-exclusif du solide sur la chimie de l'eau sont exceptionnels dans la mesure où ils s'adressent à des fluides de haute température (<200°C) et qui plus est, des fluides acides (cf. Klinkhammer et al., 1994 et références citées dans cet article). Dans le domaine de basse température, le contrôle du solide est plus difficile à mettre en évidence, principalement du fait de la multiplicité et de la surimposition des processus (présence de colloïdes organiques et/ou minéraux; présence de ligands inorganiques et/organiques en solution...). Néanmoins, il existe des exemples, comme celui de Tricca (1997) qui signale l'apparition d'anomalies positives en Eu dans l'eau d'une rivière

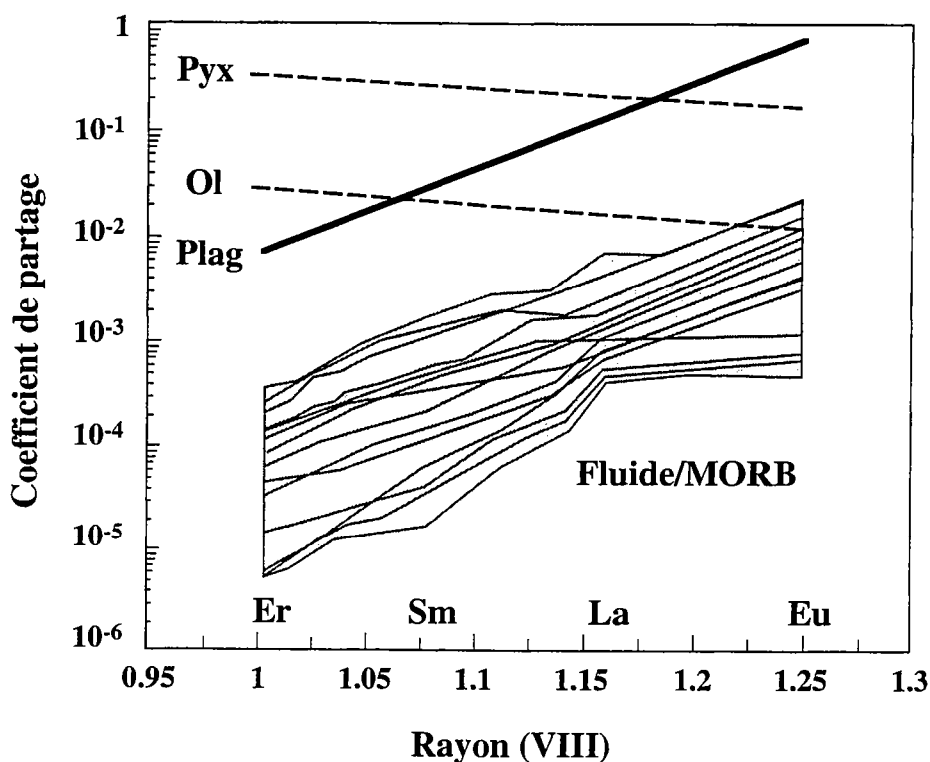


Figure 1.10: diagramme comparant les coefficients de partage des principaux minéraux (Plag : plagioclase; Pyx : pyroxène; Ol : olivine) contenus dans les M.O.R.B. (Mid-Ocean Ridge Basalts) au niveau des fluides hydrothermaux de la ride Est Pacifique, avec les coefficients de partage fluide/roche. Cette figure illustre le contrôle des spectres de REE des fluides hydrothermaux par les plagioclases. (d'après Klinkhammer et al. 1994).

et de ruisseaux drainant des grès riches en feldspath. Dans ce cas précis, l'anomalie en Eu présente dans les feldspaths des grès est transmise à la phase dissoute et constitue une signature de l'interaction eau-grès.

2.7. Synthèse

Les différents processus contrôlant le comportement des REE dans les eaux naturelles, présentés dans cette partie, sont résumés dans la figure 1.11. Trois points fondamentaux sont à retenir en conclusion de cette partie :

(1) la complexation à la surface des microparticules semble jouer un rôle important dans la stabilisation des REE dans les fractions inférieures à 0,45 ou 0,2 μm . Les capacités d'adsorption des REE à la surface des particules augmentant avec la surface spécifique de celles-ci, il paraît impératif d'isoler la fraction colloïdale du vrai dissous si l'on veut comprendre les mécanismes régulant le transport des REE en solution.

(2) il semble assez difficile, à partir des travaux expérimentaux ou des calculs publiés, de prédire si la complexation de surface engendre ou non, une sélectivité de "piégeage" entre LREE et HREE. D'après les données existantes, il se pourrait que les particules minérales comme les oxy-hydroxydes de Fe complexent préférentiellement les LREE, les particules organiques ayant, par comparaison, un pouvoir complexant plus élevé pour les HREE. Ceci étant, il existe des exceptions à cette règle en particulier en ce qui concerne les microparticules organiques.

(3) enfin, la formation d'un oxyde de Ce insoluble lors de l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} fait que cet élément peut être découplé des autres REE, créant des anomalies négatives en Ce dans les eaux.

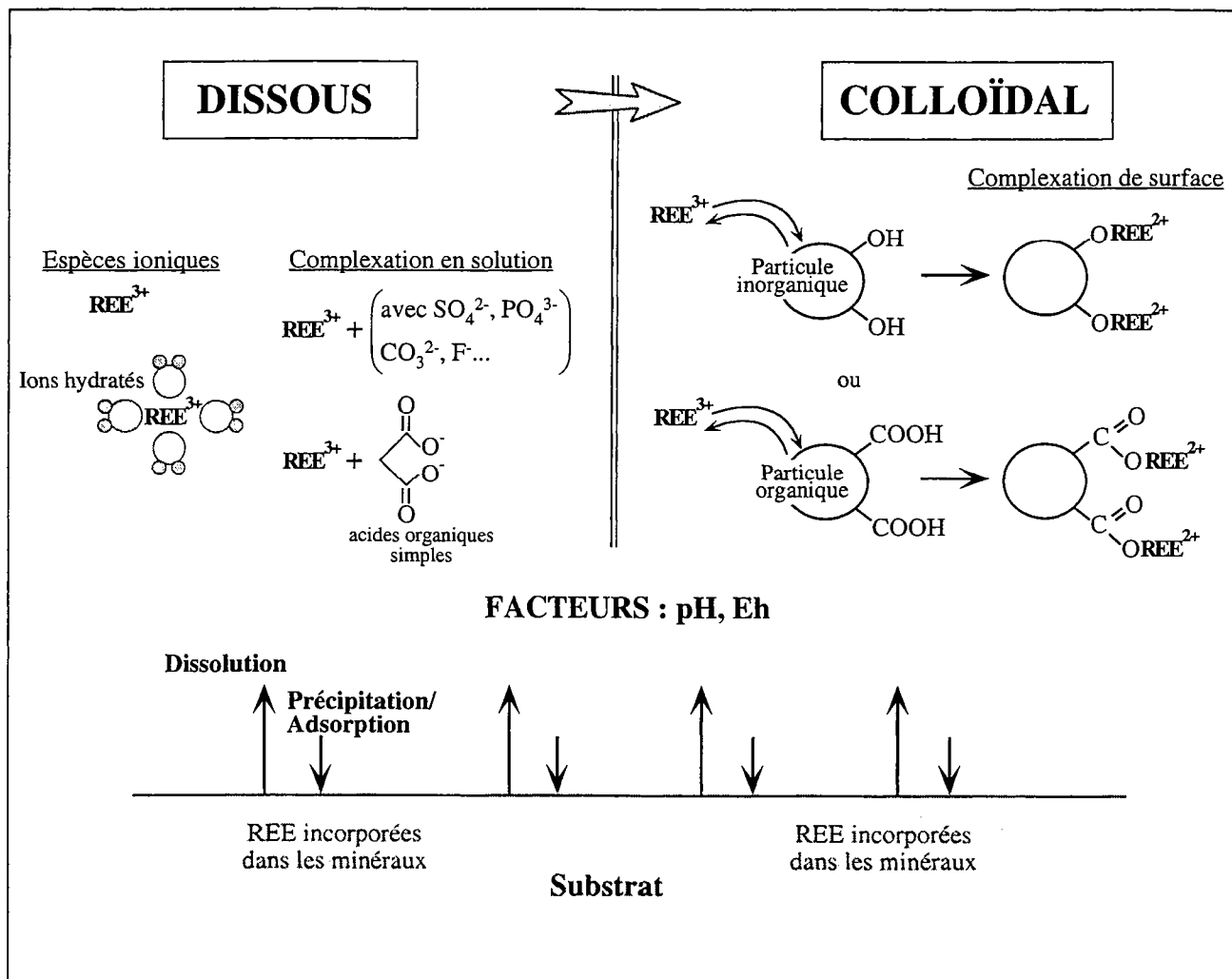


Figure 1.11 : Schéma résumant les différents processus qui contrôlent l'hydrochimie des REE.

3. Les REE dans les systèmes aquatiques naturels

3.1. Eau de mer

La majorité des études chimiques concernant les REE dans les systèmes aquatiques naturels a été dédiée aux eaux marines (de Baar et al., 1985a; de Baar et al., 1985b; de Baar et al., 1988; Elderfield et Greaves, 1982; Hoyle et al., 1984; Klinkhammer et al., 1983; Sholkovitz et Elderfield, 1988; Sholkovitz et Schneider, 1991; Sholkovitz et al., 1992; Zhang et Nozaki, 1996). Les REE sont des constituants mineurs de l'eau de mer, avec des concentrations généralement comprises entre 0,5 et 10 ng/l. Comme l'indique la figure 1.12, les deux caractéristiques principales des spectres de REE des océans (Atlantique et Pacifique) sont : (1) la quasi omniprésence d'une anomalie négative en Ce prononcée et (2) l'existence d'un enrichissement marqué en HREE par rapport aux LREE ($La_N/Yb_N = 0,3$). Notons que l'anomalie négative en Ce s'atténue, voire disparaît, dans les zones anoxiques des océans (e.g. la fosse des Cariaco au large du Venezuela; de Baar et al., 1988), là où les conditions pH et Eh sont telles que la cérianite n'est pas stable (de Baar et al., 1988).

L'enrichissement relatif en HREE de l'eau de mer est attribué à la plus grande stabilité en solution des complexes carbonatés de HREE par rapport aux LREE (Cantrell et Byrne, 1987; de Baar et al., 1988). Cet effet est amplifié par le fait que les LREE sont préférentiellement adsorbées à la surface des microparticules océaniques tels que les débris biogéniques et/ou les minéraux authigènes (de Baar et al., 1985a; Elderfield et Greaves, 1982; Fleet, 1984; Goldberg et al., 1963; Klinkhammer et al., 1983). Comme nous l'avons vu plus haut, l'adsorption préférentielle des LREE à la surface de phases minérales comme les oxy-hydroxydes de fer, les oxydes de manganèse et l'hydroxyapatite a été vérifiée en laboratoire (Koeppenkastrop et De Carlo, 1992; Koeppenkastrop et al., 1991). Quant à l'anomalie négative en Ce observée dans les eaux océaniques oxiqes, celle-ci est interprétée comme étant due à la précipitation de cérianite engendrée par l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} . D'après les résultats obtenus aussi bien sur des cas naturels que sur des cas expérimentaux, il semblerait que les oxydes de manganèse jouent un grand rôle dans ce processus, leur surface servant à la fois de catalyseur pour l'oxydation du Ce et de site hôte de la cérianite

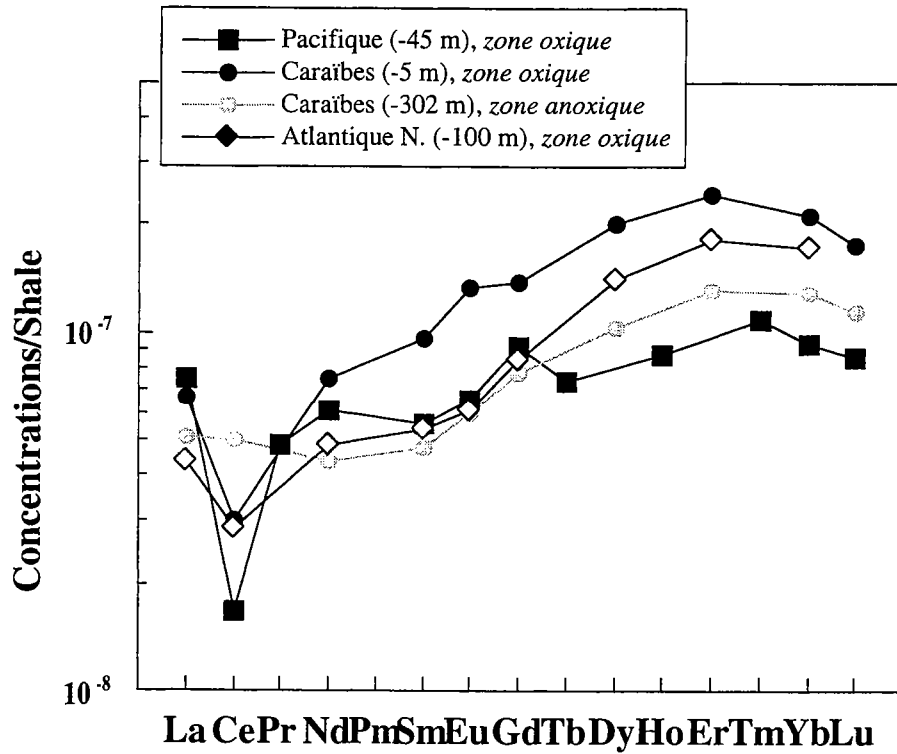


Figure 1.12 : Spectres des concentrations moyennes en REE dans la fraction $<0,45 \mu\text{m}$ de l'eau de mer, normalisées aux shales (données d'après Elderfield et Greaves, 1982; De Baar et al., 1985; De Baar et al., 1988).

dans le milieu marin (Elderfield et al., 1981; Fleet, 1984; Goldberg et al., 1963; Palmer et Elderfield, 1986; Szefer et al., 1998). Ce rôle important des oxydes de manganèse a été vérifié expérimentalement par Koeppenkastrop et de Carlo (1992), lesquels ont pu démontrer que des oxydes synthétiques de type vernadite ($\beta\text{-MnO}_2$) mis en présence d'eau de mer, s'enrichissaient en Ce.

Alors que la concentration et la forme des spectres de REE varient peu d'un océan à l'autre (à l'exception notable des zones anoxiques), l'analyse des isotopes du Nd montre des différences significatives d'un océan à l'autre. Ainsi, les eaux de l'océan Pacifique ont un Nd plus radiogénique ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre 0,5123 et 0,5126) que celles de l'océan Indien ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre 0,5120 et 0,5123), elles-mêmes possédant un Nd plus radiogénique que les eaux de l'Océan Atlantique ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre 0,5119 et 0,5122). Cette hétérogénéité de composition isotopique en Nd d'un océan à l'autre, est attribuée au fait que le temps de résidence du Nd dans l'eau de mer (≈ 300 ans) est beaucoup plus court que le temps de mélange des océans (≈ 1500 ans d'après Broecker et Peng (1982) et que 90% des REE contenues dans l'eau de mer proviennent des continents (McCulloch et Wasserburg, 1978; O'Nions et al., 1978; Piepgras et Wasserburg, 1980; Piepgras et Wasserburg, 1982). Goldstein et Jacobsen (1987) concluent que les apports des rivières sont le facteur dominant dans la détermination de la signature du Nd de l'eau de mer moderne.

3.2. Fleuves et rivières

La distribution et le comportement des REE dans les eaux de rivière ont été comparativement, beaucoup moins étudiés que dans l'eau de mer. Les études les plus détaillées et les plus nombreuses publiées à ce jour concernent les grands fleuves, avec des bassins de drainage avoisinant plusieurs centaines de milliers de km^2 de surface (Elderfield et al., 1990; Dupré et Rousseau, 1996; Gaillardet et al., 1997; Goldstein et Jacobsen, 1988; Keasler et Loveland, 1982; Sholkovitz, 1995; Upstill-Goddard et al., 1986; Zhang et al., 1998). Des études sur de plus petits cours d'eau commencent néanmoins à apparaître dans la littérature (Braun et al., 1998; Tricca, 1997; Viers et al., 1997). Dans la figure 1.13, nous avons représenté les spectres de REE obtenus pour des fleuves et rivières drainant des régions d'Europe, d'Afrique, d'Amérique du Nord et du Sud et d'Asie. Cette figure permet de mettre en exergue les points suivants :

1) les concentrations en REE mesurées dans les fleuves et les rivières sont très variables, allant de valeurs aussi faibles que dans l'eau de mer (cas du fleuve Indus et de la rivière Wupper; Goldstein et Jacobsen, 1988; Bau et Dulski, 1996), jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées, atteignant dans certains cas 10 à 100 fois la concentration de l'eau de mer (cas du fleuve Congo et de la rivière Sanaga, par exemple; Viers et al., 1997; Braun et al., 1998);

2) par comparaison avec l'eau de mer, l'éventail de formes des spectres de REE est également beaucoup plus important dans les fleuves et rivières. Ainsi, alors que certains fleuves et rivières présentent les mêmes enrichissements relatifs en HREE que l'eau de mer (cas de l'Indus), beaucoup présentent des spectres de REE plats voire légèrement enrichis en LREE (Zaïre, Great Whales). Cette variation du degré d'enrichissement des HREE par rapport aux LREE se traduit par une variation très importante des rapports La_N/Yb_N (de 0,07 à 4,2);

3) enfin, alors que les eaux océaniques de surface présentent toujours une anomalie négative en Ce, l'anomalie en Ce dans l'eau des fleuves et rivières est variable. Certains fleuves comme le Mississippi ont une anomalie négative d'amplitude comparable aux eaux océaniques de surface. D'autres comme l'Amazone n'ont pas d'anomalie (Sholkovitz, 1995). Nous noterons, néanmoins, que le cas le plus fréquemment observé est celui d'une légère anomalie négative en Ce. Enfin, nous signalerons que des anomalies positives en Gd ont été détectées dans les eaux de trois cours d'eau drainant des régions fortement industrialisées d'Europe (Wupper, Moselle et Aare). Ces anomalies ont été identifiées comme étant d'origine anthropique, la source de Gd étant le rejet de $Gd(DTPA)^{2-}$ par les centres hospitaliers situés le long des cours d'eau (Bau et Dulski, 1996).

Les fleuves et les rivières dont les spectres de REE sont compilés dans la figure 1.13, drainent des bassins de superficie et de nature géologique très différents. Les débits, les teneurs en matière organique et en MES sont également extrêmement variables d'un cours d'eau à l'autre. Ainsi, il est très difficile d'établir, sur la base de ces quelques données, obtenues par ailleurs sur des échantillonnages souvent ponctuels dans le temps, quels sont les paramètres clés qui contrôlent la chimie des REE dans les eaux continentales de surface. Les faits ci-dessous semblent néanmoins assez bien établis :

Premièrement, les REE présentent des concentrations plus élevées dans les rivières acides que dans les rivières proches de la neutralité ou plus ou moins basiques. En outre, ces augmentations de concentrations des REE quand le pH diminue s'accompagnent souvent

d'une augmentation du rapport $(La/Yb)_N$ (Goldstein et Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1995). Classiquement, ces deux observations sont reliées au fait qu'une diminution du pH tend à désorber les REE piégées à la surface des particules en suspension (cf. paragraphe 2.3) et qu'au sein du groupe des REE, les mécanismes d'adsorption de surface ont tendance à privilégier les LREE par rapport aux HREE (Sholkovitz, 1995).

Deuxièmement, de plus en plus de résultats permettent de penser que les colloïdes organiques et minéraux jouent un rôle important dans la stabilisation et le transport des REE dans les eaux de surface continentales (Sholkovitz, 1995; Viers et al., 1997). Outre la mise en évidence de ce rôle exercé par les colloïdes grâce aux expériences d'ultrafiltrations réalisées par un certain nombre d'auteurs, une preuve supplémentaire du pouvoir adsorbant des colloïdes est donnée par la forte diminution des teneurs en REE observée dans les eaux des estuaires (fraction $<0,2 \mu m$), où les eaux des fleuves se mélangent avec l'eau de mer. En effet, ce phénomène de mélange est connu pour sa capacité à flocculer les colloïdes (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995).

Enfin, troisième et dernier point, il semble que l'amplitude de l'anomalie en Ce présente dans l'eau des fleuves et rivières augmente avec le pH (cf. figure 1.9; Elderfield et al., 1990). L'existence d'une telle relation est expliquée par le fait que le domaine de stabilité de la cérianite s'accroît dans l'espace Eh-pH lorsque le pH de la solution augmente (cf. figure 1.8).

Plusieurs zones d'ombre, associées à des résultats parfois contradictoires, demeurent néanmoins. Ainsi, alors que les travaux menés par Sholkovitz (1995) indiquent une complexation préférentielle des LREE par les colloïdes présents dans les rivières Nord américaines (rivières Connecticut et Hudson), cette complexation préférentielle des LREE par les colloïdes n'est pas confirmée par les résultats d'ultrafiltration présentés par Viers et al. (1997) dans le cas des eaux organiques de la rivière Mengong (Cameroun). En effet, alors que les fractions $<0,2 \mu m$ et $<5 \text{ KD}$ montrent des rapports La/Nd quasi identiques (5% de différence seulement) dans le cas du Mengong (Viers et al., 1997), le rapport La/Nd de la fraction $<5 \text{ KD}$ est de 30% inférieur à celui de la fraction $<0,2 \mu m$, pour la rivière Connecticut (Sholkovitz, 1995). A la lueur de ces résultats nous pouvons nous demander si la nature organique et/ou minérale des colloïdes, n'engendre pas des différences de sélectivité lors de la complexation des REE par ces systèmes.

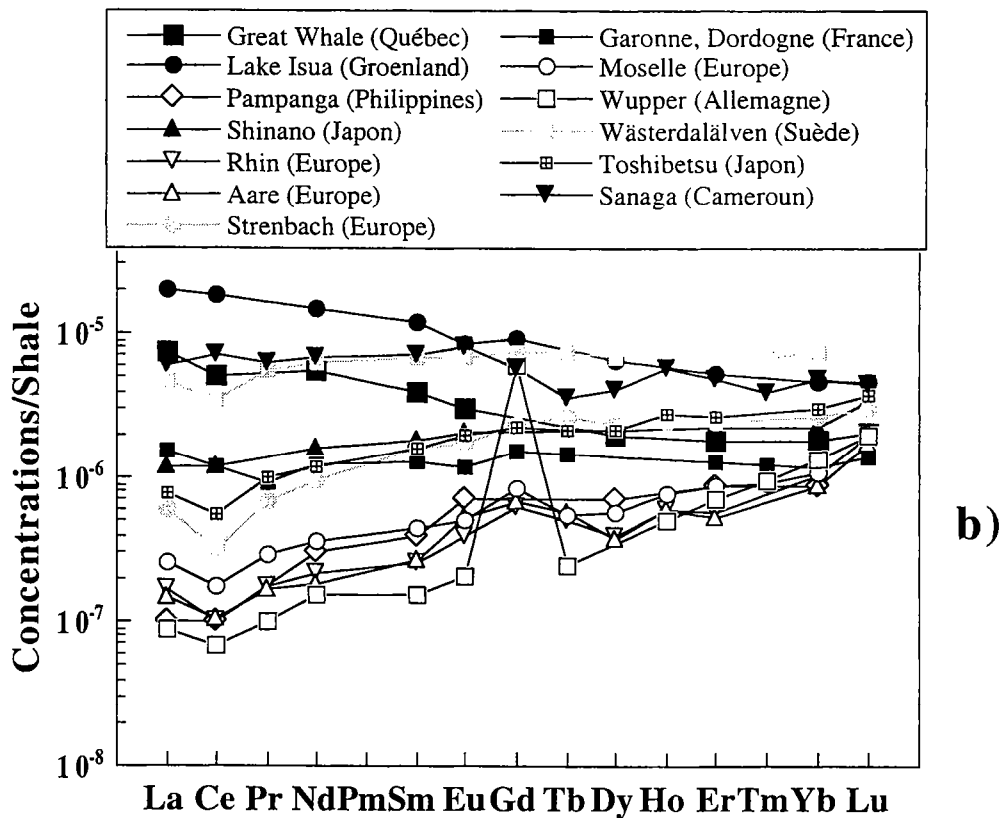
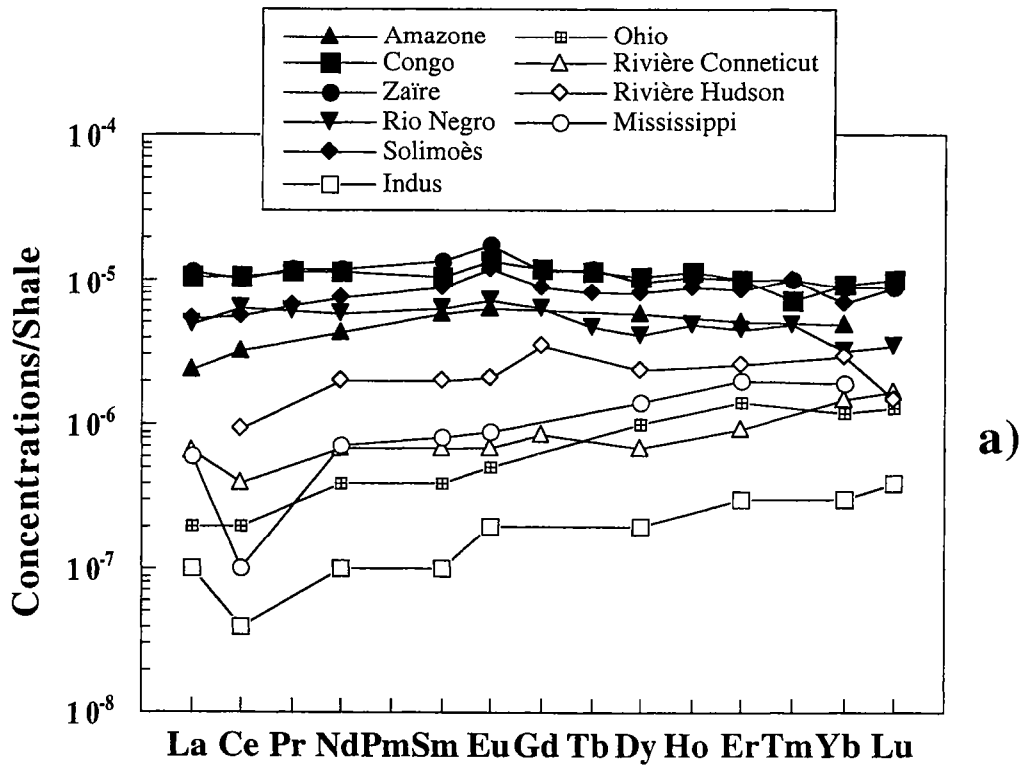


Figure 1.13 : Spectres des concentrations en REE (fraction $<0,2$ ou $0,45 \mu\text{m}$) dans les fleuves et rivières, normalisées aux shales. (Données d'après Martin et al., 1976; Goldstein et Jacobsen, 1988; Gaillardet, 1995; Bau et Dulski, 1996; Tricca, 1997; Braun et al., 1998; Sholkovitz, 1995).

Nous pouvons également nous interroger sur la forme du spectre de REE du "vrai" dissous de ces eaux, ainsi que sur le niveau exact de LREE apportées par les fleuves aux océans, une fois la floculation des colloïdes effectuée dans les estuaires. Ainsi, alors que les eaux des rivières américaines ultrafiltrées à 5 KD montrent des spectres fortement appauvris en LREE ($La_N/Er_N=0,15$), très comparables aux spectres des eaux océaniques de surface, l'ultrafiltration à 5 KD des eaux du Mengong révèle des spectres beaucoup moins appauvris en LREE ($La_N/Er_N=0,61$) et qui ne ressemblent pas à ceux de l'eau de mer. Une question émerge de ces observations : il-y-a-t-il dans le cas des eaux du Mengong, présence d'un "colloïdal" très fin (<5 KD) riche en LREE ou bien faut-il considérer que le spectre du "vrai" dissous dans les eaux du Mengong est différent de celui du "vrai" dissous dans les eaux des rivières américaines? Il est clair que la réponse à ces questions nécessite d'autres études incluant une séparation et une analyse des fractions colloïdales et dissoutes.

Enfin, pour conclure cette partie consacrée aux eaux de surface, il convient de s'interroger sur le fait que toutes les rivières et tous les fleuves ne présentent pas la même anomalie négative marquée en Ce que les eaux marines de surface. L'hypothèse d'un contrôle du pH n'est pas entièrement satisfaisante dans la mesure où des eaux de même pH présentent souvent des anomalies contrastées. C'est le cas par exemple des rivières Nord américaines étudiées par Elderfield et al. (1990), où pour des pH identiques de 6,7 les eaux présentent tantôt une forte anomalie négative en Ce ($Ce/Ce^*=0,5$), tantôt peu ou pas d'anomalie ($Ce/Ce^*=0,8-1,1$). C'est le cas également des eaux de la rivière Sanaga au Cameroun, où les pH relativement élevés (7,1 à 7,8) devraient conduire à l'apparition d'une anomalie négative en Ce selon l'hypothèse et les observations faites par Elderfield et al. (1990). Or, les spectres de REE de la rivière Sanaga sont plats et sans la moindre anomalie négative en Ce (Braun et al., 1998). En considérant que l'eau des rivières et des fleuves ont toutes les chances d'être en équilibre avec l'oxygène de l'air et connaissant la valeur du potentiel critique de la cérianite (cf. paragraphe 1.2), cette absence d'anomalie en Ce ne peut pas être attribuée à des processus de réduction à l'intérieur des cours d'eau. Une fois encore, des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre et décrypter l'information exacte cachée derrière l'anomalie en Ce présente dans ces systèmes.

3.3. Eaux souterraines

La figure 1.14 résume les résultats obtenus pour les principaux systèmes de nappes et aquifères profonds étudiés à ce jour du point de vue de l'hydrochimie des REE (Fee et al., 1992; Gosselin et al., 1992; Johannesson et al., 1994; Johannesson et al., 1997; Smedley, 1991). D'une manière générale, nous constatons que les teneurs en REE sont plus élevées que dans les rivières, la gamme des concentrations étant également plus variable que dans ces dernières ($0,011 < \sum \text{REE (ppb)} < 480$). De plus, la plupart des spectres montre des enrichissements en LREE ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 0,5 \text{ à } 7,7$), ce qui n'est pas le cas des fleuves et rivières pour lesquels les spectres plats ou appauvris en LREE dominent (cf. figure 1.13). Enfin, on notera que les spectres de REE de certaines eaux souterraines (nappes de la région de Carnmenellis et aquifère du Nevada, par exemple) présentent de très fortes anomalies négatives en Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,04 \text{ à } 0,1$).

Nous détaillons ci-dessous, les résultats obtenus pour trois des principaux systèmes de nappes et aquifères profonds étudiés à ce jour, i.e. les nappes de la région de Carnmenellis du sud-ouest de l'Angleterre (Smedley, 1991), les nappes des bassins versants de Goyoum et de Nsimi-Zoetele au Cameroun (Braun et al., 1998; Viers et al., 1997), l'aquifère du Nevada dans l'ouest des Etats-Unis (Johannesson et al., 1997). Ces trois cas sont intéressants à détailler dans la mesure où ils conjuguent des échelles et des situations hydrogéologiques relativement différentes. De plus, le cas des nappes des bassins versants camerounais est exemplaire car il traite de systèmes de nappes ayant la même configuration géométrique et la même hydrodynamique que ceux étudiés dans ce travail.

Les nappes de la région de Carnmenellis (Smedley, 1991). Il s'agit d'une nappe dont une partie s'écoule dans un granite et l'autre dans des métasédiments de type shale. Dans les deux cas, la porosité est une porosité de fracture. Les échantillons sont prélevés à faible profondeur (profondeur non précisée) et proviennent de sources, de puits et de quelques forages, distribués sur une superficie de 225 km². Les eaux des métasédiments sont plus riches en ion bicarbonate et plus acides (pH \approx 5.7) que les eaux circulant dans les granites (pH \approx 6.6). Comme le montre la figure 1.15, les deux types d'eau se distinguent aussi par des différences marquées au niveau des signatures en REE. Ainsi, alors que les eaux circulant dans le granite ont des spectres de REE plats à légèrement appauvris en LREE et sans anomalie en Ce, celles circulant dans les métasédiments ont des spectres de REE caractérisés par des enrichissements marqués en LREE, couplés à des anomalies négatives

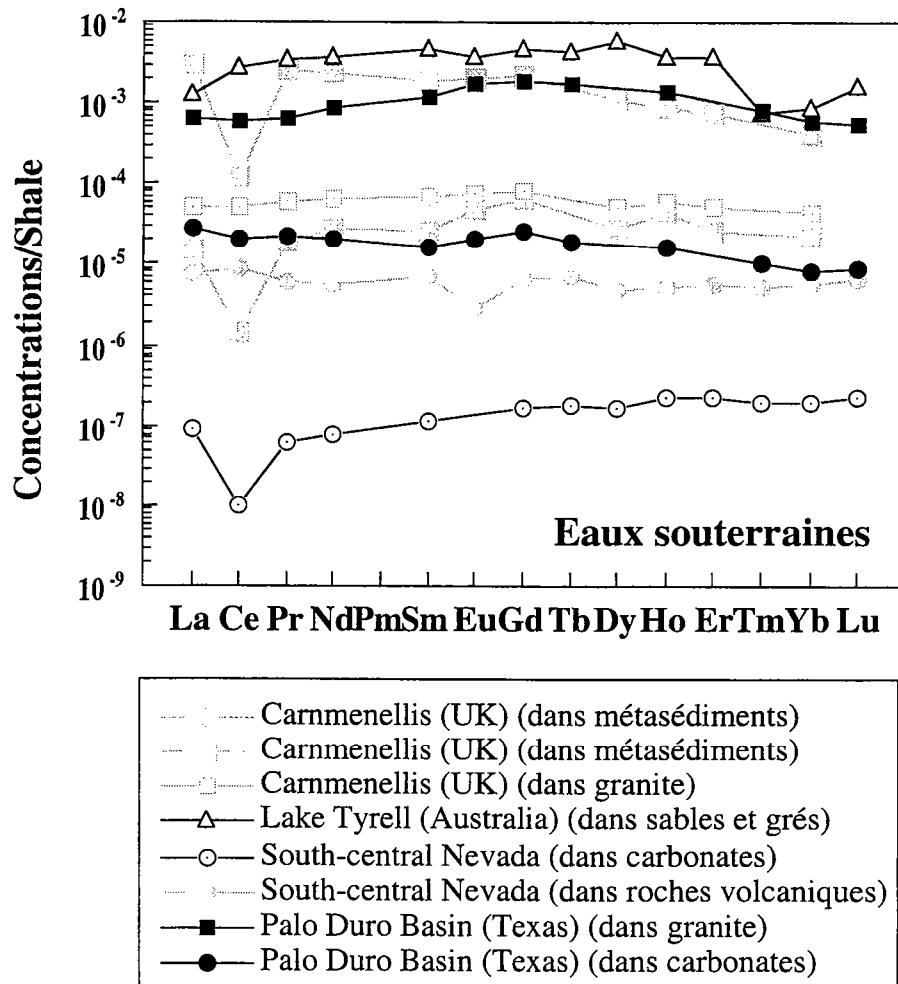


Figure 1.14 : Spectres de REE normalisés aux shales, de la fraction < 0,45 μm de quelques nappes souterraines. (Données d'après Smedley, 1991; Fee et al., 1992; Gosselin et al., 1992; Johannesson et al., 1997).

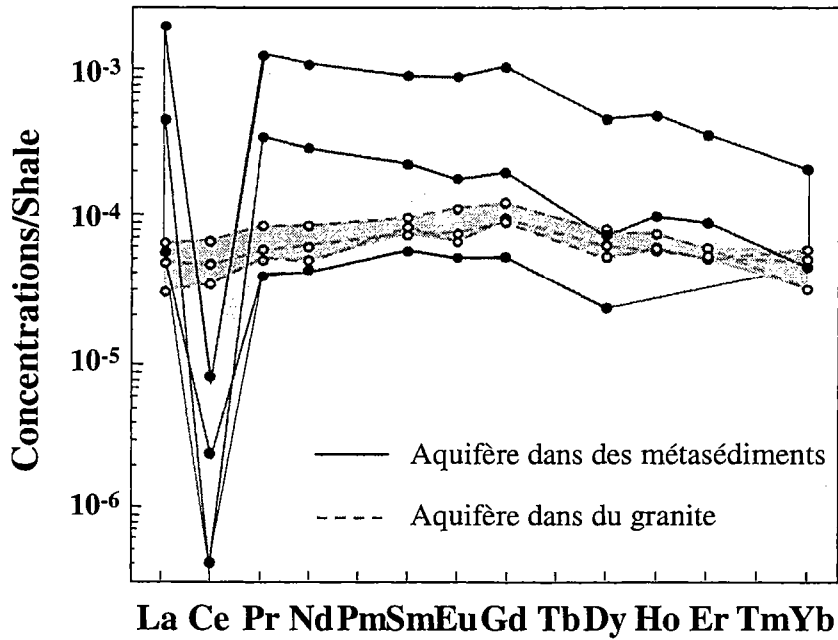


Figure 1.15 : Spectres de REE normalisés aux shales, de la fraction $<0,45 \mu\text{m}$ des nappes d'eau circulant dans des substratum de type métasédiments ou granites (d'après Smedley, 1991).

en Ce très prononcées ($0,04 < Ce/Ce^* < 0,1$). En outre, les teneurs en REE tendent à être plus élevées dans l'eau des métasédiments que dans l'eau des granites.

Dans sa discussion des résultats, Smedley (1991) examine d'une part, l'origine et la signification du comportement différent du Ce dans les deux types d'eau et d'autre part, les différences de concentrations absolues en REE. Même si l'auteur souligne que les sols sur les métasédiments sont soumis à des épisodes fréquents de saturation en eau pouvant conduire à des processus de réduction, ce qui n'est pas le cas des sols sur granite, l'interprétation mise en avant est que le contraste d'anomalie en Ce ne résulte pas de différences de conditions d'oxydo-réduction, mais serait un trait géochimique hérité de l'encaissant (i.e. contribution d'un composant des métasédiments qui est lui-même appauvri en Ce). La conclusion exacte de Smedley (1991) est *"This depletion in Ce is problematic in that it is difficult to see how redox processes could be the dominant control, since groundwaters from the metasediments are unlikely to be more oxidising than those from the granite...It is therefore suggested that the Ce contents are largely source-related rather than process-related"*. On notera, pour conclure, que Smedley (1991) ne présente aucune mesure permettant de juger de l'état des conditions redox des eaux de la nappe de Carnmenellis. On notera également que la présence d'une anomalie en Ce très prononcée dans des eaux acides comme celles circulant dans les métasédiments de la région de Carnmenellis, est contradictoire avec la relation suggérée par Elderfield et al. (1990) indiquant que l'anomalie en Ce serait plus prononcée dans les eaux plutôt basiques que dans les eaux acides (cf. figure 1.9). D'après P. Smedley, le rôle du pH serait néanmoins responsable de la différence de teneurs absolues en REE observée entre les deux types d'eau, les eaux plus acides (celles circulant dans les métasédiments) étant plus riches en REE que les eaux proches de la neutralité (celles circulant dans les granites).

Les nappes des bassins versants de Nsimi-Zoetele et Goyoum (Braun et al., 1990; Viers et al., 1997; Braun et al., 1998). Le contexte hydrogéologique est ici fondamentalement différent du cas précédent en ce sens que (1) les bassins versants étudiés sont de petite taille ($\leq 0,6 \text{ km}^2$); (2) les eaux circulent dans une seule et même formation géologique (latérites) et enfin (3) la nappe étudiée est relativement superficielle avec une partie avale affleurant dans les horizons de sol (sols hydromorphes) en fond de vallée et une partie amont localisée plus en profondeur dans la couverture d'altération des versants où l'épaisseur de la zone non saturée est toujours de quelques mètres, quelle que soit la saison (cf. figure 1.16). Dans les deux bassins versants, cette dichotomie hydrogéologique se

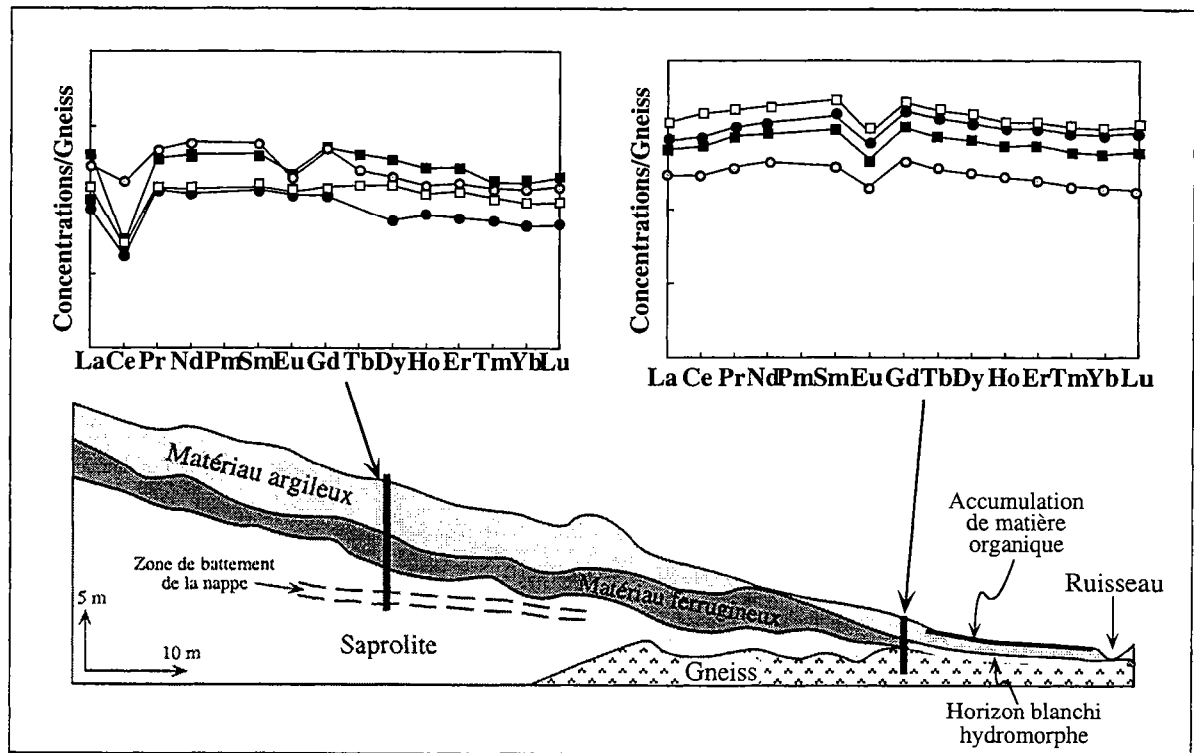


Figure 1.16: Distribution des REE dans la fraction $<0,2 \mu\text{m}$ des nappes souterraines superficielles du bassin versant de Goyoum au Cameroun (Braun et al., 1998). Les concentrations en REE sont normalisées à celles du gneiss qui constitue la roche mère du bassin versant.

traduit par une nappe de fond de vallée riche en matière organique (COD \approx 18 mg/l) par opposition aux eaux des versants, pauvres en matière organique (COD $<$ 1 mg/l; Viers et al., 1997). Les eaux sont relativement acides ($4.5 < \text{pH} < 6.5$), celles des versants étant généralement plus acides que les eaux de fond de vallée. Cette hétérogénéité spatialisée des teneurs en matière organique et du pH se retrouve au niveau des REE. En effet, les spectres de REE des eaux des fonds de vallée sont relativement plats alors que ceux des eaux des versants possèdent une anomalie négative en Ce, anomalie particulièrement prononcée dans le bassin de Goyoum ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,08$ à $0,17$, cf. figure 1.16, contre $0,6$ à Nsimi-Zoetele). Ajoutons que dans les deux bassins versants, les eaux organiques des fonds de vallée tendent à être plus riches en REE que les eaux dites "claires" des versants (cf. figure 1.16). Notons enfin, que ces oppositions géochimiques entre l'aval et l'amont sont stables dans le temps et ne semblent pas dépendre de la hauteur et de la fréquence des pluies.

Un des grands intérêts de l'étude conduite sur le bassin versant de Goyoum en particulier (Braun et al., 1998), est que les auteurs ont couplé l'étude de l'eau avec l'étude du système latéritique dans lequel les eaux circulent. Cette étude a montré trois processus importants : (1) un processus primaire au cours duquel les monazites - principales phases accessoires porteuses des LREE - sont déstabilisées au front d'altération par une eau de nappe relativement acide et oxydante; (2) la reprécipitation des LREE libérées en solution, sous forme de phosphates de LREE secondaires hydratés (e.g. le rhabdophane), à l'exception du Ce qui, dans ces conditions oxydantes, précipite sous forme de cérianite; (3) un processus actuel impliquant une succession de dissolution/reprécipitation des phosphates de LREE secondaires. Cette déstabilisation des phases minérales secondaires telles que le rhabdophane, riches en LREE et possédant une anomalie négative en Ce, est interprétée comme le processus responsable de la production d'anomalies négatives en Ce dans la nappe située à l'amont dans le versant (cf. figure 1.16). Ainsi, les processus d'altération et les conditions d'oxydo-réduction actuelles, dans ce cas précis, contrôlent le partage sélectif du Ce (particulièrement immobile dans des conditions oxydantes) et des autres REE mobilisées dans la phase liquide. Nous noterons, pour terminer cette synthèse sur les bassins versants camerounais, que les auteurs ne font aucun commentaire concernant l'absence d'anomalie en Ce dans les eaux organiques de fond de vallée. Néanmoins, nous pouvons noter que les expériences d'ultrafiltration et les calculs de spéciation qu'ils présentent montrent que 70% à 100% des REE contenues dans ces eaux de fond de vallée sont portées par des colloïdes organiques (Viers et al., 1997).

Le système de nappes du sud du Nevada. (Johannesson et al., 1996; Johannesson et al., 1997). Ce troisième et dernier cas est différent des deux précédents dans la mesure où d'une part, le système de nappes du sud Nevada s'étend sur plus de 2500 km² et d'autre part, le but de l'étude est de tester la capacité des REE à être utilisées comme des traceurs des circulations d'eau dans un système de nappes déjà bien étudié et bien compris dans son fonctionnement hydrodynamique (connaissance des zones de recharge et des chemins de circulation de l'eau). L'encaissant est un calcaire, sauf dans la zone de recharge nord où il est constitué de formations volcaniques acides. Les pH sont voisins de 7. L'analyse des teneurs en REE donne des résultats contrastés pour les deux types d'eau, les eaux de recharge présentant des spectres de REE plats sans anomalies, les eaux circulant dans les calcaires montrant, à l'inverse, des anomalies négatives en Ce et des spectres enrichis en HREE. En outre, les eaux de recharge sont plus riches en REE d'un facteur 100, que les eaux circulant dans les calcaires (figure 1.17). Johannesson et al. (1997) montrent que la distribution des REE dans les eaux circulant dans les calcaires est très dépendante de la concentration en ion CO₃²⁻, les eaux riches en CO₃²⁻ possédant des teneurs en REE plus élevées et des anomalies en Ce moins fortes que les eaux plus pauvres en CO₃²⁻. Cette variabilité des distributions est interprétée comme résultant de la compétition entre des processus d'adsorption des LREE légères (notamment du Ce) à la surface des phases solides et des particules présentes dans la nappe (oxydes de fer et de manganèse), et des processus de complexation des HREE en solution sous forme de complexes inorganiques du type HREE(CO₃)₂⁻. Le point fondamental de cette étude est que la prédominance des processus de complexation sur les processus d'adsorption confère un caractère conservatif aux REE. Ainsi, les calculs de mélange d'eau effectués en utilisant les concentrations en REE (figure 1.1) donnent des résultats très comparables à ceux obtenus à l'aide d'autres traceurs comme le tritium ou les isotopes de l'uranium (Johannesson et al., 1997).

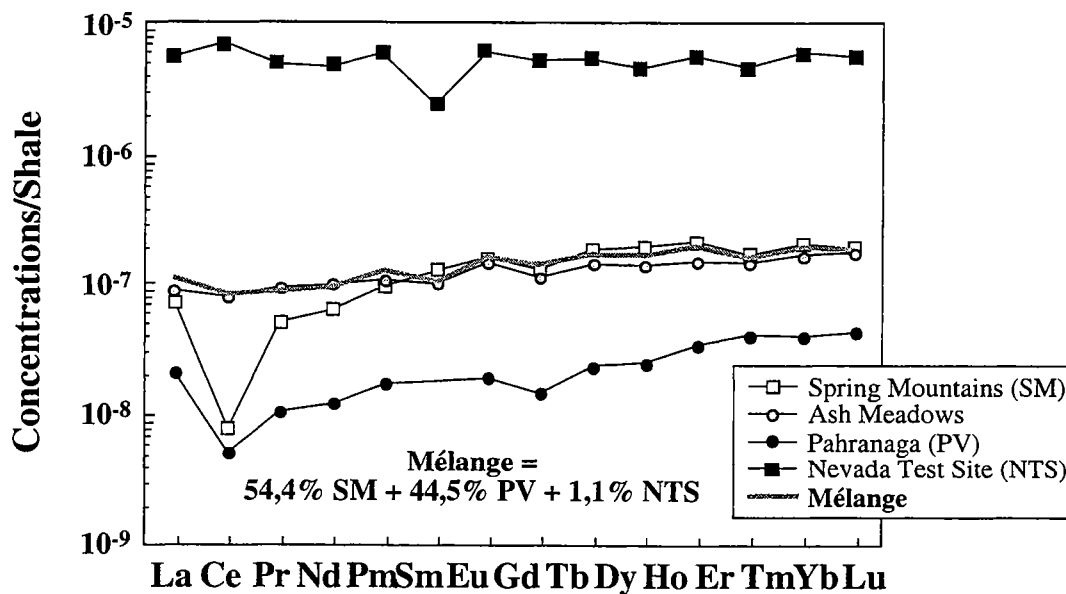


Figure 1.17 : Résultats des calculs de mélanges effectués par Johannesson et al. (1997) en utilisant les teneurs en REE dans un système de trois aquifères (Spring Mountains, Pahranaqa Valley et le Nevada Test Site) dont le mélange forme un quatrième aquifère (Ash Meadows).

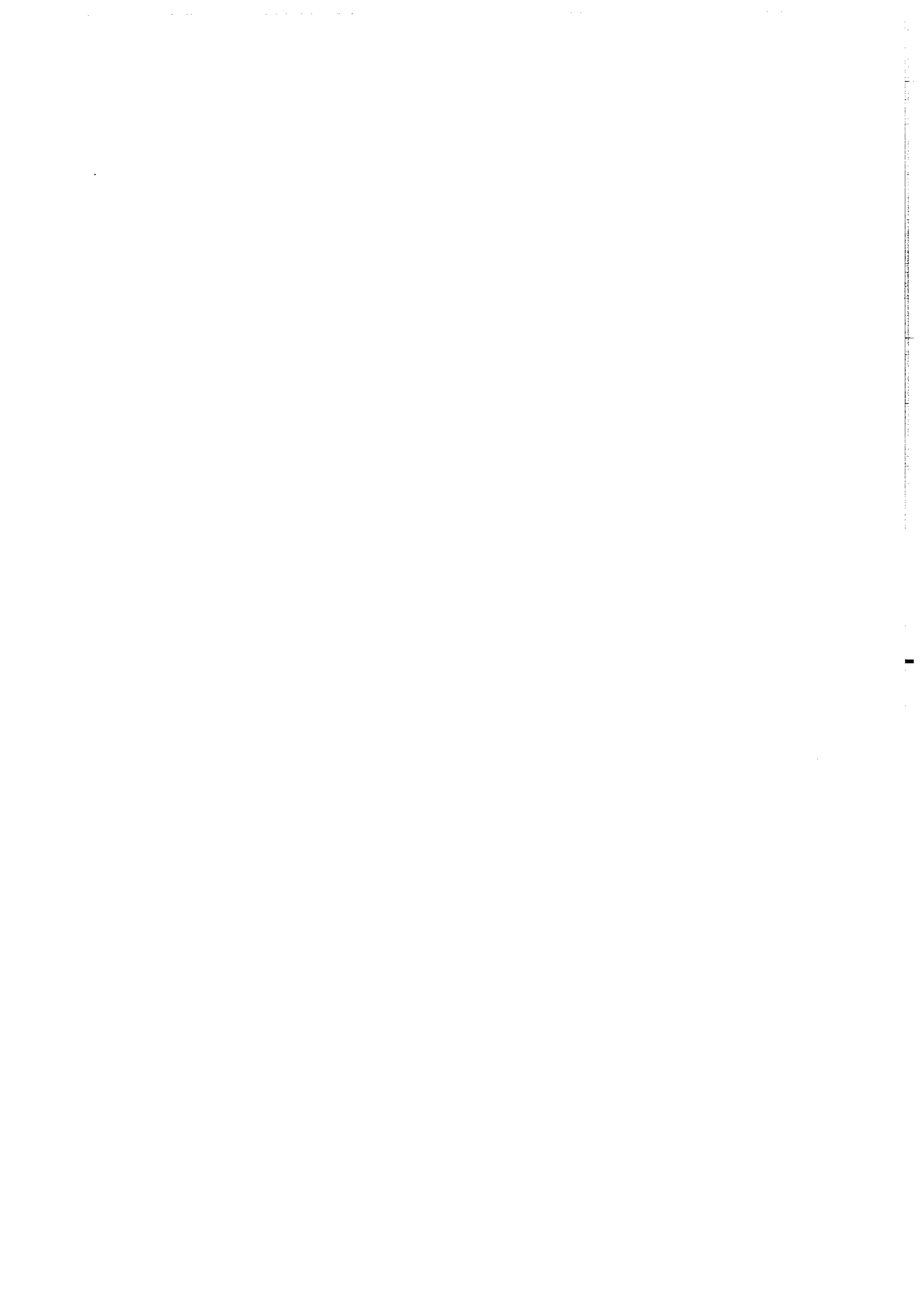
4. Conclusion

Les différentes études théoriques et/ou expérimentales ou encore celles réalisées dans le milieu naturel, consacrées à l'hydrochimie des REE et passées succinctement en revue dans ce chapitre, montrent que les concentrations de ces éléments en solution résultent de l'interaction de trois mécanismes et/ou paramètres à savoir : 1) des réactions de surface (surfaces des colloïdes et particules $>1\mu\text{m}$) et/ou de complexation en solution, 2) des interactions eau-roche impliquant des phases solides de natures différentes. Ces processus de complexation et de dissolution/précipitation sont eux-mêmes fortement dépendants du pH; 3) des conditions d'oxydo-réduction.

La comparaison entre ces études et les résultats obtenus sur les systèmes naturels, systèmes par essence complexes, montre qu'un certain nombre de questions subsistent quant au rôle respectif de ces différents mécanismes et paramètres, notamment en ce qui concerne les eaux continentales. Ainsi, si un rôle important des colloïdes est suggéré par plusieurs études, la question de la capacité des colloïdes à piéger ou non, sélectivement les LREE reste posée. Cette question contient en elle-même une autre question qui est celle de la forme du spectre de REE du dissous des eaux continentales de surface d'une part, et du flux de REE apporté aux océans par les fleuves et les rivières d'autre part. Des incertitudes existent aussi concernant l'origine et la signification des anomalies négatives en Ce. Quel est le rôle exact du pH de la solution? Quels sont les rôles exercés par les matériaux solides sources des REE? Enfin, aspect non négligeable, comment des paramètres jusqu'à présent non intégrés dans les études expérimentales et/ou théoriques, tels que l'hydrodynamique des nappes ou l'activité biologique, influent-ils sur la distribution des REE en solution dans les hydrosystèmes continentaux?

CHAPITRE 2

Présentation du site d'étude



CHAPITRE 2

Présentation du site d'étude

Ce chapitre présente une synthèse des principales données pédologiques, géologiques, hydrologiques et géochimiques disponibles sur le site d'étude. Certaines de ces données proviennent de travaux antérieurs à cette thèse (Cann, 1998; Curmi, 1993; Curmi et al., 1997; Curmi et al., 1995; Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998; Gascuel-Odoux et al., 1996; Génin et al., 1998; Jaffrézic, 1997; Le Calvez, 1979; Mérot et al., 1995a; Pauwels, 1994; Pauwels, 1998; Pauwels et al., 1996; Quemeneur, 1986-1987; Trolard, 1996; Van Vliet-Lanoë et al., 1998; Widiatmaka, 1994); d'autres ont été acquises parallèlement à ce travail (Molénat, 1999; Gasnier, 1998).

1. Localisation géographique et situation des points de prélèvement dans le contexte géologique et pédologique local

Le site expérimental cadre de cette étude est le bassin versant de Kervidy, situé en Bretagne centrale dans le département du Morbihan (figure 2.1). Ce bassin correspond à la partie nord du bassin versant du Coët Dan, lequel est intégré au réseau européen des bassins versants de recherche expérimentale (BVRE) où il fournit un site test pour l'étude des pollutions diffuses (phosphore, nitrates, pesticides) engendrées par l'intensification de l'agriculture. Le bassin versant de Kervidy est constitué, dans sa partie nord, d'un plateau culminant à une altitude moyenne de 135 m, sa partie médiane comprenant des versants peu pentus (< 5%) ainsi que des fonds de vallée larges à champs ouverts. Les pentes sont plus fortes à l'Est qu'à l'Ouest. Le réseau hydrographique s'encaisse progressivement vers le Sud jusqu'à atteindre une altitude de 93 m à l'exutoire du bassin (lieu-dit Kervidy).

Le socle du bassin versant de Kervidy est constitué de schistes briovériens sains, fracturés, à faciès argilo-silteux ou silto-argileux ou encore, silteux avec des niveaux de grès quartzitiques. Ces formations briovériennes ont été décrites d'un point de vue pétrographique et géochimique (éléments majeurs et traces, isotopes du Nd et du Sr) par (Dabard, 1990; Dabard et al., 1996; Denis et Dabard, 1988; Michard et al., 1985) en relation avec l'étude de l'évolution géodynamique du Massif armoricain au cours des orogènes cadomienne et hercynienne.

Ce socle briovérien est surmonté d'un horizon d'altération, continu sur toute la surface du bassin. L'âge de ces altérites n'est pas connu avec précision. Néanmoins, d'après (Van Vliet-Lanoë et al., 1998) qui ont étudié en détail la chronostratigraphie et l'évolution morphologique de cette partie de la Bretagne : "il est vraisemblable que ces altérites constituent un héritage post-hercynien complexe, retouché au Mésozoïque et au début du Cénozoïque, en période à effet de serre marqué et à bas niveau eustatique". Pellerin et Van Vliet-Lanoë (1998) ont examiné la pétrographie des horizons d'altération présents dans le bassin du Coët Dan. Ils distinguent deux faciès occupant des positions différentes dans le paysage. *Les altérites de plateaux* : celles-ci se sont développées sur la surface pré-quaternaire (Paléogène) définie par les plateaux au Nord du bassin versant (cf. figure 2.2). Ces altérites, relativement bien conservées, sont à kaolinite dominante. La partie supérieure a été remaniée lors d'événements périglaciaires et contient de nombreux quartz anguleux.

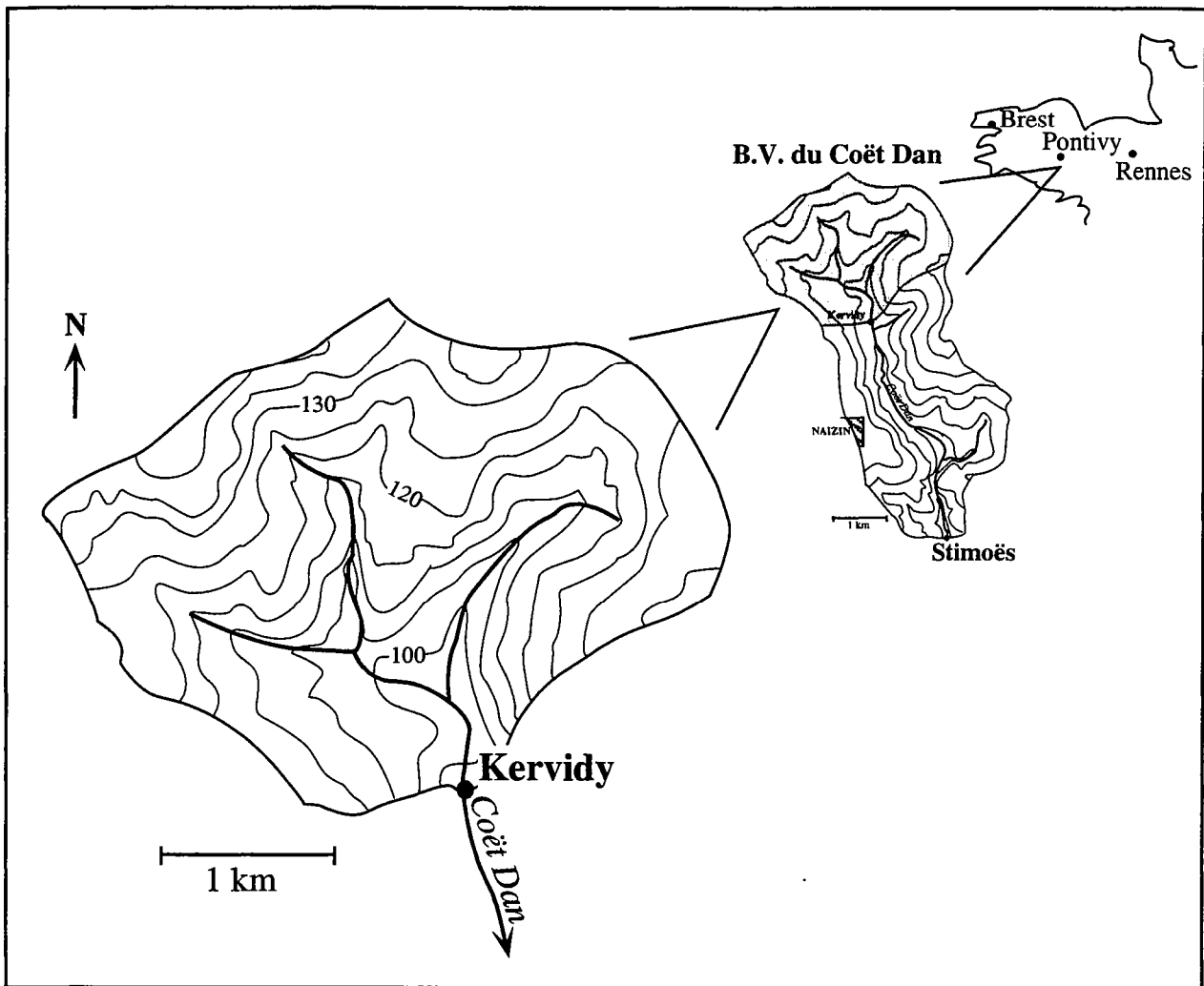


Figure 2.1 : Localisation et topographie du bassin versant de Kervidy (Morbihan) inclu dans le bassin versant du Coët Dan.

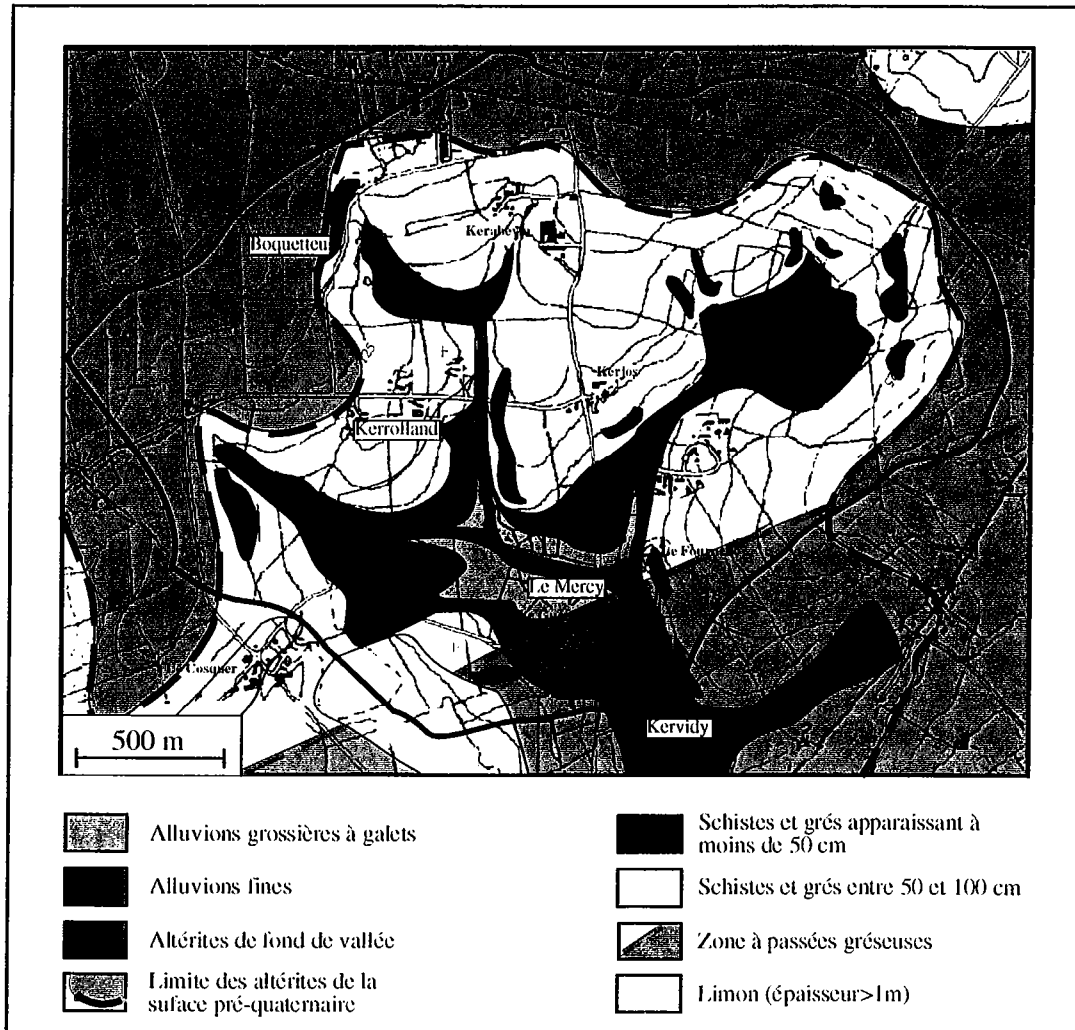


Figure 2.2 : Carte des formations superficielles du bassin versant de Kervidy (d'après Van-Vliet Lanoë et al., 1998).

Les altérites de fond de vallée : ce deuxième type d'altérites constitue le substrat des sols hydromorphes. Elles sont constituées de kaolinite et d'illite pour la phase argileuse et contiennent localement de l'hématite et de la goethite. Elles peuvent également contenir du matériel magmatique sous forme de fragments volcaniques ou de filons altérés (dykes ou sills doléritiques).

Plus récemment, des sondages réalisés par Gasnier (1998) sur l'un des versants du bassin de Kervidy (transect de Kerrolland, voir plus loin), ont permis de lever une coupe depuis le ruisseau jusqu'à la transition concave/convexe du versant. Ces résultats mettent en exergue les trois points suivants :

1) une diminution progressive de l'épaisseur de l'horizon d'altération de l'amont (>5 m) vers l'aval (\approx 1,5 m).

2) une diminution du degré d'altération de l'amont vers l'aval, marquée par une plus grande abondance des fragments de schistes frais et une proportion de kaolinite plus faible dans les altérites de fond de vallée comparées à celles du versant.

3) une assez grande hétérogénéité pétrogéochimique des altérites le long du versant, liée à la présence d'anciens dykes de dolérites occupant une position subverticale dans les schistes briovériens.

Parallèlement à ce travail de cartographie, Gasnier (1998) a examiné en détail la pétrographie des altérites. Outre le fait qu'ils confirment les observations faites par Pellerin and Van Vliet-Lanoë et al. (1998), ses résultats montrent également l'omniprésence d'oxydes de fer et/ou manganèse de formes variées dans les profils, plus particulièrement dans les altérites du versant. Au niveau des altérites constituant le substrat des sols hydromorphes, les oxydes de fer sont moins présents. Des zones décolorées dépourvues d'oxyhydroxydes (horizons blanchis) sont observées, pouvant traduire une remobilisation du fer sous la forme de Fe^{2+} soluble en conditions réductrices (Gasnier, 1998).

D'après la carte des formations perchées du bassin du Coët Dan (Van Vliet-Lanoë et al., 1998), il apparaît que les versants de Kerrolland et de Guériniec et d'une manière globale le bassin de Kervidy, se situent entre la surface paléogène et l'enfoncement quaternaire. Le relief et la topographie portent une forte empreinte périglaciaire. La dernière phase glaciaire est marquée par le dépôt de limons éoliens. L'épaisseur de ces dépôts n'excède jamais 1,5 m, les versants exposés Est, Sud-Est présentant le plus souvent des épaisseurs supérieures à celles des versants exposés Ouest, Nord-Ouest. Il faut ajouter que le

Quaternaire correspond à la mise en place de dépôts alluvionnaires. Ces dépôts, à fragments de quartz et de grès, occupent la plupart des fonds de vallée, sauf dans la partie nord du bassin où ils sont localement absents (e.g. vallon de Guériniec; cf. figure 2.2).

Les recherches conduites par l'INRA ont permis d'établir un modèle d'organisation spatiale de la couverture pédologique pour les sols limoneux du bassin versant de Kervidy. Le système pédologique se caractérise par une variation de la nature et des propriétés hydrodynamiques des sols depuis l'amont vers l'aval. Il oppose à l'amont dans les versants, des sols bruns faiblement lessivés, bien drainés, à des sols lessivés hydromorphes et dégradés, peu perméables et des sols résultant d'apports alluviaux plus en aval (figure 2.3). Curmi et al. (1997) ont montré que cette différenciation spatiale des sols correspondait au jeu de trois processus superposés, à savoir : le *lessivage* d'argile, l'*hydromorphie* et la *dégradation*. Le lessivage conduit à un transfert d'argile sous forme particulière en condition de bon drainage [caractères éluvial (E) et illuvial (BT)]. L'hydromorphie se marque par une redistribution du fer en conditions d'excès d'eau temporaire [caractère rédoxique (g)]. La dégradation correspond à un appauvrissement en argile et en fer, en conditions d'excès d'eau prolongé [caractère dégradé (d)]. D'un point de vue géochimique, le fait le plus marquant de cette différenciation est la forte diminution des concentrations en Fe et Mn dans le sol, depuis l'amont vers l'aval, diminution liée à la mobilisation de ces deux éléments lors de la réduction des sols hydromorphes. Le lecteur intéressé pourra se référer au tableau 2.1 dans lequel sont présentées des analyses de majeurs et traces représentatives des principaux horizons de sols rencontrés à Kervidy.

»»» Quatre zones de prélèvements (figure 2.4), ont été régulièrement échantillonnées lors de ce travail : deux versants (sites de Kerrolland et de Guériniec, équipés par Molénat, 1999), une zone hydromorphe de fond de vallée (site du Mercy) et le ruisseau à l'exutoire (lieu-dit Kervidy). En outre, un forage de 40 m (forage BRGM) situé à proximité de l'exutoire a permis de prélever un échantillon de la nappe profonde localisée dans les schistes sains. Sur chacun de ces transects, l'eau de la nappe a été prélevée grâce à 6 piézomètres situés de 3 à 10 m de profondeur, crépinés à partir de leur base sur 1,5 à 6 m. La profondeur et la position de ces piézomètres par rapport au ruisseau sont représentées dans la figure 2.4.

Les piézomètres du transect de Kerrolland et de la zone hydromorphe du Mercy, sites principaux de cette étude, ont été resitués dans le contexte pédo-géologique du bassin versant de Kervidy dans la figure 2.5. Cette figure permet de constater que (1) parmi les piézomètres du versant, quatre sont localisés dans les altérites (PJ1, PJ2, PJ3, PJ4) et deux interceptent

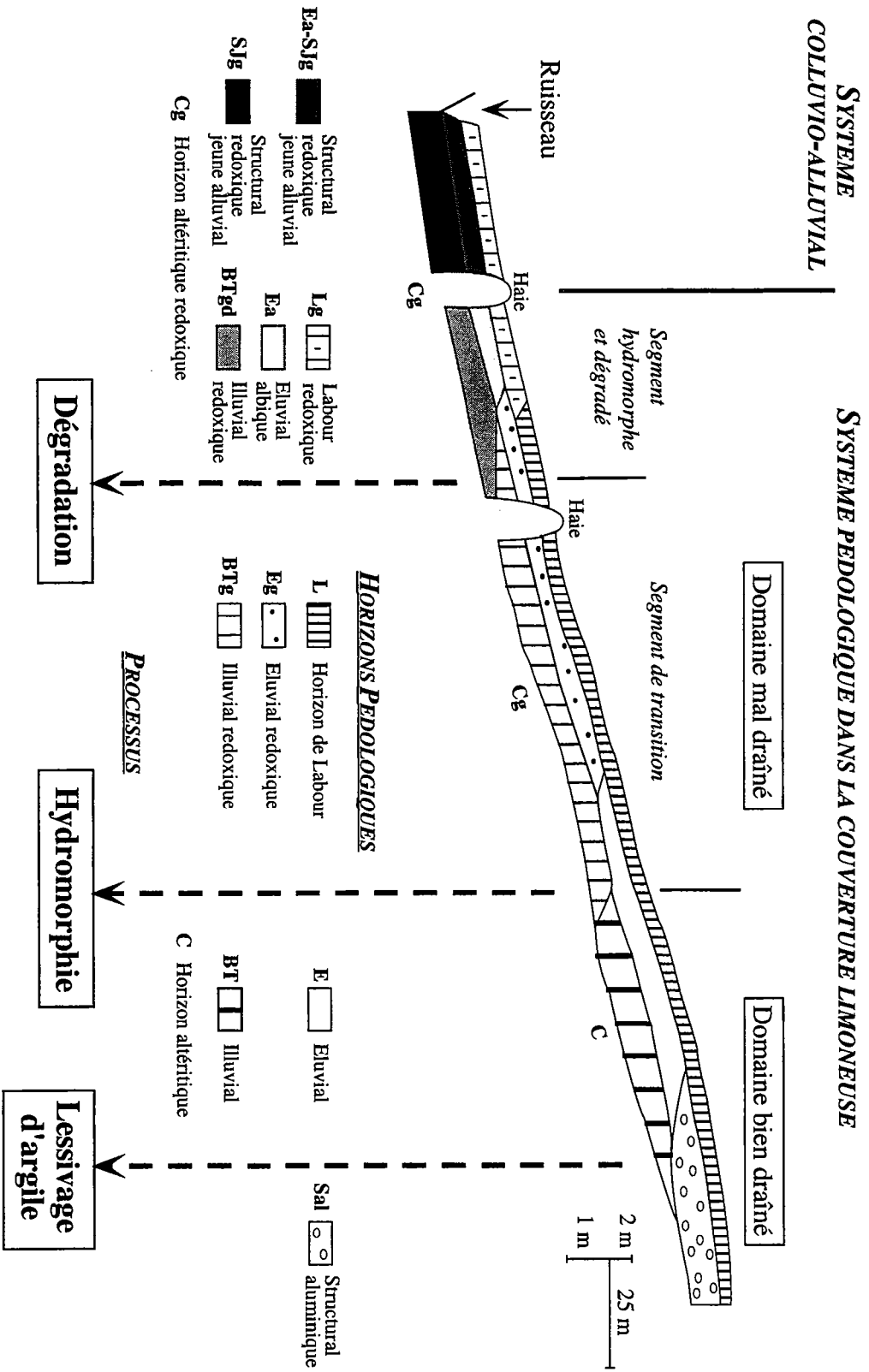


Figure 2.3 : Organisation des horizons de sol le long d'une toposéquence caractéristique (d'après Curmi et al., 1997).

Tableau 2.1 : Eléments majeurs (%) et traces (ppm) des principales unités géologiques et pédologiques du bassin versant de Kervidy. Les compositions du grès, des altérites et des horizons de sol ont été déterminées par Gasnier (1998).

Unité	Briovérien		Altérites			Horizons de sol				
	Schistes	Grès	Altérite de schiste	Altérite de grès	Altérite de dolérite	Lg	Ea-Sg	Slg	Eg	BTg
Localisation Profondeur	Sérent*	Kervidy 17 à 40 m	P3 210-225 cm	PF 117-143 cm	P4 350-400 cm	PF 0-17 cm	PF 17-27 cm	PF 27-43 cm	P3 38-51 cm	P3 73-88 cm
SiO ₂	62.6	85.3	60.9	72.0	44.0	59.2	74.8	70.8	63.3	70.6
Al ₂ O ₃	20.6	6.92	18.2	13.4	20.3	13.6	12.5	16.2	14.5	12.5
Fe ₂ O ₃	8.62	1.79	7.13	5.09	15.1	4.71	1.61	2.17	9.87	6.20
MnO	0.04	0	0.10	0.02	0.24	0.01	0.01	0.01	0.08	0.02
MgO	2.31	0.04	2.23	0.51	1.94	0.48	0.35	0.56	1.43	1.05
CaO	0.04	0.01	0.08	0.02	0.35	0.14	0.05	0.04	0.14	0.14
Na ₂ O	1.10	0.00	0.76	0.01	0.13	0.14	0.13	0.09	0.42	0.64
K ₂ O	3.70	1.57	3.21	2.70	0.89	2.27	2.30	3.11	2.38	2.19
TiO ₂	0.91	0.46	0.93	0.71	5.54	0.80	0.86	0.89	0.98	1.03
P ₂ O ₅	0.13	0.03	0.11	0.04	0.44	0.10	0.03	0.03	0.09	0.06
Nb	-	7.6	15.3	11.5	35.0	13.6	14.7	15.3	14.1	16.3
Zr	160	186	233	220	286	219	284	261	245	318
Y	-	17	41	26	69	23	24	27	34	33
Sr	71	56	47	63	54	51	56	71	45	52
Rb	-	58	118	103	29	95	91	119	95	88
Co	9	23	34	40	77	21	4	3	32	14
V	135	81	180	152	649	161	135	169	163	138
Ni	37	43	60	27	153	46	20	24	45	32
Cr	142	55	130	109	343	110	90	110	127	111
Ba	544	356	725	577	213	642	572	714	562	506
Ga	-	9	22	16	33	17	15	19	18	15
Cu	36	137	39	25	138	11	4	6	21	19
Zn	-	8	122	53	209	55	27	32	89	66
Th	-	3	9	7	3	4	2	4	7	9
Pb	-	20	14	16	4	27	16	14	17	17
U	-	2.1	4	1.9	1.8	2.6	2.6	2.4	1.2	2.8

*moyenne des schistes de Sérent (Morihàn)(Dabard, communication personnelle)

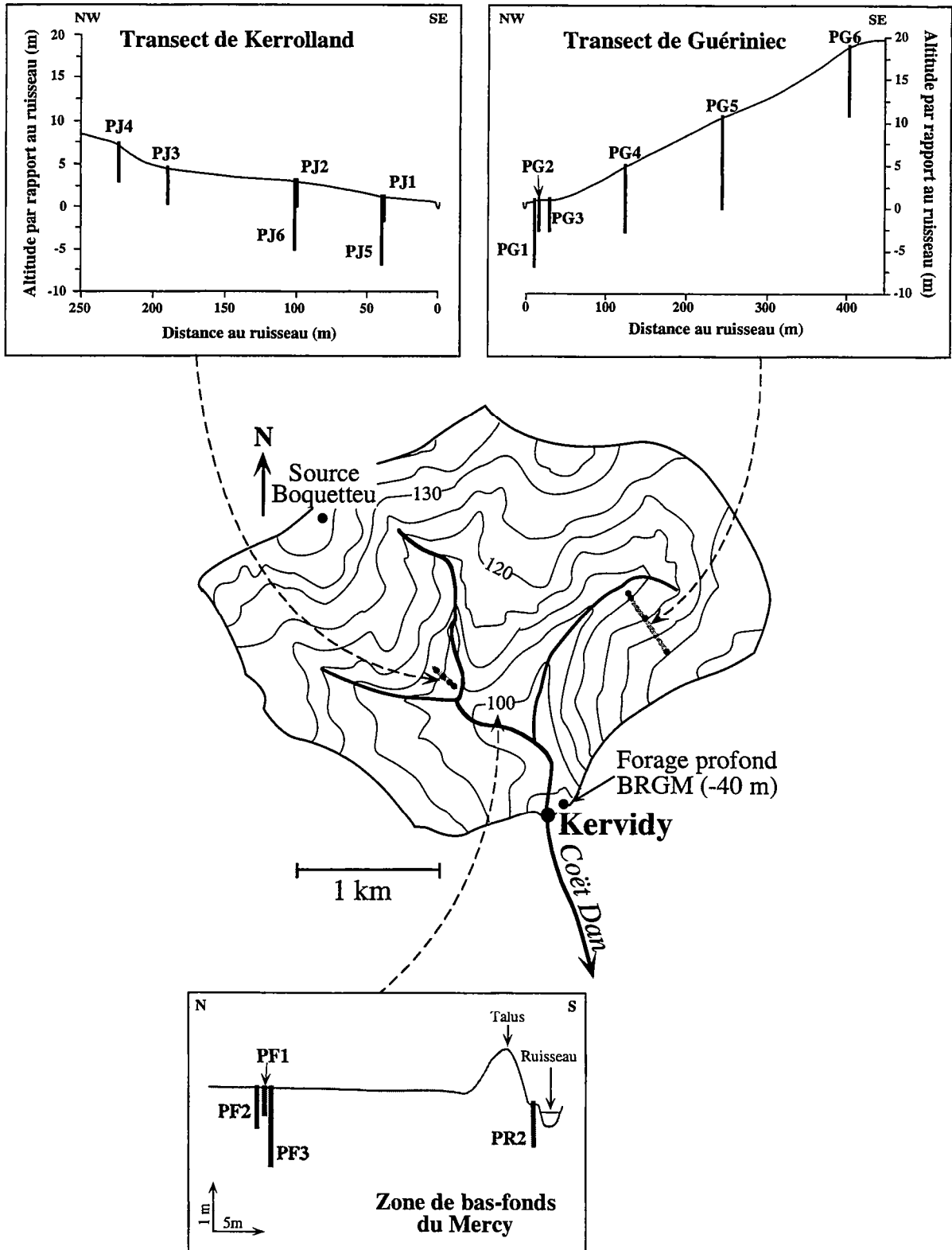


Figure 2.4 : Localisation des zones étudiées, position et profondeur des piézomètres dans les versants de Kerrolland, de Guériniec et de la zone de fond de vallée du Mercy.

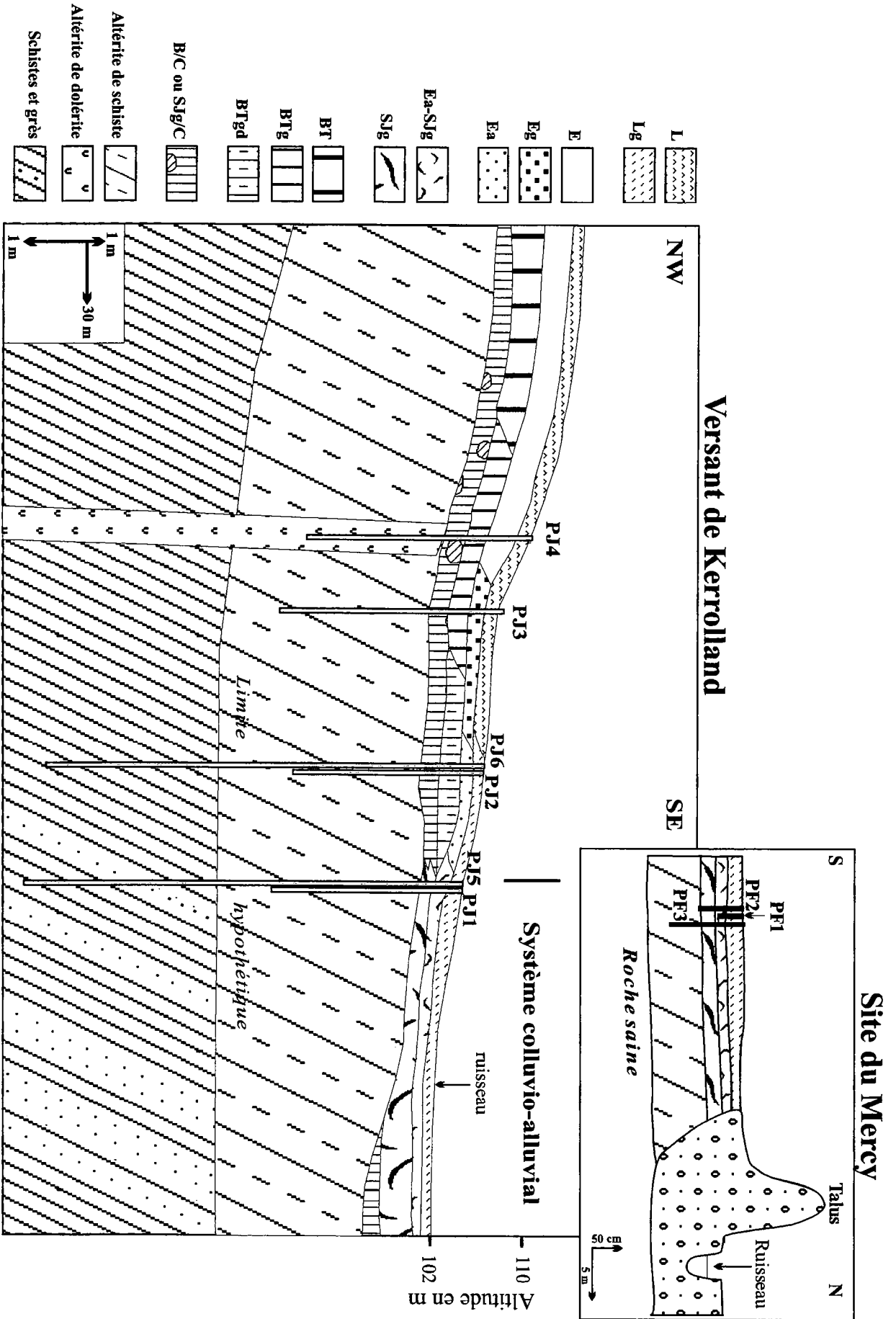


Figure 2.5 : Position des piézomètres PJ1 à PJ6 dans les alterites et les schistes de la toposéquence du versant de Kerrolland établie par Gasnier (1998) et des piézomètres de la zone hydromorphe du Mercy.

les schistes briovériens sains (PJ5 et PJ6); (2) les quatre piézomètres équipant la zone du Mercy échantillonnent des eaux circulant dans des horizons différents : système colluvio-alluvial pour PR2, horizon éluvial albique-redoxique jeune alluvial (Ea-Sg) sous l'horizon de labour (Lg) riche en matière organique pour PF1, interface entre l'horizon SJg et les altérites de schistes pour PF2 et horizon altéritique pour PF3; et enfin, (3) le versant de Guériniec, contrairement à celui de Kerrolland, ne présente pas de dépôts alluviaux dans sa partie avale. Nous verrons par la suite que cette différence peut avoir son importance dans la mesure où elle s'accompagne d'une différence de composition en éléments traces des eaux prélevées en bas de pente des deux transects (cf. chapitres 4 et 5). «««

2. Contexte hydrogéologique et principales caractéristiques physico-chimiques des nappes du bassin versant de Kervidy

Les piézomètres situés sur les versants de Kerrolland et de Guériniec ont été équipés par l'INRA de systèmes automatiques permettant un suivi en continu des hauteurs d'eau (pas de temps de 15 mn). Par ailleurs, l'INRA et le BRGM ont mesuré régulièrement les teneurs en nitrates, sulfates, chlorures et silice afin de suivre leur évolution spatio-temporelle dans les nappes de versant à l'échelle du bassin. L'exutoire, quant à lui, est équipé d'un analyseur automatique des concentrations en nitrates (pas de temps horaire) ainsi que d'un enregistreur automatique du débit (également pas de temps 15 mn). Ce dispositif est complété par un dosage bi-mensuel réalisé en laboratoire, des teneurs en nitrates (pour fiabiliser les mesures automatiques), sulfates, chlorures et silice. Ainsi, en associant ces données avec la pluviométrie et les nombreux résultats déjà obtenus sur le site par l'INRA (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998; Gascuel-Odoux et al., 1996; Jaffrézic, 1997; Mérot et al., 1995a; Trolard, 1996; Trolard et al., 1995; Trolard et al., 1993) et le BRGM (Pauwels, 1994; Pauwels, 1998; Pauwels et al., 1996), il est possible de fixer les grandes lignes du fonctionnement hydrologique du bassin versant, permettant en retour, l'établissement d'un cadre test pour l'interprétation des résultats de REE.

2.1. Contexte climatique, pluviométrie

Le climat est de type océanique tempéré, avec une température annuelle moyenne de 11°C. La pluviométrie moyenne annuelle établie sur 22 ans (suivi CEMAGREF) est de

713±125 mm. Les pluies supérieures à 20 mm par jour sont exceptionnelles et les intensités moyennes horaires sont inférieures à 4 mm/h dans 80% des cas. Les mois les plus pluvieux sont janvier et février. On notera à ce propos que la répartition des pluies au cours des deux années correspondant à la période d'étude (octobre 1996 à avril 98) s'est avérée être sensiblement différente de celle observée en année moyenne avec, qui plus est, un contraste assez fort entre la première et la deuxième année (figure 2.6). Ainsi, le début de l'année 1997 a été marqué par des précipitations faibles, notamment en janvier et mars, alors que le mois de janvier 1998 a été normalement pluvieux. Par ailleurs, alors que l'année 1996 montre une distribution bimodale des pluies avec un minimum en juin-juillet, l'année 1997 est marquée par une distribution beaucoup plus irrégulière et anormale des pluies, le mois de juin étant l'un des plus pluvieux de l'année. D'une manière générale, les années 1996 et 1997 ont été déficitaires sur le plan hydrique, notamment 1997 avec un cumul annuel des précipitations (569 mm) inférieur de plus de 100 mm à la moyenne annuelle établie sur 22 ans (713 mm). Ainsi, seulement deux crues de plus de 20 mm ont été enregistrées cette année là, l'une en février (≈ 20 mm) et l'autre en octobre (39 mm). Le début de l'année 1998, par contre, a montré des pluies importantes, en particulier en avril (169 mm), ce qui a occasionné de nombreux épisodes de crue durant cette période.

Les débits à l'exutoire sont généralement inférieurs à 400 l/s, les plus forts étant observés pendant l'hiver (figure 2.7). Le débit de base est inférieur à 10 l/s, le ruisseau s'asséchant généralement en été. L'écoulement annuel moyen du Coët Dan mesuré sur 22 ans par le CEMAGREF est de 305 mm (± 168).

2.2. Structure et comportement hydrodynamique des nappes

A partir des données de concentrations en éléments majeurs (nitrates, sulfates, chlorures et silice) associées aux caractéristiques physiques (perméabilité, porosité) et hydriques (courbes de rétention de l'eau, conductivité hydraulique, évolution de potentiel de l'eau...) des horizons de sol et des altérites, une nappe stratifiée en deux compartiments distincts, de géométrie et d'extension spatiale très différentes, a pu être identifiée dans le bassin versant de Kervidy. Le premier compartiment est une nappe perchée située dans la zone hydromorphe de bas-fonds (Le Mercy) et le second, plus profond, est localisé dans les altérites et dans les schistes sains.

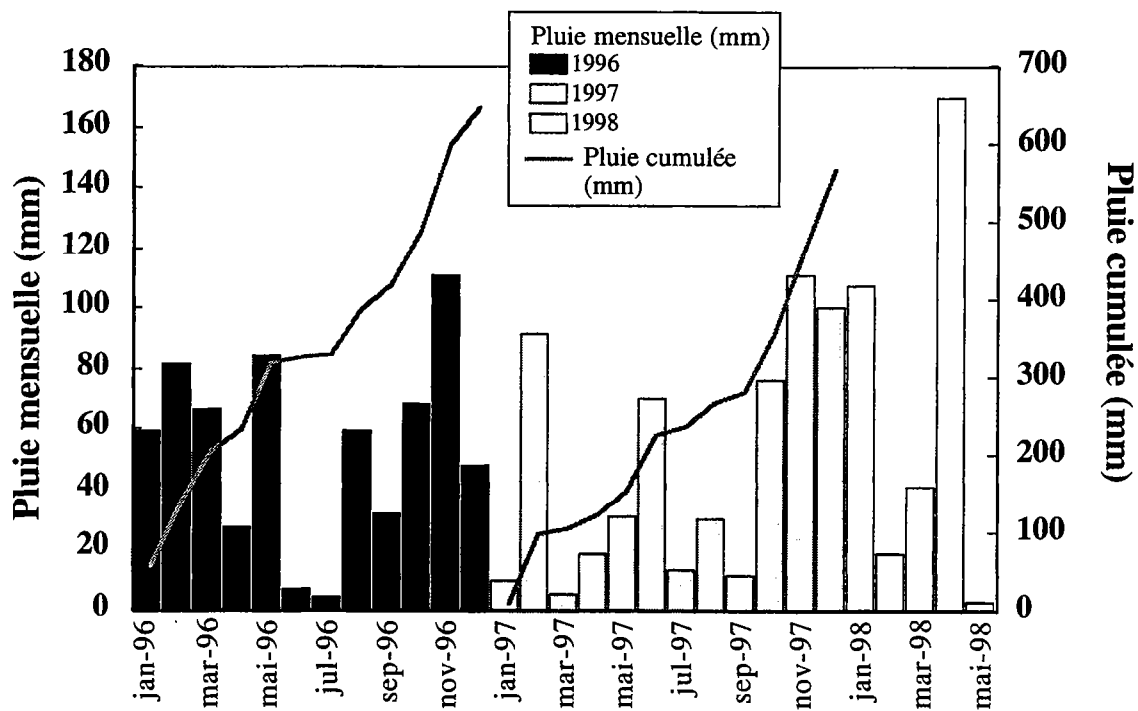


Figure 2.6 : Pluviosité mensuelle sur le bassin versant de Kervidy entre novembre 1996 et avril 1998.

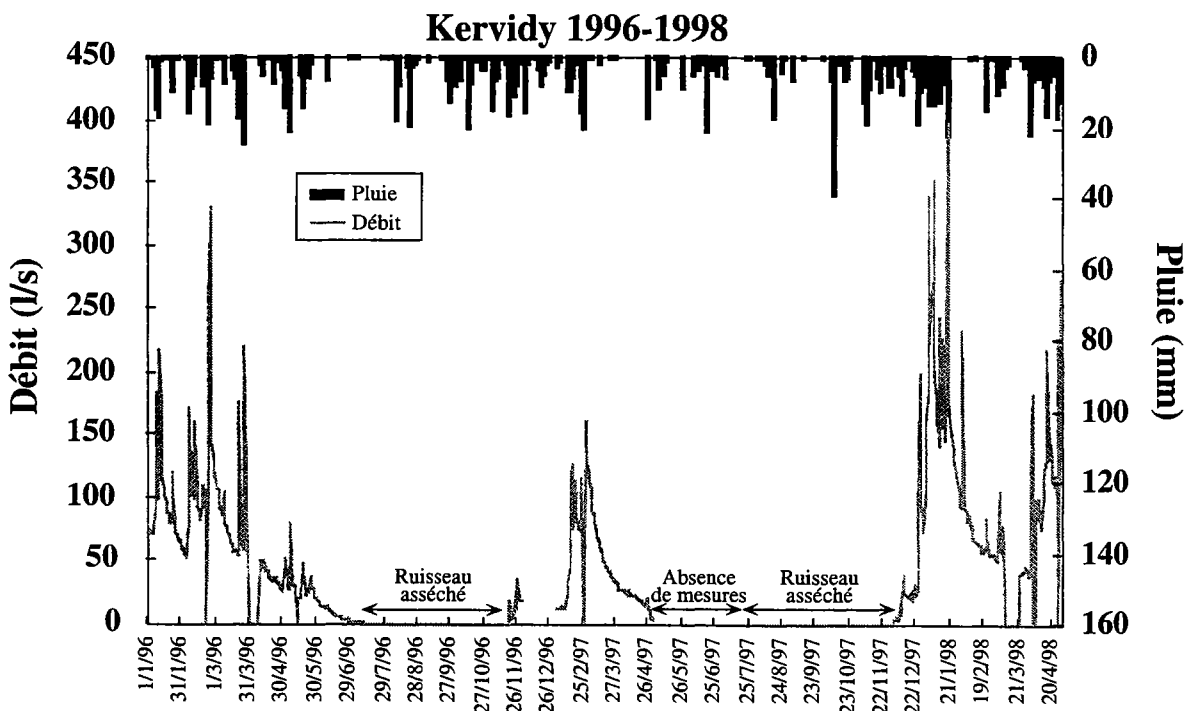


Figure 2.7 : Débits et pluies journaliers à l'exutoire du bassin de Kervidy entre novembre 1996 et avril 1998.

2.2.a. La nappe perchée des zones de fond de vallée

A l'échelle d'une averse, les zones hydromorphes de fond de vallée se saturent en eau, la nappe d'altérites affleure dans les horizons de surface et une nappe dite «perchée» s'isole temporairement au-dessus de l'horizon éluvial albique (Ea et Ea-Sg à l'aval) à structure massive et imperméable (Curmi et al., 1997). La structure de la nappe d'altérites et son évolution dans le temps et dans l'espace dans ces zones de fond de vallée, ont pu être prédites (Gascuel-Odoux et al., 1996) grâce à un modèle hydrologique basé sur le concept des zones contributives (Beven et Wood, 1983; Beven et Kirby, 1979). Les résultats de cette modélisation réalisée sur une période hivernale de deux mois comportant dix crues successives, montrent que la superficie des surfaces saturées prédites correspond relativement bien aux reconnaissances cartographiques (cf. figure 2.8) : la saturation permanente correspond à la superficie des sols alluviaux et dégradés alors que sur 10% de la période d'étude, l'état de saturation correspond à la superficie des sols hydromorphes. On notera le très bon accord entre le modèle et les observations de terrain aux périodes d'extension maximale de ces zones (état n°3 dans la figure 2.8). De part leur nature saturée et la très faible perméabilité de leur substrat, on prédit que ces zones seront le siège de transferts d'eau suivant une composante essentiellement horizontale (Curmi et al., 1997).

Au cours de l'été, la nappe perchée est généralement absente mais peut réapparaître rapidement lors d'une averse, du fait des propriétés hydrodynamiques peu perméables des horizons sous jacents, marqués par l'hydromorphie et/ou la dégradation (BTgd, Ea, Ea-Sg).

»»» Le piézomètre PF1 installé dans la zone du Mercy (cf. figure 2.4) a été le point de prélèvement utilisé pour échantillonner cette nappe lors des deux années de notre étude «««.

2.2.b. La nappe profonde des altérites et des schistes sains

Les travaux de forages réalisés par le BRGM à proximité de l'exutoire de Kervidy et plus au sud près de la station de mesures de Stimoës (cf. figure 2.1), ainsi que les suivis piézométriques effectués durant cette étude (Molénat, 1999) ont révélé l'existence d'une seconde nappe, cette fois-ci permanente, d'extension verticale et horizontale beaucoup plus importante que les nappes perchées de fond de vallée. Ainsi, les sondages effectués par les différents intervenants ont montré que la base de cette seconde nappe se situait dans les schistes sains fracturés, à une profondeur d'au moins 100 m, son toit pouvant remonter dans

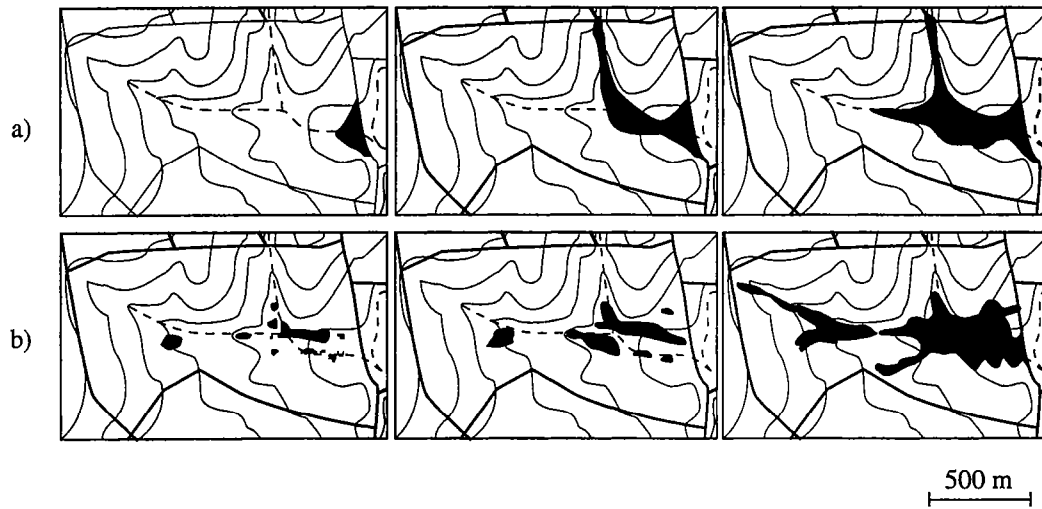


Figure 2.8 : Localisation et extension des zones saturées de fond de vallée dans le bassin versant de Kervidy. Comparaison des résultats obtenus par modélisation (a) et des relevés de terrain (b) (d'après Gascuel-Odoux et al., 1996).

les altérites de versant et jusqu'à la surface du sol lors de sa mise en charge maximale en période hivernale.

Molénat (1999) a suivi l'évolution du niveau piézométrique de cette nappe le long des transects de Kerrolland et de Guériniéc (transects le long desquels les concentrations en REE de la nappe ont également été étudiées). Cette étude visait à déterminer la dynamique de la nappe dans les altérites et à modéliser les transferts d'eau dans les versants. Elle a été conduite sur une période de deux ans pour Kerrolland et un an pour Guériniéc. A partir de ces données, un modèle géométrique de nappe a pu être construit, modèle à partir duquel il est possible d'estimer les temps de résidence et les vitesses de transfert de l'eau. La figure 2.9 présente les données acquises entre février 1997 et avril 1998 sur le transect de Kerrolland (des résultats identiques ont été obtenus à Guériniéc). Nous notons les 3 points fondamentaux suivants:

(1) la surface définie par le toit de la nappe suit globalement la topographie;

(2) le niveau piézométrique de la nappe fluctue en phase avec la pluviométrie : lorsque l'évapotranspiration est minimale et correspond à une succession d'événements pluvieux (cas de l'hiver et du début de printemps), cette surface remonte jusqu'à atteindre localement la surface topographique (voir ci-dessous). A l'inverse, en l'absence prolongée de pluie et/ou en régime où l'évapotranspiration domine sur l'infiltration (cas de l'été), cette profondeur s'accroît jusqu'à atteindre -4 m à -5 m dans la partie la plus amont du transect (PJ4 et PJ3, figure 2.9);

(3) le changement de pente entre la zone convexe et la zone concave du versant semble constituer un point caractéristique isolant deux domaines très différents en termes de comportement hydrodynamique et d'épaisseur de la zone non-saturée. A l'aval de ce point (PJ3 à PJ1), on constate en effet que l'épaisseur de la zone non-saturée devient nulle en période de charge de la nappe, le toit interceptant alors les horizons de sols supérieurs de la couverture limoneuse (cas de janvier et février 1998, par exemple). A l'inverse, à l'amont de ce point, une zone non-saturée persiste tout au long de l'année, le toit de la nappe restant toujours nettement en dessous de la surface du sol, quelle que soit la charge globale de la nappe.

En utilisant ces données, Molénat (1999) a modélisé le champ de vitesse et les circulations d'eau dans la partie supérieure de la nappe profonde. Les résultats indiquent (1) des transferts essentiellement verticaux se traduisant par des vitesses horizontales faibles de

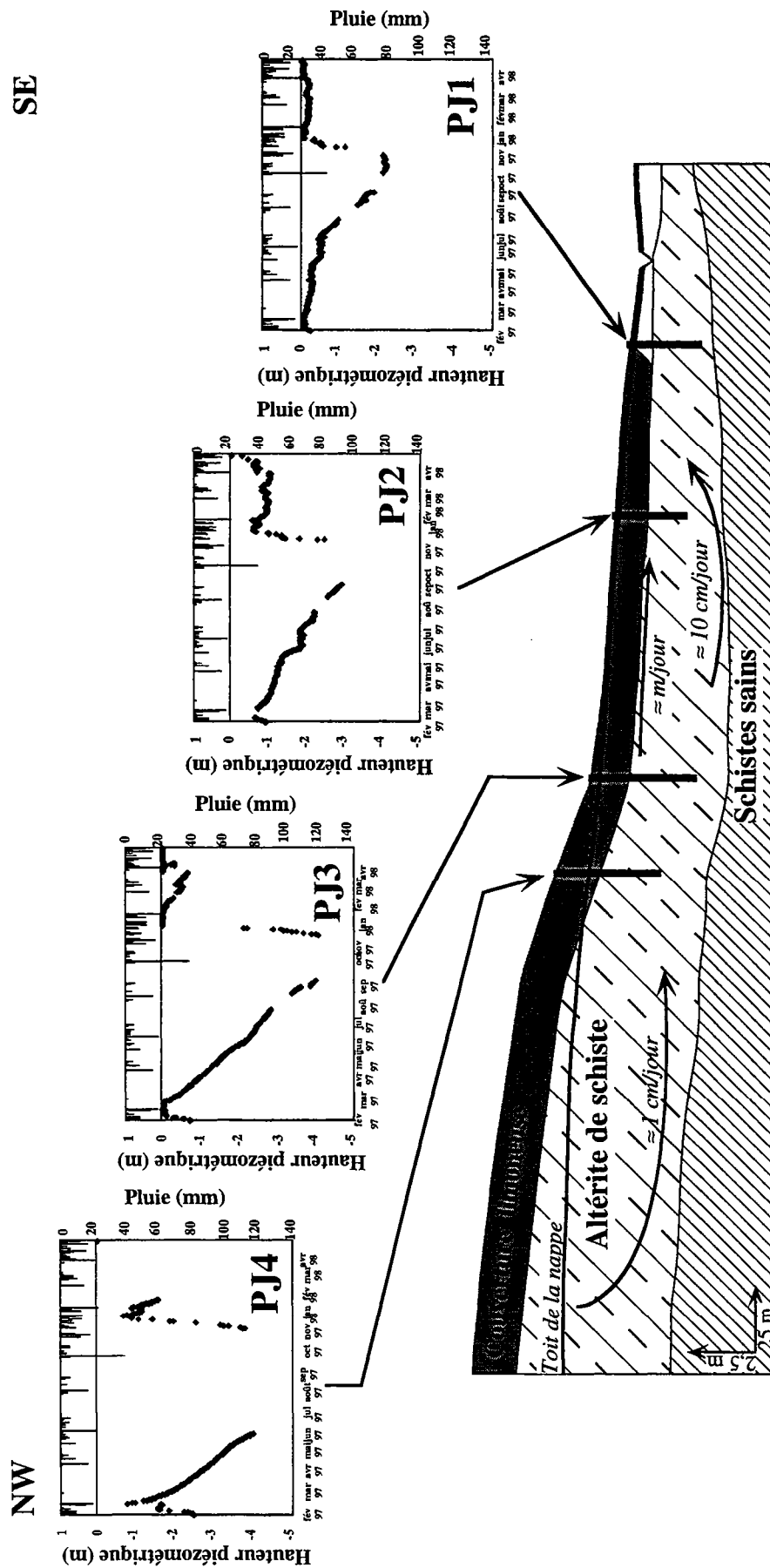


Figure 2.9 : Variations du niveau piézométrique de la nappe profonde le long du versant de Kerrolland au cours des années 1997-98 (d'après des données acquises par Molénat, thèse en cours) montrant les fluctuations importantes de la nappe dans le domaine amont et la saturation du domaine aval lors de la mise en charge de la nappe.

l'ordre de 1 cm/jour dans la partie amont des versants et/ou en sommet de plateau, (2) des transferts subhorizontaux et rapides (1m/jour) dans la partie relativement perchée de la zone avale (altérites et horizons de sols) des versants et (3) des transferts également subhorizontaux mais des vitesses plus lentes (10cm/jour) dans la partie plus profonde des profils de cette zone avale (domaine colluvio-alluvial). Ce contraste de vitesses et de vecteurs circulation entre l'amont et l'aval induit aussi des variations des temps de résidence moyens de l'eau. Ainsi, pour les sommets de versants et les plateaux, des temps de résidence supérieurs à l'année sont déduits des modélisations hydrologiques, alors que pour les bas de versants, ces temps moyens sont inférieurs à l'année.

On peut d'ores et déjà spéculer sur le fait que ce fonctionnement hydrodynamique particulier de la nappe de versant va engendrer trois conséquences importantes sur la composition chimique de l'eau : (1) l'affleurement de la nappe dans les horizons de sol organiques situés en bas de pente est susceptible de créer les mêmes conditions temporaires de réduction que dans le cas de la nappe perchée de fonds de vallée (cf. paragraphe 3.3.a), conditions propices à la déstabilisation des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, (2) il est possible que la compartimentation de la nappe en secteurs à champ de vitesse et temps de résidence de l'eau différents engendre une certaine hétérogénéité de composition chimique de l'eau, notamment vis à vis des éléments issus de l'hydrolyse des silicates et (3) en période de charge maximale de la nappe profonde, il est clair que le toit de celle-ci pourra être confondu avec la nappe perchée de fond de vallée; Ainsi, des connections temporaires pourront s'établir entre ces deux nappes (cf. figure 2.10).

»»» Les 12 piézomètres installés sur les transects de Kerrolland et de Guériniac, ainsi que trois des quatre piézomètres installés dans la zone du Mercy ont permis de suivre l'évolution de la composition chimique de la nappe profonde au cours des deux années de notre étude. Les niveaux les plus superficiels de la nappe en bas de versant ont été échantillonnés grâce aux piézomètres PF2 et PF3 installés dans le site du Mercy (figure 2.10). Le piézomètre PR2 de ce même site échantillonne l'eau à l'interface entre le versant et le ruisseau. Les niveaux plus profonds de la nappe en bas de versant ont été suivis grâce aux piézomètres PJ1, PJ2, PJ3, PJ5 et PJ6 installés à Kerrolland (figure 2.5) et aux piézomètres PG1, PG2 et PG3 installés à Guériniac (crépillage à partir d'une profondeur d'environ -1,5 m pour PJ1, PJ2, PJ3, PJ4, PG2 et PG3, et d'environ -4m pour PJ5, PJ6, PG1, PG4, PG5, et PG6. Enfin, la nappe dans sa partie amont où elle n'atteint jamais les horizons de sol, a été suivie grâce aux piézomètres PJ4 pour Kerrolland (ainsi que dans la source du lieu-

Site du Mercy

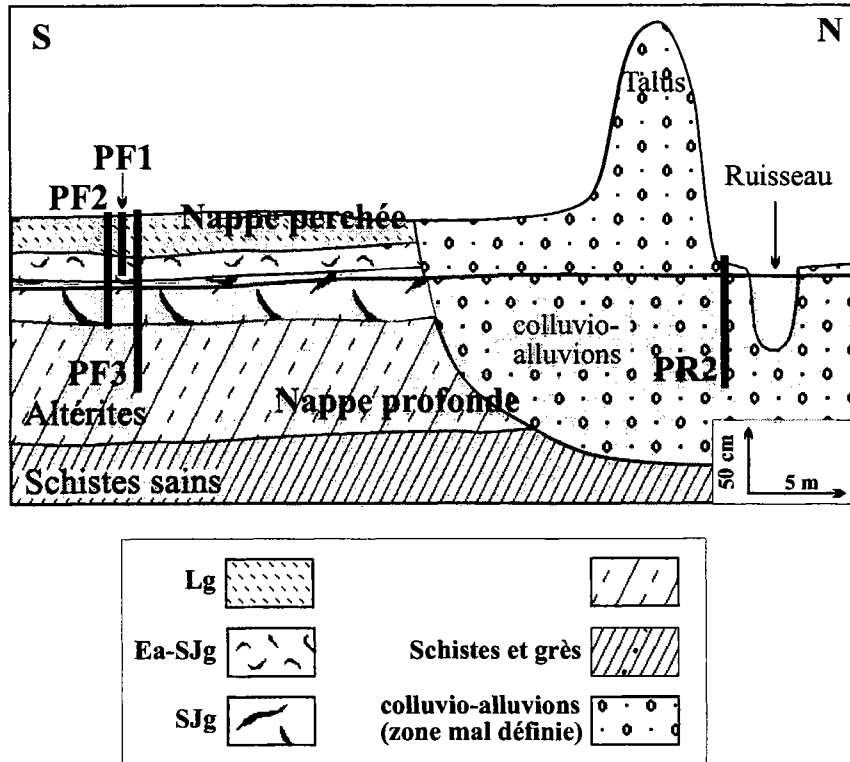


Figure 2.10 : Schéma reportant la position des piézomètres dans la zone hydromorphe du Mercy, échantillonnant la nappe profonde (PF2, PF3, PR2) localisée dans les altérites et la nappe perchée (PF1) (toutes deux en grisé).

dit Boquetteu, localisée sur le plateau, dans le prolongement de ce transect), et PG4, PG5 et PG6 pour Guériniec. «*«««*

2.3. Caractéristiques physico-chimiques des nappes

Nous avons vu que les études hydrodynamiques permettaient de mettre en évidence l'existence de deux nappes à Kervidy, l'une temporaire et d'extension limitée (nappe perchée de fond de vallée), l'autre permanente et d'extension beaucoup plus importante (nappe profonde ou nappe de versant). Dans ce paragraphe nous passons en revue quelques unes des caractéristiques physico-chimiques principales de ces deux nappes, en insistant sur les différences qui existent d'un point de vue des dynamiques d'oxydo-réduction et des processus de dénitrification présents dans chacune de ces deux nappes.

2.3.a. Les nappes perchées de fond de vallée

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces nappes ont été préalablement décrites par Jaffrézic (1997). Outre un pH légèrement acide à proche de la neutralité (5,9 à 6,9), l'eau de ces nappes possède deux caractéristiques remarquables, à savoir (1) des teneurs en matière organique élevées et (2) des variations temporelles des concentrations en nitrates et en Fe, en phase avec des variations des conditions d'oxydo-réduction.

A. Jaffrézic a montré que les teneurs en Carbone Organique Dissous (COD) dans ces nappes étaient comprises entre 10 et 30 mg/l (valeurs obtenues sur eaux filtrées à 0,2 µm). A titre comparatif, les teneurs en COD des eaux de rivière sont comprises entre 1 et 10 mg/l alors que celles des nappes souterraines sont comprises entre 0,5 et 1,5 mg/l. Seules les eaux de marécages présentent des teneurs comparables : 10 à 50 mg/l (Sigg et al., 1992). Cette matière organique provient vraisemblablement de l'horizon de labour superficiel (Lg) riche en substances humiques (acides humiques et fulviques), mises en solution lors de l'extension de la nappe perchée (Jaffrézic, 1997).

Cette richesse des eaux des nappes perchées en composés organiques (acides humiques et fulviques) sera un élément déterminant à prendre en compte lors de l'examen des concentrations en métaux traces. En effet, Jaffrézic (1997) a montré que ces composés complexaient le Cu et le Zn dans les eaux de la nappe perchée du site du Mercy. Plus généralement, il est établi que les complexes métalliques avec les acides humiques et

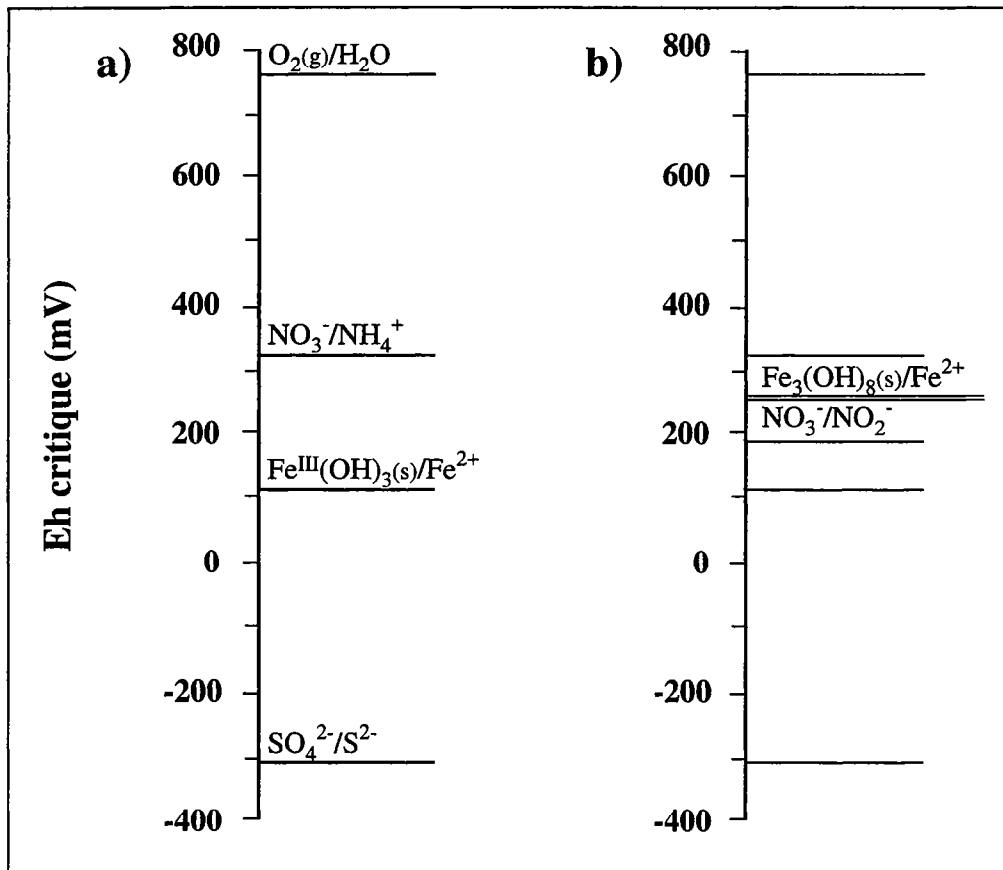


Figure 2.11 : Echelle des potentiels critiques des espèces stables (a) d'après Trolard et al., 1995) et place des couples fougérite/ Fe^{2+} et nitrates/nitrites (Trolard et al., 1998).

fulviques présentent des constantes de stabilité très élevées pour de nombreux métaux tels que le Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Mo, Cd... (Sposito, 1989; Viers et al., 1997). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, c'est aussi le cas des REE, notamment des HREE (Brookins, 1989; Viers et al., 1997). Le cadre de la zone hydromorphe du Mercy est donc idéal pour étudier cet aspect-ci.

La deuxième caractéristique des eaux des nappes perchées - fluctuations temporelles des concentrations en nitrates et en Fe en accord avec les variations des conditions d'oxydo-réduction - est directement liée aux propriétés hydrodynamiques des systèmes pédologiques dans lesquels ces nappes se développent. En effet, la saturation en eau d'un sol mal drainé peut aboutir au confinement et à l'anoxie de ce sol, anoxie pour partie liée à l'activité des microorganismes aérobies. Ceux-ci minéralisent en effet la matière organique présente dans les sols en utilisant l'oxygène comme accepteur d'électrons. Lorsque l'anoxie d'un sol se prolonge, certaines bactéries dites anaérobies doivent utiliser des accepteurs d'électrons autres que l'oxygène dans le processus de respiration. Classiquement, elles utilisent d'abord les nitrates dont la réduction (dénitrification) est une réaction énergétiquement favorable, puis les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, le sulfate et le $\text{CO}_2(\text{g})$ comme l'indique l'échelle des potentiels critiques des divers couples (figure 2.11-a). Il est à noter qu'une forme métastable mixte de fer(II) et fer(III) de type rouilles vertes, la "fougérite", et dont le potentiel critique par rapport au Fe(II) est proche de celui du couple nitrates/nitrites a été mis en évidence dans les sols hydromorphes du bassin de Kervidy (Trolard, 1996; Trolard et al., 1997). Comme le potentiel critique de ce couple redox est supérieur à celui du couple nitrates/nitrites (figure 2.11-b), cette forme mixte métastable est réduite avant les nitrates. Ainsi, dans certaines conditions, la fougérite peut entrer en concurrence avec le processus de dénitrification dans les sols hydromorphes (Jaffrézic, 1997). Une réduction de la fougérite à la place des nitrates se traduira par une augmentation des concentrations en Fe dans la solution mais aussi de celles de métaux traces éventuellement adsorbés sur cet oxy-hydroxyde, ou présent en substitution dans son réseau cristallin.

Jaffrézic (1997) a étudié en détail les conditions nécessaires pour atteindre l'anoxie et observer la réduction des formes métastables du fer dans les sols hydromorphes de la zone du Mercy. Elle identifie deux facteurs importants: (1) la fréquence des pluies ou le taux de renouvellement de l'eau de la nappe perchée par de l'eau riche en oxygène dissous. Ainsi, une période de pluies abondantes et fréquentes ne favorisera ni l'anoxie, ni le démarrage de mécanismes de réduction bactérienne; (2) la température, dans le sens où une température

trop basse empêchera le développement de la microfaune et de la microflore du sol, qui catalysent des réactions d'oxydo-réduction dans ces systèmes.

»»» Au cours des deux années de prélèvements correspondant à ce travail le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau collectée dans le piézomètre PF1 a été mesuré uniquement au cours de la deuxième année de prélèvement (automne 1997-printemps 1998). Les résultats obtenus illustrent la dépendance de ce potentiel à la température et montrent une chute brutale et importante de l'Eh à partir de la fin février et du début mars de 1998 (figure 2.12). Ainsi, une période de confinement et d'anoxie a été enregistrée par nos données, ce qui nous permettra de discuter de l'effet de la réduction des oxy-hydroxydes de fer sur les teneurs en REE dans la nappe perchée.«««

Il est important de préciser ici que le mode de fonctionnement décrit plus haut peut aussi s'appliquer temporairement à l'eau de la nappe profonde dans le domaine aval des versants, lorsque celle-ci se met en charge et comme nous l'avons vu (cf. figure 2.9), remonte jusque dans les horizons de sol les plus superficiels, se confondant ainsi avec la nappe perchée. Cette situation est décrite dans la figure 2.13, dans laquelle nous avons replacé notre dispositif de prélèvement de la zone du Mercy dans un contexte géométrique et hydrodynamique de type fin d'hiver-début de printemps. Dans un tel contexte, l'eau prélevée dans le piézomètre PF3 présente des teneurs en COD parfois aussi élevées que celles mesurées dans l'eau du piézomètre PF1. Ainsi des mesures effectuées entre l'hiver 1997 et le printemps 1998 ont révélé des teneurs en COD pour PF3 allant de 8 à 20 mg/l (eau filtrée à 0,2 µm). De même, un suivi de l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours de l'hiver 1997 et du printemps 1998 a montré la même diminution brutale des valeurs de l'Eh que celle observée dans le cas de PF1, diminution également en phase avec une augmentation de la température de l'eau (figure 2.12).

»»» Pour conclure, la nappe perchée et les parties les plus perchées de la nappe profonde dans sa partie avale sont le siège de processus de réduction temporaires. Les variations des conditions redox induisent des variations de concentration d'éléments ou de molécules sensibles à des changements de conditions redox (nitrates et Fe en particulier). Ainsi, les fluctuations des conditions d'oxydo-réduction couplées aux teneurs en COD élevées sont les deux caractéristiques essentielles des eaux de la zone hydromorphe.«««

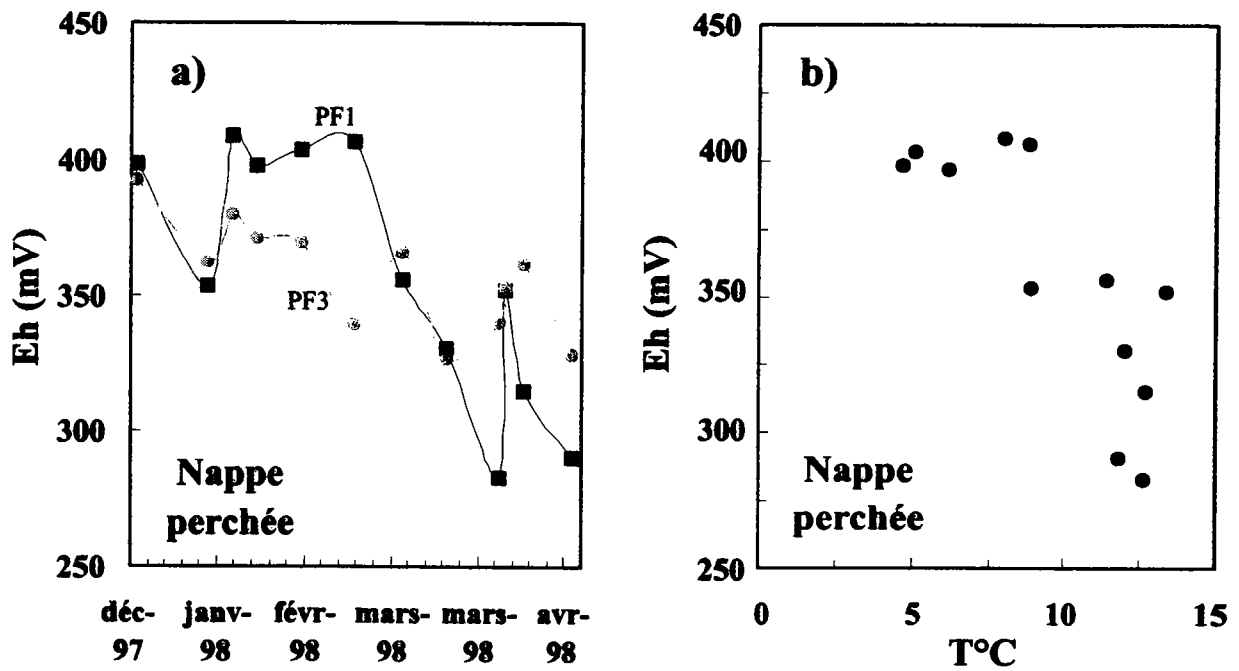


Figure 2.12 : (a) évolution du potentiel d'oxydo-réduction dans la nappe perchée du site du Mercy, illustrant d'importantes variations des conditions rédox au cours de l'année. Pendant l'hiver, la nappe est en conditions oxydantes (Eh élevé) alors que lorsque la T°C augmente (b), l'activité bactérienne est favorisée et le milieu devient réducteur (Eh faible).

Site du Mercy

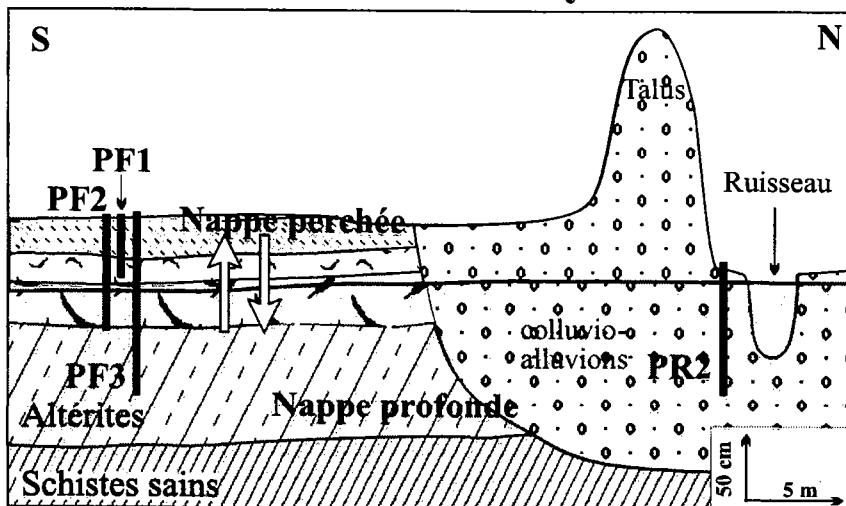


Figure 2.13 : Schéma illustrant les relations entre la nappe perchée et la partie superficielle de la nappe profonde (toutes deux en grisé) dans la zone hydromorphe du Mercy.

2.3.b. La nappe profonde

Hormis dans les horizons avals les plus supérieurs, la nappe profonde se distingue des nappes perchées par la faiblesse de ses concentrations en COD. Ainsi, les teneurs en COD sont inférieures à 3 mg/l dans le versant de Kerrolland, inférieures à 1,5 mg/l dans le versant de Guériniec, et inférieures à 2 mg/l dans l'aquifère des schistes sains. Par ailleurs, l'eau de la nappe profonde est caractérisée par un pH plus acide (5,5 en moyenne dans le versant de Kerrolland) que l'eau des nappes perchées. De plus, alors que les eaux de la zone hydromorphe riches en matière organique sont le siège de variations temporelles des conditions d'oxydo-réduction, la nappe profonde est marquée, elle, par l'existence de variations spatiales et non temporelles des conditions redox aboutissant à des hétérogénéités chimiques.

L'hétérogénéité chimique spatiale de la nappe profonde s'observe à la fois suivant une composante verticale mais aussi suivant une composante horizontale, le long des versants. Ceci est bien transcrit par les concentrations en nitrates et sulfates. Ainsi, comme l'indique la figure 2.14 nous constatons des teneurs en nitrates (NO_3^-) élevées dans la partie de la nappe localisée dans les altérites (1,78 mmol/l en moyenne à Kerrolland sur 1997-98 et 1,35 mmol/l à Guériniec) qui diminuent progressivement dans la partie de la nappe située dans les schistes sains où des teneurs voisines de zéro sont observées. A l'inverse, les niveaux de la nappe située dans les altérites contiennent 2 à 20 fois moins de sulfates ($\text{SO}_4 < 0,1$ mmol/l dans les versants de Kerrolland et de Guériniec) que les niveaux plus profonds situés dans les schistes sains (jusqu'à 0,4 mmol/l à Kervidy) (Pauwels, 1998).

Les gradients de concentrations chimiques observés dans la nappe profonde le long des versants de Kerrolland et Guériniec sont illustrés par les figures 2.15 et 2.16. Ainsi, des teneurs en nitrates très élevées ont été mesurées sur les plateaux et en haut des versants (jusqu'à 3,2 mmol/l en PJ4) concentrations qui diminuent très fortement vers l'aval (figure 2.15 a et b) là où les schistes sains apparaissent à des profondeurs moins importantes (≈ 3 m; cf. paragraphe 2.1). Comme dans le cas des profils verticaux, la diminution des teneurs en nitrates s'accompagne d'une augmentation sensible des teneurs en sulfates. Cette anticorrélation des teneurs en sulfates et nitrates apparaît très nettement lorsque les concentrations mesurées le long des transects de Kerrolland et Guériniec sont reportées dans un diagramme SO_4 versus NO_3 (cf. figure 2.16).

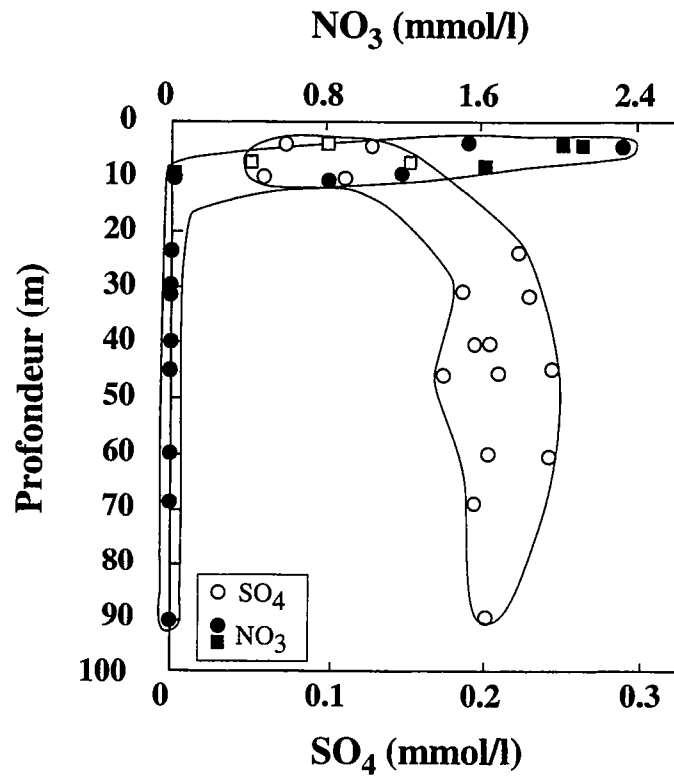


Figure 2.14 : Evolution des concentrations en nitrates et sulfates de la nappe profonde en fonction de la profondeur, indiquant des caractéristiques contrastées entre la partie de la nappe située dans les altérites et celle située dans les schistes sains. D'après Pauwels (1998) (cercles) et les données moyennes acquises dans plusieurs points de prélèvement des versants de Guériniec et de Kerrolland au cours de cette étude (carrés).

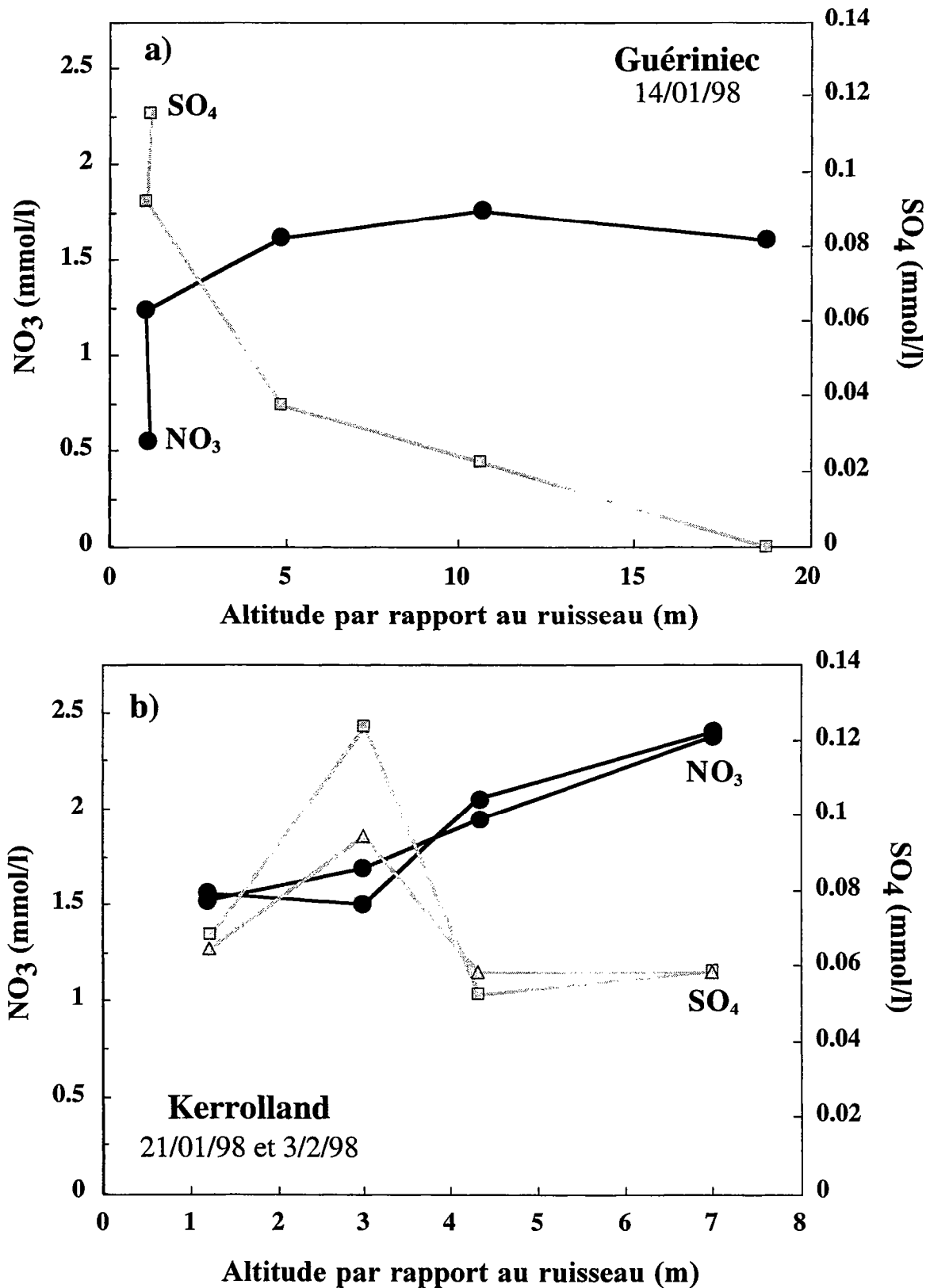


Figure 2.15 : Teneurs en nitrates et sulfates dans la nappe d'altérites des versants de Guériniac (a) et de Kerrolland (b) en fonction de la position des piézomètres dans la topographie, illustrant les gradients de concentration observés le long des versants.

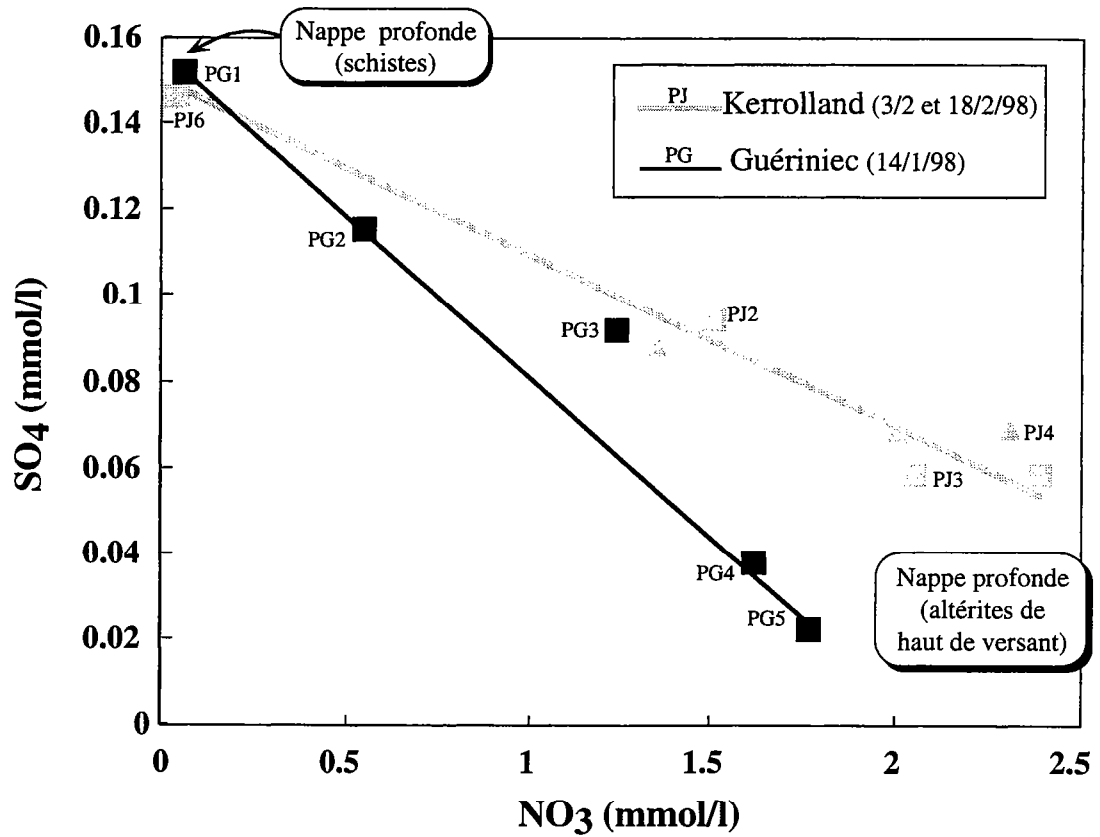
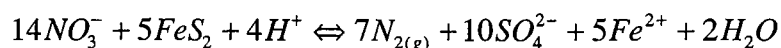


Figure 2.16 : Teneurs en sulfates en fonction des nitrates dans la nappe profonde, indiquant que les gradients de concentration observés dans les versants de Kerrolland et de Guériniéc résultent d'un phénomène de mélange entre la partie supérieure de la nappe (dans les altérites) et la partie plus profonde (dans les schistes sains). Les proportions de ce mélange varient suivant la position de la nappe dans le versant.

Les corrélations linéaires observées dans ce diagramme sont interprétées comme traduisant le mélange dans les versants entre une eau riche en nitrates ($\text{NO}_3 > 1,6$ mmol/l en moyenne) et pauvres en sulfates ($\text{SO}_4 < 0,09$ mmol/l, en moyenne) caractéristique de la partie de la nappe située dans les altérites (parties hautes des versants et plateaux) et une eau pauvre en nitrates ($\text{NO}_3 \leq 0,05$ mmol/l) et riche en sulfates ($\text{SO}_4 \geq 0,15$ mmol/l) caractéristique de la partie de la nappe située plus en profondeur, dans les schistes sains (Gruau et al., 1998; Molénat, 1999).

Les études effectuées sur la nappe profonde par le BRGM à Kervidy et plus généralement sur le site du Coët Dan (Pauwels, 1994) ont permis de démontrer que l'évolution de la composition chimique de la nappe avec la profondeur (figure 2.14) est due à la réduction des nitrates en nitrites puis azote gazeux par oxydation de sulfures de fer de type pyrite suivant la réaction :



Cette réaction ne s'effectue que si elle est catalysée par des bactéries autotrophes du groupe *thiobacillus denitrificans* dont la présence a été observée dans la nappe profonde des schistes sains (Pauwels et al., 1996). Notons qu'à ce processus, se superpose le même processus de dénitrification hétérotrophe (minéralisation de la matière organique) que celui observé dans la nappe perchée de la zone hydromorphe. De même, les divers sondages effectués par le BRGM et par l'INRA ont révélé la présence de pyrite dans les schistes sains (Pauwels, 1994; Gasnier, 1998). Enfin, des traces de sulfates identifiées comme étant de la barytine (BaSO_4) ont été rencontrées dans les schistes sains (Pauwels, communication personnelle), ainsi que de la jarosite (sulfate de Fe et de K) (Pauwels et al., 1998).

En conclusion, les anticorrélations des teneurs en nitrates et sulfates observées dans la nappe profonde du bassin versant de Kervidy (et plus globalement du Coët Dan) permettent d'identifier les zones de recharge de la nappe ainsi que les vecteurs de circulation de l'eau au sein de cette nappe. Dans notre cas précis, les nitrates ont une origine anthropique (cf. paragraphe 4). Ainsi, il apparaît qu'une partie importante de la recharge de la nappe s'effectue en haut des versants et sur les plateaux (teneurs en nitrates maximales) où les vitesses de circulation de l'eau sont plus lentes que dans les fonds de vallée. Par ailleurs, l'existence de teneurs en nitrates faibles et de teneurs en sulfates élevées dans la nappe située en bas des versants, suggère que cette eau ait traversé une barrière dénitrifiante sur son parcours. Ainsi, l'eau arrivant dans le bas des versants est une eau a priori plus "vieille" que l'eau des sommets de versant, et aurait circulé à l'interface altérites-schistes sains ou même,

dans les schistes frais. Ainsi, le site de Kervidy, offre l'opportunité d'étudier les effets de divers processus d'oxydo-réduction dans un contexte hydrologique contrasté : (1) dans une nappe profonde présentant une dynamique spatiale et un "vieillissement" de l'eau (temps de résidence plus importants) (2) dans une nappe de fond de vallée (riche en matière organique) de survie temporaire, mais qui peut se confiner et donc présenter temporairement des conditions réductrices.

2.4. Fonctionnement en crue/hors crue du bassin de Kervidy

Après avoir examiné les principales caractéristiques hydrodynamiques et physico-chimiques des nappes, nous présentons maintenant une synthèse des connaissances concernant la dynamique des écoulements à l'exutoire et sa relation avec les différentes nappes, en distinguant les périodes de crue et les périodes hors crue.

2.4.a. Fonctionnement en crue

D'une manière générale, le contexte hydrologique régional est caractérisé par des temps de transfert des fluides relativement rapides liés à la présence de nappes perchées et d'un réseau hydrographique dense. Pour ces deux raisons, les modélisations des transferts hydriques sur le bassin de Kervidy se sont surtout attachées à reproduire et expliquer les transferts aux pas de temps courts, à l'échelle de l'événement de crue (Durand et Juan Torres, 1996; Mérot et al., 1995a). La méthode utilisée, appelée communément décomposition chimique des hydrogrammes, repose sur l'identification des différentes entités hydrologiques participant à l'écoulement pendant la crue. Sur la base des concentrations en nitrates, sulfates, chlorure et silice et de l'alcalinité, quatre types d'eau ont été distinguées à Kervidy : (1) la pluie; (2) le ruissellement hypodermique; (3) l'eau des zones humides de fonds de vallée (i.e. nappes perchées et partie supérieure de la nappe profonde); (4) la nappe profonde. A partir de ces 4 types d'eau qui vont former le ruisseau, l'application d'un modèle mathématique de mélange de type EMMA (End-Member Mixing Analysis) (Christophersen et al., 1990), permet d'approcher à un instant t , les contributions relatives de chacune des composantes à l'écoulement total à l'exutoire et d'examiner l'évolution de cette contribution relative au cours de la crue.

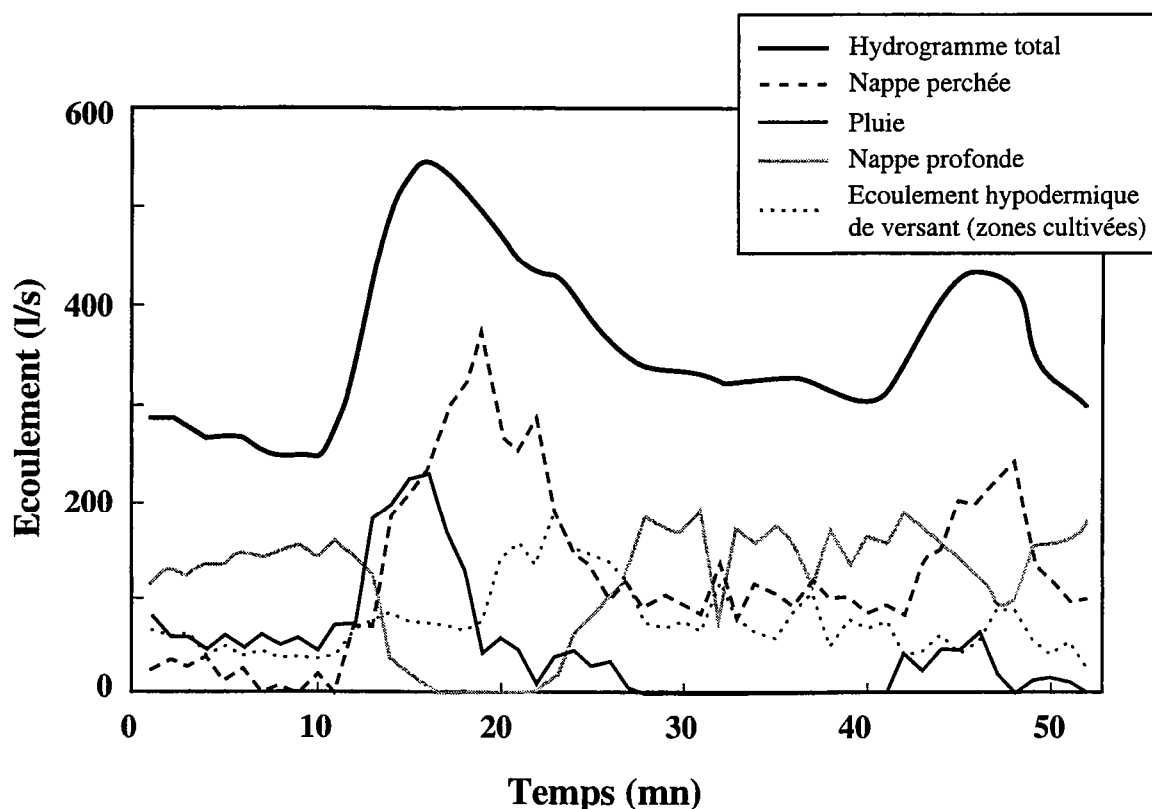


Figure 2.17 : SO_4 versus NO_3 à l'exutoire de Stimoës (à l'aval de Kervidy) illustrant le contrôle de la nappe profonde (altérites et schistes) sur l'écoulement à l'exutoire en période hors crue.

	Pôle 1	Pôle 2	Pôle 3	Pôle 4
	Nappe perchée	Nappe profonde	Ruissellement	Écoulement de versant
	%	%	%	%
Crue 1	34.8	31.3	13.2	20.7
Crue 2	33.7	11.3	13.4	41.6
Crue 3	32	23.8	25.7	18.5
Crue 4	10.2	42.9	10.5	36.3
Crue 5	10.2	42.9	10.2	36.3
Crue 6	25.9	26.8	12.6	33.8

Tableau 2.2 : tableau illustrant la contribution importante de la nappe perchée de la zone de bas fond du Mercy, à l'écoulement à l'exutoire de Kervidy en période de crue (Durand et Mérot, 1998).

»»» Bien que l'importance relative de chacune des entités hydrologiques varie d'une crue à l'autre selon l'état hydrique pré-crue du bassin, les décompositions des hydrogrammes de crue effectuées sur ce bassin, montrent que la pluie et l'eau provenant des zones hydromorphes de fond de vallée, constituent deux composantes principales de l'écoulement pendant la période de montée des débits et au moment du pic de crue (cf. figure 2.17; (Durand and Juan Torres, 1996; Durand and Mérot, 1998). Ainsi, le fait marquant est que l'eau provenant des zones hydromorphes peut représenter jusqu'à 35% du volume d'eau total s'écoulant au ruisseau lors de ces deux phases de la crue (Tableau 2.2). Les deux autres compartiments hydrologiques (nappe profonde et ruissellement hypodermique) n'interviennent qu'en fin de crue, lors de la phase de descente des débits.«««

Le comportement hydrodynamique de la zone humide et la contribution spécifique des différents horizons à l'écoulement de crue ont également été modélisés grâce à un modèle mécaniste multicouche (HM-Model) (Taha, 1995). Celui-ci prend en compte la conductivité hydraulique à saturation mesurée dans les différents horizons de sols. De cette manière, Curmi et al. (1997) montre que les eaux de la nappe perchée de la zone hydromorphe interviennent au moment du pic de crue par des circulations d'eau latérales au-dessus de l'horizon imperméable. Ainsi, l'extension de cette zone saturée à l'aval du versant joue un rôle essentiel sur le fonctionnement hydrologique du bassin en période de crue. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir du modèle de mélange décrit ci-dessus.

2.4.b. Fonctionnement hors crue (période de régulation)

Contrairement aux schémas classiques de fonctionnement hors crue (écoulements dominés par le comportement d'une nappe homogène), des variations de concentrations en nitrates et sulfates sont également observées à l'exutoire des bassins versants de Kervidy et du Coët Dan en période hors crue (inter-crue). C'est particulièrement vrai lorsque l'on examine les données acquises à la station de Stimoës (exutoire du Coët Dan), où l'on note une forte anticorrélation entre les teneurs en nitrates et les teneurs en sulfates (figure 2.18). Un examen de ces données montre que les compositions à l'exutoire fluctuent globalement entre un pôle correspondant à la nappe profonde riche en nitrates située dans les altérites, et un pôle correspondant à la nappe profonde dénitrifiée localisée dans les schistes sains.

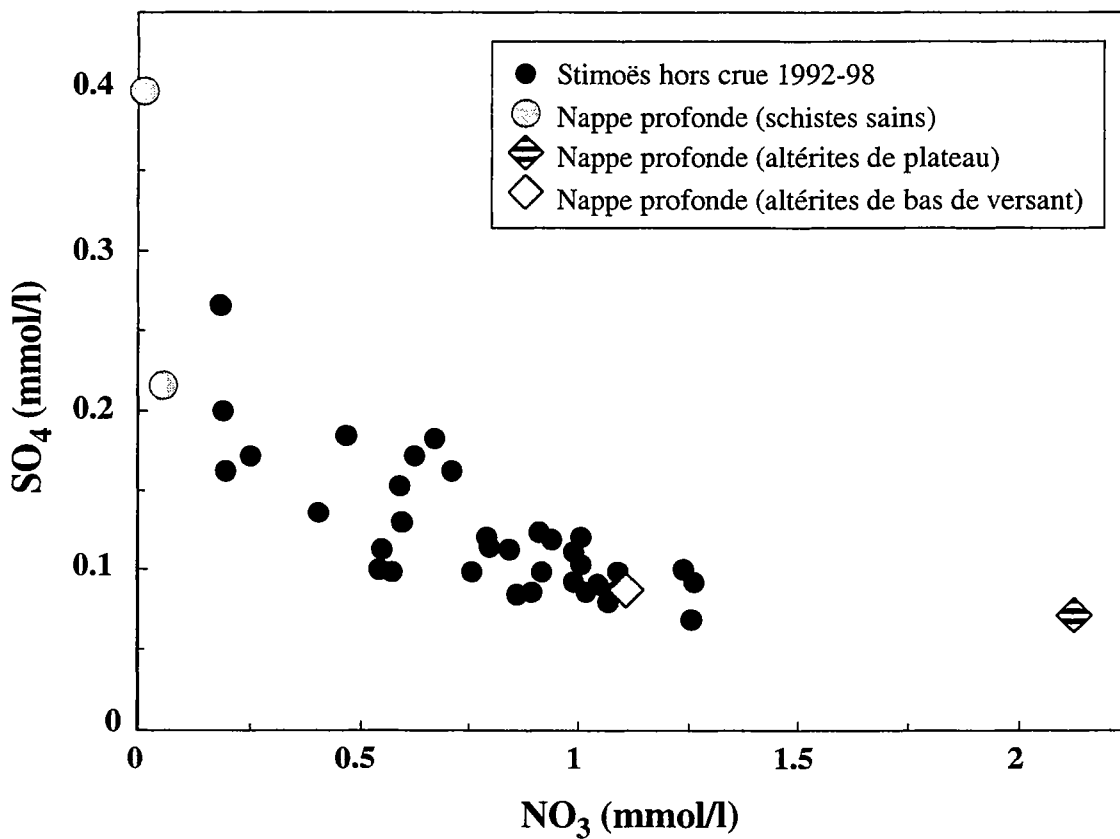


Figure 2.18 : SO_4 versus NO_3 à l'exutoire de Stimoës (à l'aval de Kervidy) illustrant le contrôle de la nappe profonde (altérites et schistes) sur l'écoulement à l'exutoire en période hors crue (données C.E.M.A.G.R.E.F.).

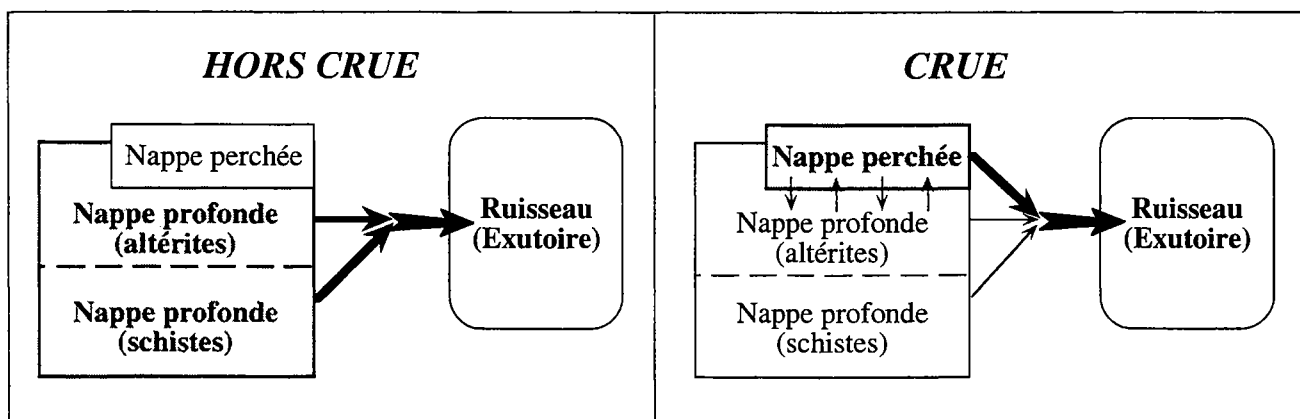


Figure 2.19 : Schéma résumant le fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kervidy en périodes de crue et hors crue.

Les travaux effectués par Molénat (1999) sur le site de Kervidy montrent la même variabilité, à cette nuance près que les variations s'effectuent entre un pôle très riche en nitrates, représenté par la nappe profonde des altérites de plateau et un pôle partiellement dénitrifié, correspondant à l'eau des altérites de bas de versant. Par ailleurs (Molénat, 1999) établit une relation entre la contribution de chacun des pôles aux écoulements à l'exutoire (en période hors crue) et la remontée de la nappe profonde sur le versant. Plus explicitement, les fluctuations du niveau de cette nappe contrôlent les concentrations en nitrates et sulfates à l'exutoire de Kervidy : lorsque la nappe de versant est en charge (période hivernale) l'eau du ruisseau en période hors crue présente des teneurs en nitrates relativement élevées; par contre, lorsque le toit de la nappe s'abaisse, les teneurs en nitrates diminuent, indiquant une prépondérance de l'eau partiellement dénitrifiée aux écoulements à l'exutoire.»»» Ainsi, suivant l'époque de l'année et suivant l'état en crue ou hors crue du bassin versant, les différents systèmes hydrologiques, voire les différents compartiments d'une même nappe, participent en proportions différentes aux écoulements à l'exutoire. La figure 2.19 résume les deux situations extrêmes correspondant l'une à un état hors crue, l'autre à un état en crue. La synthèse effectuée ci-dessus montre que la participation en proportions variées des différents compartiments hydriques génère des fluctuations temporelles de grande amplitude pour les concentrations en éléments majeurs à l'exutoire (ex : d'un facteur 3 pour les nitrates, d'un facteur 5 pour les sulfates à Kervidy). Une attention particulière concernant les résultats à venir, sera portée sur l'évolution des teneurs en REE et en autres métaux traces analysés dans le cadre de ce travail, pour vérifier s'il en est de même. ««««

3. Synthèse et conclusions

Les travaux antérieurs présentés dans ce chapitre permettent d'identifier deux nappes de fonctionnement hydrodynamique et d'extension spatiale très différente. Comme nous l'avons vu, chaque nappe possède des caractéristiques physico-chimiques qui lui sont propres, même si un certain domaine de recouvrement existe au niveau des zones de fond de vallée. Pour mémoire, nous avons reporté quelques unes de ces grandes caractéristiques physico-chimiques dans un schéma synthétique illustrant le fonctionnement hydrologique idéalisé d'un versant de Kervidy, tel que l'on peut le déduire des connaissances actuelles. Sur ce schéma, nous avons également repositionné nos principaux points de prélèvement par rapport aux entités hydrologiques et hydrochimiques définies plus haut.

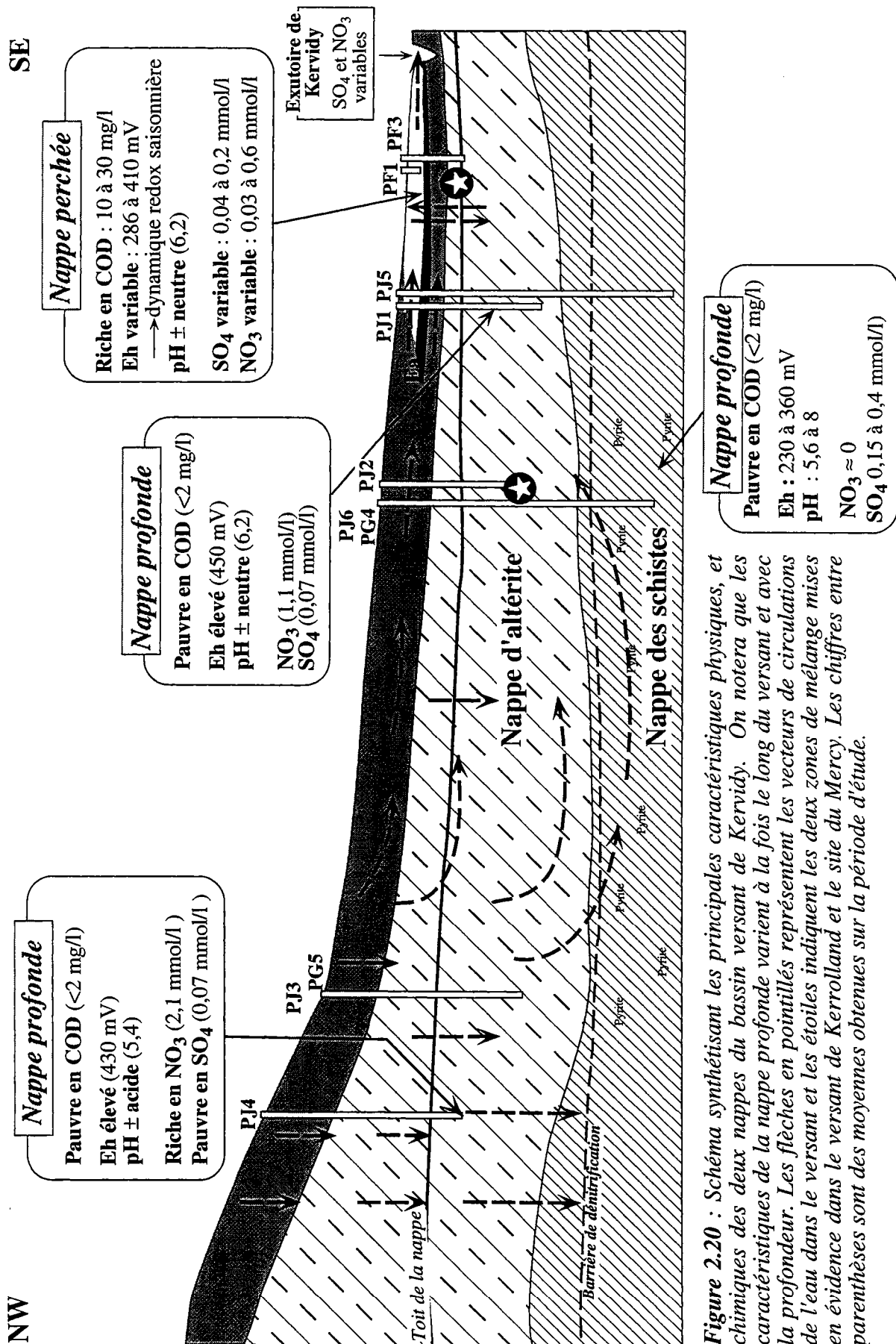


Figure 2.20 : Schéma synthétisant les principales caractéristiques physiques, et chimiques des deux nappes du bassin versant de Kervidy. On notera que les caractéristiques de la nappe profonde varient à la fois le long du versant et avec la profondeur. Les flèches en pointillés représentent les vecteurs de circulations de l'eau dans le versant et les étoiles indiquent les deux zones de mélange mises en évidence dans le versant de Kerrolland et le site du Mercy. Les chiffres entre parenthèses sont des moyennes obtenues sur la période d'étude.

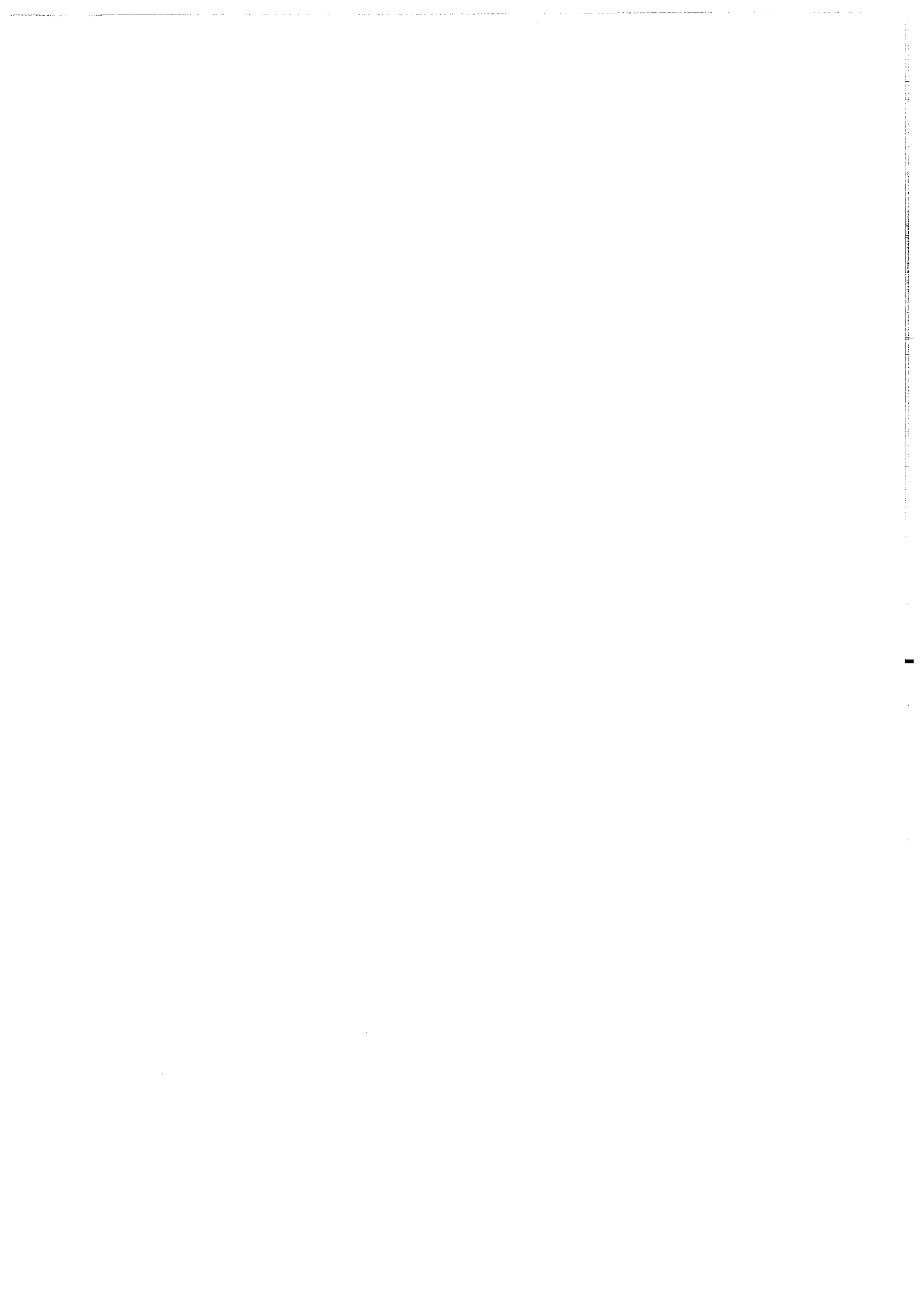
Nous avons également représenté les principales lignes de courant telles que nous pouvons les définir à partir des relevés piézométriques et de l'étude des concentrations en nitrates et en sulfates.

»»» L'examen de la figure 2.20 montre que le bassin versant de Kervidy offre un cadre idéal pour étudier le rôle des différents paramètres physico-chimiques sur la distribution des REE dans les eaux naturelles (nappes et rivières). Par exemple, l'opposition entre une nappe riche en matière organique (nappe perchée) et une nappe contenant peu de matière organique (nappe profonde) va permettre de déterminer le rôle du facteur COD sur le comportement des REE et autres métaux traces. De plus, l'influence de paramètres tels que l'Eh et le pH pourra être testée grâce à l'existence de conditions d'oxydo-réduction et de pH contrastées entre les différentes nappes. Le rôle de la phase solide (nature du substrat, phases minérales présentes) sera également étudié à travers le comportement de la nappe profonde qui, suivant sa position dans le versant, va interagir avec différentes unités pédogéologiques (schistes, altérites, horizons de sol) et donc différentes phases minérales (pyrite et minéraux associés, oxyhydroxydes de Fe et de Mn...). Enfin, la connection/déconnection des nappes dans la partie basse des versants, le fonctionnement contrasté du bassin en périodes de crue et hors crue, fournit un cadre idéal pour tester la capacité réelle ou supposée des REE à nous renseigner sur le fonctionnement hydrodynamique des petits bassins versants i.e. à nous servir de traceurs hydrogéologiques. «««

Afin de parfaire la description de notre site d'étude, nous rappellerons que celui-ci s'inscrit dans une région d'agriculture intensive, supérieure à la moyenne bretonne. Environ 86% de sa superficie sont occupés par l'agriculture. L'évolution des pratiques agricoles depuis 20 ans a entraîné une augmentation des apports d'engrais minéraux et de déjections animales (lisiers de porcs) (Quemeneur, 1986-1987). Ceux-ci contiennent, non seulement des matières fertilisantes (N, P, K, S) mais aussi un certain nombre de métaux traces tels que Zn, Cr, U, Sr, REE (engrais chimiques) et Fe, Al, Zn, Cu (lisiers). D'après les travaux effectués par Jaffrézic (1997), certains des constituants des lisiers (composés organiques, Cu et Zn...) épandus sur les versants peuvent être transférés rapidement vers les zones hydromorphes (15 jours à moins d'un mois après épandage), et devenir ainsi des agents susceptibles de modifier la composition chimique de l'eau des nappes de ces zones. Ainsi, ces transferts conduiraient, entre autres, à des augmentations de pH, des teneurs en zinc, cuivre et en COD dans les eaux libres du sol ainsi qu'à des accumulations en Cu et Zn dans les sols des zones de fond de vallée. L'anthropisation est donc un paramètre supplémentaire qui devra être pris en compte lors de l'interprétation des résultats.

CHAPITRE 3

Echantillonnage et Méthodes analytiques



CHAPITRE 3

Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente les procédures de prélèvement et de filtration des échantillons d'eau destinés aux différentes analyses effectuées dans le cadre de ce travail (concentration en REE et autres métaux traces, concentrations en anions majeurs, teneurs en COD, analyses des isotopes du Nd et du Sr) ainsi que le matériel utilisé sur le terrain. Ensuite une présentation de la méthode de dosage des métaux traces par ICP-MS sera effectuée et la validité des mesures sera discutée. Une partie sera consacrée à la description de la procédure d'ultrafiltration d'échantillons d'eau utilisée dans ce travail. Enfin, les procédures de séparation du Sr et du Nd à partir d'échantillons d'eau en vue de l'analyse des rapports isotopiques en Sr et Nd seront présentées.

1. Prélèvements d'eau et filtrations

Des échantillons de la nappe profonde, de la nappe perchée et de l'eau du ruisseau (Coët Dan) ont été collectés au cours de deux années hydrologiques : 1996-1997 (octobre à juin) et 1997-1998 (octobre à avril). La nappe profonde a été suivie sur ces deux années d'étude sur le site de Kerrolland grâce aux piézomètres PJ1, PJ2, PJ3 et PJ4 et sur le site du Mercy grâce aux piézomètres PF3 et PR2. Les piézomètres PJ5 et PJ6 du site de Kerrolland ont été installés en début de deuxième année si bien que la nappe profonde dans cette partie du versant, a été échantillonnée uniquement au cours de l'année 1997-1998. De même, la nappe profonde du site de Guériniac n'a été échantillonnée qu'une seule fois lors de la deuxième année, dans le but de valider les résultats obtenus sur le site de Kerrolland. Concernant les sites de Kerrolland, du Mercy et du lieu dit Kervidy, les échantillonnages d'eau ont eu lieu tous les 15 jours. A ces prélèvements réguliers, des échantillonnages supplémentaires ont été effectués occasionnellement sur trois types d'eau : la nappe profonde captée à -40 m à Kervidy grâce à un piézomètre installé par le BRGM (1 échantillon); l'eau de la source Boquetteu située dans le prolongement amont du transect de Kerrolland (3 échantillons, dont un nous a servi à tester la reproductibilité des résultats ICP-MS, cf. paragraphe 4.5); l'eau du ruisseau à l'exutoire du bassin du Coët Dan (Stimoës, 4 échantillons). De plus, au cours des deux premières semaines du mois d'avril 1998, des échantillonnages d'eau ont été effectués plus fréquemment sur le site du Mercy et de Kervidy à seulement quelques jours d'intervalles.

Sur chaque point de prélèvement et à chaque échantillonnage, quatre fractions ont été prélevées : **1)** une fraction d'environ 60 ml destinée au dosage des éléments traces (REE et autres métaux traces) **2)** une fraction d'environ 500 ml pour les analyses isotopiques du Nd et du Sr **3)** une fraction d'environ 100 ml destinée à la mesure des concentrations en anions majeurs (NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^-) et **4)** une fraction d'environ 15 ml pour l'analyse du carbone organique dissous (uniquement la deuxième année).

Les protocoles de prélèvement et de filtration incluent les étapes successives suivantes :

(1) Pour l'échantillonnage des eaux souterraines, les piézomètres sont tout d'abord vidangés (1 à 2 fois leur volume d'eau) afin de remplacer l'eau stagnante par de l'eau

nouvelle. L'eau est ensuite aspirée à l'aide d'une seringue* de 50 ml (Terumo, en polypropylène) munie d'un capillaire. Concernant le ruisseau, l'eau est prélevée 5 m en amont de la station de jaugeage afin d'éviter que l'eau soit contaminée par les infrastructures en béton ou métalliques. Une seringue (sans capillaire) de même type que celle décrite ci-dessus est utilisée pour cette opération. Dans les deux cas, avant tout échantillonnage, la seringue est rincée sur le terrain avec de l'eau prise sur le point de prélèvement, eau qui est ensuite jetée. A chaque sortie sur le terrain, plusieurs blancs sont effectués : un pour l'analyse des métaux traces à l'ICP-MS, un pour les analyses isotopiques et enfin un pour le dosage du carbone. Ces blancs sont réalisés en prélevant de l'eau bi-distillée préparée au laboratoire, en employant le même matériel** que celui utilisé pour prélever les échantillons.

(2) Chaque fraction d'eau échantillonnée est filtrée à 0,2 µm avant toute analyse. Les filtrations des *échantillons prévus pour le dosage des anions* sont effectuées au laboratoire de Science du Sol et de Bioclimatologie de l'INRA de Rennes, au travers de membranes en acétate de cellulose (Sartorius) montées sur des unités de filtration en polycarbonate (Sartorius également). Les *fractions destinées aux analyses isotopiques du Nd et du Sr* sont conditionnées sur le terrain dans des flacons Nalgène de 1l (en polyéthylène). Une fois rapatriés au laboratoire, les échantillons sont filtrés en salle blanche à Géosciences Rennes, également à l'aide de membranes et d'unités de filtration de type Sartorius***. Dans tous les cas, les filtrations ont lieu moins de 6 heures après le rapatriement des échantillons au laboratoire.

(3) Concernant les *échantillons prévus pour les dosages des métaux traces*, une partie des filtrations de la première année a été effectuée en laboratoire de la même manière que les échantillons destinés aux analyses isotopiques. Cependant, des différences

* Avant utilisation, toutes les seringues subissent une décontamination à chaud effectuée par trempage dans des bains successifs d'acide nitrique distillé 1M et sont ensuite rincées plusieurs fois à l'eau bi-distillée (eau milliQ de résistivité ≈ 18 Mega-Ohm/mètre). Ces deux opérations s'effectuent en salle blanche.

** Tous les flacons utilisés sur le terrain ou en salle blanche sont préalablement décontaminés en effectuant une succession de lavages à chaud à l'acide nitrique distillé 1M, suivis de plusieurs rinçages à l'eau bi-distillée. Ces opérations de lavage durent environ quinze jours et sont effectuées en salle blanche. Afin d'éviter toute contamination entre les flacons, chacun d'eux est traité individuellement au cours des différentes étapes de décontamination.

*** Les unités de filtration et les membranes Sartorius utilisées pour filtrer les échantillons en salle blanche sont préalablement lavées par le passage alterné et répété d'eau bi-distillée et d'acide nitrique distillé (≈ 1M). Avant chaque filtration et à chaque changement de membrane, l'unité de filtration et la membrane sont rincées par passage d'environ 100 ml de l'échantillon à filtrer.

de concentration en certains métaux traces étant apparues entre les échantillons filtrés au laboratoire et les mêmes échantillons filtrés directement sur le terrain (cf. chapitres résultats et discussion), ceci pour les eaux riches en matière organique, cette stratégie a été rapidement modifiée. Ainsi, toutes les filtrations de la deuxième année ont été effectuées directement sur le terrain, aussi bien les eaux souterraines que les eaux du ruisseau. Ces filtrations sur le terrain sont effectuées en utilisant des filtres Sartorius Minisart en acétate de cellulose* de 0,2 µm, adaptables sur les seringues utilisées pour le prélèvement. Dans ce cas, les solutions sont directement acidifiées sur le terrain par ajout d'acide nitrique "sub-boilé" ($\approx 7M$) et conditionnées dans des flacons Nalgène de 60 ml (en polypropylène). De retour au laboratoire, la normalité de la solution est ensuite ajustée à environ 0,4M (normalité requise pour les dosages des éléments à l'ICP-MS). Tous les échantillons (les 4 fractions) sont momentanément stockés au réfrigérateur avant d'être analysés.

2. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les mesures pH, de conductivité électrique et de température sont effectuées sur le terrain sur les échantillons non filtrés, avec un appareil WTW pH 323 muni d'une électrode combinée pH Sentix 50. Les valeurs de conductivité fournies sont corrigées automatiquement de la température. Afin de garantir une bonne précision sur la mesure du pH, le pH-mètre est étalonné avant chaque sortie sur le terrain à l'aide de deux solutions tampons standards WTW, l'une de pH=4,01 et l'autre de pH=7,00 (à 25°C). La mesure du pH est précise à $\pm 0,05$ près.

La mesure du potentiel d'oxydo-réduction (Eh en mV) est effectuée sur le terrain à l'aide d'un système Mettler Pt 4805 composé d'une électrode de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl. La mesure est réalisée en immergeant la double électrode dans un flacon opaque rempli à "ras bords" avec la solution à mesurer et muni d'un bouchon étanche à l'air. La mesure affichée est à corriger de la calibration de l'électrode Ag/AgCl par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C ainsi que du pH. Le potentiel d'oxydo-réduction de la solution corrigé, se calcule de la manière suivante (Bohn, 1970; Stolzy et Flühler, 1978) :

$$Eh_{\text{corrigé(mV)}} = Eh_{\text{mesuré(mV)}} + 230 - 0,76(T^{\circ}C - 25) + 60(\text{pH} - 7)$$

* Comme pour le reste du matériel, chaque filtre est préalablement décontaminé individuellement en salle blanche à l'aide de solutions d'acide nitrique distillé environ 1M, puis rincé à l'eau bi-distillée.

3. Dosage du Carbone Organique Dissous et des anions majeurs

Les teneurs en Carbone Organique Dissous (COD en mg/l) sont déterminées à l'aide d'un appareil de type SHIMADZU TOC 5000. Les mesures sont effectuées le lendemain de l'échantillonnage, sur eaux filtrées sur le terrain mais non acidifiées. Chaque valeur obtenue est la moyenne de 2 mesures réalisées sur 2 prises d'essai différentes. La reproductibilité des analyses est meilleure que 5%.

La mesure des concentrations en sulfates, nitrates et chlorures est effectuée par chromatographie ionique (DIONEX DX 100) au laboratoire de Science du Sol et de Bioclimatologie de l'INRA de Rennes. Les limites de détection pour ces anions sont de 1 $\mu\text{mol/l}$, la précision des mesures étant inférieure ou égale à 5%.

4. Analyse des métaux traces par ICP-MS

Les concentrations en éléments traces (50 éléments au total) ont été déterminées par ICP-MS. La liste exhaustive des concentrations en éléments traces mesurées par ICP-MS ne sera pas présentée dans ce travail, dans la mesure où, au vu des résultats, certains éléments se sont avérés peu utiles à notre propos. Ainsi, outre les REE, nous nous intéresserons dans les résultats et la discussion aux concentrations en Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, U, Th et Pb.

Cette thèse constituant le premier travail conduit à Rennes sur des eaux, travail au cours duquel les dosages des éléments traces ont été effectués par ICP-MS, il nous a semblé intéressant de faire quelques rappels sur la technique ICP-MS, de présenter en détail les résultats obtenus sur les blancs et les standards ainsi que les procédures de correction utilisées. Ceci, afin d'apprécier la précision et la fiabilité des résultats obtenus.

La technique de l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) constitue l'instrument le mieux adapté et le plus performant actuellement disponible pour effectuer le dosage des REE et des autres métaux traces dans les eaux (Falkner et al., 1995; Hall et al., 1995; Setzenbach et al., 1994). En effet, les trois qualités essentielles de cette technique sont : 1) des limites de détection très basses : $\approx 0,01 \mu\text{g/l}$ (= 10 ppt) et de quelques ppt

pour les REE (les limites de détection des principaux éléments traces seront présentés dans le paragraphe 4.5, tableau 3.3); 2) une extrême rapidité des mesures (50 éléments ou plus analysés simultanément en moins de 3 minutes); 3) une consommation d'un volume faible d'échantillon (2 ml). En outre, lorsque les niveaux de concentrations sont suffisants, les dosages sont effectués sur des échantillons d'eau n'ayant subi aucune préparation chimique spécifique autre qu'une filtration et une acidification. Dans cette étude, deux ICP-MS de marque Perkin Elmer ont été successivement utilisées (une Elan 5000 puis une Elan 6000) toutes deux localisées au Laboratoire de Géochimie de l'UMR-CNRS 5563 de Université Paul Sabatier de Toulouse.

4.1. Principe et fonctionnement d'un système ICP-MS

L'ICP-MS comprend typiquement trois parties : 1) un générateur d'ions, en l'occurrence une torche à plasma d'Argon à très haute température (5000 à 10000°K); 2) un séparateur de masse de type quadrupôle; 3) un détecteur d'ions. La figure 3.1 présente un schéma type illustrant l'assemblage de ces trois parties. Schématiquement, le principe de l'ICP-MS repose sur l'ionisation d'un échantillon grâce à un plasma d'Argon et la récupération des ions formés dans un spectromètre de masse.

L'échantillon à analyser est entraîné dans une chambre de nébulisation - par une pompe péristaltique - où il est dispersé sous forme d'un aérosol produit par collision entre la solution et un flot d'argon. L'aérosol constitué de fines gouttelettes est alors filtré de telle sorte que seules les gouttelettes de rayon inférieur à 10 μm soient conservées et introduites dans la torche à plasma d'argon (soit 1 à 2% seulement de la solution initialement injectée). Le plasma d'argon ionisé à très haute température - sans cesse renouvelé par l'apport constant de gaz - sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments contenus dans l'aérosol. Une spire d'induction, connectée à un générateur de haute fréquence, entoure la torche. La puissance dans la spire crée un champ magnétique oscillant qui accélère le mouvement des électrons et favorise leur collision avec les atomes d'argon. Il se forme alors un plasma électriquement neutre, associant électrons et éléments ionisés. Le potentiel d'ionisation élevé de l'Argon (15,8 eV) permet l'ionisation de la plupart des éléments de la classification périodique avec des rendements souvent supérieurs à 70% (à l'exception toutefois de certains gaz rares ou d'éléments légers comme le chlore ou le fluor).

Les ions ainsi produits sont transférés vers la partie spectrométrie de masse (quadripôle et détecteur). L'interface entre l'ICP (à température élevée et pression atmosphérique) et le spectromètre (opérant sous vide poussé, $\approx 10^{-4}$ - 10^{-6} Torr) est constituée par deux cônes en Ni munis d'un orifice au travers duquel les ions vont passer. Le premier cône ("échantillonneur") sert à prélever les ions à l'intérieur du plasma; ceux-ci sont aspirés par différence de pression entre la partie ICP et la partie spectrométrie de masse (cf. figure 3.1). Derrière le deuxième cône ("écrémeur") se trouve un système de lentilles à potentiel variable, permettant de focaliser les ions sous forme d'un faisceau avant leur arrivée dans le quadripôle. Le quadripôle sert de filtre de masse : il va séparer les ions en accord avec leur stabilité dans le champ électrique, seuls les ions ayant des rapports masse/charge spécifiques ont des trajectoires stables et passent à travers le filtre. Après séparation, les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électrons. Nous insisterons sur le fait qu'un quadripôle sépare des ions ou des molécules chargées en fonction du rapport masse/charge ($M_{\text{masse molaire}}/Z_{N^{\circ}\text{atomique}}$) et non pas en fonction de la masse. Ainsi, deux isotopes de même masse et appartenant à deux éléments chimiques différents ne seront pas distingués au niveau du détecteur. De même un ion monochargé de masse M ne sera pas distingué d'un ion doublement chargé de masse $2M$.

4.2. Calibration et correction de dérive

Les résultats d'une mesure par ICP-MS sont donc donnés en nombre de coups par seconde pour un rapport masse/charge donné. Ceci impose que la réponse coups/concentration du système ait été préalablement établie. Par ailleurs, il est nécessaire de construire des protocoles permettant de corriger les effets de dérive de l'instrument se produisant au cours du temps, après plusieurs heures de fonctionnement. Lors de ce travail, nous avons utilisé les procédures en vigueur au Laboratoire de Géochimie de Toulouse à savoir :

(1) une calibration du système à l'aide de deux solutions standards synthétiques contenant les éléments à analyser. Les abondances relatives et les concentrations absolues des différents éléments présents dans ces solutions standards sont ajustées de manière à être les plus représentatives de celles rencontrées dans les eaux douces naturelles. Cette procédure de calibration externe permet de déterminer la réponse coups/concentration du système et ensuite de calculer les concentrations élémentaires dans les échantillons.

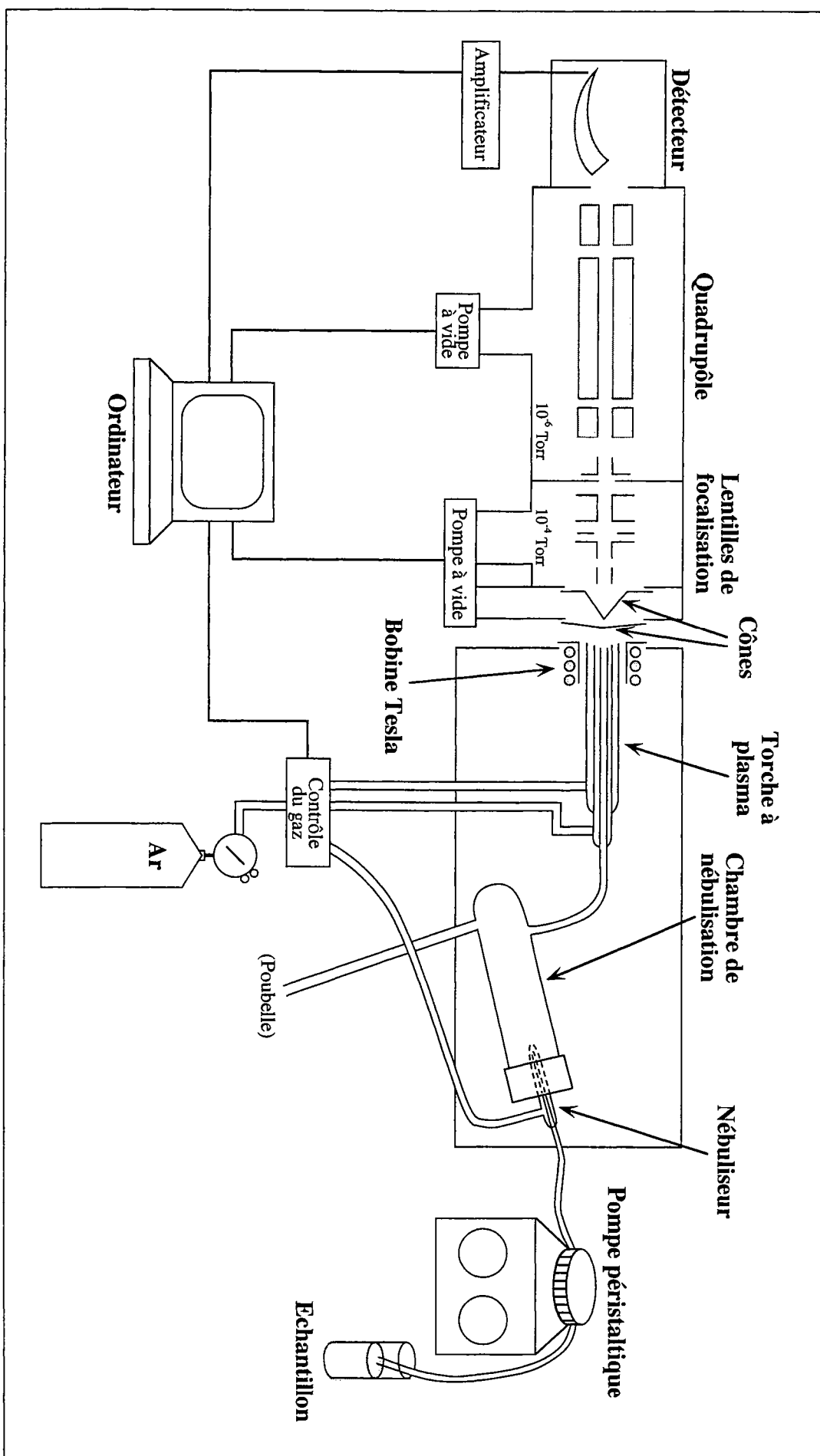


Figure 3.1 : Schéma simplifié d'une ICP-MS.

Les deux solutions références sont analysées tous les 5 à 6 échantillons afin de limiter les éventuels effets de dérive.

(2) l'ajout en quantité connue de deux standards internes (une solution mixte d'Indium et de Rhénium) dans chaque échantillon analysé (ou standard naturel). Pour ces deux éléments mesurés à la fois dans les échantillons après leur ajout et dans les solutions standards externes, la réponse coups/concentration obtenue doit être la même. Si des différences se produisent, alors elles témoigneront de l'apparition d'une dérive instrumentale correspondant à des changements de sensibilité de la machine au cours de la séquence de mesure. Dans l'hypothèse où une telle dérive se produit, une correction pourra alors être appliquée par un calcul de type règle de trois. On notera que la procédure de calibration interne permet aussi de prendre en compte les éventuels effets liés à la matrice des échantillons; c'est le cas par exemple d'échantillons contenant des espèces à bas potentiel d'ionisation qui peuvent entraîner des variations d'efficacité d'ionisation ou de transmissivité (Falkner et al., 1995).

Afin d'illustrer l'efficacité des procédures de calibration externe et interne, pratiquée au Laboratoire de Géochimie de Toulouse, nous avons reporté dans la figure 3.2, l'évolution des concentrations en Al et en La pour le géostandard SLRS-3 (eau du Saint Laurent, Canada) suite à 6 mesures effectuées lors de deux journées d'analyse (sur l'Elan 5000). On notera qu'une mesure de SLRS-3 est effectuée toutes les 2 ou 3 heures et qu'une journée d'analyse peut correspondre jusqu'à 7 heures d'acquisition. Dans le cas présenté dans la figure 3.2, on constate très clairement qu'aucune variation n'est observée pour le La. Pour l'Al, de légères variations sont perçues; elles peuvent refléter la moins bonne correction des éléments légers par rapport aux éléments lourds (Valladon et al., (submitted)). Néanmoins, les oscillations observées pour l'Al demeurent parfaitement contenues dans les limites de la valeur certifiée donnée pour cet élément (n.b. : il n'existe pas de valeur certifiée pour la concentration en La dans SLRS-3, cf. paragraphe 4.5).

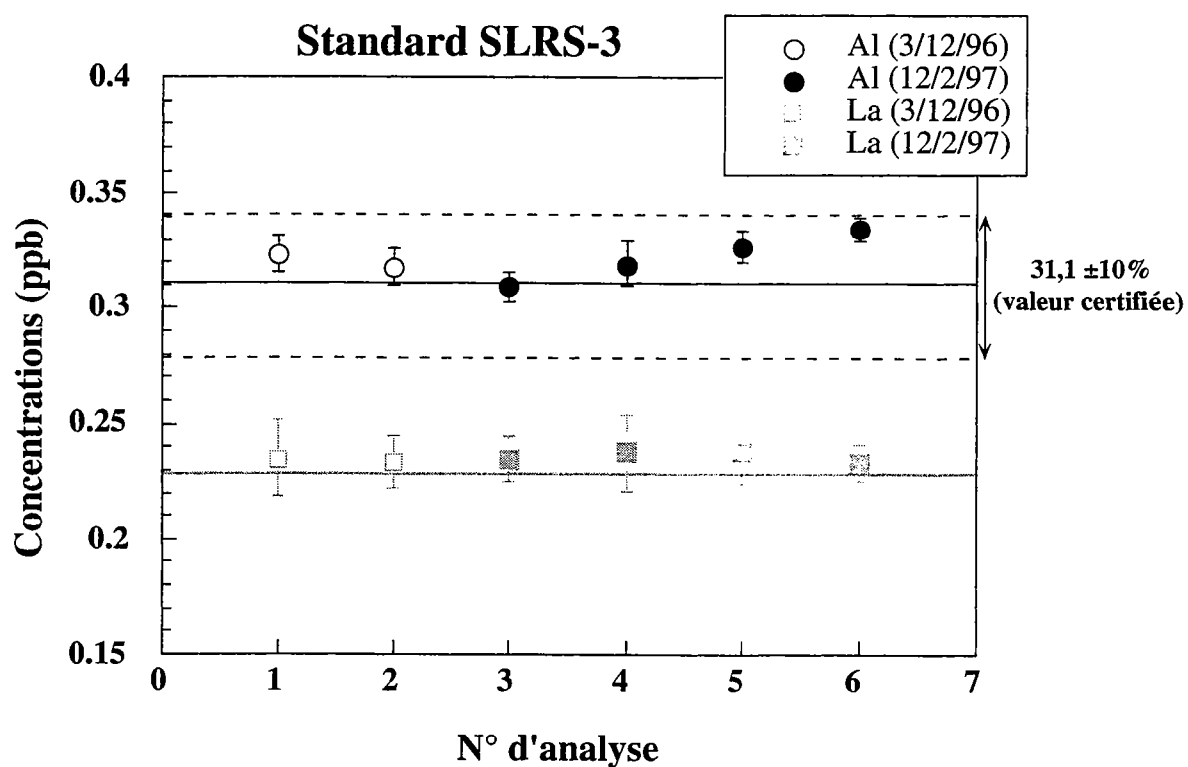


Figure 3.2 : graphe illustrant la reproductibilité des mesures des teneurs en Al (élément léger) et La (élément lourd) dans le standard SLRS-3 sur deux journées d'analyses ICP-MS et l'efficacité des corrections de dérive de la machine au cours du temps. N.B. : les teneurs en Al ont été divisées par 100 pour faciliter la présentation des résultats.

4.3. Correction des interférences

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le pouvoir séparateur des ICP-MS étant fonction du rapport M/Z, des interférences peuvent se produire au niveau du détecteur, induisant des erreurs dans la mesure des concentrations de certains éléments. Il existe plusieurs types d'interférences :

(1) les interférences dues à l'existence d'isotopes naturellement stables d'éléments ayant la même masse; par exemple : $^{87}\text{Sr}^+$ sur $^{87}\text{Rb}^+$, ou inversement;

(2) les interférences dues à la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes dans le plasma (ions polyatomiques) par réaction avec les espèces majoritaires (Ar, N, O, H); par exemple : $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$ où $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$;

(3) les interférences dues aux ions ou molécules ionisées, doublement chargés; par exemple : $^{138}\text{Ba}^{2+}$ sur $^{69}\text{Ga}^+$ (M/Z=69).

Cependant il existe plusieurs moyens de pallier ces interférences. La première procédure consiste à sélectionner des isotopes sur lesquels dans la mesure du possible, il n'y a pas d'interférences, ou alors dont les abondances naturelles sont suffisamment élevées. Par exemple, dans le cas du Sr, on choisira l'isotope de masse 88 plutôt que celui de masse 87. Dans le tableau 3.1, est reportée la liste des principaux éléments que nous avons analysés au cours de cette étude, les masses choisies et les interférences possibles correspondantes. Cette liste a été établie de manière à minorer les diverses interférences. On constate, néanmoins, qu'un certain nombre d'interférences, en particulier celles dues aux oxydes et hydroxydes, ne sont pas éliminées. De plus, certaines de ces interférences interviennent directement sur la mesure des REE, surtout sur le Gd et l'Eu.

Deux autres procédures peuvent être appliquées pour minorer, voire éliminer les interférences restantes. La première est basée sur des séparations chimiques permettant d'isoler les éléments que l'on souhaite analyser; par exemple, il est possible d'isoler les REE du Ba et ainsi de s'affranchir des interférences des oxydes et hydroxydes de Ba sur les REE (Hall et al., 1995; Tricca, 1997). La seconde consiste à appliquer i.e. de calculer la proportion du signal due aux interférences et les déduire de l'intensité du signal de la masse qui nous intéresse. C'est cette deuxième procédure qui a été utilisée dans ce travail et qui est

Isotope mesuré	Abondance (%)	Interférences possibles
^{27}Al	100	$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$; $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3$
^{55}Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$
^{57}Fe	2,2	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$
^{59}Co	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$
^{60}Ni	26,22	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$
^{63}Cu	69,17	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$; $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}_2$; $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$
^{66}Zn	27,9	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$; $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$; $^{50}\text{V}^{16}\text{O}$; $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$; $^{132}\text{Ba}^{2+}$
^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$; $^{150}\text{Nd}^{2+}$; Sm^{2+}
^{85}Rb	72,165	$^{170}\text{Er}^{2+}$; $^{170}\text{Yb}^{2+}$
^{88}Sr	82,58	$^{176}\text{Yb}^{2+}$; $^{176}\text{Lu}^{2+}$
^{89}Y	100	-
^{137}Ba	11,23	-
^{139}La	99,9	-
^{140}Ce	88,5	-
^{141}Pr	100	-
^{143}Nd	12,18	-
^{147}Sm	15	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$
^{153}Eu	52,2	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$; $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$; $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$
^{158}Gd	24,8	^{158}Dy ; $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$; $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$; $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^1\text{H}$
^{159}Tb	100	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$
^{163}Dy	24,9	$^{147}\text{Nd}^{16}\text{O}$; $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{165}Ho	100	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{166}Er	33,6	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$; $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$
^{169}Tm	100	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$
^{174}Yb	31,8	^{174}Hf ; $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}$; $^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}$
^{175}Lu	97,41	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$
^{208}Pb	52,4	-
^{232}Th	100	-
^{238}U	99,27	-

Tableau 3.1 : Liste des principaux isotopes mesurés et interférences correspondantes

appliquée sur le Sm, le Gd et l'Eu. Cette méthode de correction mise en oeuvre par le groupe de Géochimie de Toulouse (Valladon et al., (submitted) prend en compte les intensités des éléments interférants, les rapports quantité d'oxydes et quantité d'éléments métalliques, le taux d'oxydes produit par la machine au début de chaque journée d'analyses... L'équation de correction d'oxydes et hydroxydes que l'on sait interférer sur un isotope de masse M est de la forme :

$$I_M = M + (M - 16)O + (M - 17)OH$$

où

$$\begin{cases} I_M : \text{intensité mesurée à la masse } M \\ M : \text{contribution de l'isotope } M \text{ de l'élément d'intérêt sur } I_M \\ (M - 16)O : \text{contribution sur } I_M \text{ de l'oxyde de l'isotope de masse } M - 16 \text{ d'un élément interférant} \\ (M - 17)OH : \text{contribution sur } I_M \text{ de l'oxyde de l'isotope de masse } M - 17 \text{ d'un élément interférant} \end{cases}$$

Plus explicitement et à titre d'exemple, la correction des interférences de l'oxyde de Ba et des hydroxydes de Ba et Ce sur l'Eu donne l'équation :

$$^{153}\text{Eu} = I_{153} - ^{137}\text{BaO} - ^{136}(\text{Ba} + \text{Ce})\text{OH}$$

Ces corrections sont d'autant plus importantes que le rapport des concentrations de l'espèce interférante et des concentrations de l'élément sur lequel l'interférence se produit est grand. Pour garder l'exemple de l'Eu sur lequel les interférences majeures sont les oxydes et hydroxydes de Ba, l'amplitude relative de l'interférence (et donc de la correction) dépend du rapport Ba/Eu de l'échantillon. Afin d'illustrer cet effet et de tester l'efficacité des corrections mises au point par le groupe de Toulouse (sur le Sm, l'Eu, et le Gd), nous avons comparé les spectres de REE corrigés et non corrigés de deux échantillons d'eau du bassin de Kervidy, l'un riche en REE ($\Sigma\text{REE}=20,9$ ppb) et présentant un rapport Ba/REE modéré (37,8), l'autre pauvre en REE ($\Sigma\text{REE}=1,2$ ppb) et possédant un rapport Ba/REE élevé (= 4625). Ces deux échantillons présentent également des différences de rapport (Ce+Nd)/Gd, ce qui permet aussi d'examiner l'effet des contributions des oxydes de Ce et de Nd sur le Gd, et de démontrer l'efficacité des corrections effectuées sur ce dernier élément. La comparaison des spectres corrigés avec les spectres non corrigés représentés dans la figure 3.3 permet de dégager trois points importants :

(1) l'Eu peut être la terre rare la plus affectée par le problème des interférences, d'après la forte anomalie positive en Eu que l'on note sur le spectre non corrigé de la figure 3.3-b. Cette anomalie disparaît après correction. Dans une moindre mesure, le Gd est lui aussi sensible aux interférences;

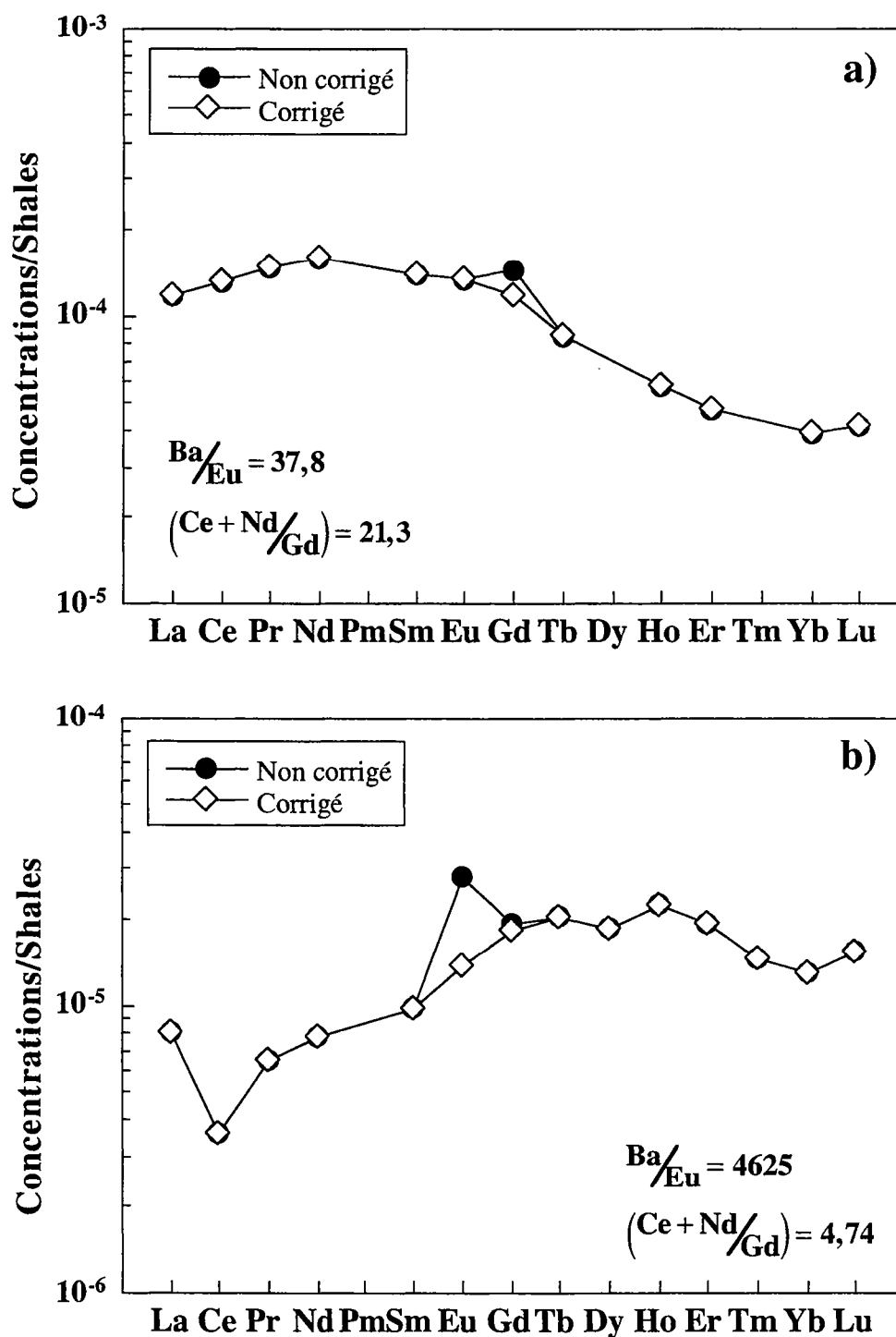


Figure 3.3 : Spectres des teneurs en REE normalisées aux shales de deux échantillons d'eau naturelle du bassin de Kervidy illustrant l'efficacité des corrections liées aux interférences des oxydes et hydroxydes de Ba et de LREE sur le Sm, l'Eu et le Gd. Graphe a) : échantillon d'eau avec $\Sigma REE = 20,9$ ppb. Graphe b) : échantillon d'eau avec $\Sigma REE = 1,2$ ppb

(2) les contributions des oxydes et hydroxydes de Ba sur l'Eu (et donc l'amplitude des corrections) sont effectivement plus importantes lorsque le rapport Ba/Eu est élevé (figure 3.3-b), de la même manière que la contribution des oxydes/hydroxydes de Ce et/ou Nd augmente lorsque le rapport (Ce+Nd)/Gd augmente;

(3) les anomalies positives en Eu et Gd disparaissent après correction des interférences citées ci-dessus, ce qui porte à conclure que les corrections effectuées sont justes et efficaces.

4.4. Correction de blanc

Comme toute mesure chimique ou isotopique, on se doit d'extraire au signal brut mesuré par une ICP-MS, la part liée au blanc de chimie ou d'appareillage. Ainsi, un blanc total* réalisé lors de chaque sortie de terrain, est analysé avant chaque série de cinq ou six échantillons. Les signaux émis en coups par seconde sont alors soustraits à ceux émis par les échantillons, pour chaque élément.

La procédure de soustraction implique des erreurs qui seront d'autant plus petites que le rapport $\frac{\text{signal émis par l'échantillon}}{\text{signal émis par le blanc}}$ sera grand. Dans le tableau 3.2, nous avons reporté la moyenne et l'écart type des teneurs en REE et autres métaux traces dans les blancs analysés au cours de ce travail (moyenne de 23 blancs différents). Ces valeurs moyennes sont comparées aux concentrations obtenues sur deux échantillons du bassin versant de Kervidy, l'un étant riche en REE ($\Sigma\text{REE} = 18$ ppb) et l'autre étant plus pauvre en REE ($\Sigma\text{REE} = 0,5$ ppb) et généralement plus pauvre en la plupart des autres métaux traces. On constate que sur les eaux riches en REE, les corrections de blanc sont toujours inférieures ou égales à 2% sauf pour le Zn (4%) l'Yb (5%) et le Pb (3%). Concernant les eaux plus pauvres en métaux traces, les corrections sont généralement plus élevées du fait que les rapports des concentrations échantillon/blanc sont plus faibles. En effet, si les corrections restent de l'ordre de, ou inférieures à 2% pour Al, Mn, Rb, Sr, Ba, La, elles sont de l'ordre de 10% pour Fe, Zn, Nd et Pb et supérieures à 20% pour Cu, Sm et

* Rappelons que les blancs totaux réalisés avec de l'eau bi-distillée incluent les étapes de préparation e.g. le prélèvement sur le terrain, la filtration à 0,2 μm , l'ajout d' HNO_3 permettant d'atteindre une normalité d'environ 0,4M (normalité recommandée par le groupe de Géochimie de Toulouse pour l'analyse des éléments traces par ICP-MS) et le stockage dans des flacons identiques à ceux utilisés pour le prélèvement et le stockage des échantillons.

	Moyenne de 23 blancs		Erreur σ		Erreur σ		Teneurs PZ 156 ⁽¹⁾		Rapport Echantillon/ Blanc		Contribution du blanc corrigée		Teneurs PZ 206 ⁽²⁾		Rapport Echantillon/ Blanc		Contribution du blanc corrigée		Teneurs (ppb) d'un échantillon entraînant une correction de blanc de :		
	(ppt)	(ppt)	(%)	(%)	(ppt)	(ppt)	(%)	(%)	(ppt)	(ppt)	(%)	(%)	(ppt)	(ppt)	(%)	(%)	10%	20%	50%		
Al	569	225	40		939657	1652	0.06		13415	24	4		5.7	2.84	1.14						
Mn	58	31	53		71254	1225	0.08		83426	1435	0.1		0.58	0.29	0.12						
Fe	20756	5748	28		1504126	72	1.4		141487	6.8	15		208	103.78	41.51						
Ni	238	184	77		10908	46	2.2		7610	32	3		2.38	1.19	0.48						
Cu	104	46	45		7645	74	1.4		431	4.1	24		1.04	0.52	0.21						
Zn	450	159	35		10176	23	4.4		5010	11	9		4.50	2.25	0.90						
Rb	11	5	51		541	50	2.0		1037	95	1		0.11	0.05	0.02						
Sr	15	11	75		44817	2977	0.03		70707	4696	0.02		0.15	0.08	0.03						
Ba	44	25	57		6968	158	0.6		12398	281	0.4		0.44	0.22	0.09						
La	2	2	88		3140	1268	0.08		110	44	2		0.02	0.01	0.005						
Nd	13	11	85		4067	309	0.3		104	7.9	13		0.13	0.07	0.026						
Sm	10	9	83		720	69	1.5		21	2.0	49		0.10	0.05	0.021						
Yb	5	5	88		105	20	4.9		10	1.9	51		0.05	0.03	0.010						
Pb	23	10	45		748	32	3.1		195	8.5	12		0.23	0.12	0.05						

⁽¹⁾ Echantillon d'eau riche en matière organique et en REE (Σ REE = 18 ppb)

⁽²⁾ Echantillon d'eau pauvre en matière organique et en REE (Σ REE = 0,5 ppb)

Tableau 3.2 : Teneurs moyennes (ppt) en principaux métaux traces dans les blancs totaux (filtrés à 0,2 μ m) et contribution de ces blancs sur deux types d'échantillons. Les teneurs (en ppb) pour un échantillon donné, à partir desquelles les corrections de blancs deviennent de 10, 20 et 50% sont calculées; par exemple, une correction de blanc de 10% est appliquée sur un échantillon contenant 5,7 ppb de Al.

Yb. On notera, à partir de la moyenne des blancs, que l'élément présent à des quantités importantes est le Fe (≈ 20 ppb). Cependant, l'erreur σ associée à la concentration moyenne du Fe dans les blancs est plus faible que pour tout autre élément trace. En effet, nous avons observé que les concentrations en Fe dans les blancs étaient relativement constantes autour de 20 ppb, contrairement à certains métaux comme le Sr, plus sujets à des variations d'un blanc à l'autre.

Cependant, les corrections de blancs pourront devenir significatives dans les échantillons à faibles concentrations en métaux. Pour fixer des ordres de grandeurs nous avons reporté dans le tableau 3.2, les concentrations à partir desquelles les corrections de blanc deviennent égales à 10%, 20% et 50%. Si l'on suppose des erreurs propagées inférieures de moitié aux taux de correction appliqués, on voit par exemple, que la barre des 10% d'erreur se situe entre 10 et 70 ppt pour les REE, entre 30 et 200 ppt pour les alcalins et alcalino-terreux. Nous reviendrons sur ce problème à la fin de cette partie en proposant une hiérarchie des erreurs compte tenu de l'effet de la teneur sur la précision et la justesse des mesures ICP-MS. On notera qu'il est difficile de comparer les niveaux de blancs obtenus dans le cadre de ce travail avec ceux des autres groupes travaillant sur l'eau, dans la mesure où peu d'auteurs publient les blancs de leur laboratoire.

4.5. Précision, reproductibilité, et justesse des mesures

La précision, la reproductibilité et la justesse des mesures sont trois paramètres permettant de valider les mesures obtenues à l'ICP-MS. Au cours de ce travail, ils ont été évalués de deux manières. Premièrement, des analyses répétées du géostandard d'eau SLRS-3 (eau du S^t Laurent, Canada), ont été effectuées au cours de ce travail, à raison de 3 analyses en moyenne par journée de mesures, soit un total de 29 analyses (17 sur l'Elan 5000 et 9 sur l'Elan 6000). Ces valeurs moyennes sont comparées aux valeurs certifiées par le National Research Council of Canada et aux valeurs publiées par d'autres laboratoires, dans le tableau 3.3. Deuxièmement, un échantillon naturel de deux litres d'une source du bassin de Kervidy (source du lieu-dit "Boquetteu") a été prélevé, filtré et conditionné, de manière à constituer un échantillon étalon propre à ce travail i.e. présentant des niveaux de concentrations et une matrice plus proches des eaux étudiées que le standard SLRS-3. De la même manière que pour SLRS-3, l'eau de Boquetteu a été analysée en moyenne trois fois lors de chaque séance de mesures ICP-MS, soit un total de 24 analyses en deux ans de

travail (15 sur l'Elan 5000 et 9 sur l'Elan 6000, cf. tableau 3.4). L'examen des tableaux 3.3 et 3.4 permet de dégager trois points importants :

(1) aucune différence significative (i.e. qui tombe à l'extérieur des barres d'erreur) n'est observée entre les valeurs moyennes obtenues pour SLRS-3 et l'étalon Boquetteu sur les deux ICP-MS successivement utilisées (Elan 5000 et Elan 6000). Ainsi, aucune correction tenant compte d'un éventuel biais lié au changement d'instrument pendant la phase d'acquisition des données, n'a été nécessaire.

(2) les valeurs obtenues sur le standard SLRS-3 sont en bon accord avec les valeurs certifiées (cf. tableau 3.3). La seule différence notable concerne le Zn, pour lequel une concentration moyenne supérieure à la valeur certifiée d'environ un facteur 2, est obtenue à partir de l'Elan 5000. Cette valeur élevée s'accompagnant d'un fort écart type, il est probable que la différence observée soit due à des contributions épisodiques d'oxydes tels que TiO^+ ou VO^+ . Cependant, nous constatons que les écarts types obtenus sur le Zn dans l'étalon Boquetteu sont plus faibles (7%) que ceux obtenus pour SLRS-3 ($\approx 20\%$). Cette diminution de l'écart type est liée à la teneur en Zn qui est 10 fois plus élevée dans Boquetteu (13 ppb) que dans SLRS-3 (cf. tableaux 3.3 et 3.4). Ainsi, pour des teneurs en Zn supérieures à 10 ppb, il est probable que les erreurs induites par les contributions éventuelles d'oxydes deviennent négligeables. Il sera tenu compte de ces observations dans le tableau d'erreurs donné à la fin de cette partie (tableau 3.5);

(3) concernant les éléments pour lesquels il n'existe pas de valeurs certifiées du standard SLRS-3 (e.g. Rb, Y et REE), nous constatons un très bon accord entre les valeurs moyennes obtenues au cours de cette étude et celles publiées par Louvat (1997) et Viers et al. (1997), ainsi que celles fournies par la société Hewlett-Packard (Documentation Technique HP 4500). Le tableau 3.3 indique également un très bon accord entre les teneurs en métaux traces moyennes de l'étalon Boquetteu obtenues au laboratoire de Géochimie de Toulouse et celles obtenues à Géosciences Rennes.

Chaque concentration élémentaire est calculée à partir d'une intensité moyenne donnée par l'ICP-MS (moyenne de 10 replicates), moyenne à laquelle est associée un écart type (σ) qui intègre les erreurs d'intensités mesurées sur l'échantillon et sur les solutions de calibration. Cependant, il faut ajouter à ces erreurs analytiques celles liées aux corrections de blancs ainsi qu'aux contributions d'oxydes, d'hydroxyde et/ou d'espèces doublement chargées non corrigées. Les erreurs finales peuvent être estimées en considérant les écarts

Validité des analyses d'eau : mesures du standard d'eau de rivière SLRS-3

Valeurs certifiées	Valeurs mesurées ⁽¹⁾ ±σ%		Valeurs mesurées ⁽²⁾ ±σ%		Louvât (1997) ±σ%		Viers et al. (1997) ±σ%		Hewlett Packard ±σ%		Limite de détection (ppb)
	P.E. Elan 5000	P.E. Elan 6000	P.E. Elan 6000	VG PlasmaQuad II+	P.E. Elan 6000	HP 4500	HP 4500				
Al	31 ±10 %	32 ±4 %	31 ±2 %	30.3 ±21 %	31.1 ±4 %	32.3 ±1.5 %	32.3 ±1.5 %	0.05			
Mn	3.9 ±8 %	3.9 ±4 %	3.9 ±3 %	3.5 ±14 %	3.8 ±4 %	3.7 ±1.9 %	3.7 ±1.9 %	0.01			
Fe	100 ±2 %	110 ±6 %	111 ±5 %	106 ±13 %	107 ±10 %	98.7 ±0.5 %	98.7 ±0.5 %	1.12			
Co	0.027 ±11 %	0.038 ±11 %	0.032 ±13 %	0.046 ±35 %	0.042 ±18 %	0.029 ±0.7 %	0.029 ±0.7 %	0.004			
Ni	0.83 ±1 %	-	0.85 ±10 %	0.95 ±27 %	1.04 ±14 %	0.77 ±0.4 %	0.77 ±0.4 %	0.387			
Cu	1.35 ±0.5 %	1.43 ±5 %	1.40 ±13 %	1.02 ±42 %	1.44 ±5 %	1.39 ±1.4 %	1.39 ±1.4 %	0.017			
Zn	1.04 ±0.9 %	1.92 ±21 %	1.57 ±18 %	0.97 ±31 %	1.02 ±6 %	1.01 ±0 %	1.01 ±0 %	0.136			
As	0.72 ±0.7 %	0.77 ±9 %	0.79 ±6 %	0.80 ±29 %	0.70 ±3 %	0.70 ±1 %	0.70 ±1 %	0.041			
Rb	-	1.65 ±3 %	1.71 ±3 %	1.6 ±13 %	1.6 ±3 %	-	-	0.003			
Sr	28.1	31.3 ±3 %	31.6 ±3 %	30.1 ±14 %	30.8 ±20 %	30.1 ±0.7 %	30.1 ±0.7 %	0.07			
Y	-	0.119 ±6 %	0.124 ±3 %	0.12 ±8 %	0.13 ±6 %	-	-	0.001			
Ba	13.4 ±4 %	13.4 ±4 %	13.5 ±2.4 %	12.6 ±13 %	13.0 ±3 %	13.3 ±0.8 %	13.3 ±0.8 %	0.017			
La	-	0.228 ±4 %	0.236 ±3 %	0.24 ±13 %	0.24 ±4 %	-	-	0.001			
Ce	-	0.267 ±5 %	0.279 ±3 %	0.30 ±23 %	0.28 ±5 %	-	-	0.001			
Pr	-	0.057 ±6 %	0.057 ±2 %	0.059 ±12 %	0.059 ±2.4 %	-	-	0.001			
Nd	-	0.223 ±10 %	0.223 ±3 %	0.23 ±9 %	0.26 ±4 %	-	-	0.011			
Sm	-	0.041 ±15 %	0.043 ±4 %	0.05 ±16 %	0.05 ±16 %	-	-	0.011			
Eu	-	-	0.006 ±13 %	0.011 ±36 %	-	-	-	-			
Gd	-	0.027 ±22 %	0.029 ±4 %	0.038 ±18 %	-	-	-	-			
Dy	-	0.022 ±22 %	0.020 ±6 %	0.023 ±17 %	-	-	-	-			
Er	-	0.012 ±22 %	0.012 ±5 %	0.012 ±17 %	-	-	-	-			
Yb	-	0.011 ±27 %	0.011 ±4 %	0.011 ±18 %	-	-	-	-			
Pb	0.068 ±10 %	0.065 ±19 %	0.131 ±17 %	0.081 ±68 %	0.067 ±13 %	-	-	0.012			
U	0.045	0.041 ±14 %	0.051 ±15 %	0.041 ±20 %	0.043 ±11 %	-	-	0.002			

⁽¹⁾Moyenne de 17 mesures

⁽²⁾Moyenne de 9 mesures

Tableau 3.3 : Mesures des principaux éléments traces du standard d'eau du Canada SLRS-3 effectuées entre octobre 1996 et mai 1998 et comparaison avec les valeurs mesurées par Louvat (1997), Viers et al. (1997) et les valeurs données dans la notice constructeur de la HP 4500. La reproductibilité des analyses est indiquée par l'erreur σ en %. Les limites de détection sont celles reportées par Viers et al. (1997).

BOQUETTEU

	Teneurs (ppb) ⁽¹⁾		Teneurs (ppb) ⁽²⁾		Teneurs (ppb) ⁽³⁾	
	P.E. Elan 5000	Erreur σ	P.E. Elan 6000	Erreur σ	H.P. 4500	Erreur σ
Al	15.2	± 7 %	15.6	± 6 %	14.7	± 1 %
Mn	8.57	± 6 %	8.99	± 6 %	8.54	± 4 %
Fe	40.1	± 15 %	35.2	± 9 %	30.7	± 1 %
Co	0.89	± 6 %	0.90	± 4 %	0.86	± 2 %
Ni	7.1	± 10 %	6.8	± 5 %	6.6	± 0 %
Cu	0.5	± 17 %	0.3	± 57 %	0.9	± 2 %
Zn	12.6	± 7 %	12.1	± 6 %	12.5	± 4 %
Rb	1.3	± 6 %	1.3	± 4 %	1.5	± 1 %
Sr	91.8	± 6 %	99.6	± 5 %	96.5	± 1 %
Y	0.48	± 8 %	0.49	± 5 %	0.46	± 1 %
Ba	23.0	± 7 %	23.0	± 6 %	23.4	± 1 %
La	0.607	± 4 %	0.656	± 7 %	0.623	± 1 %
Ce	0.069	± 8 %	0.075	± 6 %	0.070	± 0 %
Pr	0.203	± 4 %	0.212	± 5 %	0.205	± 2 %
Nd	0.894	± 5 %	0.920	± 4 %	0.897	± 2 %
Sm	0.173	± 7 %	0.179	± 6 %	0.170	-
Eu	0.037	± 6 %	0.036	± 8 %	0.038	± 4 %
Gd	0.145	± 9 %	0.157	± 7 %	0.149	± 5 %
Tb	0.018	± 10 %	0.019	± 7 %	0.018	± 2 %
Dy	0.077	± 11 %	0.080	± 7 %	0.077	± 3 %
Ho	0.015	± 10 %	0.015	± 5 %	0.017	± 8 %
Er	0.042	± 15 %	0.043	± 5 %	0.040	± 1 %
Tm	0.005	± 21 %	0.005	± 7 %	0.008	± 1 %
Yb	0.032	± 18 %	0.033	± 5 %	0.032	± 1 %
Lu	0.005	± 35 %	0.006	± 6 %	0.008	± 1 %
Pb	0.03	± 39 %	-	-	0.031	± 14 %
U	0.012	± 15 %	0.010	± 16 %	0.013	± 19 %

⁽¹⁾moyenne de 15 mesures

⁽²⁾moyenne de 9 mesures

Tableau 3.4 : Tableau illustrant la bonne reproductibilité des résultats obtenus sur l'échantillon d'eau étalon Boquetteu, entre février 1997 et mai 1998 et donnant à titre de comparaison, la moyenne de deux mesures effectuées à Rennes sur cet étalon (HP 4500).

types obtenus sur les moyennes calculées à partir des analyses répétées du standard SLRS3 et de l'échantillon étalon Boquetteu (cf. tableaux 3.3 et 3.4). Ces erreurs sont bien entendu valables pour des échantillons présentant des niveaux de concentrations similaires à ceux de SLRS-3 et Boquetteu, dans la mesure où comme nous l'avons évoqué dans la partie relative aux corrections de blancs, les erreurs sur les concentrations dépendent fortement des niveaux de concentrations en éléments.

Cet effet de concentration sur la précision des mesures est illustré par les figures 3.4 et 3.5 prenant comme exemple le cas des REE. Nous constatons à partir de ces graphes, une augmentation exponentielle des écarts types lorsque les teneurs en REE diminuent. Nous noterons un fait important : cette augmentation des écarts types se produit à la fois, entre des échantillons possédant des concentrations différentes (figure 3.4) et au sein d'un même échantillon d'une part, entre les HREE et les LREE (figure 3.5) et d'autre part, entre les REE possédant un Z impair et celles possédant un Z pair (ex: Lu par rapport à Yb), les premières étant moins naturellement moins abondantes que les secondes.

Cette figure montre également que dans le cas d'échantillons peu concentrés en REE, il convient de raisonner en somme des REE (Σ REE) plutôt que d'étudier la concentration de chaque terre rare. De cette manière, les erreurs analytiques peuvent être minimisées.

Cet effet est également illustré par la figure 3.6 dans laquelle nous comparons les erreurs analytiques (σ en %) associées à l'analyse des REE d'un échantillon d'eau filtré, contenant moins de 1 ppb de REE avec le même échantillon qui a été préalablement concentré d'un facteur 10 par évaporation. Cette figure indique que la pré-concentration permet de réduire les erreurs analytiques d'un facteur 10 environ. En outre, nous notons qu'au sein des HREE, les erreurs analytiques sur la mesure des REE possédant un Z impair (les moins abondantes) sont supérieures d'un facteur 2 aux erreurs analytiques associées à la mesure des REE possédant un Z pair. Le gain sur la précision des mesures grâce à cette procédure de concentration nous a conduit à pré-concentrer par évaporation certains échantillons de ce travail, comme par exemple les différents filtrats obtenus lors des expériences d'ultrafiltration tangentielle (cf. paragraphe 5 et chapitre 4).

En se basant sur les écarts types associés à la moyenne des teneurs en métaux traces dans SLRS-3 et Boquetteu, nous avons établi un tableau synthétique (tableau 3.5) donnant une échelle des erreurs finales estimées, sur la mesure de chaque élément étudié dans ce travail. Ces estimations prennent en compte à la fois les majorations d'erreur liées à un

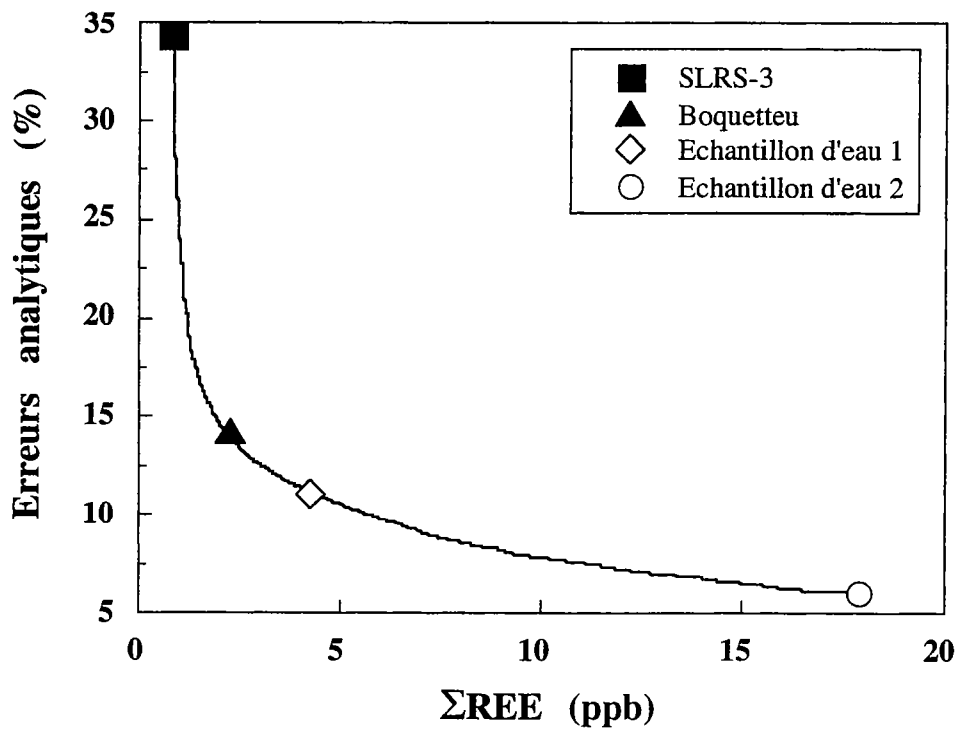


Figure 3.4 : Effet de la concentration en REE (ΣREE) de 4 types d'eau (2 standards et 2 eaux du bassin de Kervidy) sur la moyenne des erreurs analytiques associées à la mesure de chaque REE (Analyses effectuées le 8/7/97).

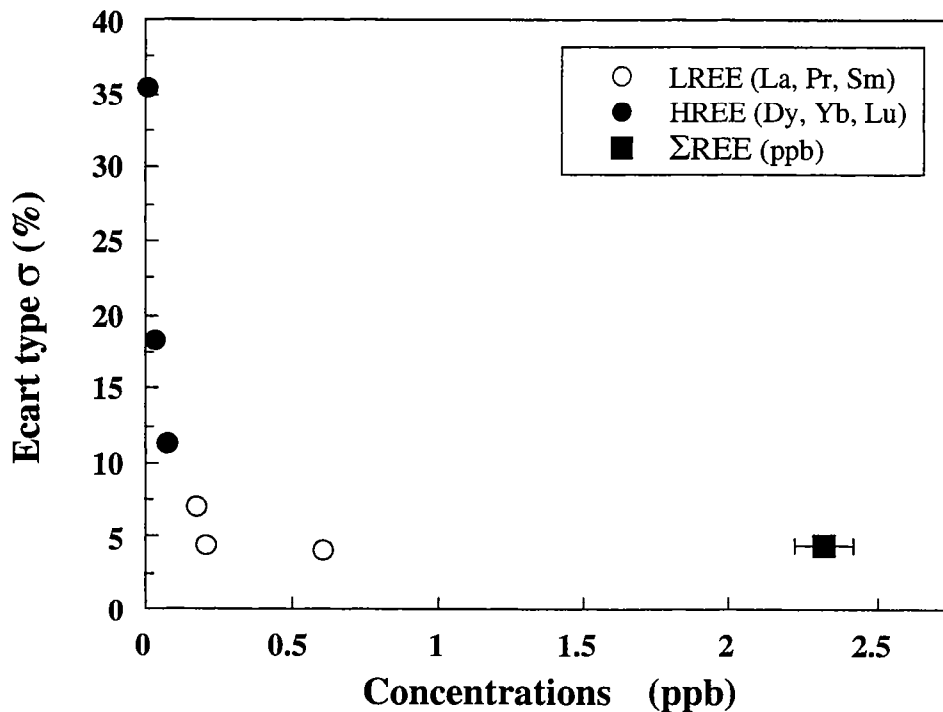


Figure 3.5 : Comparaison des écarts types obtenus sur la moyenne de 3 LREE, de 3 HREE et de la somme des REE de l'échantillon Boquetteu (suivi du 12/2/97 au 2/10/97). Ce graphe indique qu'il convient de raisonner en somme des REE (ΣREE) afin de minimiser les erreurs obtenues sur les HREE. Les barres d'erreur représentent les concentrations $\pm\sigma$ (en ppb).

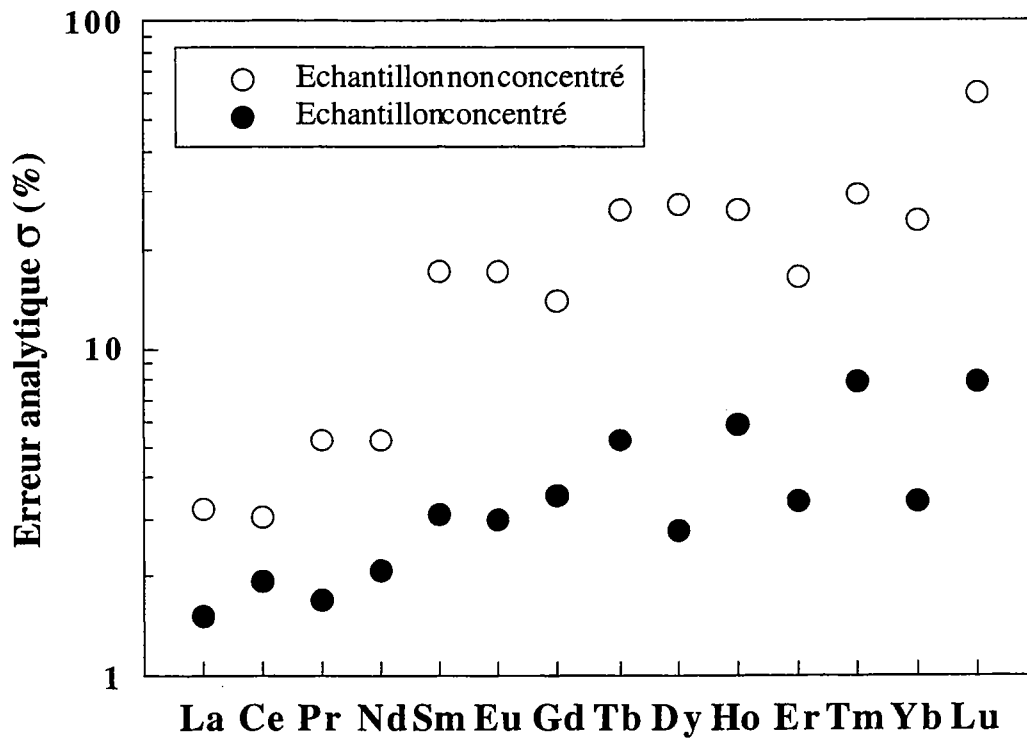


Figure 3.6 : Comparaison des erreurs analytiques (σ en %) obtenues sur la mesure de chaque REE d'un échantillon d'eau du bassin versant de Kervidy contenant moins de 1 ppb de REE ($\Sigma REE = 0,64$ ppb) et ayant subi une étape de pré-concentration, avec les erreurs analytiques obtenues sur le même échantillon d'eau non concentré (i.e. eau brute filtrée).

rapport blanc/échantillon important et les faibles niveaux de concentrations de certains échantillons. Ainsi, pour chaque REE, les erreurs estimées sont de :

- $\pm 5\%$ pour des teneurs comprises entre 1 et 10 ppb;
- $\pm 10\%$ pour des teneurs comprises entre 100 ppt et 1 ppb;
- $\pm 20\%$ pour des teneurs comprises entre 50 et 100 ppt;
- ± 30 à 50% environ pour des teneurs inférieures à 50 ppt;

Afin de conclure cette partie, nous noterons que les erreurs finales estimées s'appliquent aux échantillons d'eau analysés à partir de l'Elan 5000. Pour les échantillons analysés avec l'Elan 6000 (dont les ultrafiltrats), il faut considérer que les erreurs sont inférieures à celles estimées et présentées dans le tableau 3.5, du fait de performances analytiques meilleures de l'Elan 6000 (l'Elan 6000 est plus lumineux d'un facteur 10 environ).

5. Ultrafiltration en cascade

L'ultrafiltration en cascade a été mise en oeuvre, suivant une procédure similaire à celle décrite par Eyrolle (1994) et Olivié-Lauquet (1996), la différence étant que nous avons traité des volumes d'eau de 10 litres environ contrairement aux deux études citées ci-dessus où les volumes d'eau s'élevaient à 100 litres. Ces expériences ont été effectuées dans les salles blanches de Géosciences Rennes. Le principe de la filtration tangentielle consiste à faire circuler une solution à filtrer, tangentiellement à la membrane d'ultrafiltration, à l'aide d'une pompe à haute pression. Le mode tangentiel a été préféré au mode frontal, dans la mesure où il permet de limiter l'accumulation et la coagulation de particules sur les membranes, évitant ainsi une modification des seuils de coupure en cours de filtration (Buffle et al., 1992). La solution ultrafiltrée constitue le *filtrat* et la solution résiduelle constitue le *rétentat*. Dans ce travail, seuls les filtrats ont été analysés et c'est pour cette raison que des petits volumes d'eau ont été traités.

Dans la mesure du possible, les échantillons d'eau ont été ultrafiltrés moins de 2 jours après le prélèvement, étant entre temps, conservés au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.

	10 ppt<[C]<50 ppt	50 ppt<[C]<100 ppt	100 ppt<[C]<1 ppb	1 ppb<[C]<10 ppb	10 ppb<[C]<100 ppb	[C]>100 ppb
Al	-	-	25%	10%	≤10%	<10%
Mn	-	-	25%	10%	≤10%	-
Fe	-	-	-	25%	15%	<10%
Zn	-	-	20%	10%	≤10%	<5%
Cu	-	15%	10%	5%	-	-
Rb	-	-	≤10%	≤5%	-	-
Sr	-	-	-	-	5%	<5%
Y	20%	10%	-	-	-	-
Ba	-	-	-	≤10%	5%	-
La	30%	20%	10%	5%	-	-
Ce	30%	20%	10%	5%	-	-
Pr	30%	20%	10%	-	-	-
Nd	30%	20%	10%	5%	-	-
Sm	30%	20%	10%	5%	-	-
Eu	50%	20%	10%	-	-	-
Gd	50%	20%	10%	-	-	-
Tb	50%	20%	10%	-	-	-
Dy	50%	20%	10%	-	-	-
Ho	50%	20%	10%	-	-	-
Er	50%	20%	10%	-	-	-
Tm	50%	20%	10%	-	-	-
Yb	50%	20%	10%	-	-	-
Lu	50%	20%	10%	-	-	-
U	20%	15%	-	-	-	-

Tableau 3.5 : Echelle des erreurs finales (erreurs "vraies") estimées, incluant les erreurs analytiques ainsi que les erreurs introduites par les corrections de blancs et celles induites par les niveaux de concentration des échantillons.

Une fraction de quelques ml de chaque échantillon a également été filtrée (à 0,2 μm) et acidifiée sur le terrain afin de contrôler si les échantillons ont subi une altération lors de leur rapatriement au laboratoire et pendant leur stockage (adsorption d'éléments sur les macroparticules; oxydation du fer et co-précipitation d'hydroxydes de Fe avec d'autres métaux...). Par ailleurs, afin d'éviter les phénomènes de contamination et de colmatage des membranes d'un échantillon à l'autre, les eaux chargées en matières en suspension (MES) et/ou riches en matière organique ont été ultrafiltrées en dernier. Le protocole est constitué de 4 étapes de filtration réalisées avec les seuils de coupures décroissants suivants :

0,2 μm → 100000 Daltons (100KD) → 30000 Daltons (30 KD) → 5000 Daltons (5 KD)

Rappelons que le Dalton est une unité de poids moléculaire correspondant à 1g/mole, qui représente un seuil de coupure et non pas la taille de pores des membranes de filtration. D'après Eyrolle (1994) les membranes de 5 KD et de 30 KD retiennent les colloïdes d'un diamètre supérieur à 2-3 nm et 25 nm respectivement. Buffle et al. (1992), Eyrolle (1994) et Olivé-Lauquet (1996) ont montré que dans certains cas, des phénomènes d'adsorption sur les membranes pouvaient avoir lieu, malgré la filtration tangentielle. Ces phénomènes concernent essentiellement les eaux très chargées en MES et en matière organique. Nous n'avons pas été confrontés au problème de colmatage des membranes, même lors de l'ultrafiltration au plus petit seuil de coupure (5 KD), d'eaux riches en matière organique.

Le dispositif d'ultrafiltration tangentielle utilisé (Sartorius) est composé d'un bâti en acier inoxydable (ULTRASART SLICE), de modules de filtration (ULTRASART) et d'une pompe d'alimentation du système (figure 3.7). Les débits de filtration varient généralement entre 10 et 20 l/h, suivant le seuil de coupure et la nature de l'eau filtrée, c'est-à-dire sa teneur en MES et en matière organique.

Les membranes de 100, 30 et 5 KD sont en Polysulfone alors que celle de 0,2 μm est en Hydrosart (polymère modifié de cellulose). Avant et après chaque étape de filtration les membranes sont rincées avec 15 l d'eau distillée (eau milliQ), volume nécessaire pour abaisser la teneur en COD à moins de 1 mg/l d'après Eyrolle (1994). Après utilisation, les membranes sont mises à tremper dans un bain de tetraborate citrate 0,2M à 40°C afin d'éliminer les traces de matière organique, puis rincées d'abord avec 2-3 l de HNO_3 0,1M mis en recirculation sur l'appareil de filtration et ensuite avec de la soude (NaOH 0,1M). Les membranes sont ensuite stockées dans la soude.

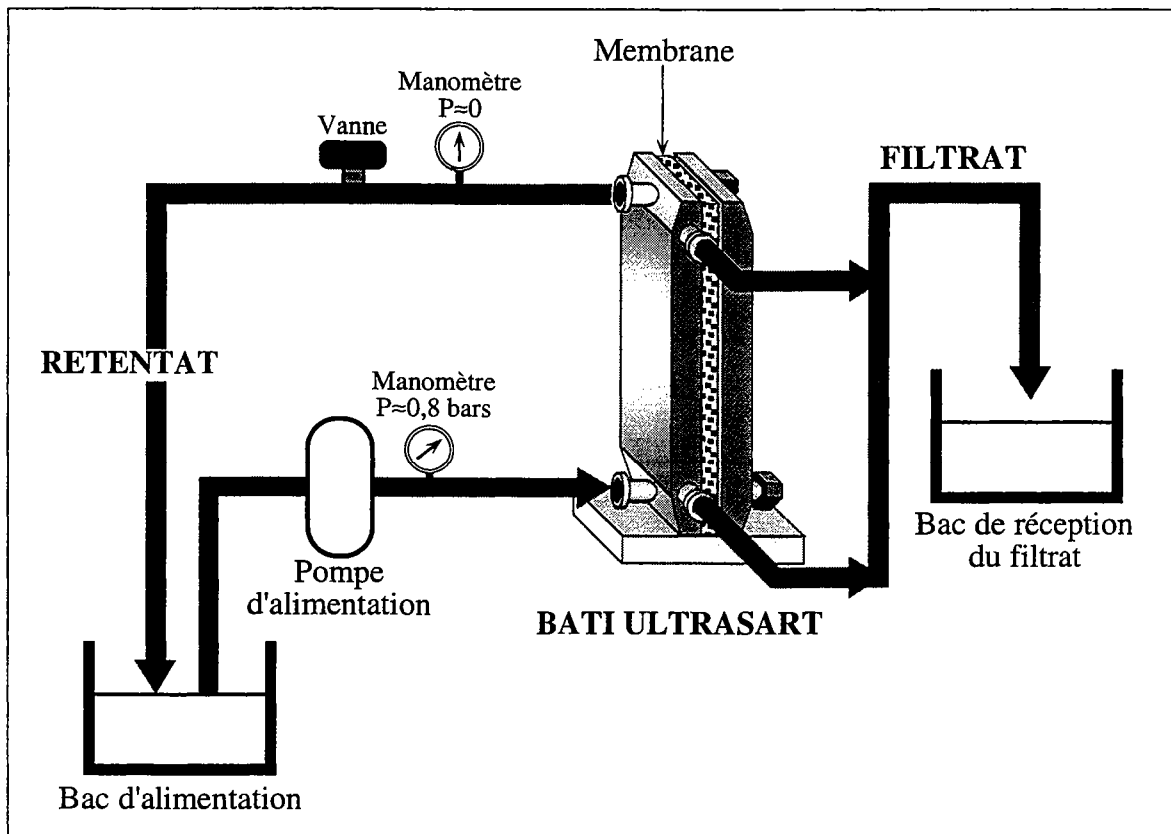


Figure 3.7 : Schéma du dispositif d'ultrafiltration Ultrasart (d'après Sartorius).

Des blancs de COD ont été effectués systématiquement avant l'utilisation de chacune des membranes. Ces blancs, toujours inférieurs à 1 mg/l, sont similaires aux blancs de COD mesurés sur l'eau bi-distillée produite dans les laboratoires de Géosciences Rennes. Parallèlement, des blancs de métaux traces ont été effectués lors de l'ultrafiltration de chaque échantillon, ceci pour chaque seuil de coupure. Les teneurs en éléments traces déterminées dans ces blancs ont été soustraites à celles des différents filtrats de chaque échantillon lors de l'analyse par ICP-MS. Les concentrations moyennes pour chaque blanc d'ultrafiltration sont reportées dans le tableau 3.6, dans lequel figure également à titre de comparaison, la moyenne des blancs obtenus lors des filtrations frontales à 0,2 µm. On peut constater que les blancs obtenus sur les 3 premiers filtrats (0,2 µm, 100 KD, et 30 KD) sont bons et assez comparables à la moyenne des blancs obtenus lors des filtrations frontales à 0,2 µm. Il en est de même pour la membrane à 5 KD sauf au niveau du Zn et du Cu qui, pour des raisons inexplicables, montrent des teneurs élevées.

6. Mesure des rapports isotopiques du Sr et Nd

6.1. Préparation et purification des échantillons

Les concentrations en Sr et Nd des échantillons choisis pour la mesure des rapports isotopiques en Sr et Nd ont été préalablement déterminées par ICP-MS. Ainsi, nous avons pu adapter les quantités d'eau à traiter aux quantités de Sr et de Nd nécessaires à l'analyse des compositions isotopiques de ces éléments par spectrométrie de masse.

6.1.a. Le strontium

Un volume de 10 à 30 ml d'échantillon d'eau filtré à 0,2 µm, volume correspondant à une quantité de Sr de 300 à 500 ng, est placé dans un becher en Téflon (Savillex) sur une plaque chauffante portée à 60°C environ. Pour le Sr, du spike ^{84}Sr de concentration connue, est ajouté dans les échantillons afin de redéterminer les teneurs en Sr par dilution isotopique (Moore et al., 1973; Webster, 1960) et vérifier la justesse des résultats obtenus par ICP-MS. Après évaporation de la solution, le résidu solide apparu au fond du becher est redissous 2 à

	Filtration tangentielle				Filtration frontale
	< 0,2 µm ±σ	< 100 KD ±σ	< 30 KD ±σ	< 5 KD ±σ	< 0,2 µm ±σ
Al	137 ± 20 %	168 ± 20 %	129 ± 83 %	194 ± 51 %	569 ± 40 %
Mn	33 ± 9 %	32 ± 10 %	8 ± 49 %	52 ± 7 %	58 ± 53 %
Fe (ppb)	23 ± 9 %	22 ± 8 %	2.6 ± 19 %	2.9 ± 15 %	21 ± 28 %
Ni	135 ± 87 %	50 ± 15 %	60 ± 77 %	157 ± 29 %	238 ± 77 %
Cu	42 ± 39 %	27 ± 38 %	39 ± 51 %	754 ± 2 %	104 ± 45 %
Zn	659 ± 31 %	678 ± 39 %	218 ± 62 %	1395 ± 9 %	450 ± 35 %
Rb	2.5 ± 13 %	1.7 ± 9 %	0.5 ± 29 %	2.5 ± 5 %	11 ± 51 %
Sr	7 ± 51 %	5 ± 81 %	4 ± 101 %	13 ± 30 %	15 ± 75 %
Ba	42 ± 31 %	31 ± 40 %	11 ± 66 %	55 ± 12 %	44 ± 57 %
La	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	2 ± 88 %
Nd	1 ± 19 %	1 ± 29 %	< l.d.	< l.d.	13 ± 85 %
Sm	1 ± 26 %	1 ± 19 %	< l.d.	< l.d.	10 ± 83 %
Yb	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	5 ± 88 %
Pb	6 ± 26 %	15 ± 117 %	8 ± 49 %	64 ± 6 %	23 ± 45 %

< l.d. : inférieur à la limite de détection

Tableau 3.6 : Teneurs moyennes (en ppt) des principaux métaux traces dans les blancs de filtration tangentielle (moyennes de 4 blancs). A titre comparatif, les teneurs moyennes des blancs de filtration manuelle (< 0,2 µm) sont également reportées.

3 fois par ajout de 20 µl d'HNO₃ 7M suboilé puis l'échantillon est à nouveau totalement ré-évaporé. Celui-ci est finalement redissous dans 400 µl d'HNO₃ 3M, centrifugé, et la solution est chargée sur une micro-colonne contenant 100 µl de résine Sr-Spec. La procédure détaillée de mise en oeuvre de la résine Eichrom Sr-Spec pour la séparation du Sr des autres éléments (notamment du Rb) est décrite dans Pin et al. (1994). Une fois l'échantillon chargé sur la micro-colonne, les éléments autres que le Sr sont élués avec 1,3 ml d'HNO₃ 3M puis éliminés. Le Sr est finalement récupéré après passage de 2 ml d'eau bi-distillée sur la résine. Cette fraction de Sr est ensuite évaporée puis redissoute avec une goutte du HNO₃ conc. et à nouveau évaporée. Le Sr est repris avec une micro-goutte d'HNO₃ 0,5M avant d'être chargé sur un filament de tungstène dégazé et oxydé sur lequel une micro-goutte d'activateur (fluorure de tantale) a été déposée, pour être ensuite analysé par spectrométrie de masse (paragraphe 6.2).

6.1.b. *Le néodyme*

Pour le Nd, les volumes d'eau nécessaires pour obtenir environ 200 ng de Nd sont plus importants (entre 100 et 300 ml pour obtenir ≈ 200 ng de Nd) que pour le Sr, dans la mesure où les teneurs en Nd des échantillons d'eau sont plus faibles que celles en Sr. Comme dans le cas du Sr, l'échantillon est évaporé sur une plaque chauffante. Contrairement au Sr, aucun spike n'est ajouté étant donné que seuls les rapports isotopiques en Nd sont déterminés. Après évaporation, le résidu sec est redissous 2 à 3 fois avec 20 à 30 µl d'HNO₃ 7M suboilé. La méthode de séparation du Nd des autres éléments (Ca, Sr, Ba...) et des autres REE utilisée à Géosciences Rennes, nécessite l'emploi de deux colonnes. Une première colonne contenant environ 5 ml de résine AG50-X8 (résine échangeuse de cations) permet de séparer les REE des autres éléments (Ba notamment). Une deuxième colonne sur laquelle sont chargées les REE, contenant 1,4 ml de Téflon recouvert d'HDEHP est utilisée pour séparer le Nd des autres LREE selon la méthode décrite par Richard et al. (1976). Cette deuxième colonne permet entre autre d'isoler totalement le Nd du Sm, et d'éviter ainsi toute interférence du ¹⁴⁴Sm sur le ¹⁴⁴Nd lors de la mesure du rapport ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. Le Nd est ensuite chargé sur un filament de Rhénium dégazé et oxydé.

6.2. Détermination des compositions isotopiques du Sr et Nd par spectrométrie de masse

Les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse multicollection FINNIGAN MAT 262 source solide. Pour l'émission du Sr, un monofilament de Tungstène est employé; pour le Nd, la méthode du double filament de Rhénium est utilisée. La totalité des mesures isotopiques a été effectuée au laboratoire de géochimie de Géosciences Rennes.

Dans le cas du Sr, les données sont acquises en mode statique à raison de 15 à 20 blocs de 20 ou 30 rapports par échantillon. Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont corrigés du fractionnement des masses se produisant au cours de l'analyse, par normalisation au rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen calculé à partir de 26 analyses du standard NBS 987 effectuées au cours de ce travail est de $0,710262 \pm 0,000024$ (σ), la valeur certifiée donnée par le National Bureau of Standards étant égale à 0,71025. En conséquence, tous les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenus au cours de ce travail ont été diminués de 0,000012. La précision instrumentale sur la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est de 0,000008 ($2\sigma_m$). La précision "vraie" tenant compte des effets de dérive instrumentale et de l'écart par rapport au standard NBS 987 est estimée à $\pm 0,000030$. Les rapports échantillon/blanc sont supérieurs à 1000 rendant toute contribution du blanc sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré négligeable. La comparaison des concentration en Sr obtenues par spectrométrie de masse avec celles obtenues par ICP-MS est effectuée dans la figure 3.8. Cette figure illustre un très bon accord entre les deux séries de mesures.

Dans le cas du Nd, les données sont acquises en mode semi-dynamique, à raison de 15 à 20 blocs de 20 ou 30 rapports par échantillon. Les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont normalisés au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. Les résultats du standard AMES (certifié à 0,511960) obtenus à partir de 5 analyses réalisées sur la période de passage des échantillons, fournissent une valeur moyenne de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,511963 \pm 0,000007$ (σ). Les valeurs des compositions isotopiques du Nd des échantillons d'eau ne sont pas corrigées de la différence entre la valeur certifiée du standard et la valeur mesurée. La précision analytique sur la mesure du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est en moyenne de $\pm 0,000007$ ($2\sigma_m$). Les blancs de la chimie de séparation du Nd sont de l'ordre de 0,06 ng.

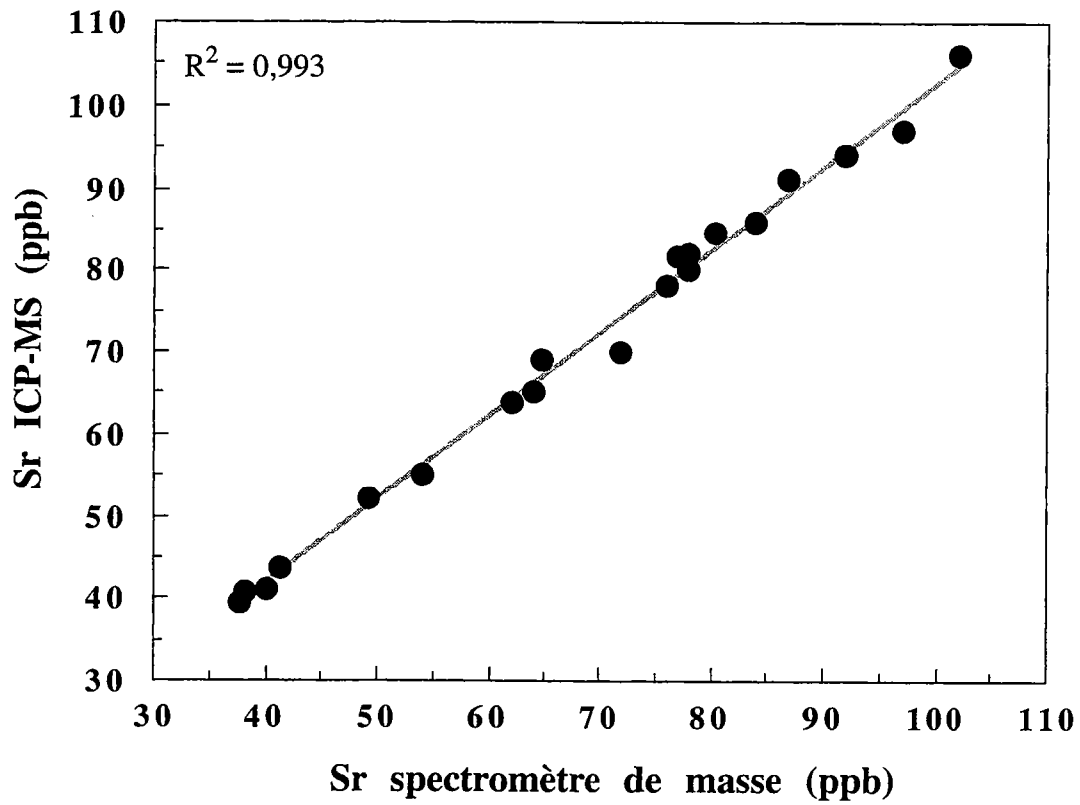


Figure 3.8 : Comparaison des teneurs en Sr obtenues par ICP-MS au Laboratoire de Géochimie de Toulouse, avec celles obtenues par spectrométrie de masse (dilution isotopique) à Géosciences Rennes.

Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ moyen calculé à partir de 5 analyses du standard AMES effectuées au cours de cette étude est de $0,511963 \pm 0,00007$, la valeur certifiée étant égale à $0,511260$. En raison du bon accord entre ces deux valeurs, les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ présentés dans ce travail sont les valeurs brutes issues de la mesure. La précision instrumentale sur la mesure du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est de $0,000007$ ($2\sigma_m$). Néanmoins, et comme dans le cas du Sr, la précision "vraie" est nécessairement moins bonne. A partir de mesures de duplicate et de triplicate effectuées dans le laboratoire de Rennes sur le même spectromètre de masse, nous l'estimons à $\pm 0,000020$ pour le Nd. Comme pour le Sr, les rapports échantillon/blanc sont supérieurs à 1000 rendant toute contribution du blanc sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré négligeable.

CHAPITRE 4

Résultats



CHAPITRE 4

Résultats

Nous avons choisi de présenter les résultats en passant d'abord en revue les formes des spectres et les niveaux de concentrations en REE mesurées dans les fractions d'eau filtrées à 0,2 μm , et ce pour les trois entités hydrologiques définies précédemment (cf. chapitre 2), à savoir: (1) la nappe profonde s'étendant depuis les schistes sains jusqu'aux altérites des versants et des fonds de vallée; (2) la nappe perchée de fond de vallée (zone hydromorphe du Mercy); (3) le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Cette présentation nous permettra de mettre à jour les éventuelles variations de concentrations en REE et de forme de spectres observées au sein, et entre chaque compartiment hydrologique, à l'échelle du bassin versant, et ce en relation avec les conditions hydrodynamiques du moment (hauteur de la nappe, débit à l'exutoire, hauteur de la pluie...).

Toujours en considérant les fractions d'eau filtrées à 0,2 μm , nous nous attacherons ensuite à examiner comment les autres éléments traces, regroupés par affinité géochimique (e.g. [Y]; [Fe, Mn]; [Cu, Zn, Al]; [U, Th]; [Sr, Ba, Rb]) ainsi que le COD, se répartissent à leur tour dans les trois entités hydrologiques, et ce en relation avec la distribution des REE. La présence (ou l'absence) de corrélation entre les REE et les autres éléments traces et/ou les concentrations en COD fournira des informations précieuses quant à la nature des processus régulant les signatures en REE dans le contexte d'un bassin versant du type de celui de Kervidy.

Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons les résultats obtenus (REE, COD et métaux traces) lors des expériences d'ultrafiltration tangentielle réalisées durant ce travail.

L'ensemble des données obtenues dans le cadre de cette thèse (i.e. teneurs en éléments traces; données pH, Eh et température; teneurs en COD) représentant un grand nombre de tableaux, ceux-ci sont présentés dans l'Annexe A, les résultats y étant classés par zone et date d'échantillonnage. Seuls quelques tableaux nécessaires à la bonne illustration de certains résultats importants ont été directement insérés dans ce chapitre.

1. Avant propos : mise en évidence des artefacts liés à la filtration "retardée" des échantillons

Avant de présenter les résultats obtenus et afin de les discuter en ayant pleinement conscience de leur degré de fiabilité, il est important de faire le point sur les artefacts liés au temps écoulé entre le moment où les échantillons sont extraits de leur milieu d'origine et le moment où ils sont filtrés et acidifiés (au maximum quelques heures; cf. chapitre 3). Deux types de problèmes sont en effet à redouter si l'on ne filtre pas les échantillons immédiatement. Le premier concerne les modifications d'ordre physico-chimique engendrées, par exemple, par la ré-oxydation et la précipitation d'éléments initialement présents en solution à l'état réduit. Ainsi, pour des eaux réduites riches en Fe^{2+} , toute oxygénation et stockage prolongé des échantillons est susceptible de conduire à la précipitation d'oxy-hydroxyde ferrique insoluble. Ceci est d'autant plus vrai que les cinétiques d'oxydation du Fe^{2+} peuvent être très rapides, de l'ordre de 2 à 3 minutes dans certains cas (Millero et al., 1987). Si un tel processus se produit, il aura pour conséquence l'extraction d'une grande partie du Fe hors de la solution lors de la filtration des échantillons, ainsi que de tout élément susceptible soit, de se substituer au Fe^{3+} dans les oxy-hydroxydes soit, d'être adsorbé à la surface de ces mêmes oxy-hydroxydes.

Le deuxième problème provient de la capacité qu'ont certaines micro-particules à s'agréger entre elles. Là encore, les cinétiques peuvent être très rapides. Ainsi, Newman et al. (1994) présentent les résultats d'une expérience durant laquelle des micro-particules de $0,01 \mu\text{m}$ de diamètre en suspension dans l'eau, se sont retrouvées être entièrement coagulées sous forme d'amas de $1 \mu\text{m}$ de diamètre et ce, après un temps de résidence dans la solution de seulement 2 heures (cf. aussi Buffle et Leppard, 1995). Là encore, le résultat est que l'on pourra assister à l'extraction hors de la solution, d'un certain nombre d'éléments susceptibles d'être adsorbés à la surface des particules elles-mêmes capables de coaguler entre elles et donc d'être par la suite, retenues sur les filtres de $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre de pores utilisés pour les filtrations.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les échantillons collectés lors de la deuxième année ont tous été filtrés et acidifiés directement sur le terrain, avec un intervalle de temps entre le prélèvement, la filtration et le conditionnement en milieu acide, n'excédant jamais une minute. Ces échantillons ne sont donc pas affectés par les artefacts mentionnés

plus haut. Lors de la première année, par contre, une grande partie des échantillons n'a pas été filtrée sur le terrain, mais au laboratoire de retour du terrain. Cette façon de procéder découle du fait qu'à l'époque, nous n'avions pas conscience de la richesse en Fe^{2+} de certains des échantillons, et nous ignorions la présence de micro-particules en quantités importantes dans certains des échantillons. De ce fait, nous pensions que les artefacts liés au vieillissement des échantillons se trouveraient minorés, voire éliminés, avec des temps de transfert entre le terrain et le laboratoire n'excédant jamais 6 à 12 heures. Néanmoins, et afin de tester la présence d'éventuelles modifications, nous avons pris soin d'effectuer deux échantillonnages en double pendant cette période (l'un le 11/3/97; l'autre le 13/5/97) avec, dans chaque cas, un aliquote filtré et acidifié sur le terrain et un aliquote filtré et acidifié lors du retour au laboratoire.

Dans le but de contrôler si de tels artefacts se sont produits ou non et ainsi de valider ou d'invalider certains des résultats de la campagne 1997, nous avons reporté dans le tableau 4.1 les teneurs en REE et en autres éléments traces des deux échantillonnages effectués en double lors de cette première année. En outre, nous avons reporté dans la figure 4.1 les teneurs en certains éléments traces clés (REE, Fe, Al, Mn et Sr) mesurées dans les échantillons filtrés au laboratoire, en fonction de celles obtenues dans les mêmes échantillons mais filtrés sur le terrain. Nous insistons sur le fait que tout écart possible entre les deux séries de données, de prime abord dommageable car synonyme d'erreur concernant les données obtenues la première année, peut cependant, être une source d'informations intéressantes concernant la spéciation et la distribution des éléments traces dans ces eaux.

L'examen du tableau 4.1 et de la figure 4.1 permet de dresser les bilans suivants :

1) les teneurs en Rb, Ba et Sr sont rigoureusement identiques entre les fractions d'échantillons filtrées immédiatement sur le terrain et celles filtrées au laboratoire, ce à quoi nous pouvions nous attendre sur des éléments généralement considérés comme appartenant au "vrai" dissous (Viers et al., 1997). Trois autres éléments entrent également dans cette catégorie; il s'agit du Mn, du Zn et du Cu, dont les écarts sont nuls (Mn), ou restreints aux très faibles concentrations (Cu et Zn). Pour ces deux derniers éléments, les écarts observés sont plutôt synonymes d'incertitudes liées à la mesure ICP-MS proprement dite, que de problèmes liés à la filtration retardée des échantillons.

2) à l'inverse, des différences significatives sont enregistrées pour le Fe et l'Al. Toutefois, l'examen du tableau 4.1 et de la figure 4.1 montre que tous les échantillons ne

	Ruisseau [703]		PF1 [PZ 145]		PF3 [PZ 147]		PR2 [PZ 149]		PJ1 [PZ 150]		PJ2 [PZ 151]		PJ3 [PZ 152]		PJ4 [PZ 153]									
	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo								
Al	21.6	19.8	8%	264.7	171.5	35%	264.7	215.9	18%	89.1	106.6	-	4.6	3.2	30%	16.3	10.3	37%	28.2	26.0	8%	70.0	65.0	7%
Mn	16.6	17.3	-	121.6	116.0	5%	67.7	68.2	-	108.8	126.7	-	470.8	469.2	0%	38.4	40.0	-	9.8	9.6	2%	29.2	29.5	-
Fe	57	57	1%	3546	1712	52%	1900	1252	34%	89	103	-	21	24	-	51	54	-	42	46	-	48	46	4%
Cu	0.9	0.7	27%	4.0	3.9	3%	8.6	8.6	0%	2.4	2.4	-	0.7	0.4	38%	0.7	0.7	-	0.4	0.1	62%	0.9	0.6	27%
Zn	16	15	7%	2	2	4%	13	9	30%	11	12	-	14	15	-	7	7	-	10	9	9%	24	24	3%
Rb	1.31	1.39	-	0.27	0.27	2%	0.34	0.37	-	1.28	1.30	-	1.60	1.57	2%	0.65	0.66	-	1.17	1.25	-	1.90	1.95	-
Sr	84.5	87.2	-	36.3	36.4	0%	41.5	40.7	2%	67.4	71.4	-	72.9	72.4	1%	124.2	126.3	-	178.3	178.3	0%	213.1	211.8	1%
Y	0.17	0.19	-	0.57	0.50	12%	1.44	1.25	13%	0.42	0.47	-	0.31	0.25	21%	0.29	0.24	14%	0.33	0.33	-	0.99	0.92	7%
Ba	26.7	27.1	-	7.3	6.7	9%	6.3	5.7	11%	19.2	22.1	-	19.9	19.6	1%	20.2	20.9	-	32.0	31.8	1%	81.8	80.2	2%
La	0.337	0.305	9%	1.130	0.870	23%	3.686	2.949	20%	0.810	0.832	-	0.551	0.432	22%	0.289	0.235	19%	0.168	0.169	-	0.259	0.234	10%
Ce	0.175	0.178	-	2.401	1.794	25%	8.898	7.325	18%	1.900	1.935	-	0.597	0.464	22%	0.428	0.332	22%	0.080	0.091	-	0.304	0.280	8%
Pr	0.094	0.087	8%	0.337	0.267	21%	1.159	0.976	16%	0.298	0.288	3%	0.147	0.101	31%	0.080	0.067	17%	0.030	0.031	-	0.062	0.060	3%
Nd	0.455	0.387	15%	1.492	1.125	25%	4.824	3.941	18%	1.315	1.298	1%	0.680	0.489	28%	0.378	0.306	19%	0.166	0.150	10%	0.284	0.087	69%
Sm	0.107	0.056	47%	0.308	0.237	23%	0.830	0.723	13%	0.252	0.253	-	0.100	0.045	55%	0.065	0.056	14%	0.037	0.037	-	0.093	0.163	-
Eu	0.021	0.014	31%	0.053	0.046	12%	0.168	0.136	19%	0.049	0.049	0%	0.024	0.000	100%	0.018	0.019	-	0.011	0.013	-	0.031	0.035	-
Gd	0.050	0.048	4%	0.212	0.185	13%	0.645	0.535	17%	0.179	0.181	-	0.094	0.051	46%	0.059	0.051	14%	0.042	0.065	-	0.127	0.070	45%
Tb	0.009	0.006	32%	0.030	0.022	27%	0.073	0.057	22%	0.026	0.027	-	0.012	0.007	43%	0.009	0.007	17%	0.012	0.008	33%	0.020	0.027	-
Dy	0.024	0.020	16%	0.099	0.091	8%	0.275	0.225	18%	0.093	0.093	0%	0.038	0.025	35%	0.037	0.022	41%	0.031	0.044	-	0.113	0.102	10%
Ho	0.007	0.008	-	0.025	0.021	17%	0.060	0.043	28%	0.020	0.015	26%	0.008	0.007	7%	0.008	0.007	7%	0.011	0.010	10%	0.025	0.018	28%
Er	0.010	0.010	0%	0.066	0.061	8%	0.157	0.129	18%	0.046	0.041	11%	0.025	0.016	36%	0.019	0.015	24%	0.013	0.013	0%	0.073	0.027	63%
Tm	0.002	0.004	-	0.006	0.008	-	0.016	0.016	1%	0.004	0.011	-	0.002	0.003	-	0.004	0.005	-	0.002	0.005	-	0.007	0.014	-
Yb	0.011	0.021	-	0.062	0.044	29%	0.122	0.110	10%	0.032	0.039	-	0.025	0.008	69%	0.018	0.020	-	0.014	0.019	-	0.045	0.021	54%
Lu	0.002	0.005	-	0.012	0.007	40%	0.019	0.018	8%	0.008	0.009	-	0.003	0.002	50%	0.006	0.004	36%	0.003	0.001	60%	0.012	0	-
ΣRE	1.304	1.149	12%	6.232	4.778	23%	20.931	17.183	18%	5.031	5.069	-	2.305	1.650	28%	1.416	1.145	19%	0.621	0.656	-	1.455	1.137	22%
Ce/Ce*	0.229	0.256	-	0.910	0.870	4%	1.007	1.009	0%	0.905	0.924	-	0.491	0.519	-	0.659	0.621	6%	0.264	0.294	-	0.559	0.551	2%
ΣLREE	10.3	8.4	18%	11.2	9.9	12%	14.3	14.2	1%	11.4	11.2	1%	10.1	12.9	-	7.9	7.7	2%	3.8	3.0	22%	2.4	3.1	-
ΣHREE																								

Echantillonnage du 11/3/97

Tableau 4.1 : Comparaison des teneurs en métaux traces (en ppb) obtenues sur des échantillons d'eau filtrés sur le terrain avec les teneurs obtenues sur les mêmes échantillons filtrés au laboratoire (2 échantillonnages : 11/3/97 et 13/5/98).

Ruisseau [712]		PF1 [PZ 183]		PF3 [PZ 185]		PF3 [PZ 187]		PJ1 [PZ 188]		PJ2 [PZ 189]		PJ3 [PZ 190]		PJ4 [PZ 191]					
		terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo	terrain	labo				
Al	11.3	14.0	-	7.4	55.7	-	6.9	42.6	3.9	3.2	17%	12.3	14.6	30.3	26.7	12%	78.2	69.9	11%
Mn	6.9	7.4	-	22.2	23.1	-	20.0	16.7	351.7	375.2	-	145.0	148.0	11.2	11.5	-	32.9	32.6	1%
Fe	59	68	-	30	71	-	45	42	27	32	-	44	60	58	71	-	69	74	-
Cu	0.4	0.8	-	2.2	3.2	-	0.7	0.9	0.1	0.4	-	0.2	0.5	0.1	0.4	-	0.6	0.8	-
Zn	10	10	1%	15	16	-	7	6	12	12	-	4	5	9	10	-	24	25	-
Rb	0.93	0.93	0%	0.38	0.41	-	0.59	0.64	1.34	1.41	-	0.81	0.81	1.16	1.21	-	1.51	1.60	-
Sr	71.2	72.3	-	50.0	49.4	1%	45.6	47.6	64.9	65.7	-	82.1	85.4	163.9	170.1	-	202.6	210.0	-
Y	0.08	0.08	-	0.12	0.14	-	0.09	0.06	0.22	0.19	14%	0.17	0.14	0.27	0.26	4%	0.96	0.99	-
Ba	18.9	19.5	-	7.6	7.7	-	5.6	5.3	17.3	18.0	-	14.1	14.7	29.9	30.0	0%	82.2	83.7	-
La	0.144	0.138	4%	0.350	0.372	-	0.164	0.105	0.386	0.307	20%	0.170	0.140	0.140	0.131	7%	0.249	0.271	-
Ce	0.074	0.077	-	0.749	0.832	-	0.361	0.254	0.440	0.338	23%	0.258	0.212	0.087	0.089	-	0.292	0.307	-
Pr	0.039	0.038	2%	0.101	0.109	-	0.058	0.039	0.091	0.068	26%	0.046	0.038	0.026	0.024	7%	0.067	0.067	-
Nd	0.180	0.165	8%	0.413	0.473	-	0.234	0.169	0.363	0.301	17%	0.195	0.168	0.106	0.096	9%	0.289	0.325	-
Sm	0.035	0.027	23%	0.076	0.096	-	0.040	0.032	0.055	0.046	17%	0.051	0.027	0.028	0.029	-	0.088	0.076	14%
Eu	0.013	0.015	-	0.018	0.018	-	0.014	0.010	0.021	0.015	27%	0.015	0.012	0.018	0.020	-	0.050	0.052	-
Gd	0.030	0.031	-	0.058	0.082	-	0.040	0.031	0.067	0.059	11%	0.039	0.035	0.047	0.045	5%	0.122	0.124	-
Tb	0.002	0.003	-	0.006	0.007	-	0.004	0.003	0.005	0.005	-	0.004	0.004	0.005	0.005	5%	0.019	0.020	-
Dy	0.010	0.018	-	0.016	0.026	-	0.018	0.018	0.024	0.023	2%	0.021	0.019	0.029	0.028	5%	0.112	0.115	-
Ho	0.004	0.003	9%	0.004	0.003	20%	0.004	0.001	0.007	0.003	67%	0.005	0.004	0.006	0.006	-	0.029	0.024	17%
Er	0.006	0.009	-	0.013	0.017	-	0.009	0.008	0.016	0.014	9%	0.014	0.011	0.018	0.017	4%	0.074	0.069	6%
Tm	0.002	0.001	58%	0.002	0.002	19%	0.001	0.001	0.003	0.002	37%	0.002	0.002	0.003	0.002	7%	0.010	0.010	6%
Yb	0.006	0.007	-	0.011	0.011	1%	0.004	0.003	0.008	0.007	13%	0.012	0.007	0.011	0.008	30%	0.047	0.043	8%
Lu	0	0.003	-	0.001	0.003	-	0.001	0.000	0.002	0.000	100%	0.002	0.001	0.001	0.001	37%	0.006	0.005	19%
ΣREE	0.547	0.534	2%	1.818	2.050	-	0.952	0.673	1.486	1.189	20%	0.833	0.678	0.526	0.502	5%	1.455	1.508	-
Ce/Ce*	0.232	0.247	-	0.933	0.967	-	0.868	0.932	0.549	0.549	0%	0.683	0.676	0.337	0.371	-	0.531	0.532	0%
ΣLREE	8.1	6.3	22%	17.3	14.1	18%	11.7	9.9	11.1	10.0	10%	7.7	7.6	3.3	3.4	-	2.4	2.6	-
ΣHREE																			

Tableau 4.1 : Suite

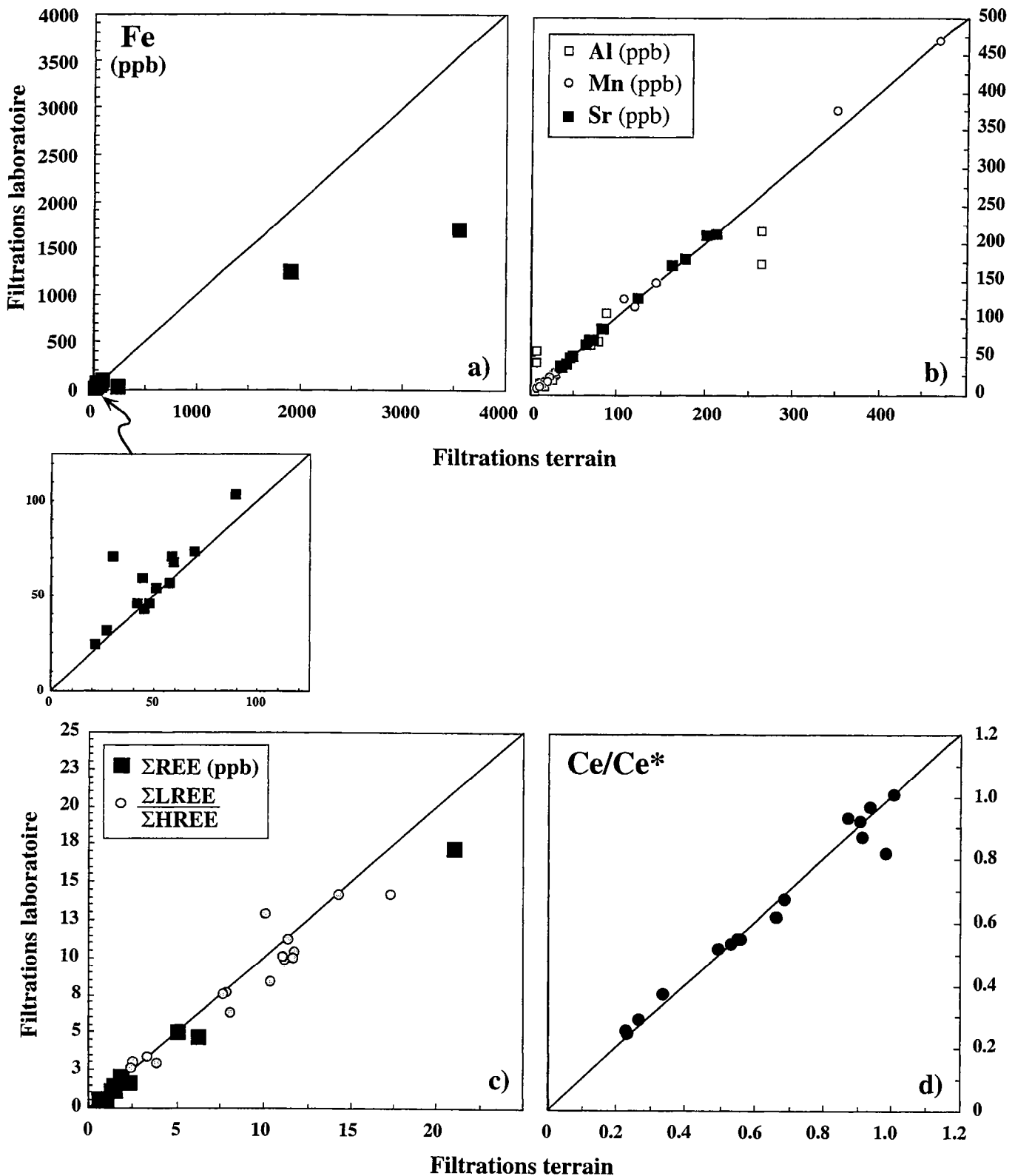


Figure 4.1 : Diagrammes illustrant la plus ou moins bonne cohérence entre les concentrations mesurées à partir des échantillons filtrés au laboratoire et celles obtenues à partir des mêmes échantillons mais filtrés immédiatement sur le terrain. Les droites représentées dans les diagrammes sont des droites de pente 1 sur lesquelles doivent s'aligner les points au cas où il y a des valeurs identiques entre les filtrations au laboratoire et les filtrations sur le terrain. On notera d'une part, le comportement contrasté du Sr (très bonne cohérence des valeurs) par rapport à celui du Fe et de l'Al (fortes déviations pour les valeurs élevées) et d'autre part, la très bonne cohérence des valeurs du rapport Ce/Ce*.

sont pas affectés de la même façon. Ainsi, nous nous apercevons que les teneurs en Fe dupliquent bien lorsqu'elles sont inférieures à 100 ppb (cas des piézomètres PJ1, PJ2, PJ3, PJ4, PR2 et du ruisseau), alors que des différences pouvant atteindre au moins 50% sont observées pour les fractions filtrées au laboratoire, lorsque les teneurs dépassent 100 ppb (cas des piézomètres PF1 et PF3). Un tel comportement est symptomatique de la présence initiale de Fe^{2+} dans les échantillons PF1 et PF3, lequel Fe^{2+} a été oxydé puis a précipité pendant le transport des fractions d'échantillons filtrées au laboratoire. Nous verrons par la suite que la présence de Fe^{2+} dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3 est cohérente avec les mesures de potentiels d'oxydo-réduction effectuées dans ces deux piézomètres (cf. Jaffrézic, 1997). Dans le cas de l'Al, nous observons également une relative sélectivité des problèmes dans la mesure où certains échantillons ne sont pas ou peu affectés (ruisseau, PJ3 et PJ4), alors que d'autres montrent des écarts importants entre les filtrations sur le terrain et les filtrations au laboratoire (cf. PF3; échantillonnage du 11/3/97). Ceci étant, et contrairement au Fe, les problèmes ne concernent pas les seuls piézomètres PF1 et PF3 car des différences importantes sont également observées sur certains des piézomètres du versant (cf. PJ2, échantillonnage du 11/3/97). L'Al étant un composant essentiel des argiles (kaolinite, notamment), il est vraisemblable que les diminutions de concentration entre les fractions d'échantillon filtrées sur le terrain et celles filtrées au laboratoire, soient liées à des phénomènes de coagulation de micro-particules minérales, du type de ceux observés expérimentalement par (Newman et al., 1994).

3) concernant les REE, 10 des 16 fractions d'échantillons filtrées au laboratoire, présentent des concentrations significativement plus faibles que celles mesurées dans les fractions correspondantes filtrées sur le terrain. Les écarts les plus importants (jusqu'à 52%) sont observés dans les échantillons présentant les plus fortes différences de concentration en Fe et en Al. Par exemple, les différences de concentrations en REE sont de 23% et 18% pour échantillons PF1 et PF3 du 11/3/97, échantillons caractérisés par ailleurs par des pertes en Fe de 52% et 34%, respectivement. De même, l'échantillon PJ2 du 11/3/97 présente une diminution de 19% de sa concentration en REE, entre le terrain et le laboratoire, diminution corrélée avec une perte en Al de 37%. Ainsi, l'hypothèse que les deux processus invoqués plus haut - i.e. la précipitation d'oxydes ferriques et la coagulation de micro-particules argileuses - aient induit un changement d'état d'une partie des REE dans ces échantillons (passage d'une granulométrie de particules $<0,2 \mu m$ à une granulométrie $>0,2 \mu m$) est plus que probable. Cette interprétation est cohérente avec la capacité reconnue des oxy-

hydroxydes de fer et des particules argileuses, à piéger les REE (Koeppenkastrop et al., 1991; Sholkovitz, 1995).

4) enfin, toujours concernant les REE, nous notons que les diminutions de concentrations ne s'accompagnent, ni de modifications significatives des formes de spectres, ni de variations de l'anomalie en Ce. Ainsi, l'échantillon PF3 du 11/3/97 montre des rapports et Ce/Ce* quasi identiques dans les aliquotes filtrés sur le terrain et ceux filtrés au laboratoire, alors que la teneur en REE totale décroît de près de 20% entre le terrain et le laboratoire. Cette similitude de la forme des spectres de REE, indiquant que les abondances relatives des REE les unes par rapport aux autres ne sont pas modifiées lors de la précipitation des oxy-hydroxydes ferriques et de l'agrégation des micro-particules argileuses, est mise en évidence dans la figure 4.2.

A partir de toutes ces observations, nous voyons donc que le fait d'avoir filtré une partie des échantillons au laboratoire (échantillons de la campagne 1997), et non pas directement sur le terrain, a entraîné un certain nombre d'artefacts au niveau des données acquises lors de la première année de ce travail. Ainsi, les concentrations en Fe des échantillons provenant des piézomètres PF1 et PF3 n'auront qu'une valeur indicative, les valeurs données dans les tableaux de l'Annexe A étant nécessairement sous-estimées par rapport aux concentrations réelles. Cette remarque est également valable pour les concentrations en Al et en REE, mais concerne cette fois-ci, la quasi totalité des points de prélèvement. Cependant, un point positif important émerge de ces observations : la forme des spectres de REE, incluant l'anomalie en Ce, ne semble pas avoir été affectée lors des co-précipitations entre le Fe et les REE et lors de l'agrégation des particules entre elles, deux processus susceptibles de se produire pendant le transport et le stockage même court, des échantillons avant filtration et acidification.

En conclusion, il sera tenu compte des artefacts de concentration introduits au niveau des échantillons filtrés au laboratoire, en majorant les erreurs analytiques liées à la mesure ICP-MS, des écarts observés dans le tableau 3.5 (cf. chapitre 3) et ce, pour les différents éléments et les différents sites étudiés (cf. tableau 4.2). En outre, les échantillons affectés seront par la suite, distingués des autres par des symboles différents dans les figures visant à illustrer les variations de concentrations en métaux traces au sein de, ou entre les différents sites étudiés. Enfin, les discussions seront conduites en privilégiant

	Ruisseau	PR2	PF1	PF3	PJ1 à PJ4
Al	10%	0%	35%	20%	40%
Mn	0%	15%	5%	0%	0%
Fe	0%	10%	80%	35%	0%
Cu	25%	0%	5%	0%	0%
Zn	10%	0%	0%	0%	0%
Rb	0%	0%	0%	0%	0%
Sr	0%	0%	0%	0%	0%
Y	0%	0%	10%	10%	15%
Ba	0%	0%	10%	10%	0%
Σ REE	10%	30%	50%	20%	30%

Tableau 4.2 : Tableau donnant les majorations d'erreur appliquées aux échantillons de l'année 1997 filtrés et acidifiés au laboratoire (valeurs estimées à partir de la comparaison des résultats obtenus sur les doublets - filtration terrain et filtration laboratoire - du 11 mars et du 11 mai 1997).

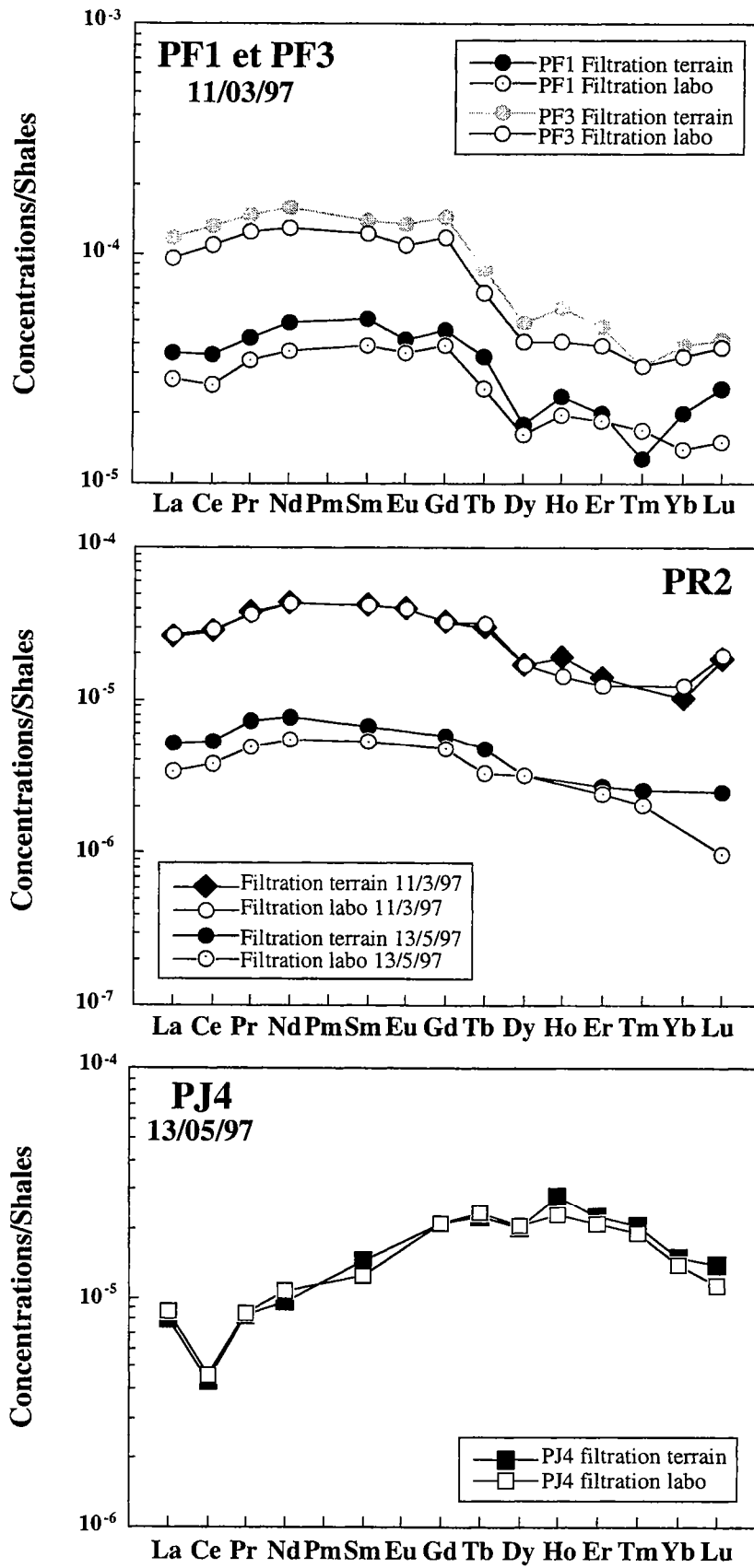


Figure 4.2 : Diagramme comparant les spectres de REE obtenus sur des échantillons d'eau filtrés et acidifiés sur le terrain avec ceux obtenus sur les mêmes échantillons, mais filtrés et acidifiés au laboratoire.

au maximum les résultats de la campagne 1998, pendant laquelle tous les échantillons ont été filtrés et acidifiés directement sur le terrain.

2. Concentrations en REE et autres métaux traces dans les eaux filtrées à 0,2 µm

2.1. REE

2.1.a. La nappe profonde

• Concernant l'eau de la partie de la nappe profonde, située dans les altérites de schistes (piézomètres à -1,5 m, -3 m et -4 m; source Boquetteu), nous pouvons constater une assez grande variabilité des spectres, avec trois grands types répartis de l'amont vers l'aval (cf. figures 4.3 et 4.4). *Le premier type* est observé au niveau des plateaux et des versants (Boquetteu; PG4, PG5 et PG6) où les spectres sont caractérisés par de très fortes anomalies en Ce ($0,05 < Ce/Ce^* < 0,15$), par un enrichissement en LREE par rapport aux HREE ($1,75 < La_N/Yb_N < 10,4$) avec un saut au niveau du Tb et du Dy, et enfin par des teneurs en REE (sauf le Ce) égales à 10^{-4} et 10^{-5} celles des shales. *Le deuxième type* est observé au niveau des piézomètres à -4 m situés quelques mètres au dessus (PJ4) ou en dessous du point d'inflexion topographique (PJ1, PJ2, PJ3 et PG3). Les spectres à ces endroits sont caractérisés par des anomalies négatives en Ce d'amplitude modérée ($0,3 < Ce/Ce^* < 0,7$), une forme plus plate ($0,73 < La_N/Yb_N < 1,40$) sauf pour PJ1 ($La_N/Yb_N = 1,80$), et des teneurs faibles, comprises entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ fois celles des shales. Enfin, *le troisième type* est obtenu pour les piézomètres situés les plus près du ruisseau en fond de vallée (PF2, PF3 et PG2) où les spectres sont caractérisés par une absence quasi totale d'anomalie en Ce ($0,90 < Ce/Ce^* < 1,14$), par une forme en "Z" prononcée (= 15 en moyenne, sauf pour PG2) avec parfois une flexure entre le Tb et le Dy, et enfin, par des teneurs élevées comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} fois les teneurs en REE des shales.

• Concernant la partie la plus profonde de la nappe, située dans les schistes sains (piézomètres à -6 m, -8 m et -40 m), nous constatons l'apparition d'un quatrième type de spectres caractérisé par une absence d'anomalie négative en Ce et des teneurs en REE très

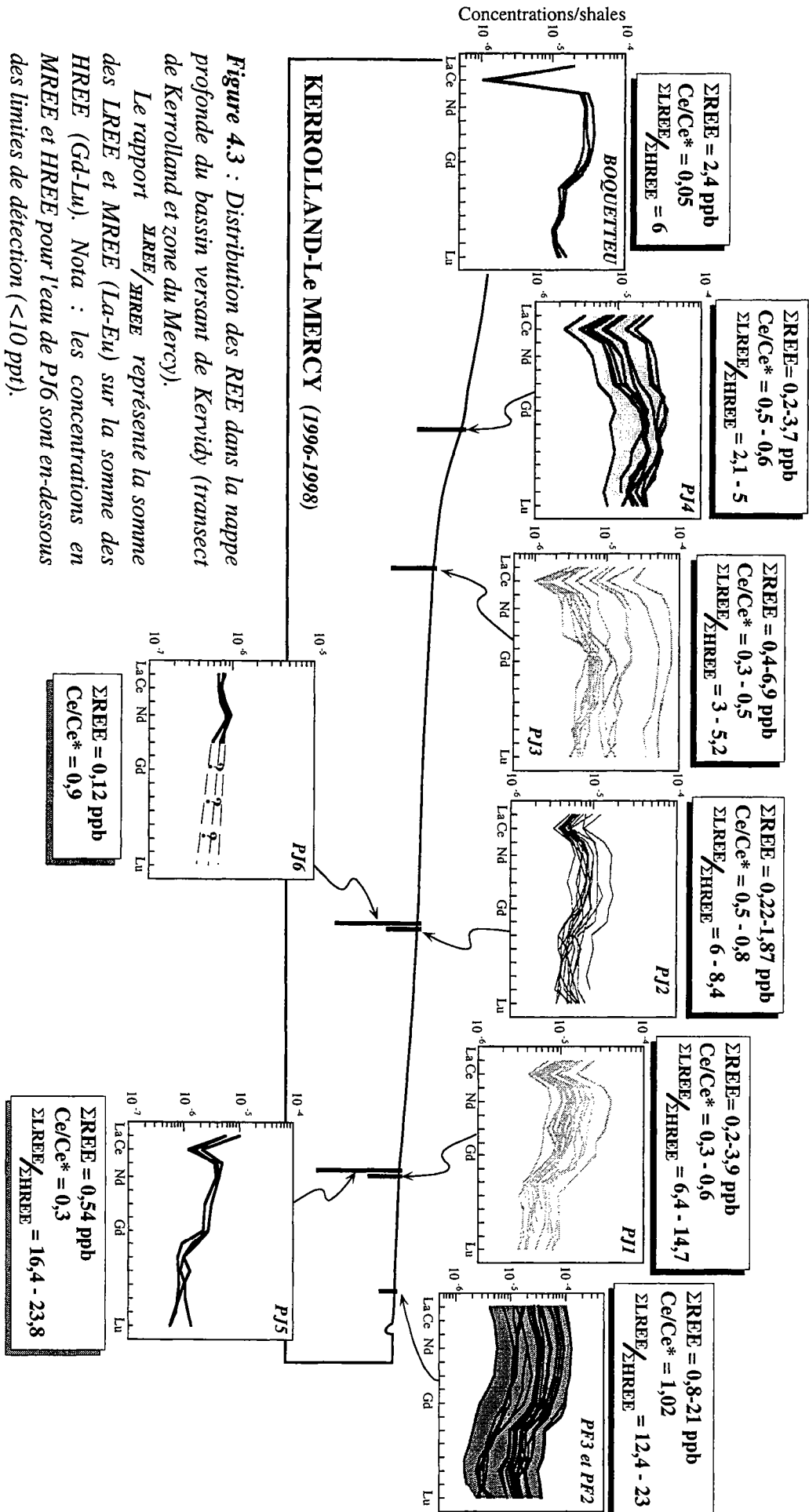


Figure 4.3 : Distribution des REE dans la nappe profonde du bassin versant de Kervidy (tranchet de Kerrolland et zone du Mercy).

Le rapport $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ représente la somme des LREE et MREE (La-Eu) sur la somme des HREE (Gd-Lu). Nota : les concentrations en MREE et HREE pour leau de P16 sont en-dessous des limites de détection (<10 ppt).

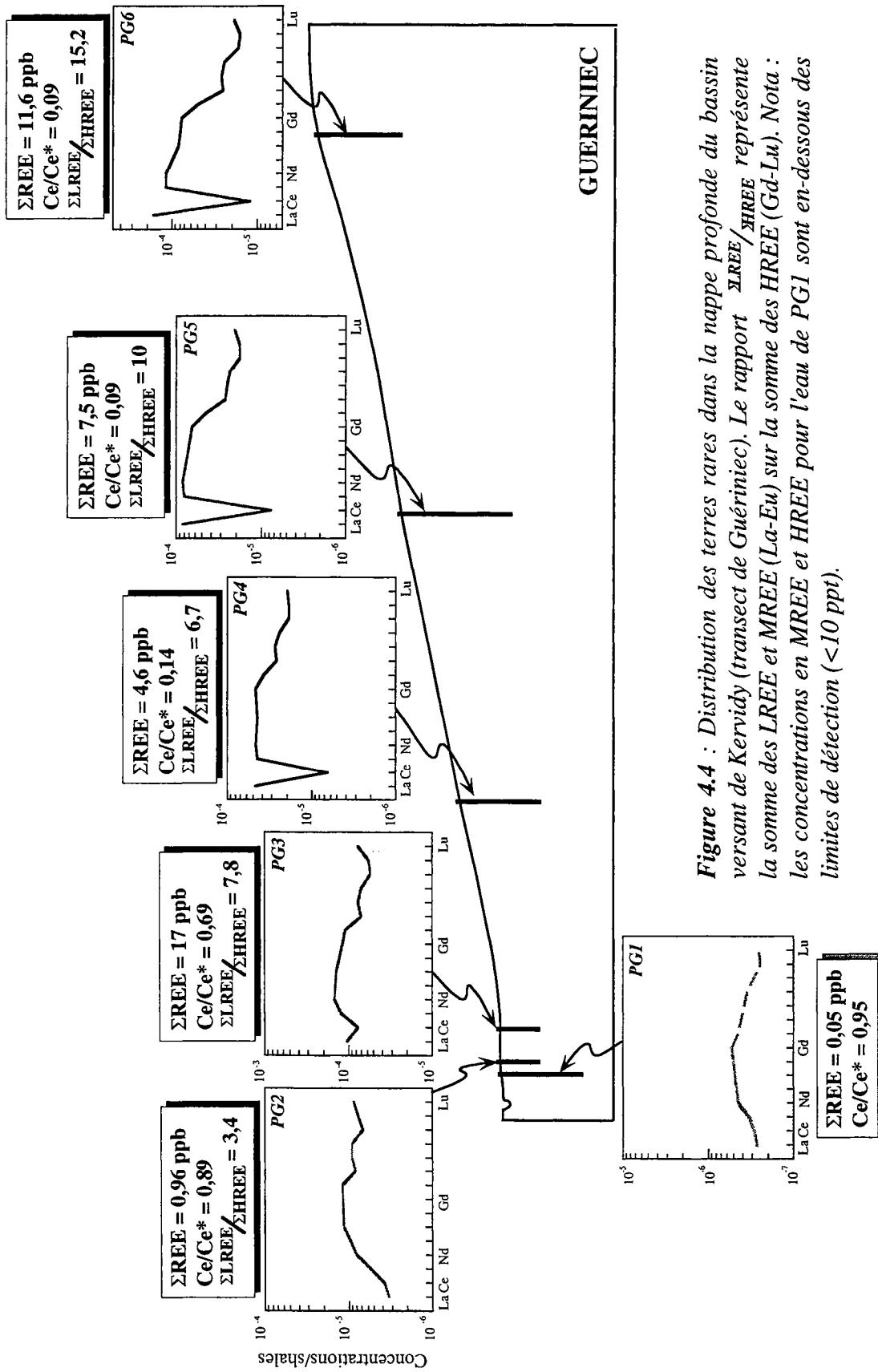


Figure 4.4 : Distribution des terres rares dans la nappe profonde du bassin versant de Kervidy (traverse de Guérinic). Le rapport $\Sigma_{LREE}/\Sigma_{HREE}$ représente la somme des LREE et MREE (La-Eu) sur la somme des HREE (Gd-Lu). Nota : les concentrations en MREE et HREE pour l'eau de PG1 sont en-dessous des limites de détection (<10 ppt).

faibles, comprises entre 2.10^{-7} et 10^{-6} fois celles des shales, c'est-à-dire des teneurs 10 à 100 fois inférieures à celles de la partie supérieure de la nappe située dans les altérites. Ce quatrième type de spectres est observé au niveau de PJ6, PG1 et du forage à -40 m (figure 4.5). Par contre, les spectres de REE de l'eau du piézomètre PJ5, situé à l'aval du transect de Kerrolland, ne possèdent pas les caractéristiques de la nappe profonde des schistes, mais typiquement celles de la partie supérieure de la nappe située dans les altérites (PJ1, par exemple; cf. figure 4.3).

A partir des figures 4.3 et 4.4 et des tableaux de données présentés dans l'Annexe A, il apparaît clairement que la répartition spatiale des hétérogénéités de signatures en REE dans la nappe profonde de Kervidy (à savoir : présence d'une forte anomalie négative en Ce au niveau des zones de plateau et des versants, disparition progressive de l'anomalie négative en Ce vers l'aval, absence d'anomalie en Ce couplée à des teneurs en REE très faibles dans la partie de la nappe circulant dans les schistes sains) est une constante indépendante de l'époque et du transect considéré. Cette conclusion est renforcée par la figure 4.6 qui illustre dans le détail la quasi constance des rapports Ce/Ce* dans l'eau des sites PJ1, PJ2, PJ3, PJ4 et PF3 au cours des deux années d'étude. Ce fait est aussi vérifié au niveau des formes de spectres de REE (rapport) sauf dans le cas des piézomètres PJ1 et PF3, où l'eau tend à s'enrichir temporairement en LREE par rapport aux HREE. Cette grande stabilité dans le temps et dans l'espace des contrastes de signatures en REE exclut d'ores et déjà toute hypothèse suivant laquelle les hétérogénéités observées dans la nappe profonde pourraient être dues à un quelconque événement ponctuel dans le temps et/ou être propre à l'un des deux transects étudiés. Plus vraisemblablement, il s'agit du résultat d'un état stationnaire lié au fonctionnement hydrodynamique et/ou hydrochimique global de la nappe. Nous noterons à partir de la figure 4.6, la variation progressive des rapports au niveau de l'inflexion topographique du versant (= 2-5 pour PJ4 à 6-15 pour PJ1).

Contrairement à la forme des spectres, les teneurs en REE présentent des variations temporelles assez fortes. Les maximums de concentrations sont enregistrés au niveau de PJ1 (0,2 à 4 ppb), PJ3 (0,4 à 7 ppb) et PF3 (0,8 à 21 ppb). Dans chaque cas, les variations sont très supérieures aux différences qui ont pu être induites par la filtration différée au laboratoire de certains des échantillons, et pour cette raison, ne sont pas dues à une quelconque origine analytique.

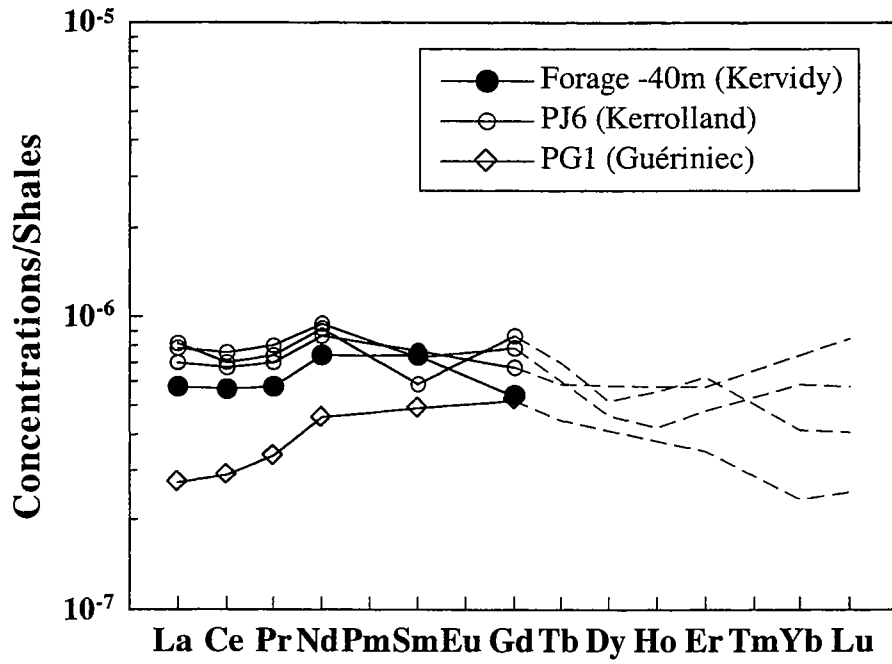


Figure 4.5 : Spectres des teneurs en REE normalisées aux shales de la nappe profonde située dans les schistes prélevée en 3 points du bassin versant de Kervidy.

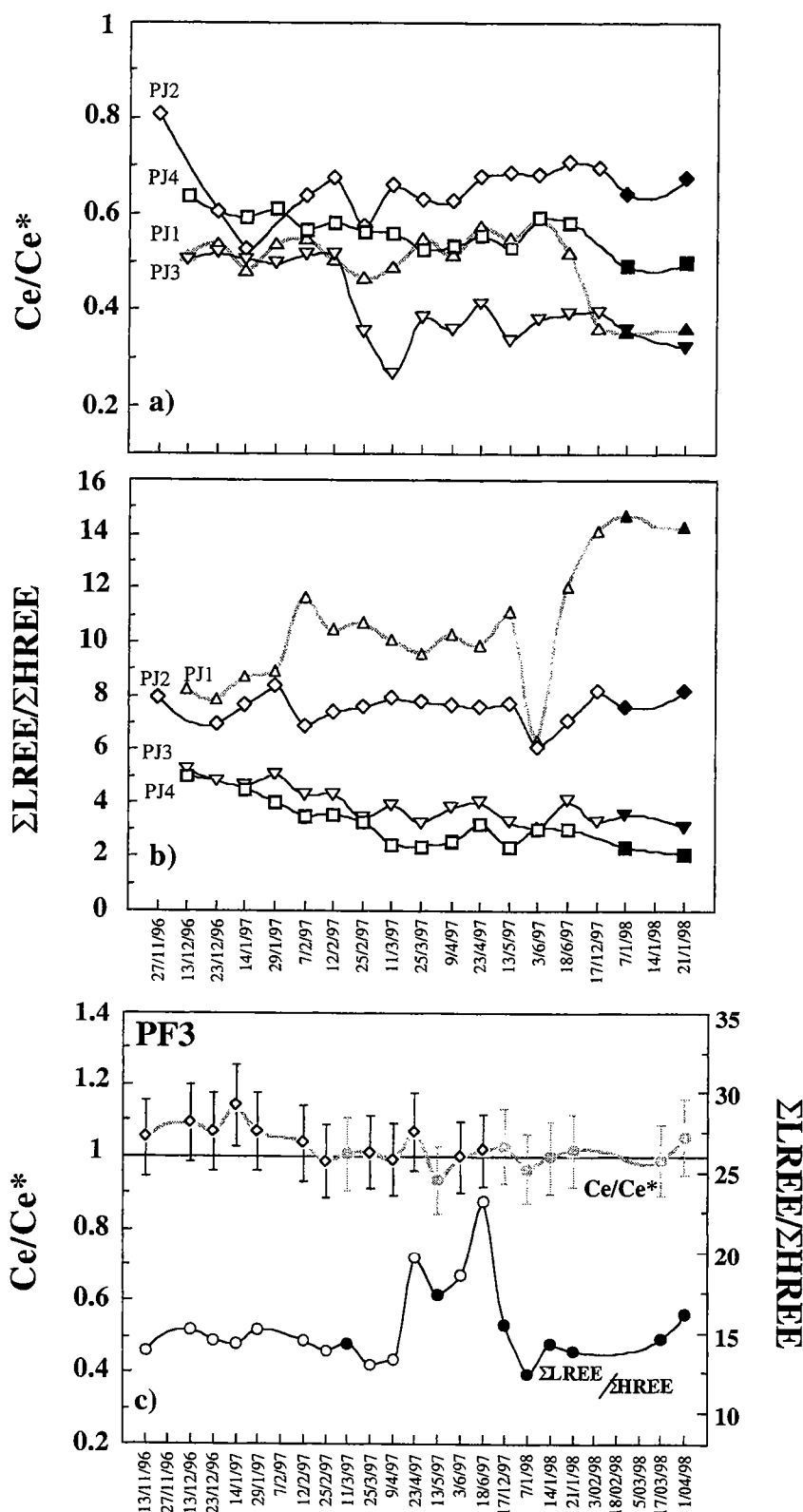


Figure 4.6 : Evolution dans le temps des rapports Ce/Ce^* et $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ dans la nappe profonde du bassin versant de Kervidy (sites du Mercy et de Kerrolland) : a) et b) cas des piézomètres captant l'eau circulant entre -2 et -3 m de profondeur dans les altérites de versant; c) cas du piézomètre captant l'eau circulant à -1 m dans les altérites de fond de vallée. (figurés évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; figurés pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

2.1.b. La nappe perchée (PF1)

L'examen des spectres de REE de la nappe perchée (PF1) représentés dans la figure 4.7 indique une grande similitude avec les spectres de l'eau profonde collectée dans PF3 et dans PF2 (cf. figure 4.3). La forme en "Z" caractéristique des spectres de la partie tout à fait superficielle de la nappe profonde en fond de vallée, est clairement retrouvée au niveau de l'eau de PF1, ainsi que la quasi absence d'anomalie négative en Ce ($0,80 < Ce/Ce^* < 0,98$). Par ailleurs, nous notons des niveaux de concentrations en REE très semblables à ceux de PF3, quoique légèrement décalés vers les basses teneurs (entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $8 \cdot 10^{-5}$ fois les shales pour PF1 contre $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-4} fois les shales pour PF2 et PF3).

Comme dans le cas de la nappe profonde, nous n'observons pas de variation temporelle significative du rapport Ce/Ce* dans l'eau de PF1, et ce malgré des variations de concentrations dépassant largement un ordre de grandeur (figure 4.8). Il en est de même pour la forme des spectres dans la mesure où le rapport reste pratiquement constant au cours du temps (= 10 en moyenne; cf. figure 4.8).

L'évolution des concentrations en REE de l'eau de PF1 dans le temps, est représentée dans la figure 4.8. Nous constatons que les oscillations enregistrées sont de relative basse fréquence, avec deux types d'évolution suivant les années. Au cours de l'année 1996-97, nous observons une évolution en cloche avec un "pic" de concentration vers la fin de l'hiver. Lors de la deuxième année (1997-98) nous observons une distribution en double cloche, un premier maximum étant atteint au milieu de l'hiver, un deuxième survenant au printemps. En outre, nous constatons que le maximum atteint en fin de deuxième année, s'étend sur plus de deux mois, alors que les deux autres sont beaucoup plus brefs dans le temps. Ainsi, il semble que les maxima de concentrations en REE dans l'eau de PF1 soient liés à un facteur saisonnier car ils interviennent généralement en fin d'hiver et/ou au printemps. Ce point sera repris lors de la discussion.

2.1.c. L'eau à l'interface nappes-ruisseau (PR2) et le ruisseau

Les données de REE obtenues sur l'eau du piézomètre PR2 et sur le ruisseau à l'exutoire du bassin versant sont présentées dans les figures 4.9 et 4.10 (PR2) et 4.11, 4.12 et 4.13 (ruisseau). Comme pour tous les autres sites pour lesquels nous disposons un nombre conséquent de données (i.e. PJ1 à PJ4, PF1 et PF3), nous constatons une variabilité

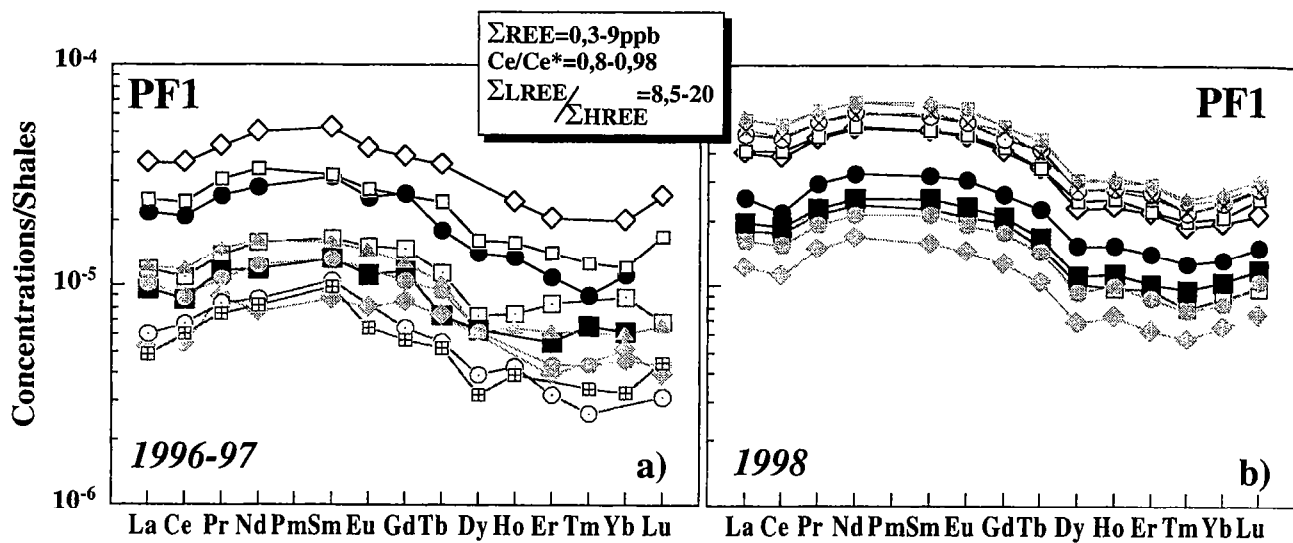


Figure 4.7 : Spectres de REE normalisés aux shales de la nappe perchée temporaire (site du Mercy). On notera la remarquable stabilité de forme des spectres de REE pendant et entre les deux années suivies. a) échantillon filtrés et acidifiés au laboratoire; b) échantillon filtrés et acidifiés sur le terrain.

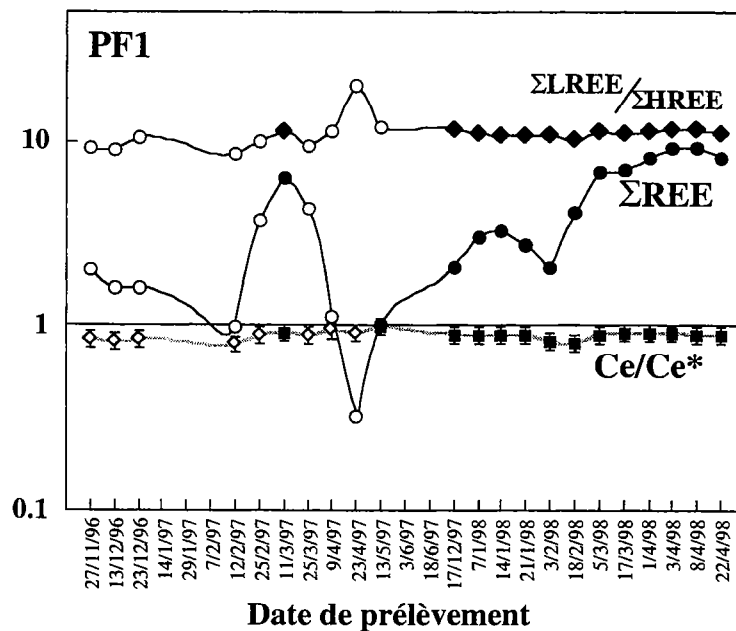


Figure 4.8 : Diagramme illustrant la relative stabilité dans le temps des rapports Ce/Ce^* et $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ dans l'eau de PF1, et ce, malgré la présence d'importantes variations temporelles des teneurs en REE. (Symboles évidés : échantillon filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillon filtrés et acidifiés sur le terrain).

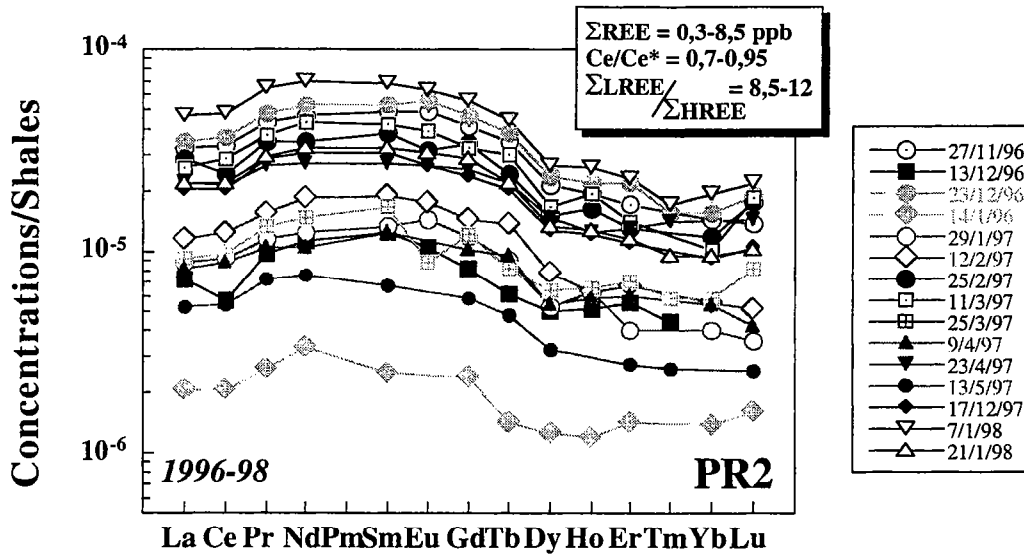


Figure 4.9 : Spectres de REE normalisés aux shales pour l'eau du piézomètre PR2 à l'interface entre la nappe et le ruisseau. Du 17.12.97 au 21.1.98 les échantillons ont été filtrés et acidifiés sur le terrain.

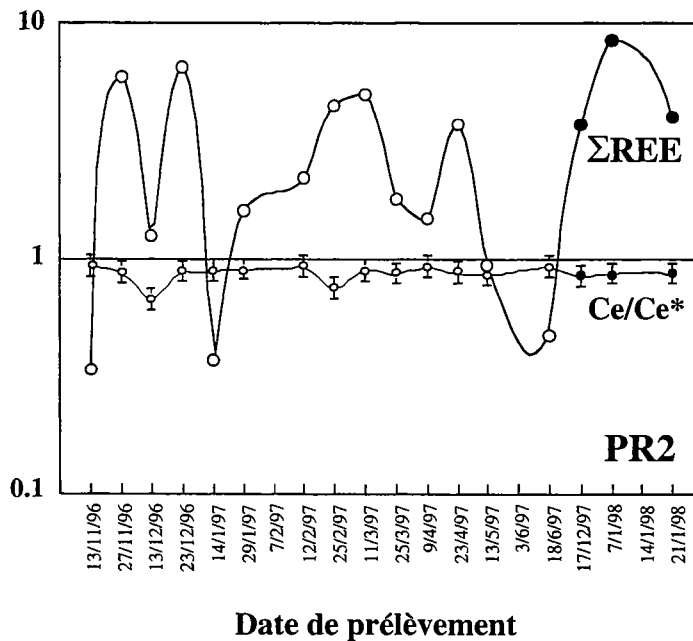


Figure 4.10 : Diagramme illustrant les variations temporelles des teneurs en REE (en ppb) et de l'anomalie en Ce dans l'eau de PR2. On notera qu'une anomalie négative en Ce significative apparaît à deux reprises (13/12/96 et 25/2/97) au cours de la période échantillonnée. (Symboles évidés: échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins: échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

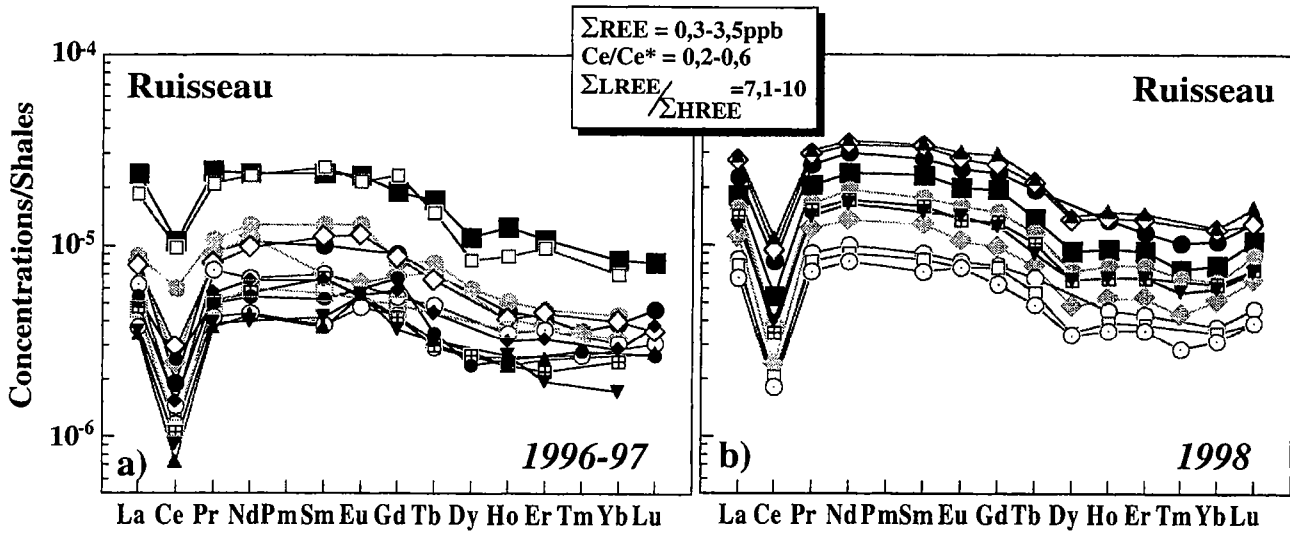


Figure 4.11 : Spectres des REE normalisés aux shales pour le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy - années hydrologiques 1996-97 (a) et 1997-98 (b). Les échantillons collectés en 1996-97 ont été filtrés et acidifiés au laboratoire; ceux collectés en 1998 ont été filtrés et acidifiés sur le terrain.

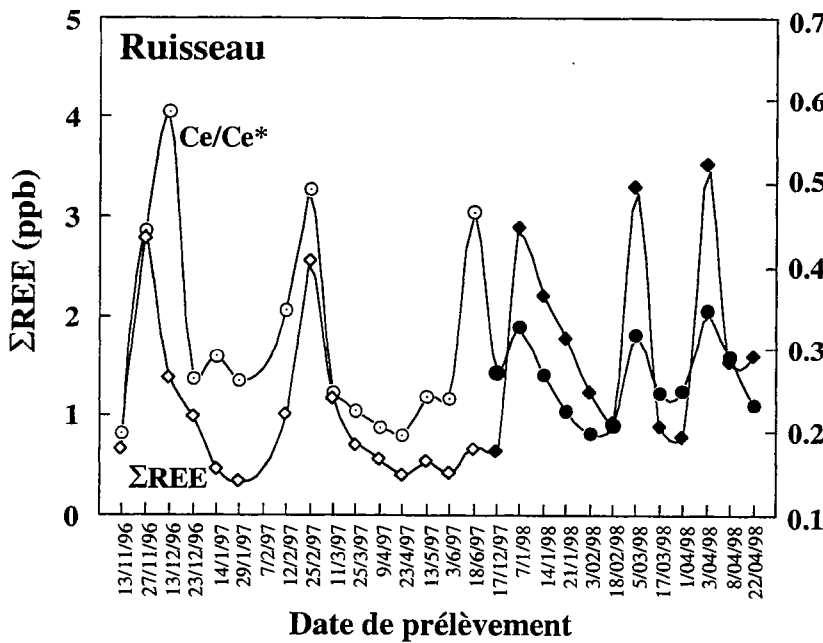
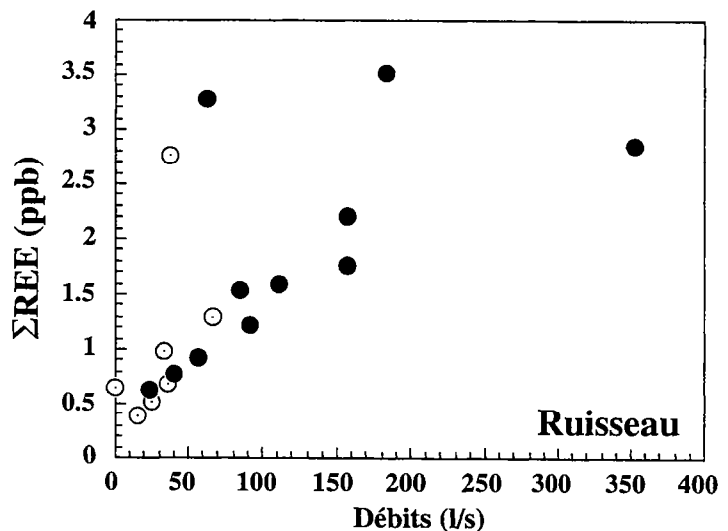


Figure 4.12 : Diagramme montrant les fluctuations en phase des teneurs en REE (losanges) et de l'anomalie en Ce (cercles) dans le ruisseau à l'exutoire de Kervidy. (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins: échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

Figure 4.13 : Diagramme montrant l'existence d'une corrélation positive entre les teneurs en REE mesurées dans l'eau du ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy et le débit. (Cercles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; cercles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).



importante des teneurs en REE, aussi bien pour PR2 (entre 2.10^{-6} et 8.10^{-5} la teneur des shales) que pour le ruisseau (4.10^{-5} et 2.10^{-5} la teneur des shales). Les spectres sont assez différents en terme de forme; ceux de PR2 sont en forme de "Z" avec un rapport égal à 12 en moyenne et ceux du ruisseau sont un plus plats au niveau des LREE et possèdent un rapport égal à 8 en moyenne (cf. figures 4.9 et 4.11). Ceci étant, la différence majeure par rapport aux sites précédents est l'apparition de variations au niveau de l'amplitude de l'anomalie en Ce. Ainsi au niveau de PR2, deux échantillons présentent des anomalies négatives ($Ce/Ce^* = 0,7$; figure 4.10) alors que les douze autres présentent des rapports Ce/Ce^* voisins de 1. Pour le ruisseau, les fluctuations de l'amplitude de l'anomalie en Ce sont encore plus évidentes, le rapport Ce/Ce^* oscillant entre 0,2 et 0,6 (cf. figure 4.12).

L'examen de la figure 4.10 montre que les oscillations de concentration en REE dans PR2 sont rapides, avec des maxima et des minima survenant parfois à moins d'un mois d'intervalle. En outre, nous n'avons pas observé de corrélation évidente entre la teneur en REE dans PR2 et la hauteur d'eau mesurée dans ce piézomètre. De même, aucune relation n'est observée entre les fluctuations de concentrations en REE dans l'eau de PR2 et l'apparition d'une légère anomalie négative en Ce. La situation est toute autre dans le cas du ruisseau, où nous observons une très forte corrélation entre les variations de teneurs en REE et l'amplitude de l'anomalie négative en Ce. Ainsi, la figure 4.12 montre que l'amplitude de l'anomalie en Ce diminue lorsque les teneurs en REE augmentent, et ce de manière quasi systématique au cours des deux années suivies. En outre, cette figure indique que les augmentations de teneurs en REE corrélées avec une atténuation de l'anomalie en Ce sont des événements ponctuels dans le temps. En fait, ces événements correspondent à des périodes de crue, comme le montre la corrélation positive mise en évidence entre les teneurs en REE et les débits à l'exutoire (cf. figure 4.13). Nous verrons dans la discussion que cette relation est très cohérente avec le fonctionnement hydrodynamique en crue du bassin versant de Kervidy.

2.2. Yttrium

L'Yttrium ayant une configuration électronique externe semblable à celle du Lu (Lee, 1996), ces deux éléments montrent un comportement géochimique très similaire, si bien que le rapport Y/Lu est souvent une constante dans les systèmes géologiques. Dans les eaux du bassin versant de Kervidy, il est difficile d'examiner la valeur du rapport Y/Lu dans la

mesure où les concentrations en Lu sont très faibles, souvent proches des limites de détection des deux ICP-MS utilisées. Néanmoins, il est possible de pallier cette difficulté en remplaçant les teneurs en Lu par la somme des HREE (du Dy au Lu dans ce cas précis) sachant que ces REE ont des comportements géochimiques voisins et que la somme de leurs concentrations est supérieure aux limites de détection. Ainsi, les teneurs en Y ont été reportées en fonction de ΣHREE dans la figure 4.14 indiquant que la plupart des eaux se situent sur une droite de pente 2,2. Cette valeur est très proche des valeurs données par (Taylor and McLennan, 1985) pour la croûte continentale supérieure, ou encore, pour la moyenne des eaux de rivière (= 2,3 dans les deux cas). Nous pouvons cependant noter une exception concernant les sites PJ4 et PJ3 pour lesquels des valeurs plus élevées, comprises entre 2,2 et 3,3 sont observées. Sans connaître pour l'instant l'origine de cette variation, nous constatons qu'une hétérogénéité similaire du rapport (2,2 à 3,3) a été observée par Viers et al. (1997) dans l'eau des nappes du bassin de Nsimi-Zoetele.

2.3. Fe et Mn

Les teneurs en Fe et Mn des échantillons filtrés à 0,2 μm sont reportées dans les tableaux situés dans l'Annexe A et présentées dans les figures 4.15 à 4.19, où elles sont comparées avec les données de REE.

Le Fe et Mn sont deux éléments sensibles à des changements de conditions d'oxydo-réduction. En conditions réductrices, tous deux sont relativement solubles sous forme Fe^{2+} et Mn^{2+} alors qu'en conditions oxydantes ils passent à l'état Fe^{3+} et Mn^{4+} , respectivement et peuvent précipiter sous forme d'oxydes insolubles.

Concernant la répartition des teneurs en Fe et Mn dans les nappes du bassin versant de Kervidy, nous noterons les points importants suivants :

1) les teneurs en Fe et Mn sont généralement assez faibles dans la nappe profonde (<100 ppb pour la plupart des cas) excepté pour l'eau provenant des piézomètres PF2 et PF3 (nappe profonde en fond de vallée; site du Mercy) où les teneurs en Fe atteignent parfois plus de 2500 ppb, ainsi que l'eau prélevée dans la partie de nappe située dans les schistes sains (PJ5 et PJ6; PG1; figures 4.15 et 4.16) où celles-ci sont 50 à 200 fois plus élevées que dans la partie supérieure de la nappe. Dans ce dernier cas, des teneurs beaucoup plus élevées, atteignant 4000 ppb pour le Fe (PJ6) et 1070 ppb pour le Mn (PJ5) sont en effet

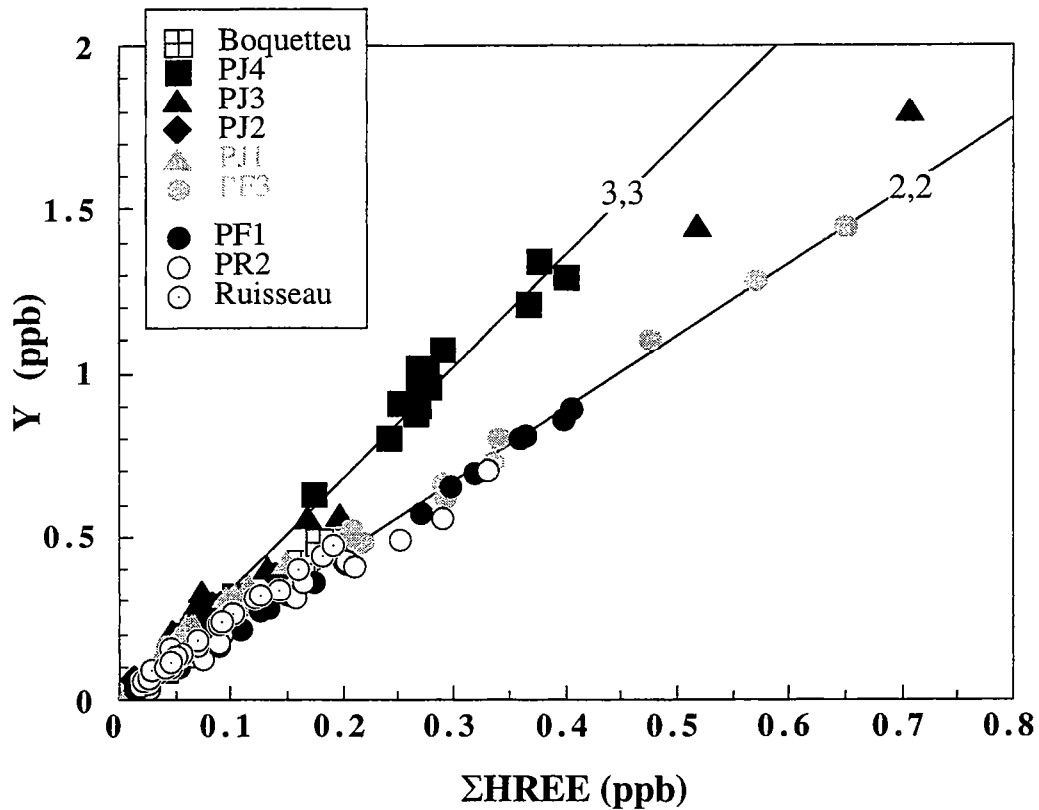


Figure 4.14 : Diagramme illustrant l'existence de deux corrélations linéaires lors du report des teneurs en Y mesurées dans les eaux du bassin versant de Kervidy, en fonction de la somme des HREE. L'une regroupe la plupart des sites et correspond à un rapport $Y/\Sigma REE = 2,2$; l'autre concerne principalement l'eau prélevée dans le piézomètre PJ4 et correspond à un rapport $Y/\Sigma REE = 3$. Dans ce cas, $\Sigma HREE$ correspond à la somme des HREE depuis le Dy jusqu'au Lu. On notera qu'une valeur de 2,2 correspond à la valeur du rapport $Y/\Sigma REE = 2,2$ de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1985).

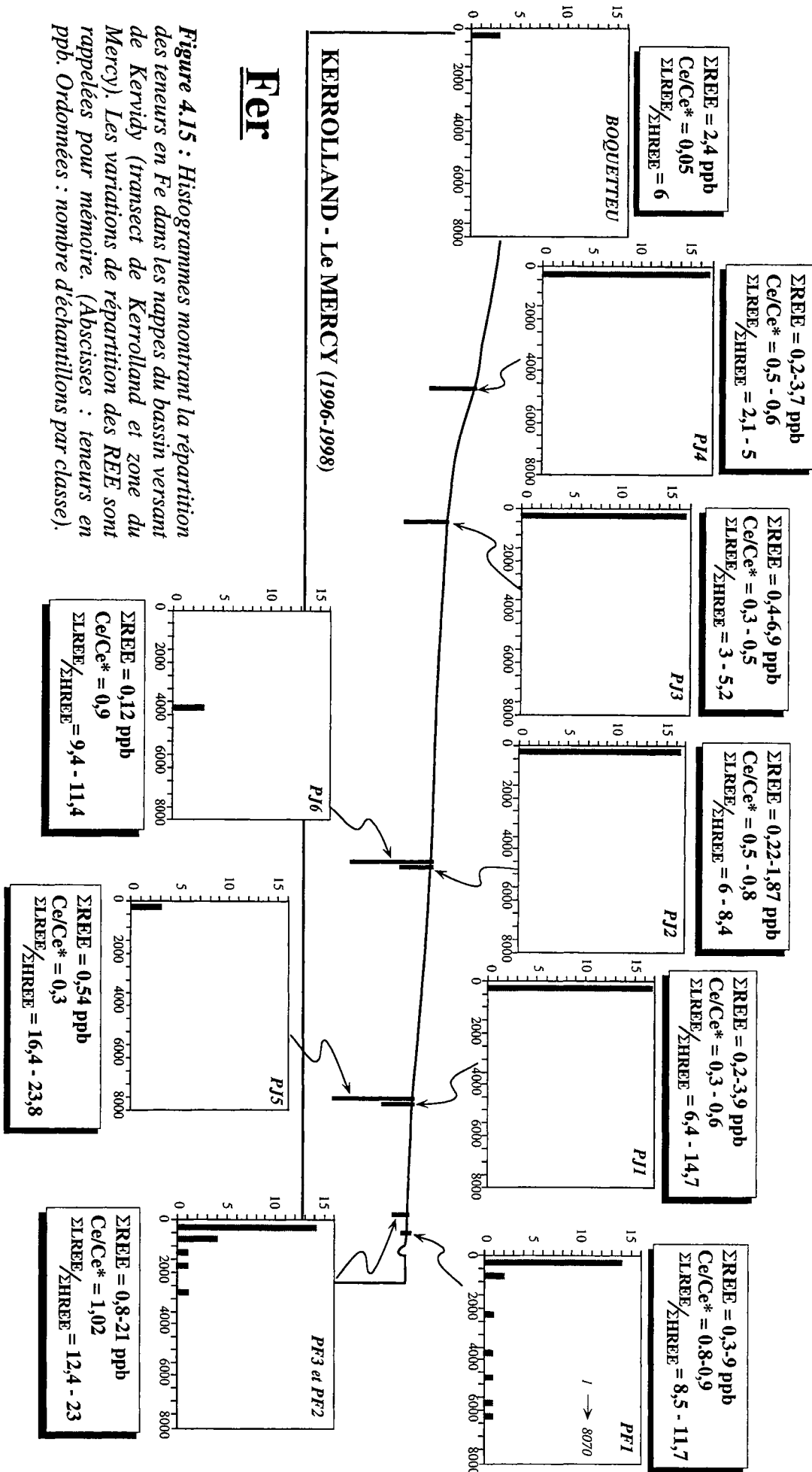


Figure 4.15 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Fe dans les nappes du bassin versant de Kervidy (traverse de Kerrolland et zone du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

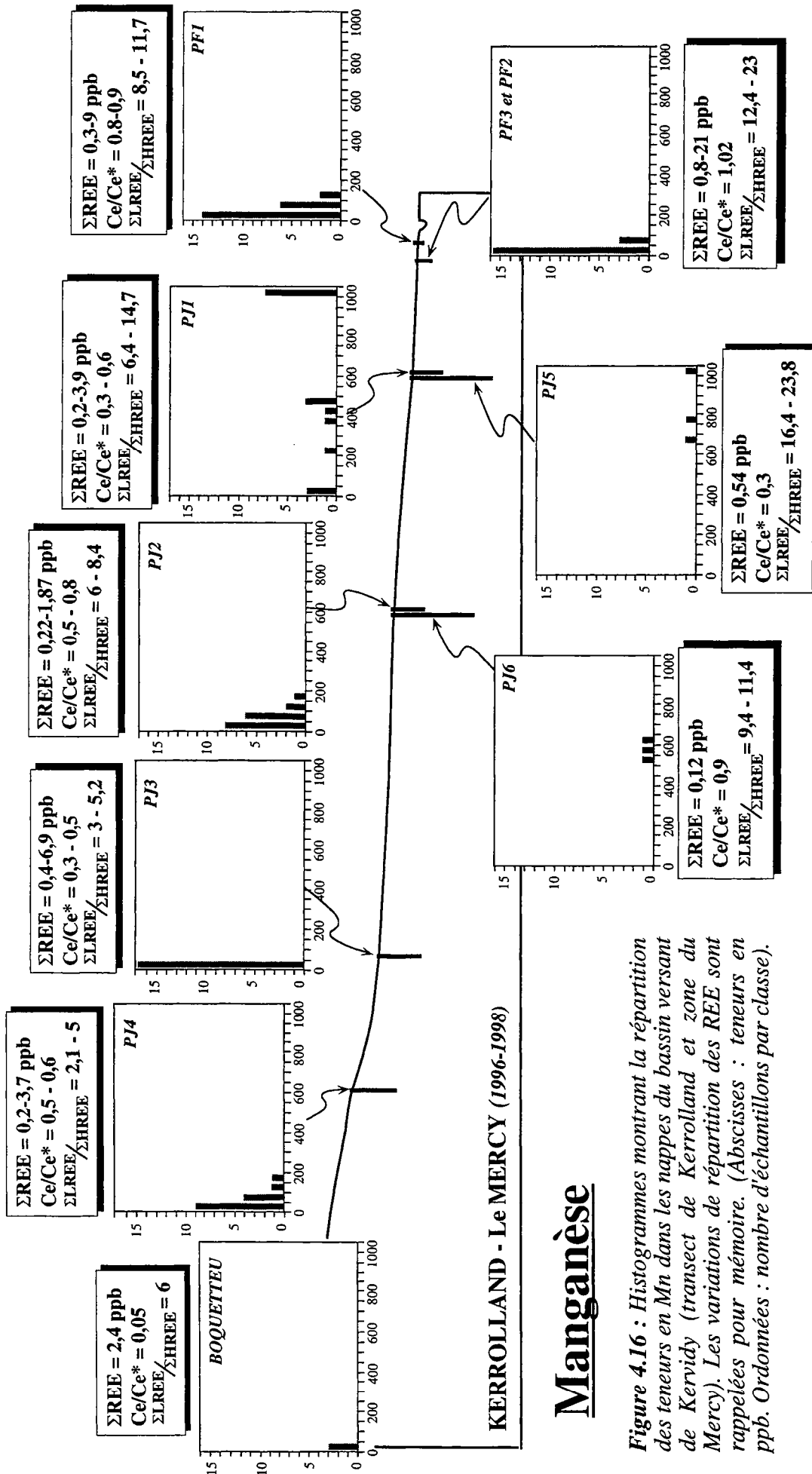


Figure 4.16 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Mn dans les nappes de Kerrolland et zone du Mercy (transsect de Kerrolland et zone du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

observées (cf. figures 4.15 et 4.16 et tableaux en Annexe A). Il faut ajouter que les teneurs en Mn dans la partie basse du versant de Kerrolland (PJ1) sont beaucoup plus variables que dans tout autre zone de prélèvement (variations sur deux ordres de grandeur) et peuvent atteindre des niveaux élevés (> 1000 ppb), comme dans l'eau de PJ5. En règle générale, pour tous les sites suivis, les teneurs en Fe les plus élevées (et dans une moindre mesure celles en Mn) correspondent aux valeurs de potentiels d'oxydo-réduction les plus faibles mesurées sur le terrain (cf. tableaux en annexe A).

2) deux situations différentes sont révélées lors de l'examen dans le détail des teneurs en REE dans les eaux riches en Fe. Ainsi, dans le cas de PJ6 (eau profonde dans les schistes sains), les teneurs en Fe élevées (>3000 ppb) s'accompagnent de teneurs en REE très faibles ($\Sigma\text{REE} < 0,12$ ppb; cf. figure 4.15). A l'inverse, dans le cas de PF3, les teneurs en Fe élevées corrélient avec des teneurs en REE élevées (cf. figure 4.17). En fait, cette dynamique chimique observée au niveau de PF3, est retrouvée dans la nappe perchée (PF1), attestant une fois de plus de la similitude de composition de l'eau de ces deux piézomètres (cf. figure 4.17). Ajoutons que l'eau de PF1 présente des variations de teneurs en Fe très importantes (d'un facteur 300 environ) et des niveaux de concentration parfois bien plus élevés que dans tout autre point de prélèvement (jusqu'à 8070 ppb). Dans les deux cas (PF1 et PF3), nous notons l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Mn et les teneurs en REE (figure 4.18).

Les teneurs en Fe dans le piézomètre PR2, à l'interface nappes-ruisseau, varient assez peu dans le temps (cf. tableaux Annexe A), et restent généralement relativement faibles (<200 ppb) par comparaison avec les teneurs observées dans certaines parties de la nappe profonde (PJ6, PG1). Les teneurs en Mn dans PR2, sont plus variables (de 5 à 110 ppb) et augmentent quand les teneurs en REE augmentent. Concernant le ruisseau, les teneurs en Fe et Mn varient de 50 à 350 ppb et de 2 à 48 ppb, respectivement. Comme l'indique la figure 4.19, ces variations se produisent en phase avec les fluctuations de teneurs en REE. En outre, comme pour les REE, les concentrations en Fe tendent à augmenter en période de crue, les maxima restant cependant, très inférieurs aux maxima observés dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3 (cf. figure 4.17).

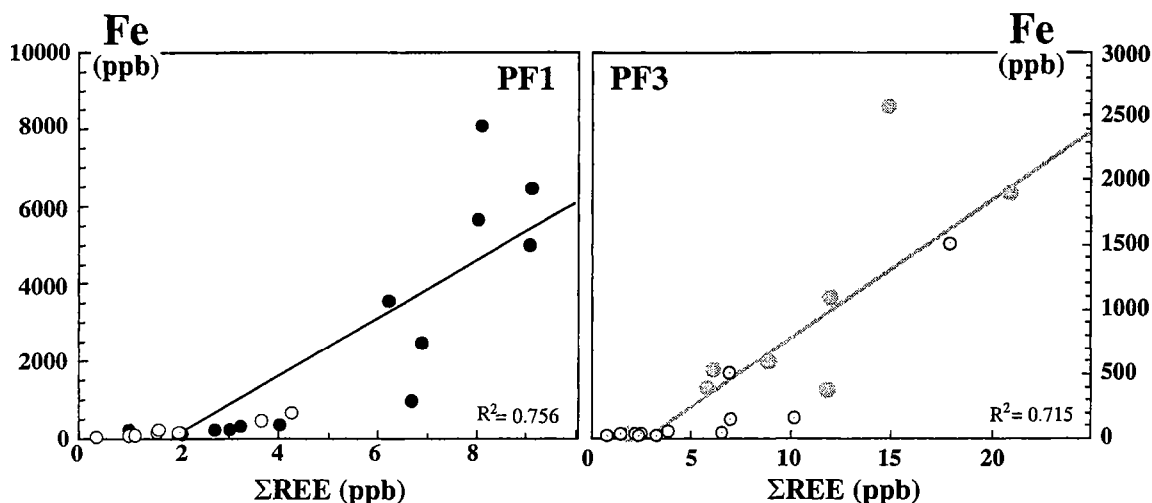


Figure 4.17 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Fe et les teneurs en REE dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3. (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

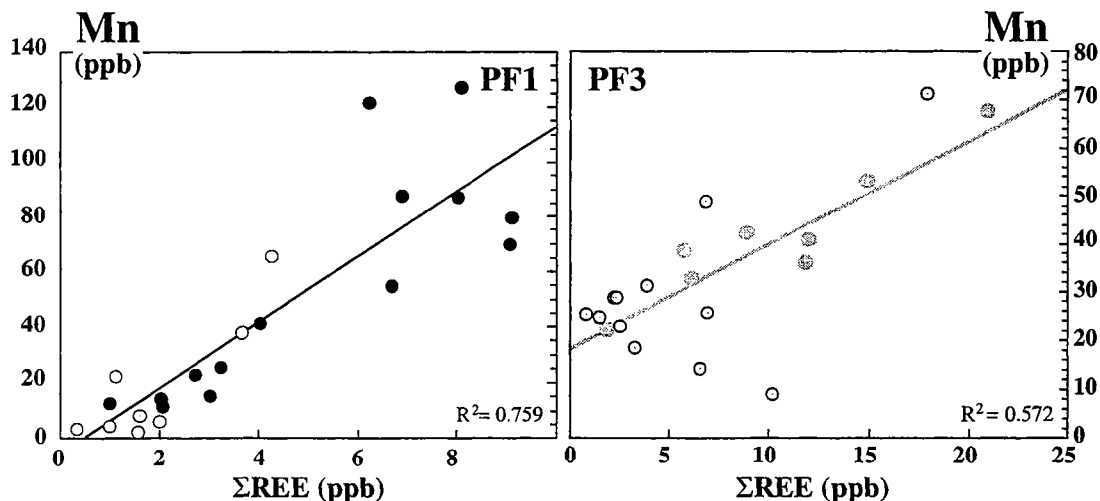


Figure 4.18 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Mn et les teneurs en REE dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3. (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

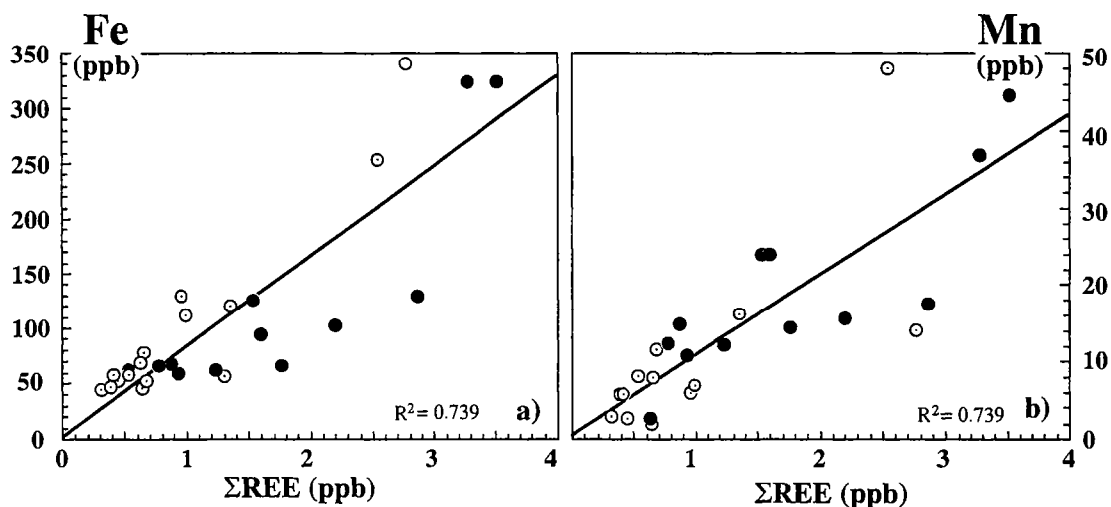


Figure 4.19 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Fe (a) et en Mn (b) et les teneurs en REE dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

2.4. Al, Cu, Zn

Les teneurs en Al, Cu et Zn sont présentées dans les figures 4.20 à 4.26 où elles sont comparées aux teneurs en REE.

Les teneurs en Al, Cu et Zn dans les deux systèmes de nappes permettent, une fois encore, de distinguer les eaux de fond de vallée, de l'eau circulant dans les altérites de versant et dans les schistes sains. En effet, alors que la nappe profonde possède des teneurs en Al relativement constantes et faibles dans sa partie située dans les altérites (<80 ppb), voire très faibles dans sa partie située plus en profondeur dans les schistes (<1 ppb dans PJ6), les gammes et les niveaux de concentration dans les eaux de fond de vallée sont beaucoup plus importantes (2 à 480 ppb dans PF1 et 15 à 940 ppb dans PF3; cf. figure 4.20). En outre, comme pour le Fe et le Mn, nous observons dans ces deux derniers cas, d'assez bonnes corrélations positives entre les teneurs en Al et les teneurs en REE (cf. figure 4.21). Un point intéressant est à souligner : il s'agit de l'existence d'un gradient des teneurs en Al sur le versant de Kerrolland, avec une diminution progressive depuis PJ4 (2,5 ppb < Al < 80 ppb) jusqu'à PJ1 (Al < 10 ppb). Un gradient comparable est observé au niveau du transect de Guériniac, avec des teneurs passant de 40 ppb en haut de versant (PG5 et PG6) à 5 ppb en bas de versant (PG2).

Le schéma de distribution du Cu dans les nappes est très comparable à celui de l'Al, avec à nouveau, des teneurs plus fortes et plus variables dans les eaux situées en fond de vallée (PF1, PF2 et PF3) que dans la nappe profonde située plus en amont dans les altérites et dans les schistes. En fait, les teneurs en Cu sont, dans la majorité des cas, comprises entre 0,5 et 1 ppb dans l'eau des versants et des schistes sains, alors qu'elles fluctuent de 0,5 à 8 ppb dans l'eau de PF3 et de 1 à 6 ppb dans l'eau de PF1 (figure 4.22). Là encore, des corrélations positives sont observées dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3 entre les teneurs en REE et les teneurs en Cu (figure 4.23). La figure 4.23 indique que la corrélation est bien meilleure dans le cas de PF3 ($R^2 = 0,84$) que dans celui de PF1.

Par contre, le schéma de distribution du Zn est assez différent de celui de l'Al et du Cu dans la mesure où les teneurs en Zn sont relativement comparables entre les différents points de prélèvement des nappes (figure 4.24). Ainsi, les teneurs en Zn sont de l'ordre de 10 ppb (± 5 ppb) dans l'eau de PF3, c'est-à-dire similaires à celles mesurées dans PJ3 (8ppb < Zn < 13ppb) par exemple. Nous noterons cependant, que les teneurs en Zn sont plus

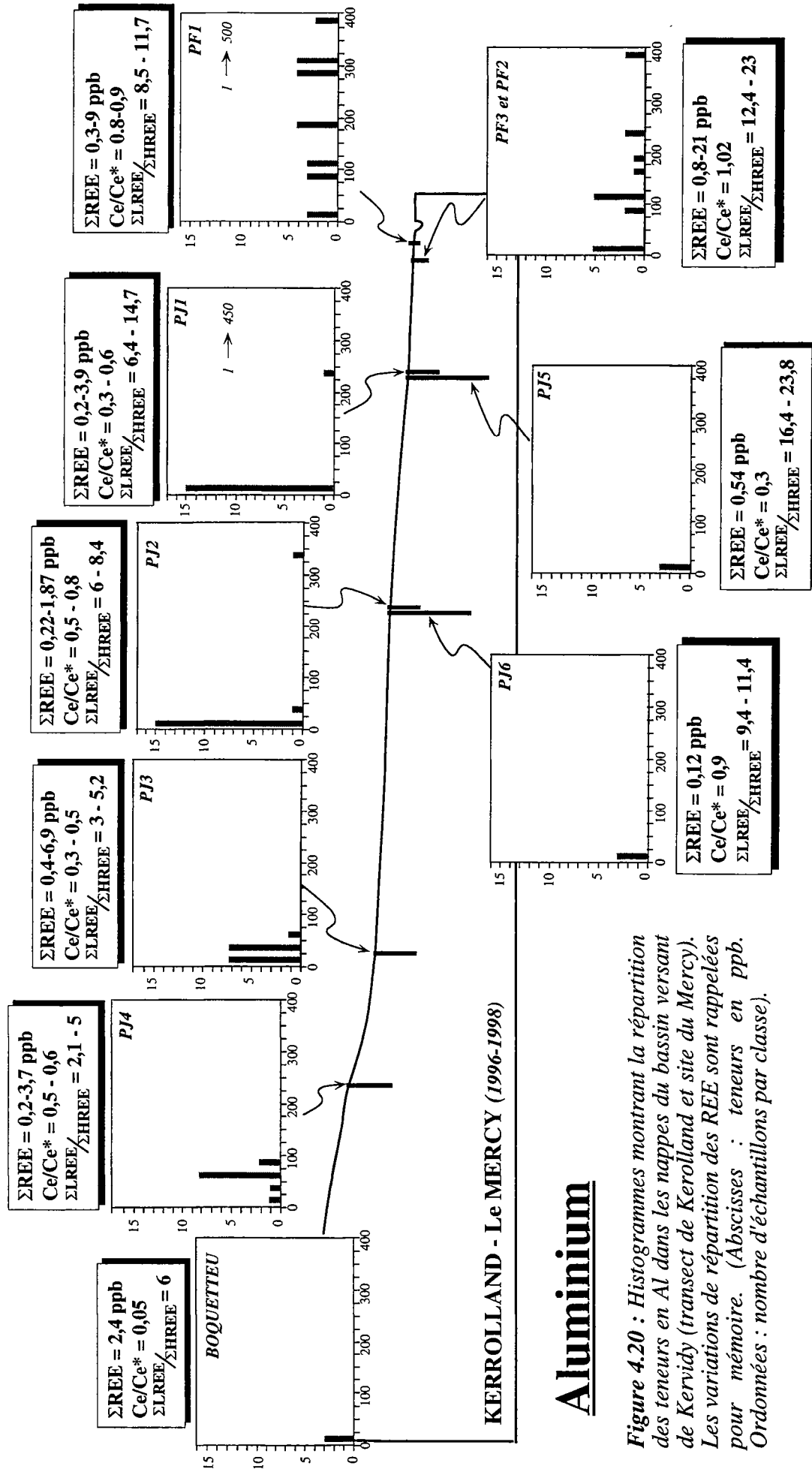


Figure 4.20 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Al dans les nappes de Kerrolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

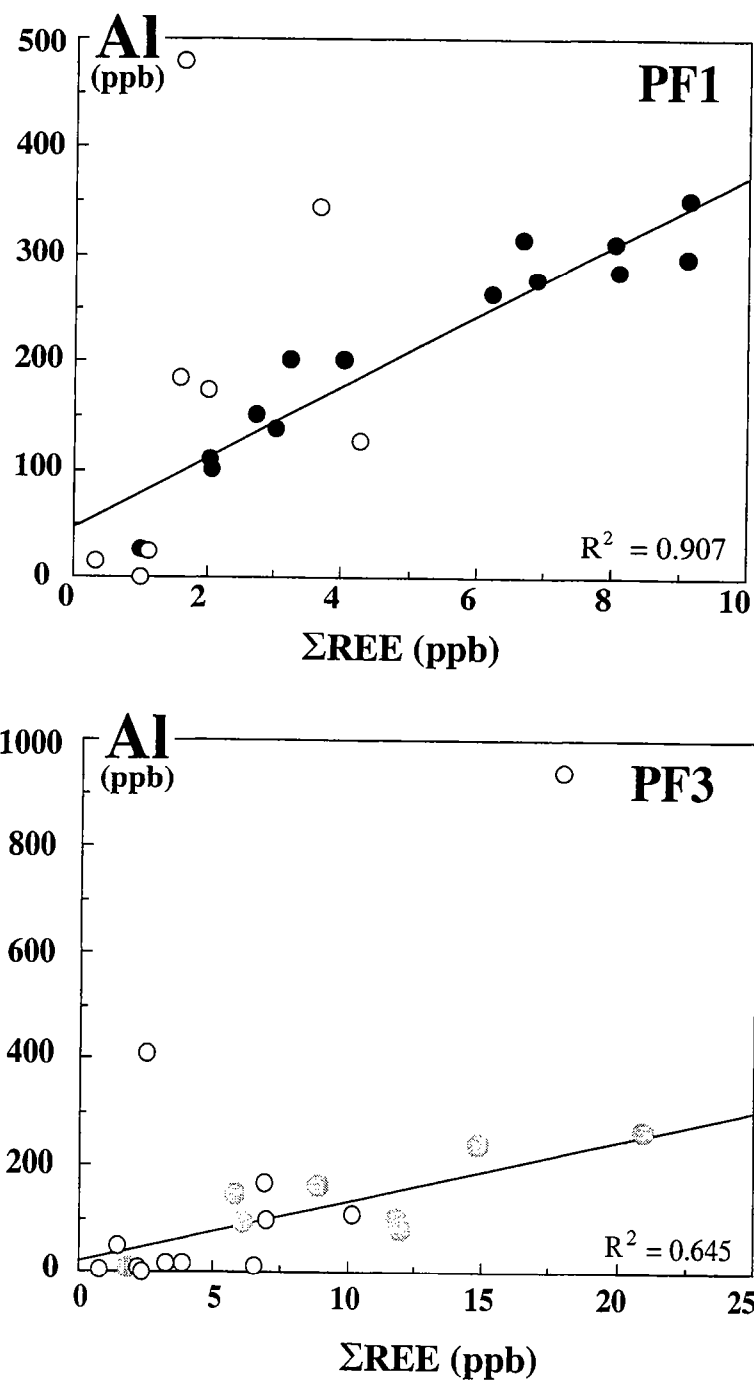
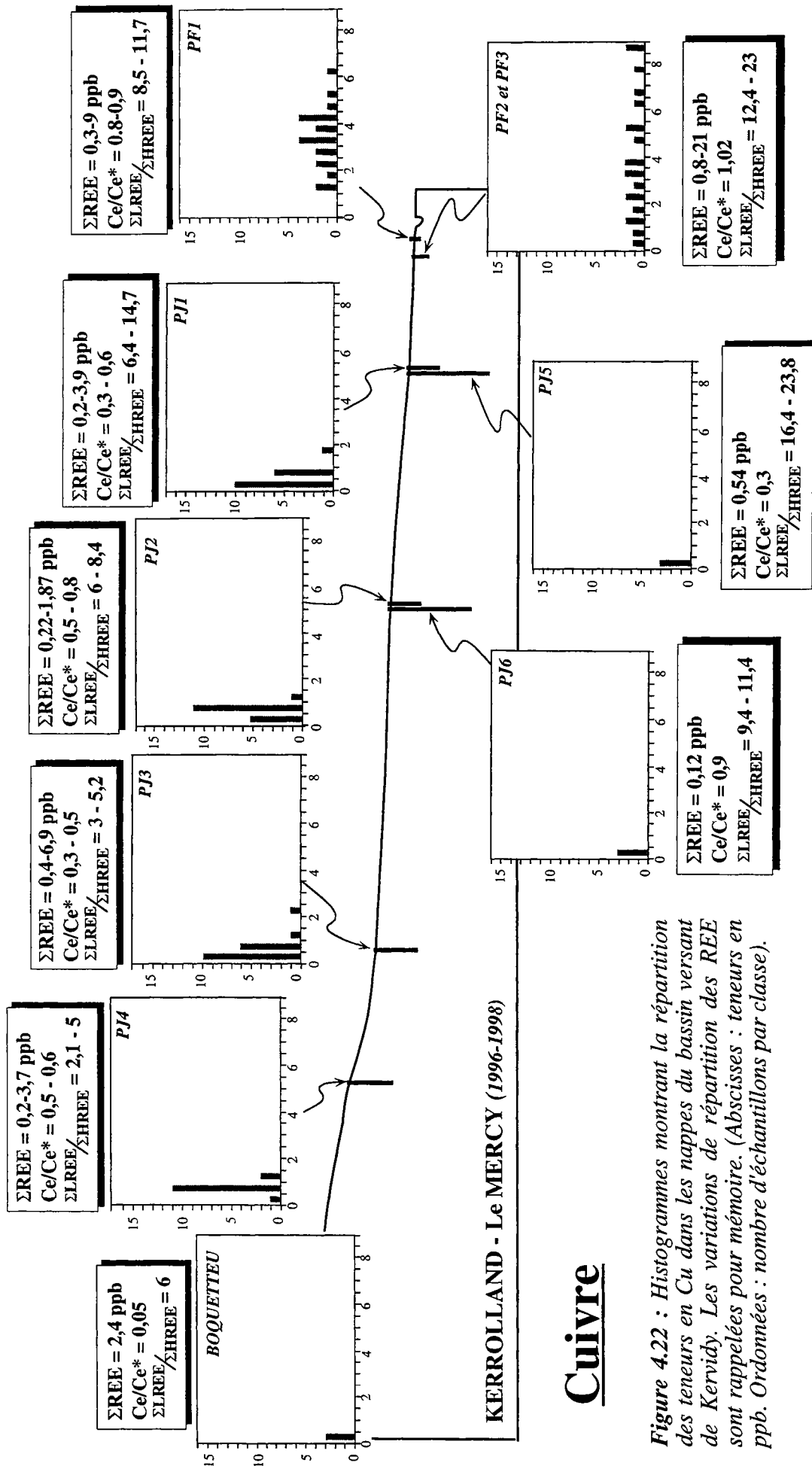


Figure 4.21 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Al et les teneurs en REE dans l'eau des piézomètres PF1 (nappe perchée) et PF3 (partie superficielle de la nappe profonde en fond de vallée). (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).



Cuivre

Figure 4.22 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Cu dans les nappes du bassin versant de Kervidy. Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

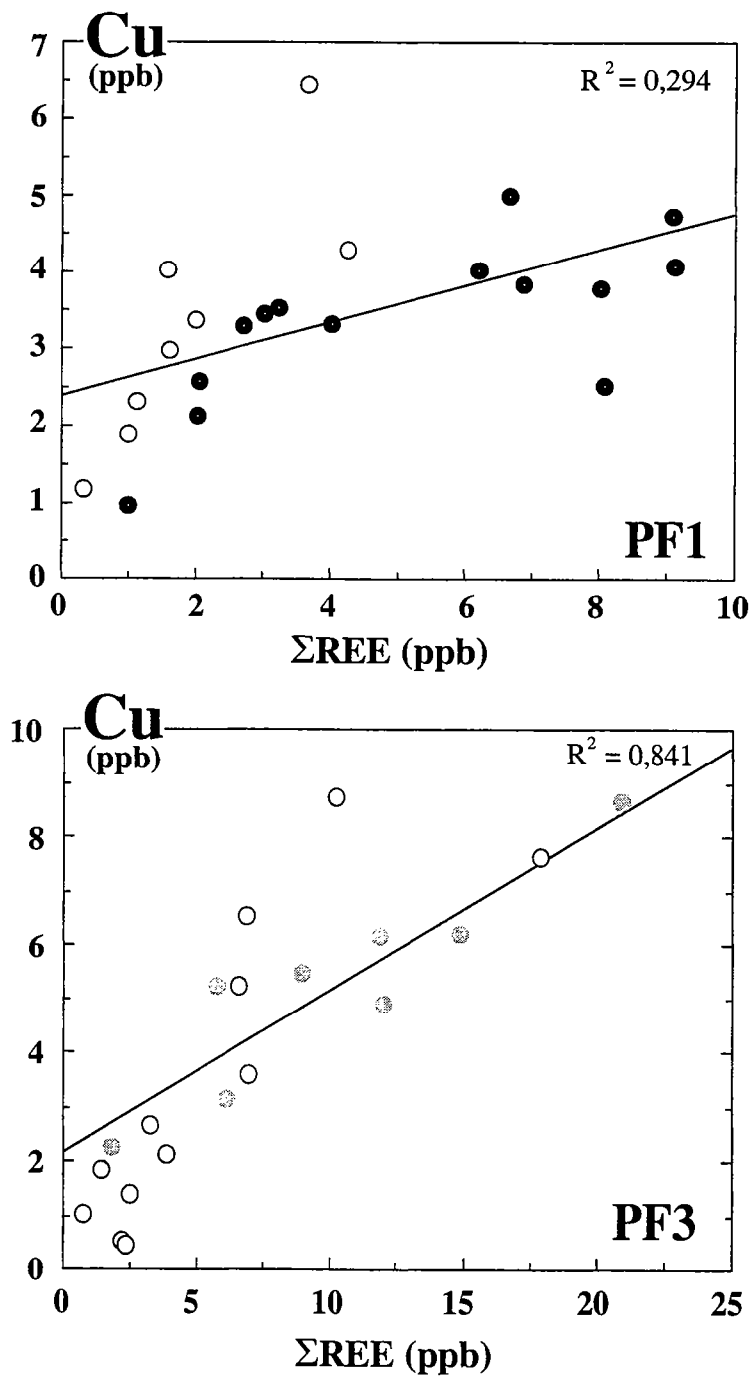


Figure 4.23 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Cu et les teneurs en REE dans l'eau des piézomètres PF1 (nappe perchée) et PF3 (partie superficielle de la nappe profonde en fond de vallée). (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

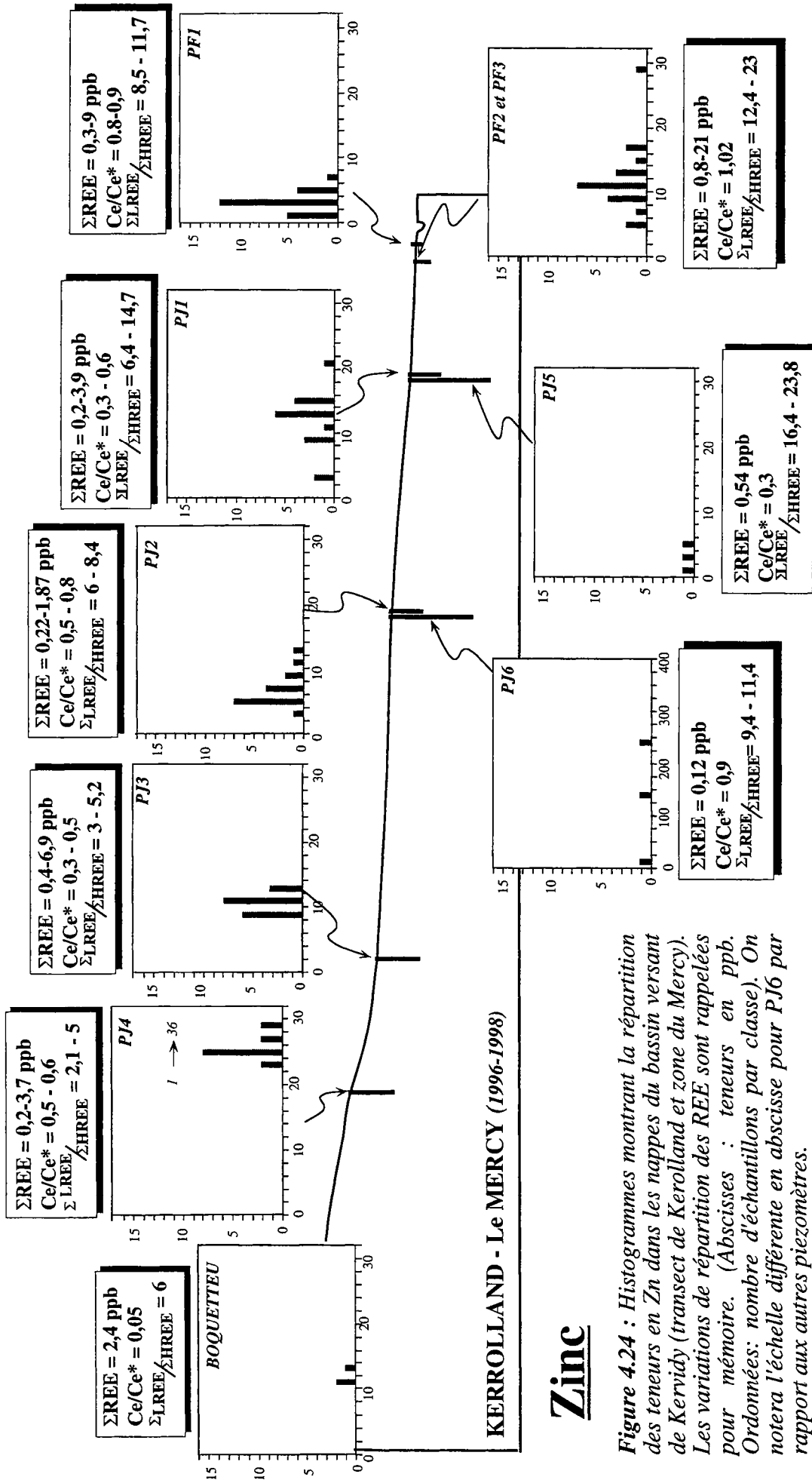


Figure 4.24 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Zn dans les nappes du bassin versant de Kervidy (traverse de Kerolland et zone du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées: nombre d'échantillons par classe). On notera l'échelle différente en abscisse pour PJ6 par rapport aux autres piezomètres.

variables et parfois plus élevées dans la nappe des schistes prélevée au niveau du piézomètre PJ6 (i.e. 7 à 250 ppb). Contrairement au Cu, les teneurs en Zn ne corrèlent pas avec les teneurs en REE dans l'eau de PF3 (figure 4.25). Par contre, cette corrélation apparaît plus ou moins dans le cas de PF1 (figure 4.25).

Concernant le piézomètre PR2, à l'interface nappes-ruisseau, les teneurs en Al, Cu et Zn sont variables dans le temps (de 7 à 750 ppb, de 0,5 à 4 ppb et de 2 à 19 ppb, respectivement), et augmentent quand les teneurs en REE augmentent (cf. tableaux Annexe A). Concernant le ruisseau, les teneurs en Al varient sur trois ordres de grandeur (0,3 à 350 ppb); celles en Cu et Zn sont également variables (0,4 à 5 ppb et 4,5 à 20 ppb, respectivement) et comprises entre les mêmes valeurs extrêmes que celles observées dans le cas de PR2. Il est important de noter que les concentrations en Al et Cu dans le ruisseau augmentent en phase avec les augmentations de concentration en REE (figure 4.26), traduisant à nouveau des concentrations plus élevées pendant les périodes de crue que pendant les périodes hors crue. Par contre, nous n'observons pas de corrélation entre le Zn et les REE dans le ruisseau.

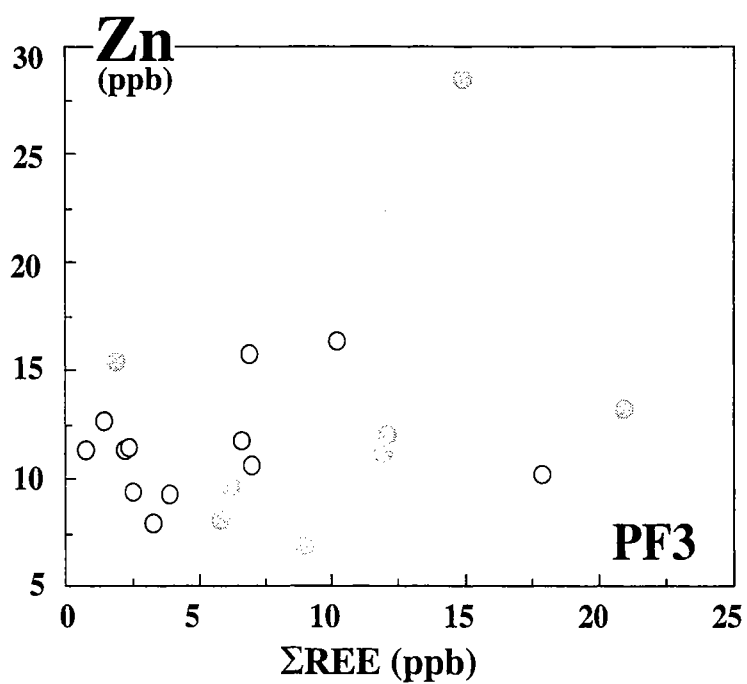
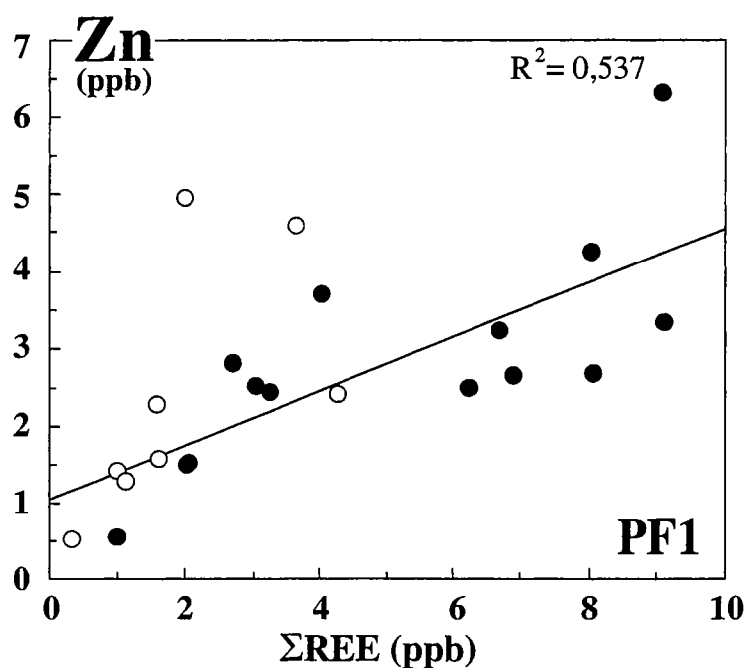


Figure 4.25 : Diagrammes illustrant le comportement contrasté du Zn par rapport aux REE entre l'eau du piézomètre PF1 (corrélation positive grossière) et celle du piézomètre PF3 (pas de corrélation). (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

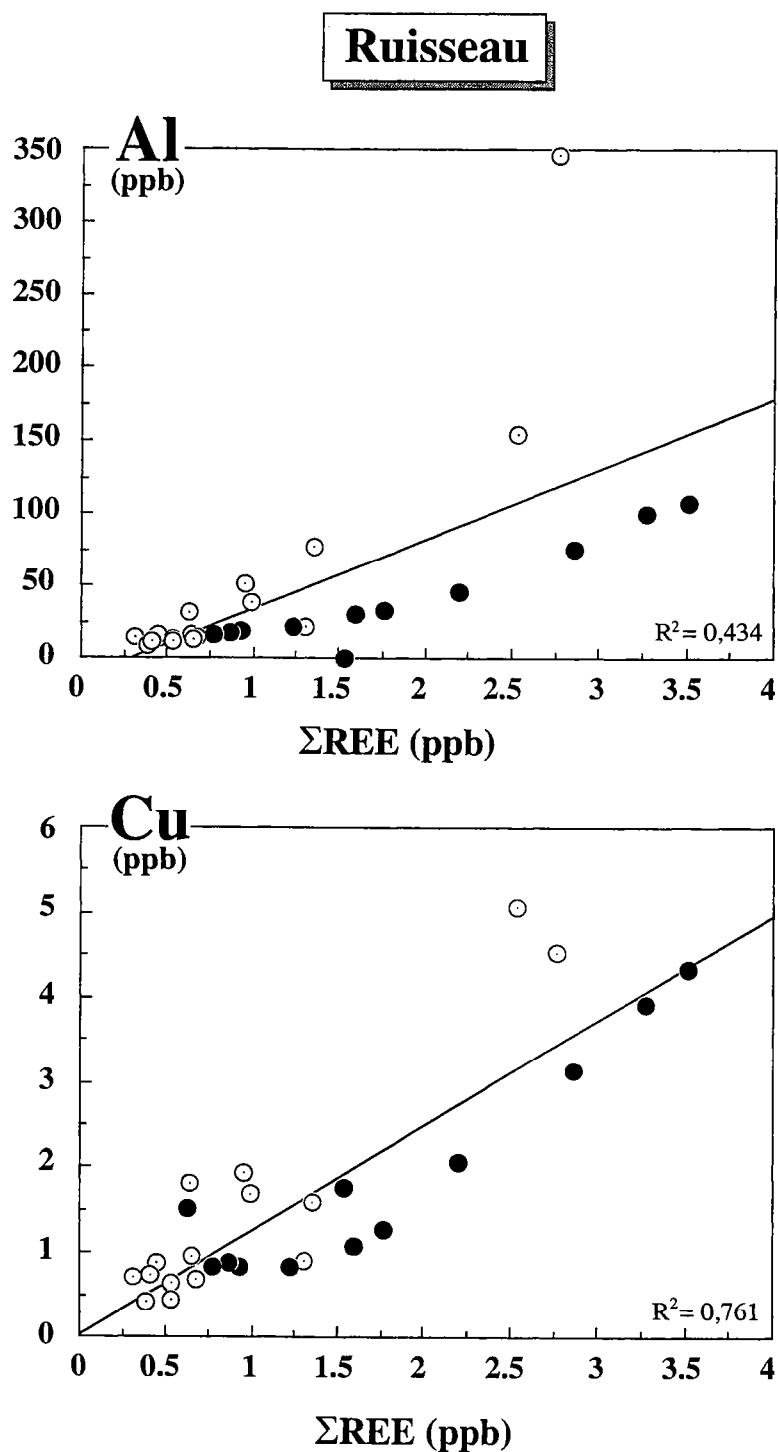


Figure 4.26 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en Al, Cu et les teneurs en REE dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Ces corrélations traduisent le fait que, comme pour les REE, les teneurs en Al et en Cu augmentent quand le débit du ruisseau augmente. (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

2.5. U et Th

Les teneurs en U et en Th sont présentées dans les figures 4.27 à 4.29 où elles sont comparées avec les teneurs en REE.

Dans les nappes, la distribution des teneurs en U et en Th ressemble fortement à celle de l'Al et/ou du Cu avec une distinction nette entre les eaux de fond de vallée (piézomètres PF1, PF2 et PF3) et l'eau circulant dans les altérites de versant et/ou dans les schistes sains. Ainsi, alors que la nappe profonde des versants et des schistes possède des teneurs en U et Th relativement constantes et toujours faibles, voire très faibles (<30 et 10 ppt, respectivement), les gammes et les niveaux de concentration sont beaucoup plus importantes dans l'eau des piézomètres PF1 (U = 20 à 160 ppt; Th = 2 à 290 ppt) et PF3 (U = 4 à 140 ppt; Th = 0 à 170 ppt; cf. figures 4.27 et 4.28). Comme dans le cas du Fe, de l'Al et du Cu, des corrélations positives sont observées entre les teneurs en U et Th mesurées dans les eaux de fond de vallée (PF1 et PF3) et les teneurs en REE dans ces mêmes eaux (on note la présence de corrélations linéaires positives entre les teneurs en REE mesurées dans les eaux des piézomètres PF1 et PF3 et les teneurs en U et Th obtenues sur ces mêmes eaux (figures 4.29).

Concernant le piézomètre PR2 à l'interface nappes-ruisseau et le ruisseau, la situation est très comparable à celle du Cu dans la mesure où nous observons des variations assez importantes des teneurs en U et Th dans les eaux prélevées au niveau de ces deux sites (U = 10 à 120 ppt et Th = 0 à 250 ppt dans PR2; U = 5 à 75 ppt et Th = 0 à 70 ppt dans le ruisseau). Enfin, comme dans le cas de l'Al et du Cu, les teneurs en U et en Th dans le ruisseau évoluent en phase avec les teneurs en REE (figure 4.29), les teneurs les plus élevées étant une fois encore, observées pendant les périodes de crue.

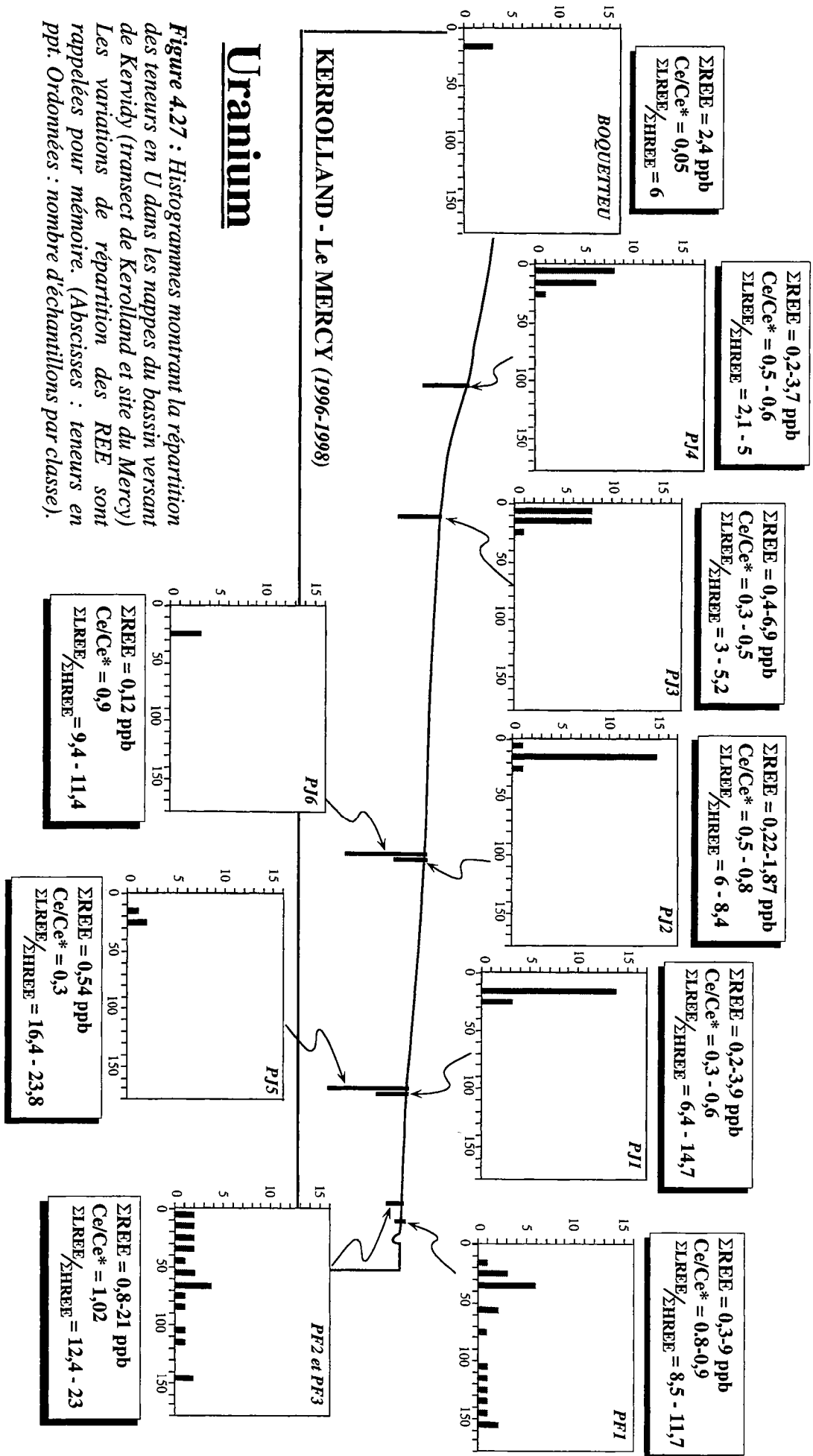
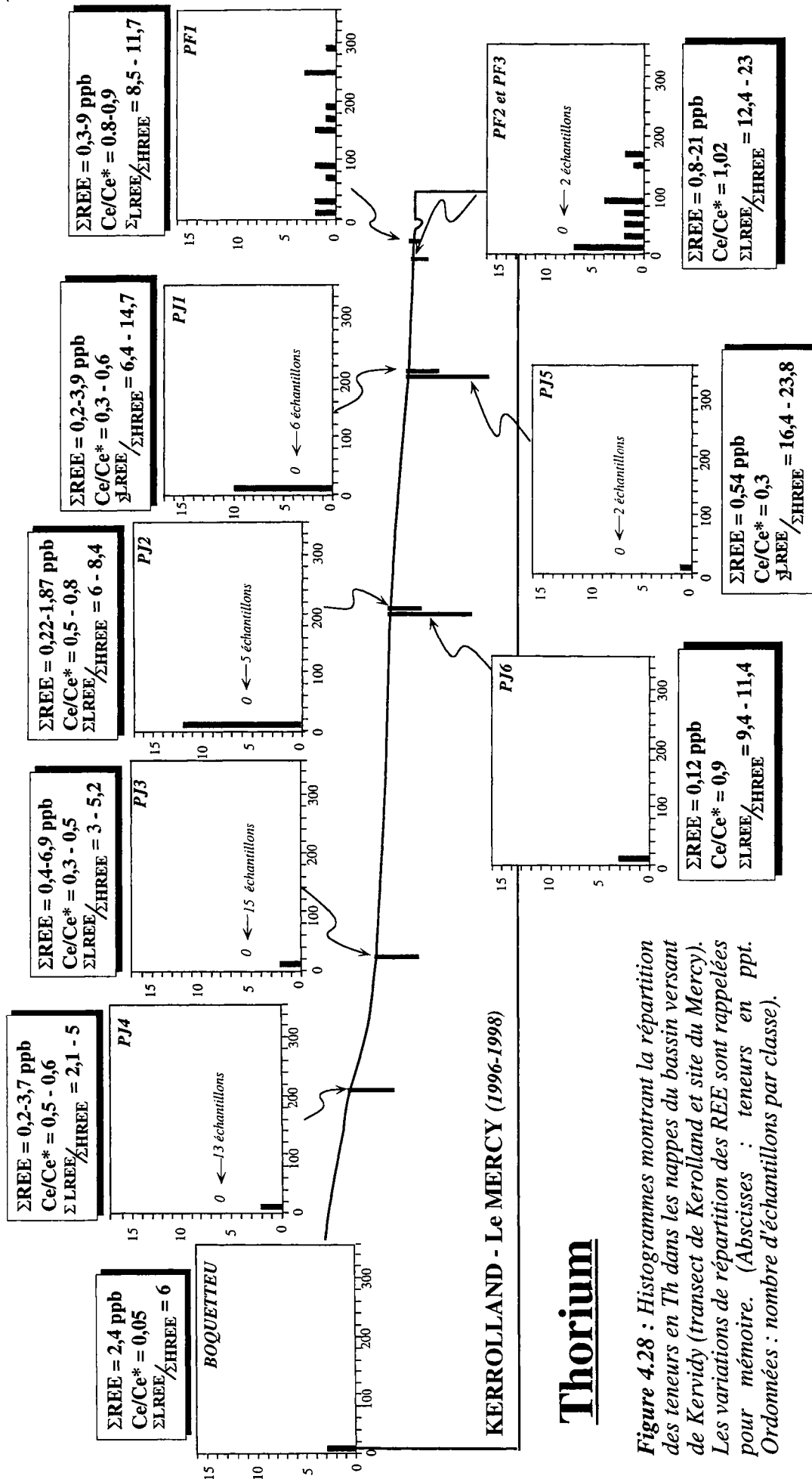


Figure 4.27 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en U dans les nappes du bassin versant de Kervidy (traverse de Kerrolland et site du Mercy) Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppt. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

Uranium



Thorium

Figure 4.28 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Th dans les nappes du bassin versant de Kervidy (traverse de Kerolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppt. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

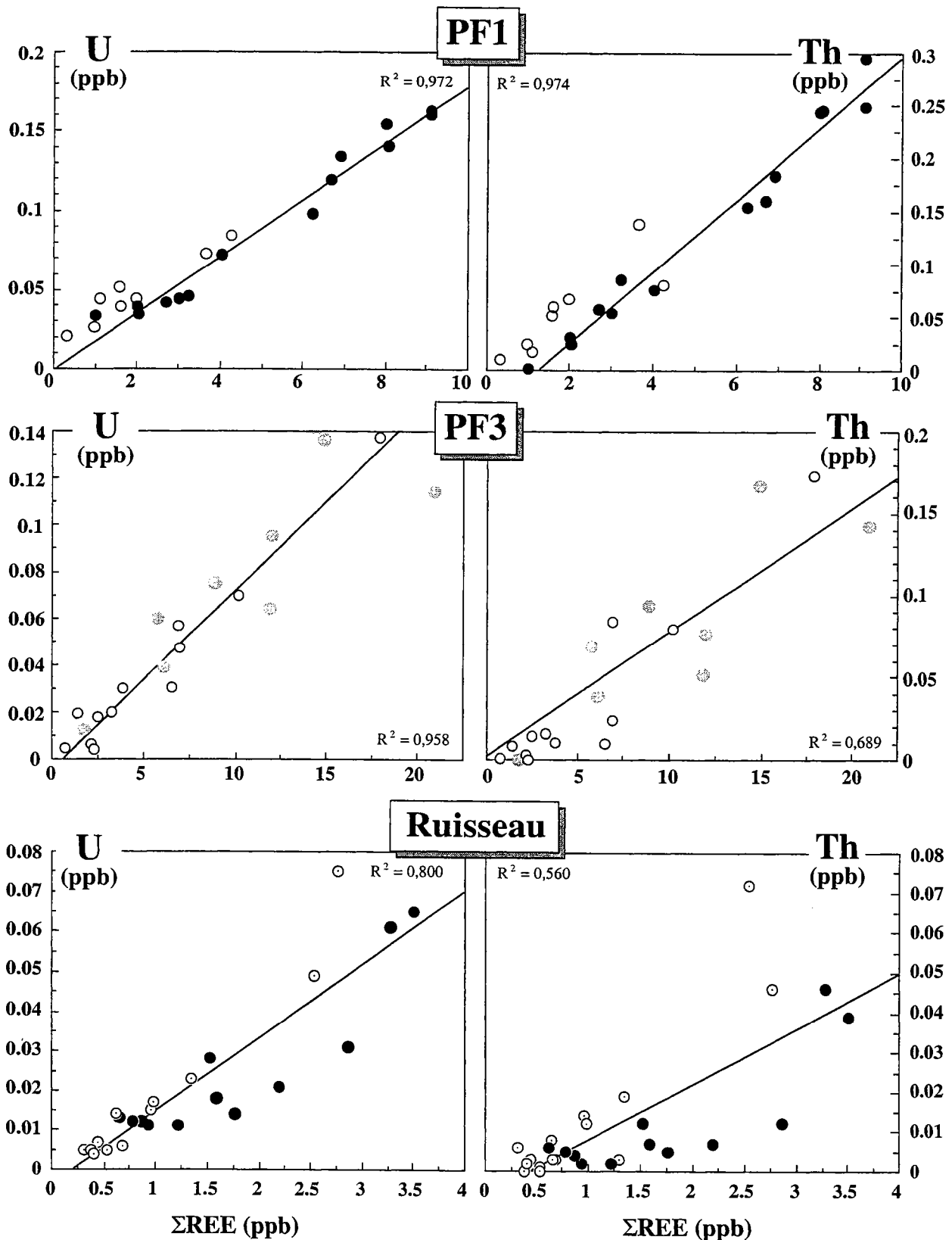


Figure 4.29 : Diagrammes illustrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en U, Th et les teneurs en REE dans l'eau des piézomètres PF1 et PF3, ainsi que dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Dans le cas du ruisseau, les corrélations observées traduisent le fait que, comme pour les REE, les teneurs en U et en Th ont tendance à augmenter quand le débit du ruisseau augmente. (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

2.6. Sr, Ba, Rb

Les teneurs en Rb, Sr et Ba sont représentées graphiquement dans les figures 4.30 à 4.33 où elles sont comparées aux teneurs en REE.

Comme nous pouvions l'envisager, la distribution des teneurs en alcalins et alcalino-terreux dans les différents compartiments hydrologiques du bassin versant de Kervidy, diffère sensiblement de celle des autres éléments examinés jusqu'ici. La grande différence de comportement du Sr, du Ba et du Rb par rapport à des métaux traces comme le Fe, le Cu, l'U et le Th, est observée entre l'eau circulant dans les altérites des versants et les eaux de fond de vallée (PF1, PF2 et PF3). En effet, à l'inverse du Fe, Cu, U et Th, les teneurs en Sr, Ba et Rb sont comparativement plus faibles et moins variables dans l'eau des piézomètres PF1, PF2 et PF3, que dans la nappe d'altérites (figures 4.30 à 4.32). Ainsi alors que les teneurs en Sr sont comprises entre 24 et 51 ppb dans PF1 et entre 33 à 55 ppb dans PF3, elles varient de 37 à 239 ppb dans l'eau du versant de Kerrolland (piézomètres PJ1 à PJ4; cf. figure 4.32). La même variation est observée pour le Ba, dont les teneurs sont comprises entre 3 et 11 ppb dans les piézomètres PF1 et PF3 et de 10 à 86 ppb dans les piézomètres PJ1 à PJ4 (figure 4.32). Un point intéressant est à noter : comme dans le cas de l'Al, il existe de manière systématique, un gradient des concentrations en Sr et en Ba dans la nappe d'altérites du transect de Kerrolland, avec une diminution progressive des teneurs depuis le haut du versant (piézomètre PJ4) jusqu'en fond de vallée (piézomètre PJ1; figures 4.31 et 4.32). Un examen des tableaux présentés dans l'Annexe A, montre que la même variation régulière le long du versant, existe au niveau du transect de Guériniac, même si dans ce dernier cas, les maxima de concentration observés dans la nappe située en haut de versant, sont comparativement plus faibles (Sr = 101 ppb contre 239 ppb à Kerrolland; Ba = 43 ppb contre 86 ppb à Kerrolland).

Concernant l'eau circulant dans les schistes sains, des teneurs faibles en Sr et en Ba sont observées au niveau des piézomètres PJ6 (figures 4.31 et 4.32) et PG1, ainsi qu'au niveau du piézomètre du BRGM échantillonnant la nappe à une profondeur de -40 m. (Sr = 27 ppb; Ba = 3,9 ppb; cf. tableaux en annexe). Par contre, nous noterons que les teneurs en Sr dans l'eau prélevée dans le piézomètre PJ5, sont plus proches de celles mesurées dans la partie supérieure de la nappe, dans PJ2 et PJ3 par exemple (figures 4.31).

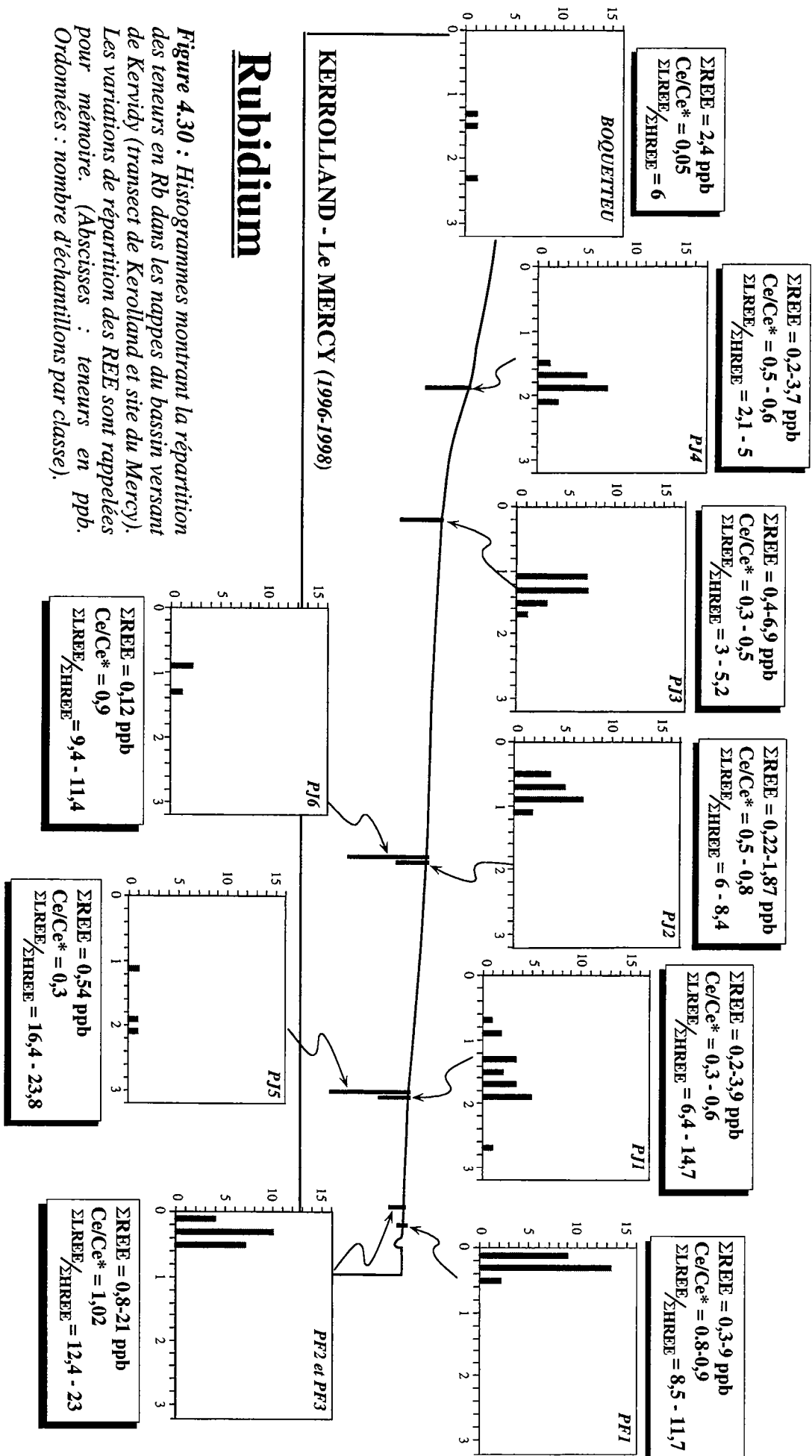
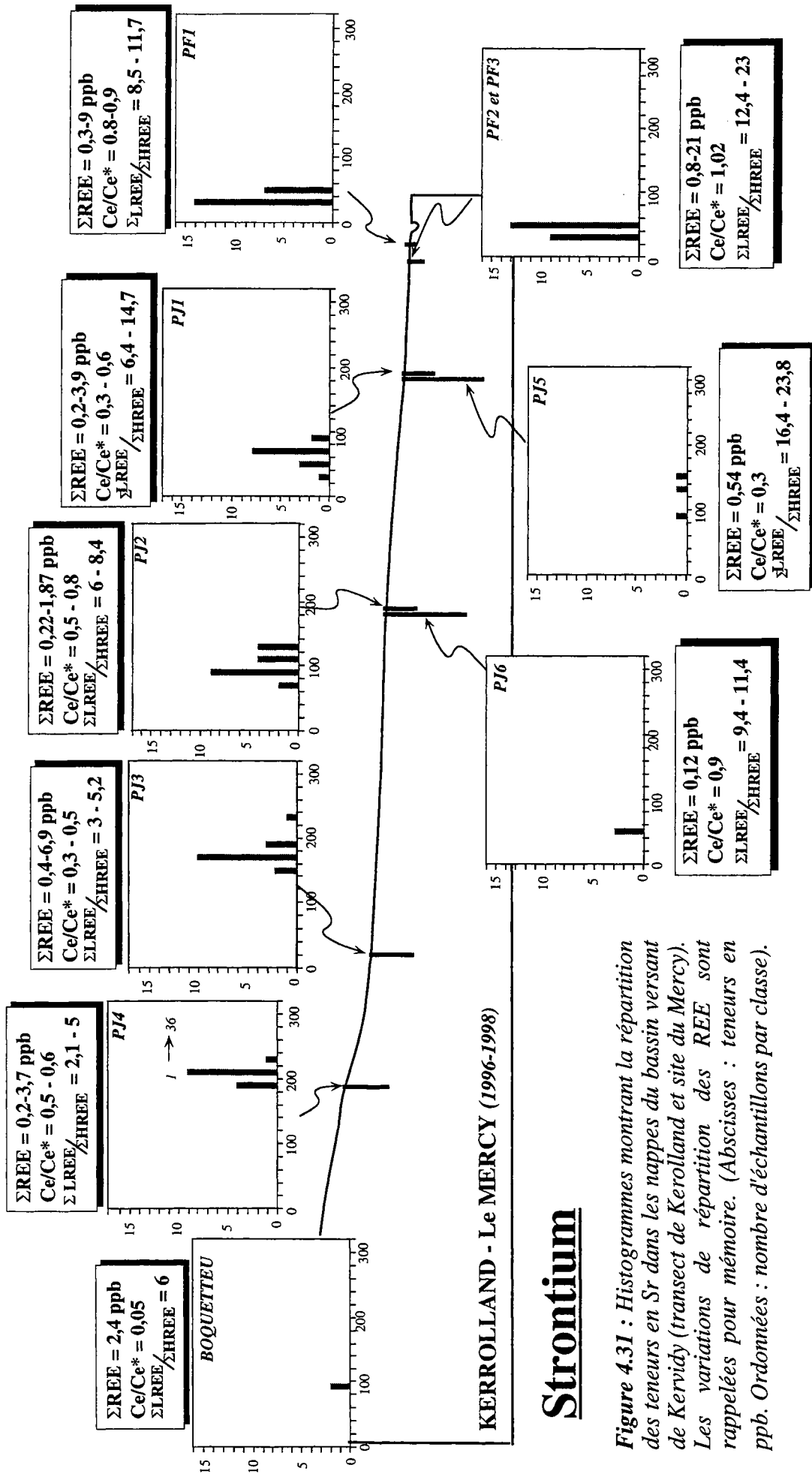


Figure 4.30 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Rb dans les nappes du bassin versant de Kervidy (traverse de Kerolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

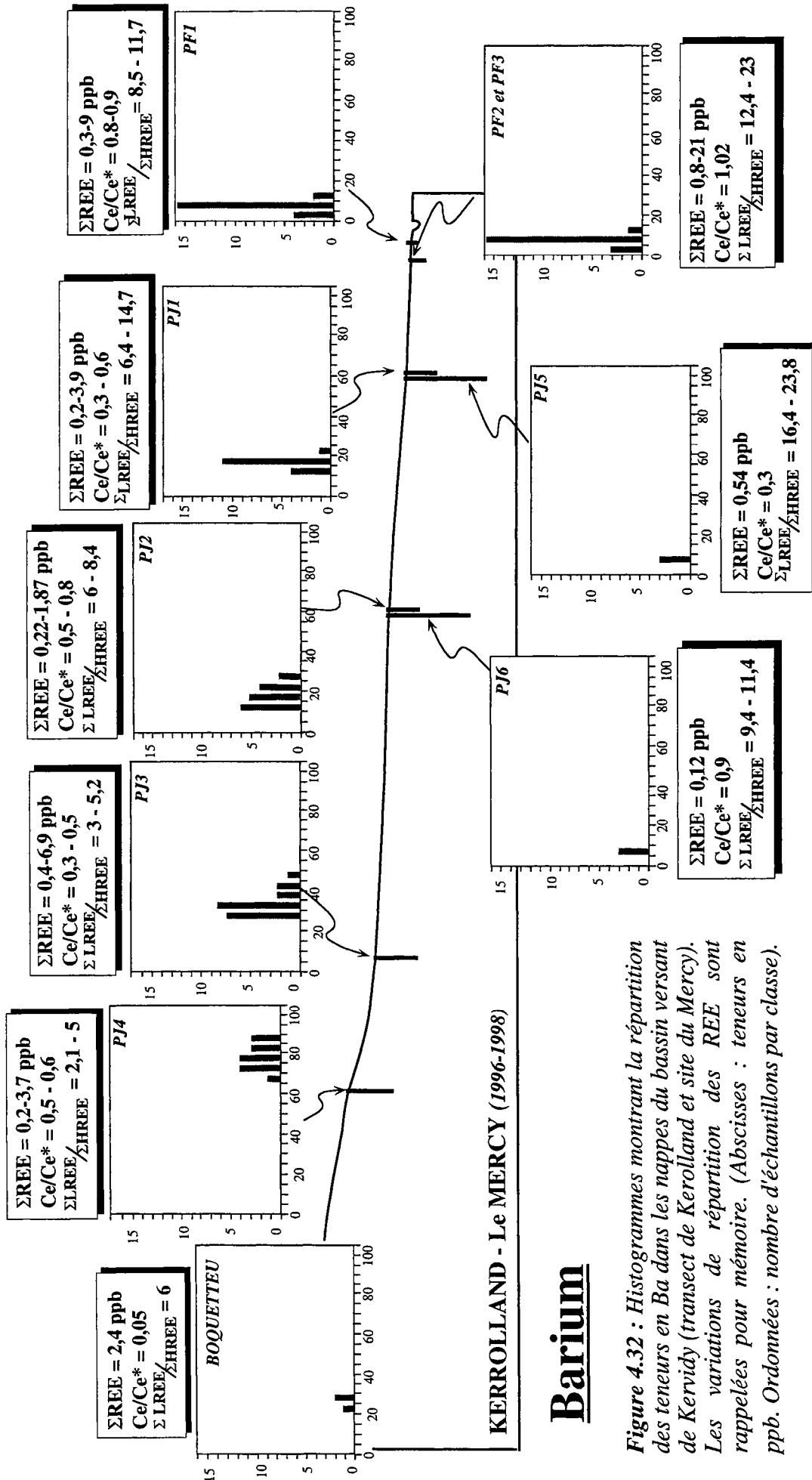


Strontium

Figure 4.31 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Sr dans les nappes de Kerolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

Nous avons vu précédemment que des corrélations positives fortes existaient entre les teneurs en REE mesurées dans les eaux de fond de vallée (PF1 et PF3) et les teneurs en Fe, Cu, Al, U et Th mesurées dans ces mêmes eaux. Concernant le Sr, le Ba et le Rb, seules les teneurs en Ba de l'eau de PF1 corrélaient avec les teneurs en REE mesurées dans ce piézomètre (cf. figure 4.33). Pour les autres éléments, comme pour le Ba dans PF3 (figure 4.33), aucune corrélation n'est observée. Dans la mesure où les alcalins et alcalino-terreux sont les seuls éléments, avec le Zn, dont les teneurs montrent des variations importantes dans l'eau circulant dans les altérites du versant de Kerrolland (piézomètres PJ1 à PJ4), nous nous sommes intéressés à la façon dont ces variations se répartissaient par rapport aux fluctuations des teneurs en REE observées dans ces mêmes piézomètres. Le fait est qu'aucune corrélation nette n'émerge entre les teneurs en alcalins et alcalino-terreux et les teneurs en REE, sauf pour PJ3 où des corrélations grossières sont observées entre les REE et le Ba ($R^2 = 0,76$) et les REE et le Rb ($R^2 = 0,70$). En ce qui concerne aussi bien le Sr de PJ3, que le Rb, le Sr et le Ba des trois autres piézomètres considérés, les corrélations sont, soit très peu marquées ($R^2 < 0,50$), soit inexistantes.

Concernant le piézomètre PR2, à l'interface nappes-ruisseau et le ruisseau, la situation est là aussi, assez différente de celle rencontrée pour la plupart des éléments considérés jusqu'ici. En effet, par comparaison avec des éléments tels que l'Al, le Fe, l'U et le Th, les teneurs en Sr, Ba et Rb varient assez peu dans l'eau de PR2 (cf. tableaux en annexe). De plus, contrairement à l'Al, au Fe, à l'U et au Th, les teneurs en Sr et en Ba, ne définissent pas de corrélation avec les teneurs en REE mesurées dans le ruisseau. Seules les teneurs en Rb augmentent en phase avec celles des REE ($R^2 = 0,75$) dans le ruisseau (cf. tableaux en annexe).



Barium

Figure 4.32 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en Ba dans les nappes de Kerolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en ppb. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

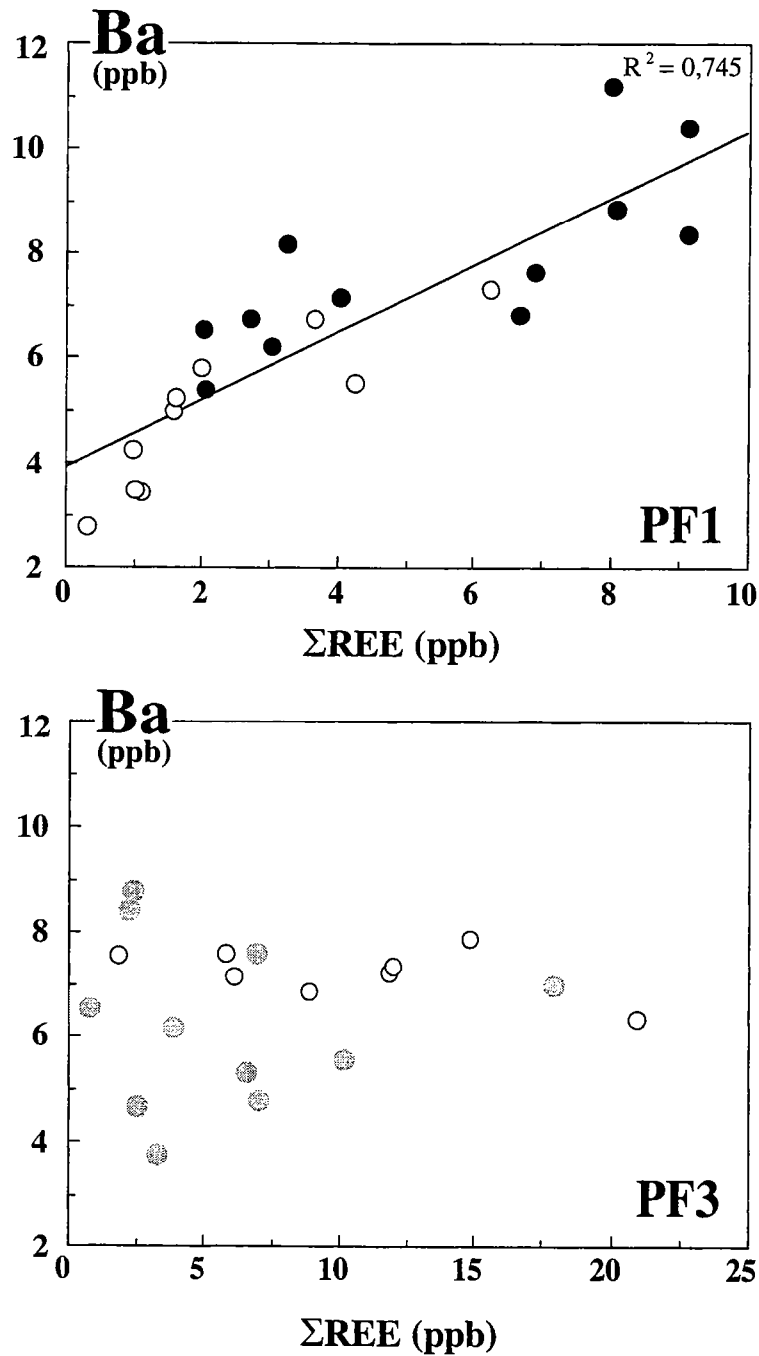


Figure 4.33 : Diagrammes illustrant le comportement contrasté du Ba par rapport aux REE dans l'eau des piézomètres PF1 (existence d'une corrélation positive grossière) et PF3 (pas de corrélation). (Symboles évidés : échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire; symboles pleins : échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain).

2.7. Carbone Organique Dissous

Les concentrations en carbone organique mesurées dans les eaux du bassin de Kervidy filtrées à 0,2 µm, sont présentées dans l'Annexe A et sont comparées aux résultats de REE dans la figure 4.34.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'eau de la nappe perchée (PF1) et la partie tout à fait superficielle et la plus avale de la nappe profonde (PF2 et PF3) se caractérisaient par des teneurs élevées en carbone organique dissous (COD), comprises entre 10 et 35 mg/l pour PF1 et entre 10 et 27 mg/l pour PF2 et PF3. La figure 4.34 montre très clairement que l'eau circulant plus en amont dans les altérites de versant et/ou plus en profondeur dans les schistes, se distingue des eaux de fond de vallée, par des teneurs en COD beaucoup plus faibles. Ainsi, l'eau circulant dans les altérites des versants et des plateaux possède des teneurs en COD inférieures à 3 mg/l. L'eau circulant plus en profondeur dans les schistes sains (PJ6, PJ5, PG1 et piézomètre BRGM à -40 m) possède des teneurs en COD encore plus faibles (<1.6 mg/l). A partir de l'examen de la figure 4.34 et des autres figures présentées plus haut, il apparaît clairement que les eaux les plus riches en COD (i.e. les eaux de PF1, PF2 et PF3) sont aussi celles présentant les plus fortes teneurs en REE, Fe, Al, Cu, U et Th. De plus, au niveau des sites où l'eau possède des teneurs en COD élevées (PF1), les teneurs en REE corrèlent positivement avec les teneurs en COD (figure 4.35).

L'eau du ruisseau à l'exutoire présente, quant à elle, des teneurs en COD intermédiaires, comprises entre 2,8 et 11,7 mg/l. En outre, comme dans le cas de Fe, Al, Cu, Th et U, les teneurs en COD les plus élevées correspondent aux teneurs en REE les plus fortes (figure 4.35), traduisant à nouveau, le fait que les concentrations en COD sont plus fortes dans le ruisseau pendant les périodes de crue que pendant les périodes hors crue.

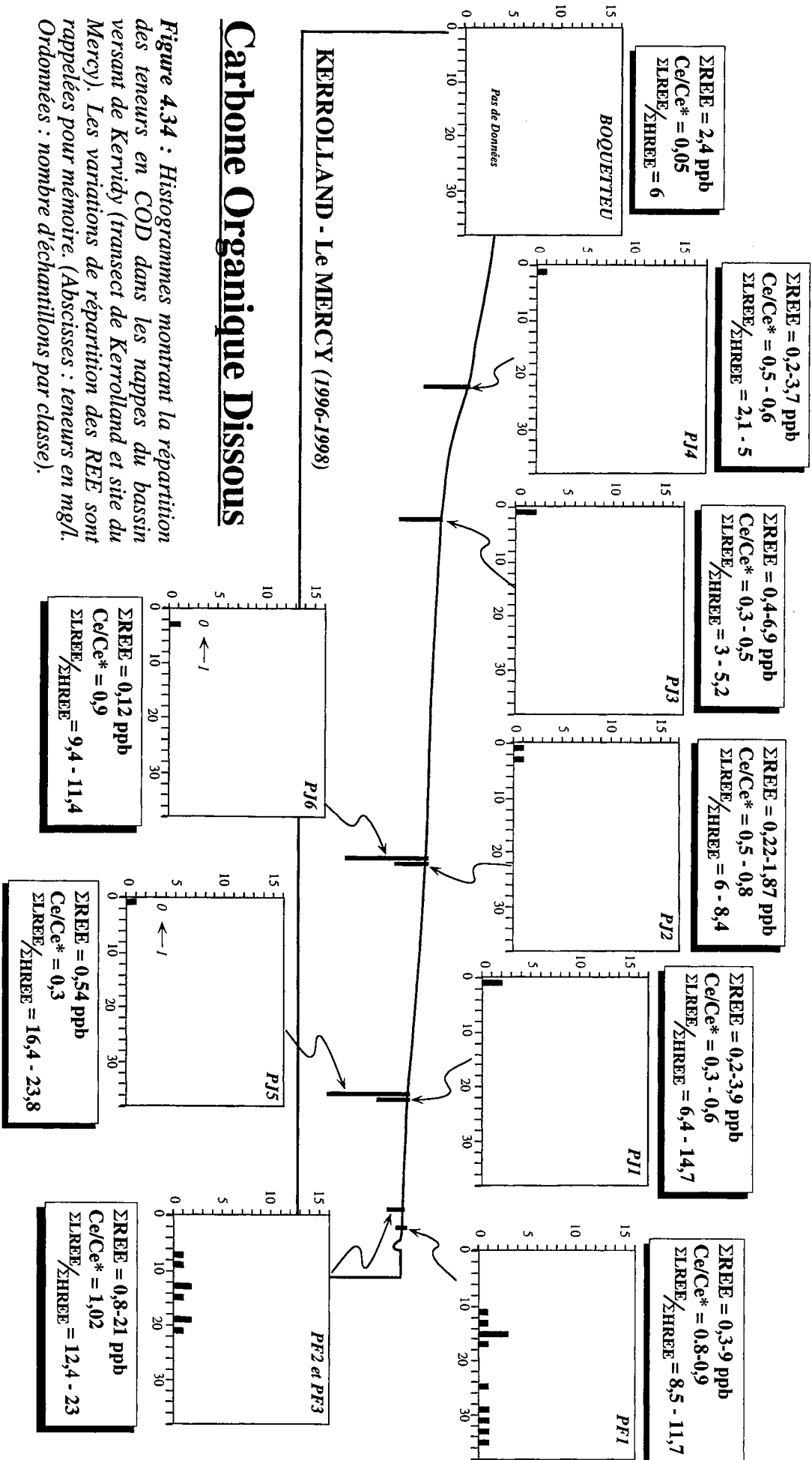


Figure 4.34 : Histogrammes montrant la répartition des teneurs en COD dans les nappes du bassin versant de Kerrolland (traverse de Kerrolland et site du Mercy). Les variations de répartition des REE sont rappelées pour mémoire. (Abscisses : teneurs en mg/l. Ordonnées : nombre d'échantillons par classe).

Carbone Organique Dissous

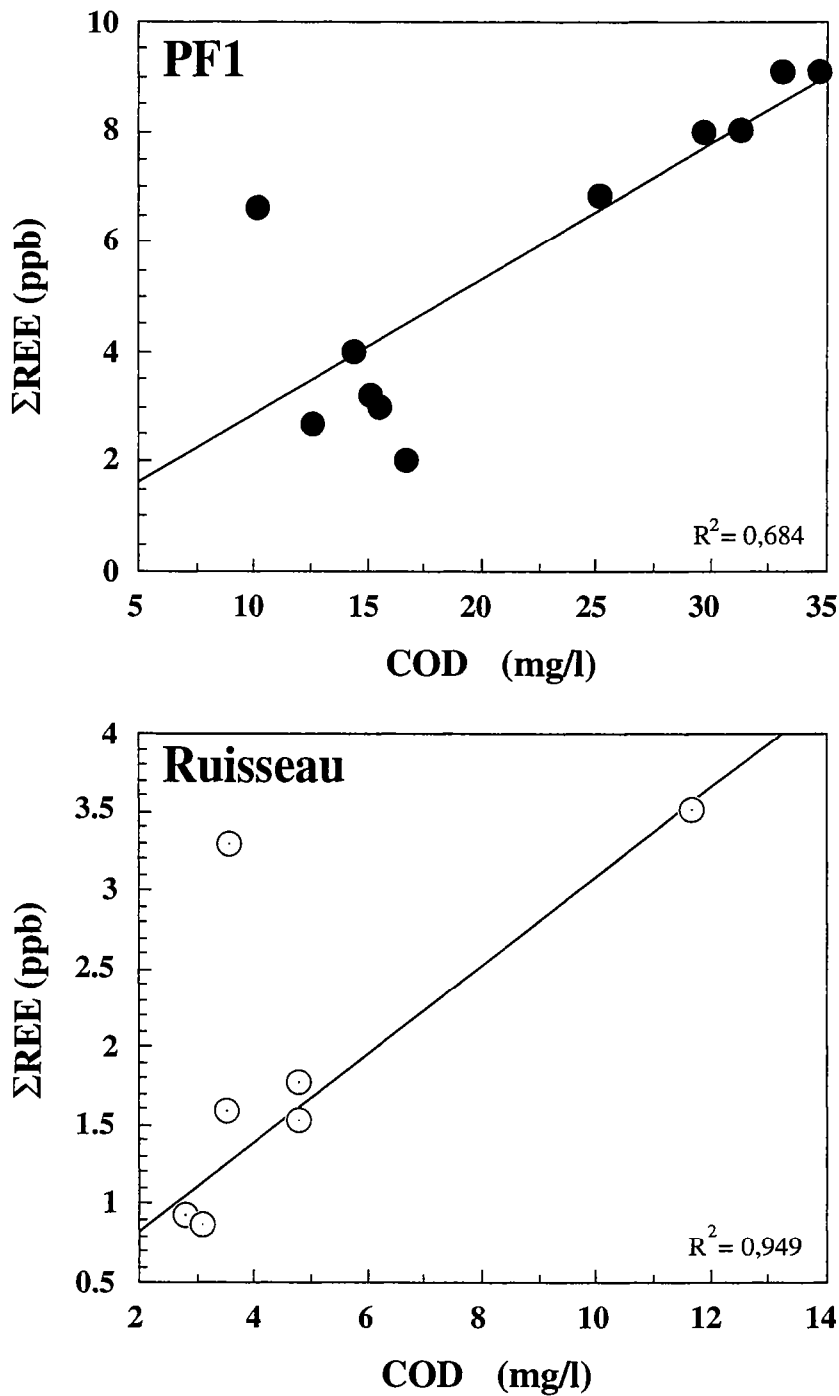


Figure 4.35 : Diagrammes montrant l'existence de corrélations positives entre les teneurs en REE et les teneurs en carbone organique dissous dans l'eau des piézomètres PF1 (nappe perchée) et dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy. Les échantillons présentés ici ont été prélevés lors de la campagne 1997-98 et filtrés sur le terrain.

2. Concentrations en REE et autres éléments traces dans les eaux ultrafiltrées en cascade (0,2 μm , 100 KD, 30 KD, 5 KD)

Trois types d'échantillons ont été ultrafiltrés en cascade selon la procédure décrite dans le chapitre 3 :

- 2 échantillons d'eau provenant des piézomètres PJ4 et PG5, représentatifs de la partie supérieure de la nappe profonde, circulant dans les altérites de versant et pauvres en COD;

- 2 échantillons d'eau provenant du piézomètre PF3, représentatifs de la partie tout à fait superficielle et la plus avale de la nappe profonde et cette fois-ci, riches en COD (cf. figure 4.34). Ces deux échantillons ont été prélevés à deux mois d'intervalle (22/01/98 et 17/03/98), si bien que la comparaison des résultats obtenus sur chacun d'eux permettra de déterminer si la répartition des REE et autres métaux traces dans chaque ultrafiltrat de l'eau de PF3, est reproductible dans le temps;

- 1 échantillon d'eau provenant du ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy.

Nous rappelons que les expériences d'ultrafiltration ont toutes été effectuées au laboratoire, environ 24h à 48h après le rapatriement des échantillons. En outre, pour chaque échantillon ultrafiltré, un aliquote a été filtré à 0,2 μm et acidifié directement sur le terrain. Les teneurs en éléments traces mesurées dans ces aliquotes de terrain sont incluses dans l'ensemble des données présentées dans le paragraphe 2 de ce chapitre (cf. tableaux Annexe A). Nous rappelons également que les filtrats à 30 KD et 5 KD ont été concentrés d'un facteur 10 environ par évaporation, afin d'obtenir une meilleure détection des éléments les moins abondants.

Les résultats des expériences d'ultrafiltration séquentielle sont reportés dans le tableau 4.3 et représentés graphiquement dans les figures 4.36 à 4.39. Nous retiendrons les trois points importants suivants :

- * Concernant les REE, nous constatons que l'ultrafiltration conduit à une diminution progressive et importante des teneurs en ces éléments dans les filtrats successifs. Par

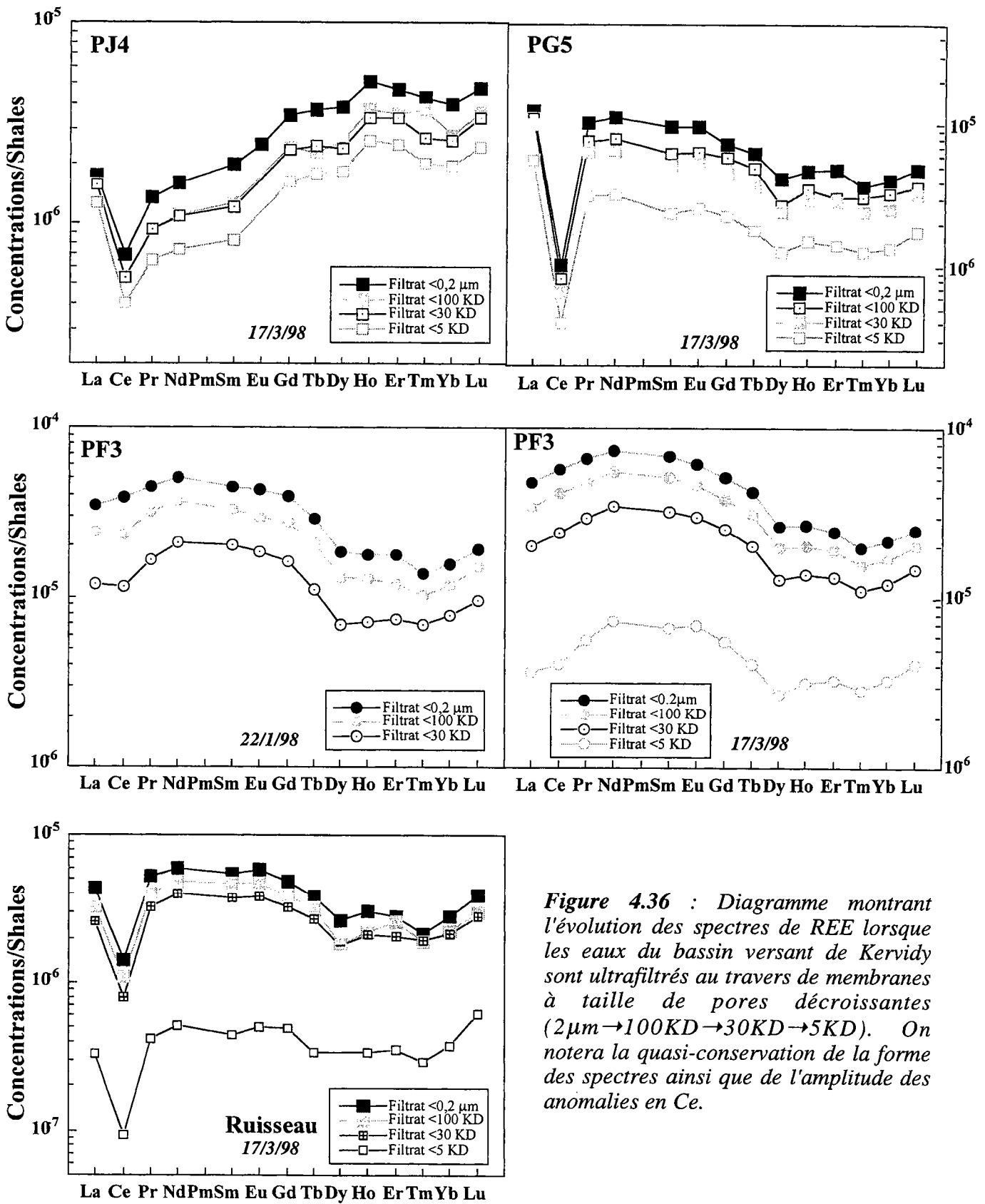


Figure 4.36 : Diagramme montrant l'évolution des spectres de REE lorsque les eaux du bassin versant de Kervidy sont ultrafiltrés au travers de membranes à taille de pores décroissantes ($2\mu\text{m} \rightarrow 100\text{KD} \rightarrow 30\text{KD} \rightarrow 5\text{KD}$). On notera la quasi-conservation de la forme des spectres ainsi que de l'amplitude des anomalies en Ce.

exemple, la somme des teneurs en REE (Σ REE) dans l'échantillon PF3 du 17/3/98 est de 9,2 ppb dans le filtrat <0,2 μ m, puis diminue à 6,7, à 4,1 et à 0,8 ppb dans les filtrats respectivement <100, <30 et <5 KD. Cependant, tous les échantillons ne sont pas affectés dans les mêmes proportions par l'ultrafiltration séquentielle. Les échantillons dont les teneurs en REE diminuent le plus entre le filtrat <0,2 μ m et l'ultrafiltrat <5 KD sont l'eau de PF3 (diminution d'un facteur 12 environ, entre les deux filtrats) et le ruisseau (diminution pouvant atteindre un facteur 11 entre les deux filtrats). Les échantillons les moins affectés par l'ultrafiltration au niveau des REE, sont ceux de la nappe profonde des versants (i.e. PJ4 et PG5), avec une baisse des teneurs en REE d'un facteur 2 et 3, respectivement, entre les deux filtrats. Comme l'attestent le tableau 4.3 et la figure 4.36, ces diminutions de concentrations s'effectuent, dans la majorité des cas, sans modification de la forme des spectres de REE. En particulier, l'anomalie en Ce caractéristique de la nappe des versants et le rapport demeurent inchangés (cf. PJ4 et PG5, tableau 4.2). Nous noterons cependant une exception importante concernant l'eau prélevée dans le piézomètre PF3, dans laquelle nous pouvons constater l'apparition d'une légère anomalie négative en Ce dans les ultrafiltrats <100 et <30 KD de l'échantillon du 22/01/98 ($Ce/Ce^* \approx 0,8$) et dans l'ultrafiltrat <5 KD de l'échantillon du 17/3/98 ($Ce/Ce^* = 0,9$ contre 1,0 dans les autres filtrats; cf. tableau 4.3).

* Concernant les autres éléments traces, nous distinguerons trois groupes. Le premier comprend le **Rb**, le **Sr** et le **Ba** qui présentent un comportement similaire dans tous les échantillons et assez différent de celui des REE. En effet, les concentrations en alcalins et alcalino-terreux restent stables ou ne diminuent que très faiblement dans les filtrats <100 KD et <30 KD (à l'inverse des teneurs en REE); les seules chutes réellement significatives sont observées dans les filtrats <5 KD (PG5 et PF3, notamment). Le deuxième groupe d'éléments comprend l'**Al**, l'**Y**, l'**U**, le **Th** et le **Zn** qui présentent des comportements identiques d'un échantillon à l'autre, mais cette fois-ci, similaires au comportement des REE (i.e. diminution des teneurs quand la taille des pores diminue; cf. figure 4.37). Notons que, comme pour les REE, les diminutions des teneurs en ces cinq éléments traces d'un filtrat à l'autre, sont systématiquement plus importantes dans l'eau de PF3 et dans le ruisseau, que dans la nappe d'altérites des versants (figure 4.37). Enfin, le troisième groupe d'éléments comprend le **Fe**, le **Cu** et le **Mn** qui ont la particularité de présenter un comportement différent suivant les échantillons. Ainsi, alors que les teneurs en Fe des échantillons PF3 et dans une moindre mesure ceux du ruisseau et de PG5, diminuent progressivement quand la taille des pores décroît - diminution parallèle à celle des teneurs en REE - l'échantillon PJ4 montre des teneurs en Fe quasiment identiques dans les quatre filtrats (figure 4.38). De

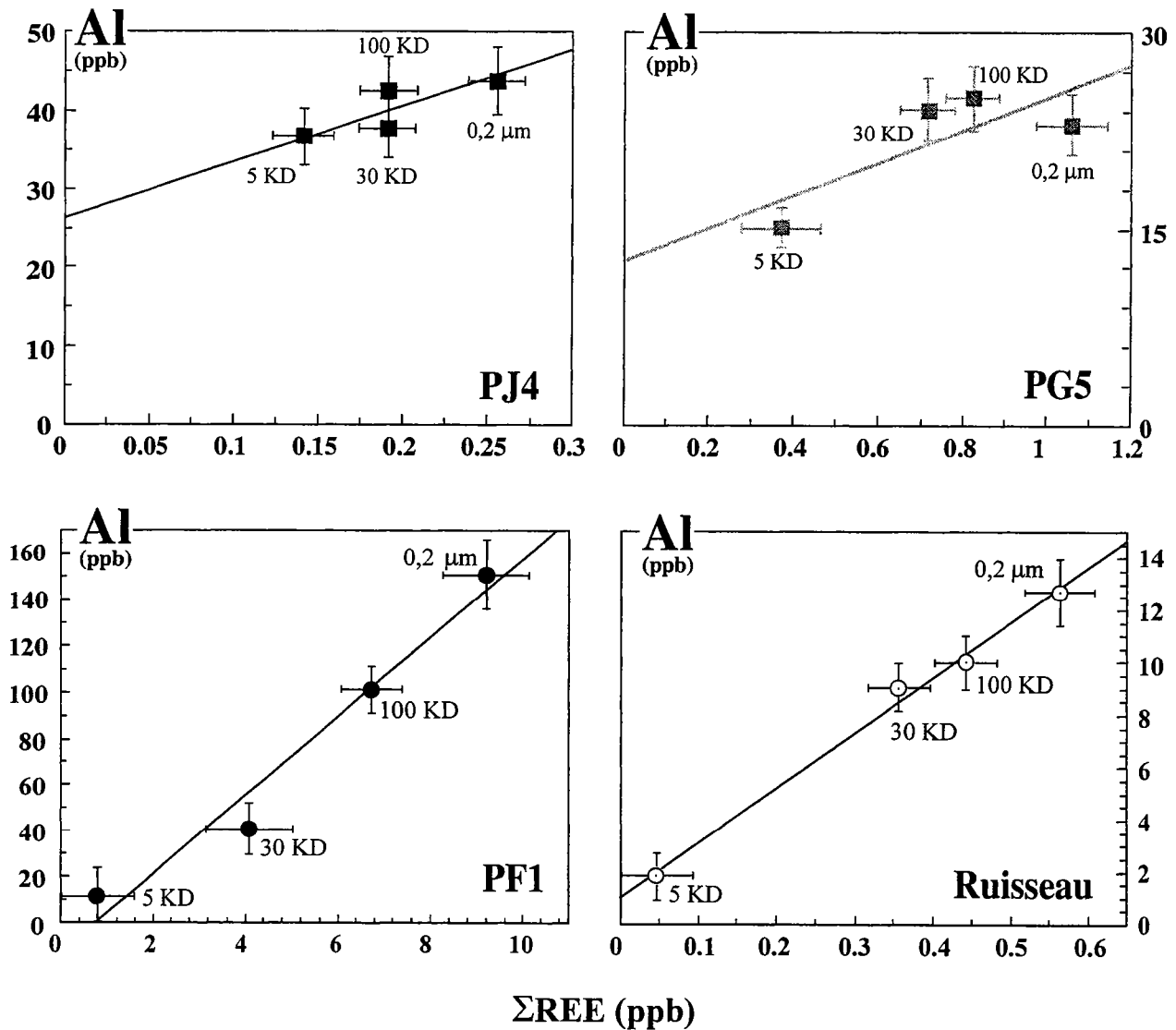


Figure 4.37 : Diagrammes illustrant le comportement identique de l'Al lors des expériences d'ultrafiltrations en cascade réalisées sur les eaux du bassin versant de Kervidy. Dans les 4 échantillons étudiés, les teneurs en Al diminuent en phase avec les teneurs en REE, au fur et à mesure que la taille des pores des membranes d'ultrafiltration décroît. On notera les différences de teneurs absolues d'un échantillon à l'autre.

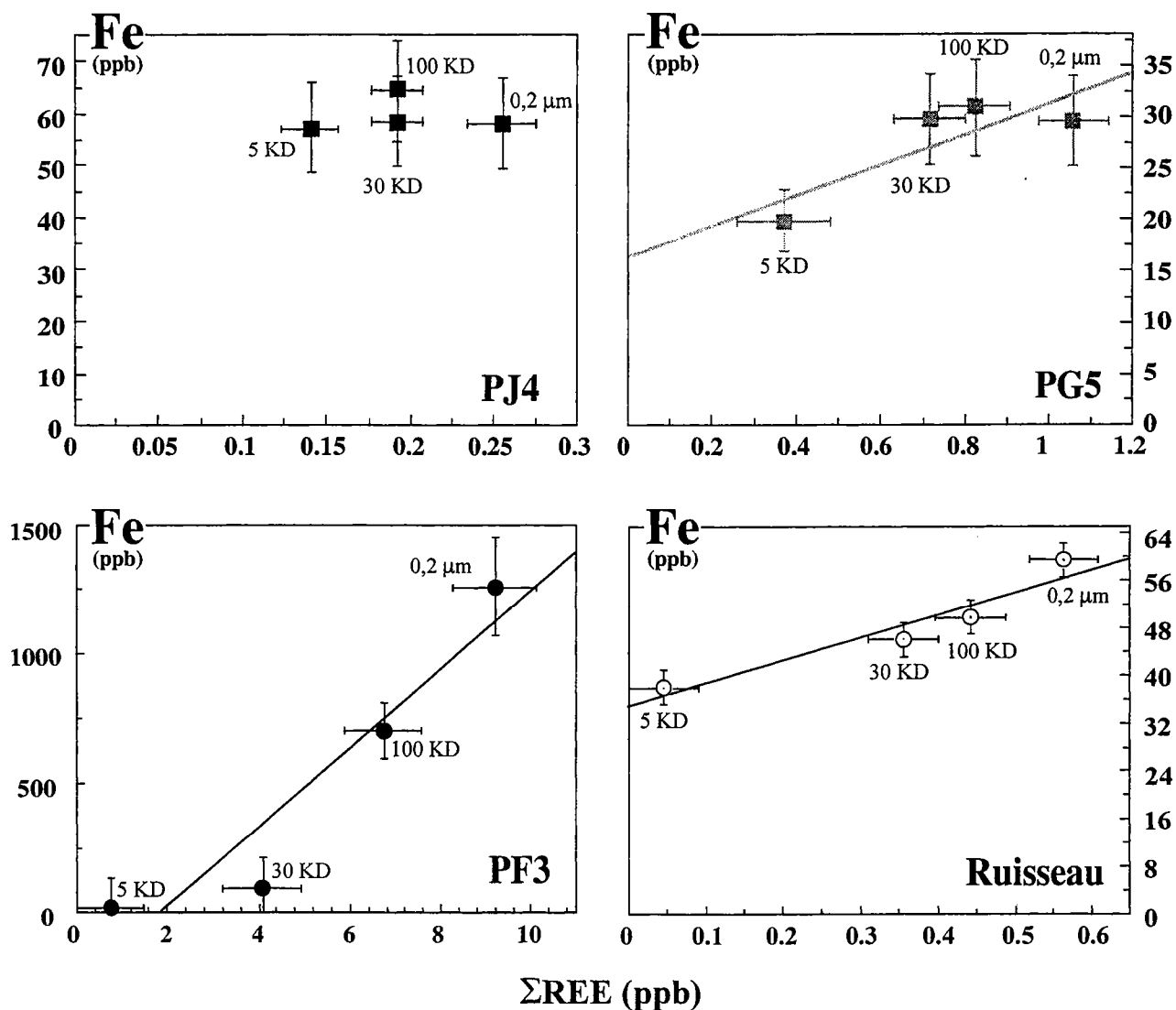


Figure 4.38 : Diagrammes illustrant la différence de comportement du Fe au cours des expériences d'ultrafiltrations en cascade réalisées sur les eaux du bassin versant de Kervidy. Dans 3 des échantillons étudiés, les teneurs en Fe diminuent en phase avec les teneurs en REE, au fur et à mesure que la taille des pores des membranes d'ultrafiltration décroît, alors que dans le 4ème (PJ4), la teneur en Fe reste quasi-constante.

même, le Cu ne montre pas de variations de concentrations dans les différents filtrats de l'échantillon PG5, tout comme les teneurs en Mn ne varient pas dans les différentes fractions du ruisseau (tableau 4.3).

√ Concernant les échantillons riches en matière organique (i.e. les deux échantillons prélevés dans le piézomètre PF3), nous remarquons que l'ultrafiltration séquentielle s'accompagne d'une diminution importante et progressive des teneurs en COD, e.g. de 16 mg/l dans le filtrat <0.2 μm , à 5,5 mg/l dans le filtrat <5 KD (tableau 4.3). Dans la figure 4.39, les valeurs de COD mesurées dans les différents filtrats de l'échantillon du 17/03/98 ont été reportées en fonction des concentrations en REE, Mn, Fe, Cu, Zn et U obtenues sur les filtrats correspondants. Dans tous les cas, les points analytiques définissent des corrélations linéaires quasi parfaites. Ajoutons que des corrélations linéaires sont également obtenues pour le Th et l'Y.

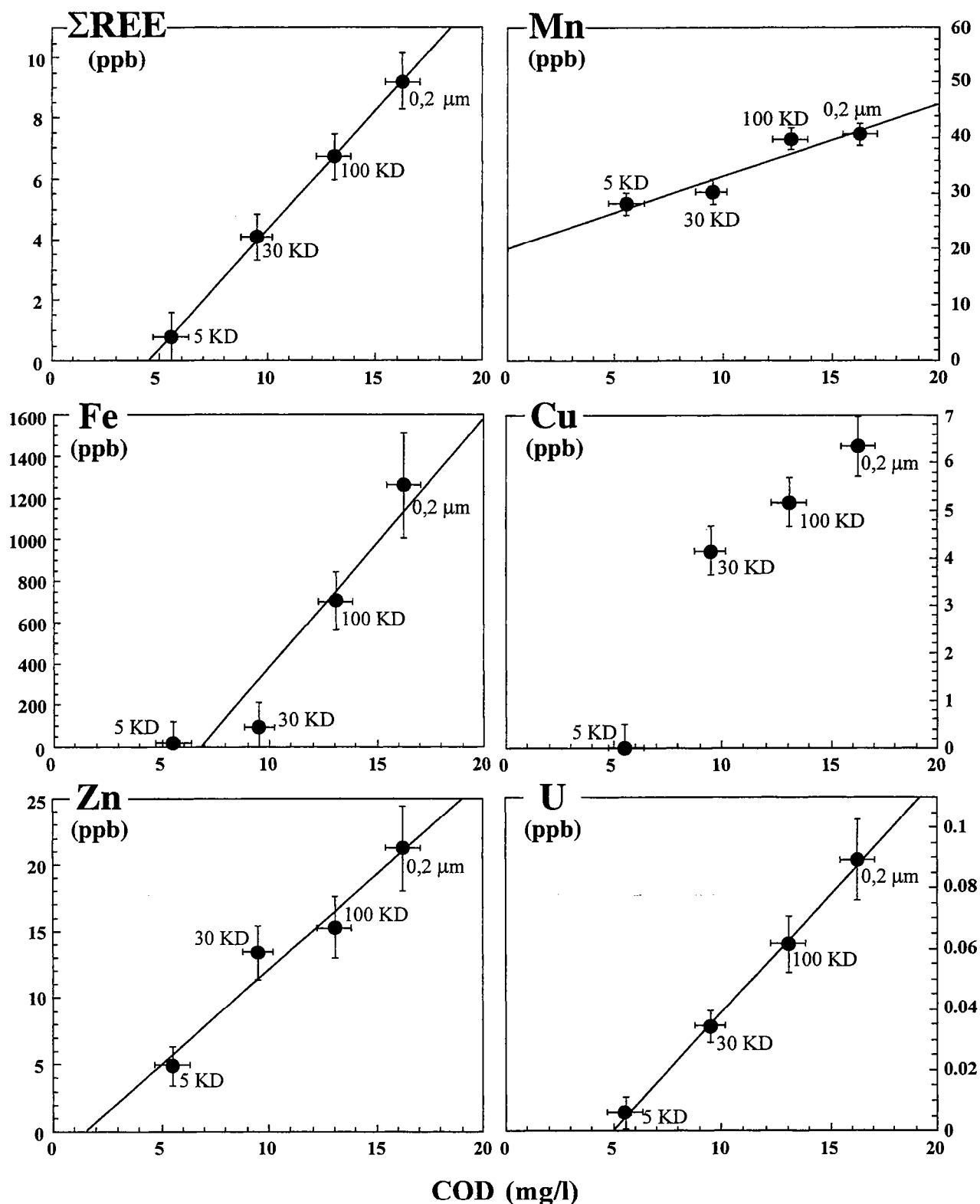


Figure 4.39 : Diagrammes illustrant la mise en évidence de corrélations linéaires lorsque les teneurs en COD déterminées dans les différents filtrats de l'eau de PF3 sont reportées en fonction des teneurs en REE, Mn, Fe, Cu, Zn et U mesurées dans les mêmes échantillons. On notera, le cas du Mn mis à part, que toutes les droites obtenues tendent vers des teneurs en métaux négatives quand la teneur en COD tend vers zéro. La signification de cette caractéristique sera abordée dans la discussion.

3. Compositions isotopiques du Nd et du Sr

Les rapports isotopiques du Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) de 7 échantillons d'eau ont été déterminés dans le but d'apporter une aide à la compréhension de l'origine des variations spatiales des signatures en REE observées sur le bassin versant de Kervidy. Les échantillons ont été choisis de manière à représenter un grand éventail de formes de spectres de REE, en particulier au niveau de l'amplitude de l'anomalie négative en Ce. Ainsi, un échantillon possédant un spectre de REE caractérisé par une anomalie négative en Ce très prononcée (i.e. Boquetteu avec $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,06$) et un échantillon dont le spectre de REE est caractérisé par l'absence d'anomalie en Ce (i.e. PF3 avec $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1,1$), ont été analysés. Les autres échantillons, présentant des anomalies en Ce plus ou moins prononcées, proviennent des piézomètres PJ2 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,6$) et PR2 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,9$) ainsi que du ruisseau à l'exutoire du bassin versant ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,4$). Précisons que cette série d'échantillons choisie pour les analyses des compositions isotopiques du Nd, inclut une eau riche en COD (PF3) représentative de la partie superficielle et la plus avale de la nappe profonde et une eau pauvre en COD (PJ2) représentative de la nappe d'altérites des versants. Compte tenu de la grande stationnarité temporelle des signatures en REE dans chaque zone de prélèvement de la nappe profonde, il ne nous est pas apparu utile de doubler l'ensemble des analyses à des périodes différentes de l'année. Un seul site (PR2) a été dupliqué.

Les résultats isotopiques du Nd sont présentés dans le tableau 4.4. Deux faits importants émergent de ces résultats :

1) tous les échantillons analysés ont des rapports isotopiques du Nd identiques, aux précisions analytiques près ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ compris entre 0,51219 et 0,51223). Ainsi, les échantillons possédant de fortes anomalies négatives en Ce (source Boquetteu et ruisseau) ne sont pas distingués isotopiquement de ceux présentant des anomalies d'amplitude réduite (PJ2) ou pas d'anomalie du tout (PR2 et PF3). D'ores et déjà, nous pouvons conclure que malgré les signatures en REE contrastées observées à l'échelle du bassin versant, il n'existe pas de variations significatives des compositions isotopiques du Nd entre les différents compartiments hydriques;

2) en terme de valeur absolue, les rapports isotopiques mesurés sont typiques d'un Nd d'origine crustale. La valeur $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ moyenne calculée est de -8,3.

Site	N° Echantillon	Date	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma_m$	ϵ_{Sr}^*	Sr (ppb)	Sr/Ba
<i>Eau profonde localisée dans les altérites</i>							
Boquetteu	[671]	12/09/96	0.713529	± 0.000007	62	87	3.4
Boquetteu	[678]	5/11/96	0.713583	± 0.000007	63	92	3.5
PJ4	PZ 270	7/01/98	0.713394	± 0.000007	61	239	3.0
PJ3	PZ 269	7/01/98	0.713105	± 0.000007	56	190	7.1
PJ2	PZ 268	7/01/98	0.713179	± 0.000006	58	119	7.3
PJ1	PZ 267	7/01/98	0.713385	± 0.000007	60	92	6.5
<i>Eau profonde localisée dans les schistes</i>							
PJ5	PZ 271	7/01/98	0.712548	± 0.000007	49	133	14.4
PJ6	PZ 272	7/01/98	0.713425	± 0.000007	61	40	6.1
<i>Eaux collectées sur le site du Mercy</i>							
PF1	PZ 138	25/02/97	0.712835	± 0.000007	53	25	3.6
PF1	PZ 145	11/03/97	0.712864	± 0.000007	53	36	5.0
PF1	PZ 154	25/03/97	0.712740	± 0.000006	51	41	7.4
PF1	PZ 163	9/04/97	0.712468	± 0.000006	47	38	11
PF1	PZ 173	23/04/97	0.712422	± 0.000006	47	38	13.7
PF1	PZ 264	7/01/98	0.712920	± 0.000006	54	32	5.1
PF3	PZ 265	7/01/98	0.712976	± 0.000007	55	35	4.6
PR2	PZ 266	7/01/98	0.712882	± 0.000006	53	71	3.2
Eau de pluie	P81	13/12/96	0.710407	± 0.000043	18	2	-

* ϵ_{Sr} calculé à partir de la composition isotopique en Sr de l'eau de mer actuelle ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70910$)

Tableau 4.4 : Compositions isotopiques du Sr des différentes nappes du bassin versant de Kervidy

Site	N° Echantillon	Date	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma_m$	ϵ_{Nd}^*	Nd (ppb)
Boquetteu	678	5/11/96	0.512233	± 0.000008	-7.9	1.11
PJ2	PZ 89	27/11/96	0.512192	± 0.000010	-8.7	0.34
PJ3	PZ 101	23/12/96	0.512235	± 0.000005	-7.9	2.42
PF3	PZ 91	13/12/96	0.512205	± 0.000004	-8.4	2.78
PR2	PZ 88	27/11/96	0.512219	± 0.000008	-8.2	1.44
PR2	PZ 98	23/12/96	0.512197	± 0.000006	-8.6	1.79
Kervidy 15	687	27/11/96	0.512220	± 0.000009	-8.2	0.72

* ϵ_{Nd} calculé à partir de la valeur du CHUR actuel ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$)

Tableau 4.5 : Compositions isotopiques du Nd des différentes nappes et du ruisseau du bassin versant de Kervidy

En plus des données isotopiques du Nd, quelques analyses isotopiques du Sr de la nappe profonde et de la nappe perchée ont été effectuées, face aux variations importantes des teneurs en Sr observées à l'échelle du bassin versant. La nappe perchée étant caractérisée par des variations temporelles de composition, la stratégie développée pour cette nappe a consisté à acquérir des données isotopiques espacées dans le temps. Ainsi, 5 échantillons de l'eau de PF1 prélevés entre le 25/02/97 et le 7/1/98 ont été analysés. Concernant la nappe profonde, nous avons procédé à un échantillonnage unique dans le temps, dans la mesure où Pauwels et al. (1996) et (Molénat, 1999) ont fait état d'une nappe caractérisée par des hétérogénéités spatiales, plutôt que par des hétérogénéités temporelles. Cet échantillonnage, ciblé au niveau du transect de Kerrolland et du site du Mercy, a été effectué le 7/01/98. A cette occasion, un échantillon de l'eau de PF1 a été également analysé, en vue d'une comparaison avec l'eau de la nappe profonde collectée dans PF3. Ajoutons qu'un échantillon d'eau de pluie a également été analysé. Sa composition isotopique en Sr n'ayant été analysée qu'une seule fois et sans grande précision analytique, elle n'est donnée ici, qu'à titre indicatif.

L'examen des données isotopiques en Sr reportées dans le tableau 4.5 révèle trois points importants :

1) concernant la nappe perchée, nous observons une évolution progressive dans le temps du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, depuis une valeur de 0,71283 (25/2/97) jusqu'à une valeur de 0,71242 (23/4/97). Nous indiquons d'ores et déjà que cette diminution ne peut pas être liée à une arrivée d'eau de pluie ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71041$), dans la mesure où, pour les deux maxima de précipitation rencontrés au cours de cet échantillonnage (i.e. 25 mm le 25/2/97 et 13,5 mm le 7/01/98), la nappe perchée est marquée par un Sr plus radiogénique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71284$ et $0,71292$, respectivement). Ainsi, nous constatons une augmentation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lors d'apports pluvieux et au contraire, une diminution de ce rapport lors du confinement de la nappe (passage de 0,71283 à 0,71242).

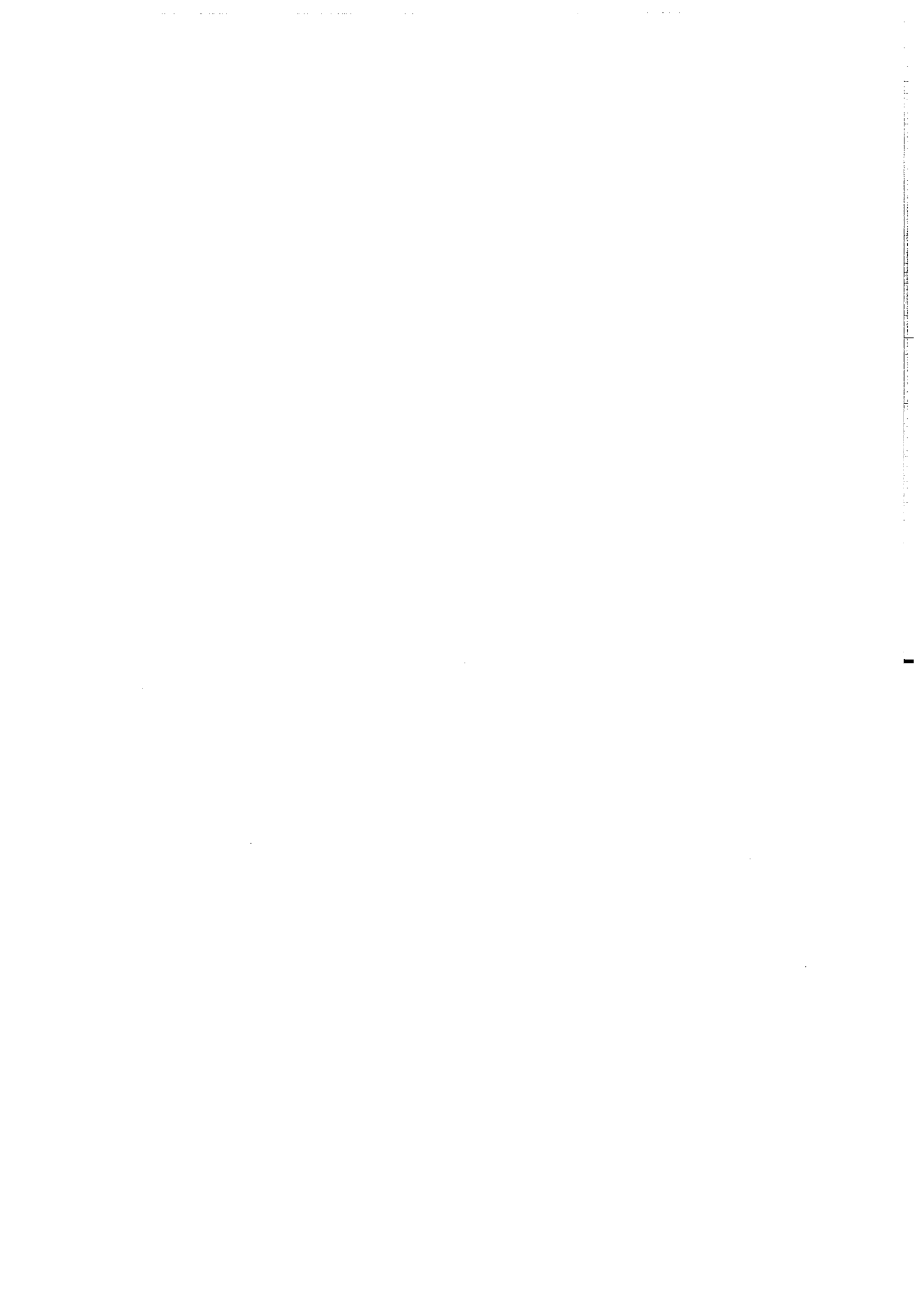
2) Concernant la nappe profonde, l'hétérogénéité spatiale révélée au niveau des traces est confirmée par les résultats isotopiques du Sr. Ainsi, alors que l'eau prélevée dans les piézomètres PJ1, PJ2, PJ3 et PJ4 du transect de Kerrolland possède des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativement élevés (0,71311 à 0,71339), les valeurs obtenues pour l'eau prélevée à l'aval du versant, sur le site du Mercy (PF3 et PR2) sont nettement plus basses (respectivement, 0,71298 et 0,71288). De plus, nous observons des valeurs très différentes au sein même de la nappe située plus en profondeur dans les schistes et prélevée dans les piézomètres PJ5

($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71255$) et PJ6 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71343$). Rappelons que l'eau de PJ6 et celle de PJ5 possèdent des signatures en REE très contrastées (cf. figure 4.3). Enfin, nous soulignons la grande similitude des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenus pour l'eau de PJ4 et de PJ6 d'une part (respectivement, 0,71339 et 0,71342) et pour l'eau de PF3 et de PF1 (échantillon du 7/01/98) d'autre part (respectivement, 0,71292 et 0,71298).

3) indépendamment des variations observées, nous constatons que les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans les nappes du bassin versant de Kervidy sont tous supérieurs au rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la pluie locale (0,71041).

CHAPITRE 5

Discussion



CHAPITRE 5

Discussion

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à définir l'origine des variations des teneurs en métaux traces observées sur le bassin de Kervidy et à déterminer plus précisément si les différentes signatures en REE que nous observons dans ce bassin versant sont contrôlées par des sources solides différentes ou par des processus physico-chimiques, tels que nous les avons définis dans le chapitre 1. Ainsi, nous tenterons d'apporter des informations nouvelles sur la géochimie des REE dans les nappes de petits bassins versants en climat océanique tempéré. En outre, nous nous attacherons à déterminer sous quelle forme (dissoute vs. colloïdale) les REE et autres métaux traces sont transportés dans ces systèmes et aussi à préciser le rôle de la dynamique des nappes sur le transfert de ces éléments vers les réseaux hydrographiques.

L'analyse des teneurs en éléments traces dans les nappes et dans le ruisseau du bassin versant de Kervidy permet de dégager trois résultats majeurs :

(1) l'examen des teneurs en REE et autres métaux traces confirme le caractère chimiquement hétérogène des nappes. Il révèle une première opposition au sein même de la nappe profonde, entre la partie supérieure de la nappe localisée dans les altérites et la partie de la nappe située plus en profondeur dans les schistes. En effet, l'eau circulant dans les altérites présente des spectres de REE avec une forte anomalie négative en Ce et possède des teneurs en REE, Sr, Ba et Al élevées par comparaison avec l'eau circulant dans les schistes, possédant des spectres de REE relativement plats et des teneurs en REE très faibles. Cette diminution des teneurs en REE entre les deux niveaux de nappe s'accompagne également d'une diminution des teneurs en Sr, Ba et Al et d'une forte augmentation des teneurs en Fe, et Mn. Une seconde opposition est mise en évidence sur le bassin versant de Kervidy entre la nappe profonde (des altérites et des schistes) et les eaux situées dans les fonds de vallée (i.e. nappe perchée temporaire et partie la plus superficielle de la nappe profonde sous-jacente). Ces dernières, par comparaison avec la nappe profonde, sont caractérisées par leur richesse en matière organique, leurs teneurs en REE élevées et surtout par l'absence d'anomalie en Ce dans les spectres de REE ainsi qu'un enrichissement en LREE et MREE marqué par rapport aux HREE. Ces contrastes géochimiques entre, et au sein des nappes, sont en adéquation avec les compartiments hydrologiques préalablement définis d'une part, sur la base de la variabilité spatiale des sols et de leurs propriétés hydrodynamiques, mettant en opposition un domaine amont bien drainé (plateaux et versants) et un domaine aval mal drainé (bas de versant et fond de vallée) (Curmi et al., 1997; Curmi et al., 1998; Walter et Curmi, 1998), et d'autre part, sur la base des travaux de modélisation hydrologique ainsi que des variations des teneurs en nitrates et sulfates (Gruau et al., 1998; Molénat, 1999; Pauwels et al., 1998; Pauwels et al., 1996). Rappelons que les variations spatiales des teneurs en sulfates et nitrates permettent de distinguer chimiquement, la nappe d'altérites de la nappe des schistes (e.g. teneurs en NO_3 élevées dans la nappe d'altérites et faibles dans la nappe des schistes; inverse pour SO_4). A notre connaissance, une telle cohérence entre la compartimentation hydrogéologique, la géochimie des éléments majeurs et la géochimie des éléments traces est, pour la première fois, mise en évidence à partir de systèmes de nappes de dimensions aussi faibles que ceux observés à Kervidy. En effet, jusqu'à présent, cette observation n'a été effectuée que pour des systèmes de nappes s'étendant sur plusieurs dizaines à plusieurs centaines de km^2 . C'est par exemple le cas des nappes de Carnmenellis (Smedley, 1991),

ou encore des aquifères du sud du Nevada Johannesson et al. (1997). Ainsi, ce premier résultat majeur laisse entrevoir la possibilité d'utiliser les REE et les autres éléments traces, comme des marqueurs des circulations et des mélanges d'eau à des échelles jusqu'alors non envisagées.

(2) les concentrations en REE dans les nappes et dans le ruisseau de Kervidy dépendent fortement de la taille des pores des membranes de filtration utilisées. Cette observation est parfaitement cohérente avec l'hypothèse d'un contrôle des REE par des particules colloïdales. Jusqu'à présent, ce contrôle a surtout été mis en évidence dans les eaux de rivière et au niveau des zones estuariennes (Elderfield et al., 1990; Hoyle et al., 1984; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz, 1995; Upstill-Goddard et al., 1986), et démontré directement seulement dans quelques nappes souterraines (Kim et al., 1992; Viers et al., 1997). Ainsi, ce deuxième résultat corrobore le fait que le contrôle des colloïdes sur la distribution des REE ne concerne pas uniquement l'eau des cours d'eau mais s'applique également aux nappes souterraines.

(3) nous constatons une très grande similitude entre les résultats de REE obtenus sur les nappes de Kervidy et ceux obtenus par Viers et al. (1997) et Braun et al. (1998) sur les nappes des bassins versants camerounais, au niveau de l'opposition entre la nappe des versants et les eaux des domaines de fond de vallée. Systématiquement, les eaux circulant dans les versants - eaux pauvres en COD - présentent des anomalies négatives en Ce, parfois de grande amplitude ($Ce/Ce^* < 0,2$ à Kervidy et à Goyoum, cf. Braun et al., 1998) alors que les eaux des fonds de vallée - eaux particulièrement riches en COD - sont caractérisées par l'absence d'anomalie Ce. Une telle analogie de distribution des signatures en REE d'un bassin versant à l'autre, pour des eaux circulant dans des contextes pédo-géologiques et climatiques très différents, est probablement riche d'informations concernant la nature exacte des paramètres régissant les contrastes géochimiques observés entre les eaux des versants et les eaux de fond de vallée de ces bassins versants.

Comprendre et déchiffrer les mécanismes gouvernant les hétérogénéités de distribution des éléments majeurs et des éléments traces dans les nappes est une tâche difficile compte tenu de la multiplicité des facteurs impliqués (cf. Chapitre 1 pour le cas des REE). Dans cette optique, il est indispensable de séparer les variations issues des interactions eau-roche ou de sources différentes, de celles provenant de mélanges d'eaux de composition chimique différente. Dans le cas du bassin versant de Kervidy, les études hydrologiques et géochimiques antérieures (Pauwels, 1994; Durand et Torres, 1996; Curmi et al, 1997;

Gruau et al., 1998; Molénat, 1999) ont permis d'identifier trois pôles d'eau de composition chimique différente et au moins trois zones de mélange (cf. Chapitre 2). Les trois pôles d'eau sont : (1) l'eau des zones de recharge de la nappe profonde (eau des altérites de plateaux) riches en nitrates et pauvres en sulfates ainsi qu'en matière organique; (2) l'eau profonde des schistes sains, quasiment dépourvue de nitrates et de matière organique mais riche en sulfates; (3) la nappe perchée riche en matière organique, nappe qui est le siège de variations temporelles des teneurs en nitrates et en sulfates (Pauwels, 1994; Jaffrezic, 1997; Pauwels et al. 1998; Gruau et al., 1998; Molénat, 1999). Les trois zones de mélange identifiées concernent tout d'abord, les parties de la nappe profonde situées à l'aplomb ou à l'aval du point de concavité des versants (*piézomètres PJ2 et PJ1 à Kerrolland et PG2, PG3 et PG4 à Guériniac*) ensuite, l'interface nappes-ruisseau (*piézomètre PR2*) et enfin, le ruisseau lui-même. Nous avons vu plus haut que la notion de trois pôles d'eau définis sur la base des teneurs en éléments majeurs (nitrates et sulfates) était renforcée par les signatures en REE et les compositions en éléments traces. Par conséquent, il nous est apparu pertinent de conserver cette notion dans la discussion, que nous organisons en trois grandes parties :

1) Une première partie dans laquelle notre but sera d'élucider l'origine des contrastes de signatures en REE entre les trois pôles hydrogéologiques définis au sein du bassin versant de Kervidy. Dans cette partie nous nous attacherons, entre autres, à déterminer quel(s) rôle(s) joue(ent) à ce niveau (i) la pédologie et la géologie, (ii) les deux types de processus d'oxydo-réduction déjà mis en évidence dans le bassin versant (dénitrification autotrophe/hétérotrophe) et (iii) les particules colloïdales;

2) Une deuxième partie dans laquelle les informations obtenues sur la spéciation des REE et sur le rôle des mécanismes physico-chimiques sur le comportement de ces éléments dans les nappes de Kervidy, seront comparées avec les résultats présentés dans la littérature. Dans cette partie, nous tenterons d'apporter une explication aux similitudes existant entre Kervidy et les bassins versants camerounais. En outre, nous nous intéresserons au pouvoir complexant des colloïdes et aux différences qui peuvent émerger entre les colloïdes présents dans les nappes et les colloïdes des fleuves et rivières.

3) Une troisième partie dans laquelle nous testerons la capacité des REE et des autres éléments traces à servir de traceurs des circulations et des mélanges d'eau au sein du bassin versant de Kervidy, mélanges pouvant se produire à la fois entre les différents compartiments d'une même nappe et entre les différentes nappes au niveau de l'interface entre les nappes et le ruisseau ou dans le ruisseau (cf. chapitre 2). Dans cette partie, nous

nous appuierons sur les modélisations hydrologiques et hydrochimiques existantes, et testerons, à la lueur des résultats de REE, les situations et scénarios prédits par ces modèles. Nous essaierons également, de comprendre en quoi et comment la dynamique des nappes contrôle la composition chimique de l'eau à l'exutoire du bassin versant.

1. Origine et signification des variations de composition en REE et autres métaux traces dans les nappes du bassin versant de Kervidy hors zones de mélange

1.1. L'eau oxydante des altérites des plateaux : zone de recharge de la nappe profonde

Le suivi des concentrations en nitrates dans les nappes du bassin versant de Kervidy et les modélisations hydrologiques conduites sur ce bassin, montrent que la partie de la nappe située dans les altérites des plateaux correspond aux zones de recharge de la nappe profonde (Pauwels, 1994; Pauwels et al., 1998; Molénat, 1999). Les arguments en faveur de cette hypothèse sont nombreux (cf. Molénat, 1999), le plus pertinent étant que les parties de nappe correspondant à ces zones, sont celles qui présentent les concentrations en nitrates les plus élevées de tout le bassin (ex : 100 mg/l dans PG6; versant de Guériniec), nitrates que l'on sait provenir du lessivage des horizons de sol, par la pluie et les eaux d'infiltration. En considérant que la nappe profonde dans ces zones de recharge est représentée par les échantillons collectés dans la partie amont des versants et sur les plateaux (piézomètres PG6, PG5, PG4, source Boquetteu et dans une moindre mesure PJ4), on peut associer à l'eau de recharge de cette nappe les caractéristiques en éléments traces suivantes (cf. chapitre 4) :

- une anomalie négative en Ce parfois très prononcée ($Ce/Ce^* \approx 0,1$ dans PG5-PG6);
- des teneurs en REE totales élevées (ΣREE compris entre 10 et 1ppb);
- un enrichissement modéré des LREE par rapport aux HREE;
- des teneurs en COD proches de zéro;
- des teneurs en Sr et Ba élevées, respectivement de l'ordre de 120 et 40 ppb
- des teneurs en Fe, Mn et Al relativement faibles (généralement <60 ppb);
- des teneurs en U et Th nulles.

1.1.a. Interprétation de l'anomalie négative en Ce

L'interprétation de la première de ces caractéristiques de la nappe d'altérites des zones de recharge (i.e. présence d'une anomalie négative en Ce marquée) doit se faire en relation avec l'hypothèse déjà présentée, suivant laquelle la composition des matériaux solides sources des REE, exercerait un contrôle fort sur le comportement du Ce dans les nappes (e.g. Smedley, 1991). Avant d'approfondir cet aspect, il convient de rappeler deux données fondamentales. La première donnée à considérer, est que l'eau de pluie contient très peu de REE. En effet, lors de ce travail, nous avons mesuré les concentrations en REE de 8 échantillons d'eau de pluie prélevée au cours de la campagne 1996-97 sur le bassin versant de Kervidy; la teneur moyenne de l'ensemble des REE (Σ REE) pour ces échantillons est de 45 ± 25 (σ) ppt. Ces valeurs sont en accord avec celles publiées par Sholkovitz et al. (1993) pour des eaux de pluie prélevées à plusieurs endroits du monde. Surtout, ces valeurs sont environ de 10 à 100 fois plus faibles que les concentrations en REE totales les plus faibles mesurées dans les parties superficielles de la nappe profonde du bassin versant de Kervidy (cf. tableaux Annexe A). Ainsi, nous pouvons conclure que les REE en solution dans les nappes en général, et dans celles du bassin versant de Kervidy en particulier, sont essentiellement issues des échanges entre l'eau et les phases minérales, lors de l'infiltration de la pluie dans le sol et son transfert dans le sous-sol.

La deuxième donnée importante à prendre en considération est l'existence d'anomalies en Ce dans certains sols et certaines altérites, anomalies qui proviennent de réactions de dissolution/précipitation actuelles ou passées se produisant en conditions oxydantes (cf. chapitre 1). La présence d'anomalie en Ce dans des séquences de sol et d'altérites a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Par exemple, Braun et al. (1990 et 1998) ont observé des anomalies en Ce dans les profils latéritiques du bassin versant de Goyoum au Cameroun, anomalies tantôt positives, tantôt négatives suivant les horizons de sol considérés (cf. chapitre 1). Des exemples ont également été trouvés dans des paléosols plio-paléocène de Chine (Gallet et al., 1996), ainsi que dans des sols de Nouvelle Zélande (Rankin et Childs, 1976). En résumé, la conjonction de ces deux données - REE contenues dans l'eau, issues de la dissolution des minéraux du sol et du sous-sol et mise en évidence d'anomalies en Ce dans certains niveaux de sol et d'altérites - impose que l'on s'interroge sur le rôle exercé par le sol et le sous-sol du bassin versant de Kervidy, sur la présence d'anomalies négatives en Ce dans la nappe d'altérites .

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les rapports isotopiques du Nd mesurés dans les eaux de Kervidy étaient identiques, que ces eaux possèdent ou non une anomalie négative en Ce, avec une valeur $\epsilon_{Nd}(0)$ moyenne égale à $-8,3 \pm 0,3$ (σ) (figure 5.1). Cette valeur de -8.3 est très proche des valeurs $\epsilon_{Nd}(0)$ de -8,1 à -10,8 mesurées dans les loess de Bretagne par Gallet et al. (1996) ou encore des valeurs de -7,0 à -11,6 obtenues par Michard et al. (1985) et Dabard et al. (1996) pour des échantillons représentatifs des schistes briovériens de Bretagne Centrale. Cette similitude des valeurs $\epsilon_{Nd}(0)$ entre les nappes de Kervidy et les formations briovériennes et loessiques de Bretagne est cohérente avec l'hypothèse de la provenance des REE par dissolution des minéraux de l'encaissant géologique local. Ceci étant, le fait que toutes les eaux de Kervidy - avec ou sans anomalie négative en Ce - possèdent des rapports isotopiques du Nd identiques n'est pas un argument suffisant pour conclure à l'absence d'un rôle du solide dans la création des fortes anomalies négatives en Ce telles que celles rencontrées dans l'eau des plateaux. En effet, Gallet et al. (1996) présentent le cas d'une séquence constituée de niveaux de paléosols développés sur des horizons de loess, séquence dans laquelle les paléosols caractérisés par une anomalie négative en Ce et les loess intercalés sans anomalie en Ce, possèdent la même composition isotopique en Nd. L'hypothèse d'un contrôle de l'anomalie négative en Ce des eaux des versants et des plateaux par des matériaux du sous-sol (schistes et altérites de schistes) et de l'absence d'anomalie les eaux de fond de vallée par les matériaux de la couverture limoneuse, est donc envisageable.

Cependant, deux arguments nous amènent *in fine* à rejeter l'hypothèse de fortes anomalies négatives en Ce de l'eau des plateaux du bassin de Kervidy héritées de l'encaissant géologique. Le premier de ces arguments réside dans le fait que les variations spatiales de l'anomalie en Ce dans les nappes de Kervidy ne coïncident pas avec les variations de composition des roches encaissantes. Ainsi, les valeurs les plus extrêmes du rapport Ce/Ce* (i.e. Ce/Ce \approx 0,1 dans l'eau des plateaux et Ce/Ce* \approx 1,05 dans l'eau de PF3; cf. tableaux Annexe A) sont obtenues pour des eaux circulant toutes dans les altérites (Gasnier, 1998). A l'inverse, aucune différence n'est observée entre l'eau de PF1 et celle de PF3 (Ce/Ce \approx 1,0 dans les deux cas), alors que dans le cas de PF1, l'eau est en contact avec les horizons de sol et dans le cas de PF3, l'eau circule dans les schistes briovériens altérés.

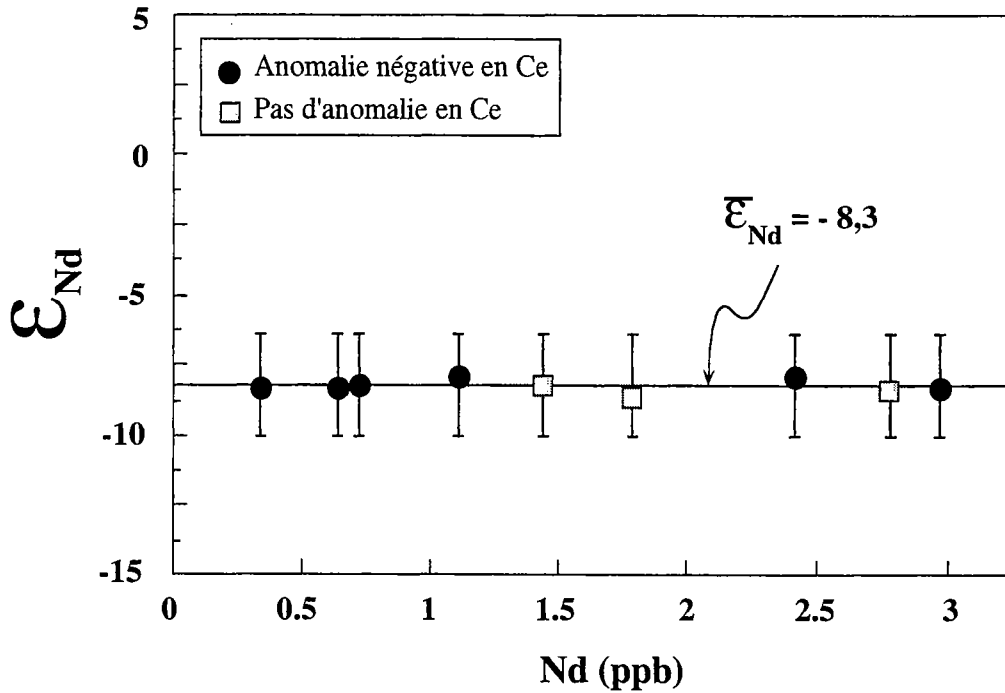


Figure 5.1 : Diagramme illustrant l'absence de variations de la composition isotopique en Nd entre les eaux du bassin versant de Kervidy dont les spectres de REE présentent une forte anomalie négative en Ce (eaux du versant) et celles dont les spectres n'ont pas d'anomalie en Ce (eaux de fond de vallée).

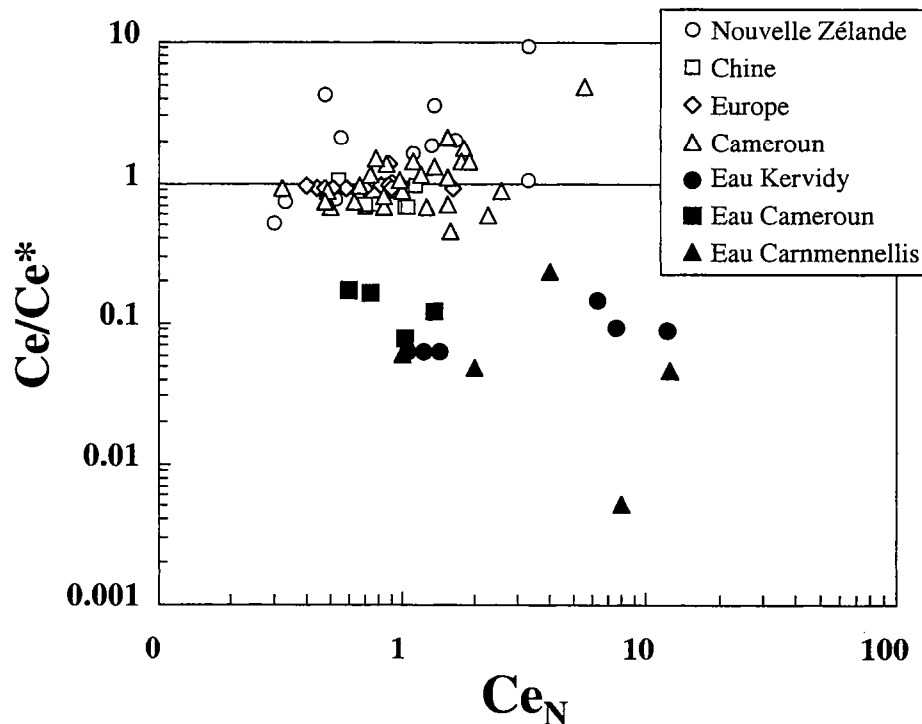


Figure 5.2 : Figure illustrant le fait que la nappe des plateaux de Kervidy, comme les nappes de Goyoum (Braun et al. 1998) et de Carnmennellis (Smedley, 1991), possèdent des anomalies négatives en Ce très prononcées (Ce/Ce^*) par rapport à celles généralement observées dans les sols (Rankin et Child, 1976), les loess (Gallet et al., 1996) et des altérites (Braun et al., 1998).

Dans ce dernier cas, nous pourrions nous attendre à observer une anomalie négative en Ce comme pour l'eau circulant dans les versants et les plateaux.

Le deuxième argument s'appuie sur le fait que l'amplitude des anomalies négatives observées dans l'eau des plateaux (Source Boquetteu, piézomètres PG4, PG5 et PG6) est 3 à 10 fois plus grande que l'amplitude maximale des anomalies négatives en Ce généralement observées dans les sols et les altérites. Cette différence est illustrée dans la figure 5.2, dans laquelle les rapports Ce/Ce* de la nappe profonde des plateaux de Kervidy sont comparés à ceux mesurés dans des échantillons de sols, de loess et d'altérites provenant d'Asie, d'Afrique et d'Europe - Bretagne incluse (Rankin et Childs, 1976; Gallet et al., 1996; Braun et al., 1998). Outre le fait que cette figure démontre l'inexistence, dans les sols et altérites, d'anomalies négatives en Ce aussi prononcées que dans les eaux, (Ce/Ce* seulement égal à 0,5 dans les sols et altérites contre 0,05-0,15 dans les eaux), elle suggère clairement un tamponnage du rapport Ce/Ce* de l'eau des nappes, par des facteurs autres que la minéralogie et/ou la composition chimique globale de l'encaissant géologique. En effet, nous constatons que les rapports Ce/Ce* de 0,05-0,15 trouvés à Kervidy, sont identiques aux valeurs rencontrées dans la nappe située dans la partie amont de la toposéquence de Goyoum au Cameroun (Braun et al., 1998). Cette toposéquence s'est développée sur un socle gneissique alors que les altérites de Kervidy se sont formées aux dépens de matériau silto-gréseux (Van Vliet-Lanoé et al, 1998; Gasnier, 1998; cf. chapitre 2). Nous noterons également le bon accord entre les anomalies négatives en Ce obtenues sur les nappes de Kervidy et de Goyoum et celles acquises sur certaines nappes de la région de Carmennellis en Angleterre (eaux circulant dans un encaissant métasédimentaire), par Smedley (1991).

L'hypothèse d'un héritage du solide pour expliquer la présence de fortes anomalies négatives en Ce dans l'eau des plateaux est donc rejetée. Dans ce cas, la seule hypothèse plausible restante, est d'attribuer ces anomalies à un comportement sélectif du Ce lors de l'altération et de la dissolution des minéraux de l'encaissant géologique. Plus exactement, cela signifie qu'au cours de cette altération, le Ce³⁺ est nécessairement oxydé en Ce⁴⁺, conduisant à la formation d'oxyde de Ce (CeO₂) insoluble suivant les réactions présentées dans le chapitre 1 (cf. De Baar et al., 1988; Braun et al., 1990 et 1998).

La capacité de la cérianite à précipiter est indubitablement liée au pouvoir oxydant de la solution (cf. chapitre 1). Ce travail n'ayant pas fait l'objet de l'étude de l'ensemble des paramètres chimiques des eaux du bassin versant de Kervidy, nous ne disposons pas des

éléments nécessaires à la détermination du potentiel d'oxydo-réduction réel de l'eau des versants. Néanmoins, il est important de noter que les quelques valeurs de Eh mesurées dans la nappe située au sommet des versants, sont très élevées (Eh compris entre 447 et 552 mV pour PG4, PG5 et PG6; cf. tableaux Annexe A). Même si l'on doit tenir compte du fait que le potentiel obtenu par l'électrode n'est qu'une caractéristique qualitative de l'état rédox d'une eau naturelle (cf. Mariotti, 1986), de telles valeurs témoignent du caractère oxydant de l'eau dans cette partie de la nappe. Le caractère oxydant de cette eau est par ailleurs, logique avec les concentrations en nitrates très élevées mesurées dans cette partie de la nappe profonde.

1.1.b. Interprétation des autres caractéristiques géochimiques de l'eau des plateaux

L'interprétation des autres caractéristiques géochimiques de l'eau des plateaux requiert que l'on prenne en considération le fait qu'une partie des éléments présents dans ces eaux n'est pas du "vrai" dissous (ions libres ou complexes en solution). Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les filtrations successives réalisées à partir de l'échantillon PG5 du 17/03/98, s'accompagnaient d'une diminution des teneurs de la plupart des éléments, spécialement en dessous des seuils de coupure à 30 KD et 5 KD (cf. tableau 4.3). Ces diminutions des teneurs sont la preuve qu'une partie des éléments dosés dans les fractions inférieures à 0,2 μm est liée à des microparticules de type colloïdal, éventuellement par des processus de complexation de surface tels que ceux décrits dans le chapitre 1.

Dans le tableau 5.1, nous présentons le résultat de calculs effectués afin de déterminer quelles sont, dans l'échantillon PG5 du 17/03/98 pris comme un exemple représentatif de l'eau des plateaux, les quantités relatives d'éléments associés aux microparticules de taille comprise entre 5KD et 0,2 μm , et présent dans le vrai dissous (fraction <5 KD). Les calculs montrent qu'au moins 60 à 70% des REE sont liées à des microparticules; pour les autres éléments traces présents en quantité significative (i.e. Th et U exclus, car les teneurs sont en dessous du seuil de détection analytique) les proportions d'éléments associés à des microparticules sont comprises entre 60% (Y) et 30 à 40% (Fe, Al, Mn, Zn, Rb, Sr et Ba). Le fait que nous ne disposions pas d'analyses complètes de la composition chimique des eaux du bassin versant de Kervidy, nous empêche pour l'instant, d'effectuer des calculs de spéciation et/ou d'indices de saturation de ces eaux par rapport aux principaux minéraux constitutifs de ce bassin. Ainsi, nous n'avons pas la même opportunité que Viers et al.

<i>Nappe d'altérites des versants</i>					
	PJ4		PG5		
	% colloïdal (<0.2µm)	% dissous (<5KD)	% colloïdal (<0.2µm)	% dissous (<5KD)	
Al	16	84	35	65	
Mn	29	71	37	63	
Fe	1	99	32	68	
Cu	-	-	-	-	
Zn	13	87	34	66	
Rb	11	89	40	60	
Sr	24	76	36	64	
Y	33	67	60	40	
Ba	11	89	39	61	
La	28	72	56	44	
Ce	43	57	60	40	
Pr	52	48	69	31	
Nd	54	46	72	28	
Sm	58	42	76	24	
Eu	9	91	74	26	
Gd	53	47	69	31	
Tb	52	48	72	28	
Dy	52	48	69	31	
Ho	49	51	68	32	
Er	46	54	71	29	
Tm	53	47	66	34	
Yb	50	50	67	33	
Lu	49	51	64	36	
Th	-	-	-	-	
U	100	0	86	14	
ΣREE	45	55	65	35	
ΣLREE	42	58	64	36	
ΣHREE	51	49	69	31	

Tableau 5.1 : Pourcentages respectifs des teneurs en éléments traces dans la fraction colloïdale et dans le "vrai" dissous d'échantillons représentatifs de la nappe d'altérites des domaines amonts des versants.

(1997) de tester si les teneurs en Al de nos eaux sont ou non compatibles avec un modèle d'équilibre avec de la kaolinite, ni de détailler la composition du compartiment colloïdal. Cependant, en couplant la connaissance des minéraux présents dans les sols et les altérites du bassin versant de Kervidy avec nos résultats, nous pouvons dresser les conclusions suivantes concernant la nature des colloïdes présents dans l'eau des plateaux et la nature des phases minérales susceptibles de contrôler la chimie de ces eaux :

- les teneurs en COD dans les eaux des plateaux sont toujours inférieures à 3 mg/l (cf. tableaux Annexe A). C'est le cas de l'échantillon PG5 du 17/03/98, pris comme exemple plus haut, puisque sa teneur en COD est de seulement 0,8 mg/l. En l'absence ou quasi-absence de matière organique dans ces eaux, nous pouvons raisonnablement conclure que les microparticules colloïdales présentes dans la partie supérieure de la nappe profonde de Kervidy (altérites des versants et des plateaux), sont de nature minérale et non pas organique. Cette conclusion rejoint celle de Viers et al. (1997) concernant les eaux non-organiques des versants du bassin de Nsimi-Zoetele au Cameroun, renforçant la similitude entre ce bassin et celui de Kervidy.

- nous avons vu dans le chapitre 2, que les diminutions de concentration en REE entre les eaux pauvres en matière organique filtrées immédiatement sur le terrain et les mêmes eaux filtrées au laboratoire, s'accompagnaient de diminutions des teneurs en Al et en Fe. Les résultats obtenus à partir des expériences d'ultrafiltration menées sur PG5 montrent la même relation ainsi qu'une diminution marquée des teneurs en Mn (tableau 4.3). Ces observations, corrélée avec la mise en évidence de kaolinite, d'oxy-hydroxydes de Fe et d'oxydes de Mn dans les altérites du bassin versant de Kervidy (Gasnier, 1998), suggère que ces minéraux sont vraisemblablement les constituants de la phase colloïdale présente dans ces eaux.

- les expériences de lessivage effectuées sur les altérites de schistes du bassin versant de Kervidy par Gasnier (1998) montrent qu'une fraction des REE présentes dans ces altérites est facilement extractible à l'acide nitrique 0,01N et 0,37N. Les résultats montrent que cette extraction de REE s'accompagne également d'une mise en solution de quantités significatives de Zn, Ni, Cu et Fe. En outre, Gasnier (1998) a pu mettre en évidence, à partir d'observations au microscope électronique à balayage, la présence de concrétions d'oxy-hydroxydes de Fe à structure amorphe, sur les surfaces de la plupart des minéraux présents dans les altérites. La figure 5.3 montre que ces concrétions se présentent sous forme de

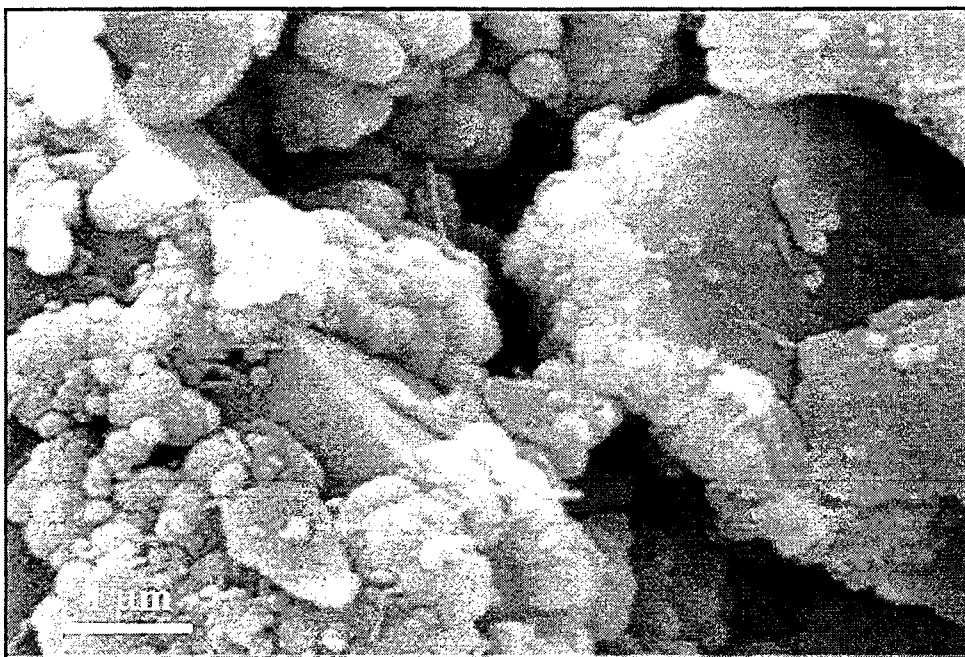


Figure 5.3 : Photo réalisée au M.E.B. montrant des concrétions riches en Fe à structure amorphe et de forme globuleuse, recouvrant des cristaux de minéraux présents dans le substratum (quartz à gauche, mica à droite). Photo d'après Gasnier, 1998.

globules de diamètre parfois inférieur à 0,2 μm . D'après ces résultats, il apparaît que la mise en solution et la précipitation des oxy-hydroxydes de Fe, vraisemblablement présents en partie sous forme colloïdale, jouent un rôle important dans le contrôle des concentrations en REE dans les parties supérieures de la nappe profonde des versants et des plateaux à Kervidy. Il s'avère que ces parties correspondent précisément à des niveaux dans l'altérite, riches en oxy-hydroxydes de Fe (Gasnier, 1998). A cet égard, nous ajouterons que l'absence d'U dans l'eau des plateaux de Kervidy est aussi cohérente avec l'hypothèse d'un contrôle de la chimie de ces eaux par les oxy-hydroxydes de Fe, l'U étant un élément fortement complexé par les oxy-hydroxydes de Fe (coefficient de partage $>10^6$) dans les conditions oxydantes et de pH relativement acides de ces eaux (Bruno et al., 1995; Waite et al., 1994; Durance, 1986). Guéniot et al. (1983) montrent, en effet, que l'U peut se retrouver fixé sur ces phases minérales au cours des processus pédogénétiques.

En plus de la présence d'une anomalie négative en Ce prononcée, l'eau des plateaux est caractérisée par des teneurs en LREE relativement élevées, se traduisant par des rapports La_N/Yb_N allant jusqu'à 10 (cf. tableaux Annexe A). Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'un des paramètres importants susceptibles de contrôler, à la fois les teneurs en LREE de l'eau et le rapport La_N/Yb_N , était le pH. Plus précisément, nous avons vu qu'une diminution du pH conduisait à un relargage préférentiel des LREE adsorbées à la surface des phases minérales, dans la solution (cf. Goldstein et Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995). A cet égard, nous pouvons nous attendre à ce que le rôle du pH soit particulièrement important dans les eaux où les oxy-hydroxydes de Fe contrôlent, en partie, la chimie de la solution, sachant que ces derniers piègent préférentiellement les LREE, comme l'ont démontré expérimentalement Koepfenkastrof et De Carlo (1992). Dans la figure 5.4-a et b, nous avons reporté les teneurs en Nd et les valeurs des rapports La_N/Yb_N obtenues pour l'eau de la source Boquetteu et l'eau des parties amonts du transect de Guériniec (piézomètres PG4, PG5 et PG6), en fonction du pH. Nous notons que les eaux les plus acides ont tendance à montrer les teneurs en Nd et les rapports La_N/Yb_N les plus élevés. Cette tendance est cohérente avec l'hypothèse émise plus haut d'un contrôle des REE en solution par les microparticules d'oxy-hydroxydes de Fe présents dans la matrice rocheuse.

Dans les diagrammes de la figure 5.4, les eaux des plateaux du bassin de Kervidy sont comparées avec les eaux non-organiques des versants de Goyoum (Braun et al., 1998) et avec les eaux circulant dans les métasédiments de la région de Carnmennellis (Smedley,

1991). Cette comparaison est intéressante dans la mesure où, toutes ces eaux possèdent non seulement des anomalies négatives en Ce de même amplitude, mais aussi des gammes de pH identiques. Nous avons également reporté, dans la figure 5.4, les analyses d'eau de rivière publiées par Elderfield et al. (1990). Ces eaux présentant une gamme de pH plus large que celle des nappes souterraines, avec en particulier des pH plus basiques, elles permettent de mieux visualiser le rôle du pH sur les concentrations en Nd et sur le rapport La_N/Yb_N des eaux douces. A partir de la figure 5.4 nous constatons : (i) que les eaux relativement acides de Kervidy sont effectivement plus riches en Nd et possèdent un rapport La_N/Yb_N plus élevé que les eaux plus basiques des rivières étudiées par Elderfield et al. (1990), (ii) que les teneurs en Nd et les enrichissements en LREE par rapport aux HREE observés à Kervidy, sont analogues à ceux obtenus pour les eaux circulant dans les métasédiments de la région de Carnmenellis (Smedley, 1991). Par contre, ces teneurs et rapports sont sensiblement plus élevés que ceux des eaux du bassin de Goyoum au Cameroun (Braun et al., 1998). Nous reviendrons sur ce point dans la dernière partie de ce chapitre, lorsque nous nous interrogerons sur la signification exacte des similitudes (et des différences) observées entre le bassin de Kervidy et les bassins versants tropicaux, au niveau de la géochimie des eaux.

1.1.c. Conclusion concernant l'eau des zones de recharge de la nappe profonde

En conclusion, la composition en éléments traces de l'eau des plateaux paraît résulter d'un état d'équilibre entre une eau oxydante relativement acide et les phases minérales secondaires présentes dans la matrice rocheuse, e.g. kaolinite et oxy-hydroxydes de Fe principalement. Les fortes anomalies négatives en Ce observées dans ces eaux sont interprétées comme le résultat de la précipitation in-situ d'oxyde de Ce. Les teneurs élevées en LREE et les rapports $La_N/Yb_N > 1$ caractéristiques de cette eau, sont cohérents avec son caractère relativement acide. Enfin, une fraction importante des éléments contenus dans les filtrats $< 0,2 \mu m$ n'est pas à l'état soluble, mais apparaît complexée avec des microparticules minérales, vraisemblablement de type kaolinite et/ou oxy-hydroxydes métalliques (Fe, Mn). Ainsi, la fraction de REE portées par les particules colloïdales inorganiques atteint 60 % dans l'eau des zones de recharge de la nappe profonde.

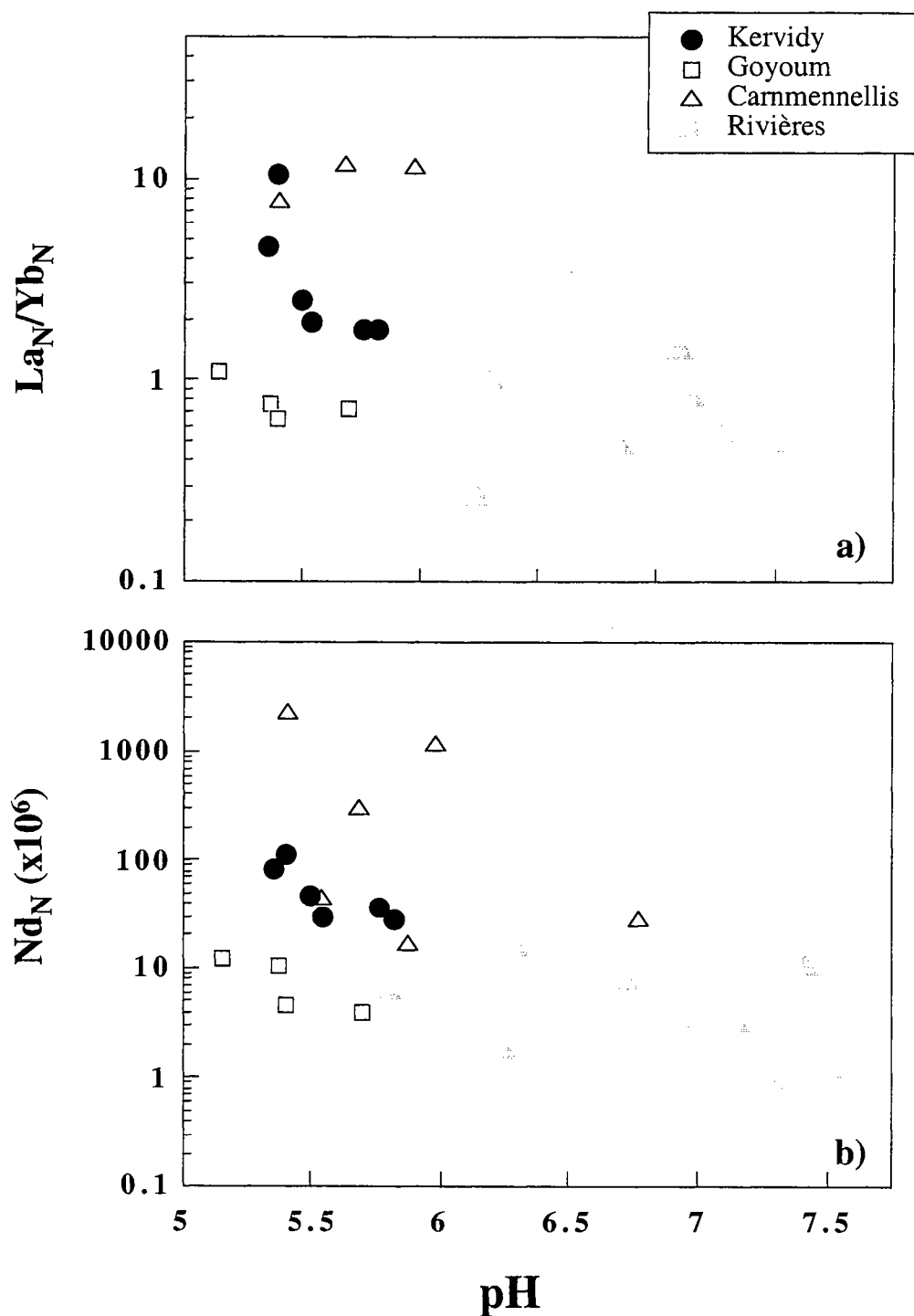


Figure 5.4 : Diagrammes illustrant le fait que les eaux plus acides des nappes de Kervidy; de Goyoum, et de Carnmennellis possèdent des teneurs en Nd et des rapports La_N/Yb_N plus élevés que les eaux plus basiques des rivières, traduisant un relargage préférentiel des LREE en solution. (Données d'après Braun et al., 1998 pour Goyoum; Smedley, 1991 pour Carnmennellis; Elderfield et al., 1998 pour les rivières).

1.2. L'eau profonde des schistes sains

Ce deuxième pôle correspond aux parties les plus profondes de la nappe, la principale caractéristique de ce pôle étant de ne plus contenir de nitrates. Nous avons vu dans le chapitre 2, que cette eau profonde des schistes correspondait au terme ultime d'une évolution chimique des eaux proches de la surface, impliquant le transfert de ces eaux oxydantes, riches en nitrates, vers les horizons profonds de l'aquifère. En effet, le transfert de cette eau dans les parties profondes du sous-sol, s'accompagne d'une réduction des nitrates par oxydation de la pyrite contenue dans les schistes sains (Pauwels et al., 1994; Pauwels et al., 1998). Ce processus de dénitrification autotrophe s'effectuant au cours du transfert de l'eau depuis la surface jusque dans les parties profondes de l'aquifère, processus identifié dans d'autres aquifères (Frind et al., 1990; Böttcher et al., 1992), produit des sulfates (cf. réaction présentée dans le chapitre 2) dont une partie est soluble dans l'eau. Ainsi, ce pôle profond est aisément identifiable puisqu'il est caractérisé par des teneurs en nitrates voisines de zéro et des teneurs en sulfates relativement élevées, comprises généralement entre 0,15 et 0,2 mmol/l (cf. chapitre 2). D'après ce critère, le pôle "eau profonde des schistes" est identifié dans trois de nos points de prélèvement à Kervidy e.g. : PJ6, PG1 et le forage profond du BRGM* (cf. figure 5.5-a).

Les résultats ont montré que les échantillons provenant des piézomètres PJ6, PG1 et du forage BRGM, possédaient des compositions en éléments traces très comparables, en particulier au niveau des REE (cf. tableaux Annexe A). La composition chimique de cette eau s'oppose à celle des eaux oxydantes des plateaux représentatives de l'eau de recharge de la nappe profonde. En effet, rappelons que l'eau profonde des schistes sains se distingue des eaux des plateaux par les traits suivants (cf. figure 5.5-b à d) :

* Les échantillons du piézomètre PJ5 sont exclus, dans la mesure où leurs concentrations en éléments majeurs et traces (cf. tableaux Annexe A), sont incompatibles avec une origine profonde de l'eau. Cette exclusion est en outre, jugée cohérente avec la différence de rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observée entre l'eau de PJ5 (0,71255) et l'eau de PJ6 (0,71343) (échantillonnage du 7/1/98; cf. tableau 4.4).

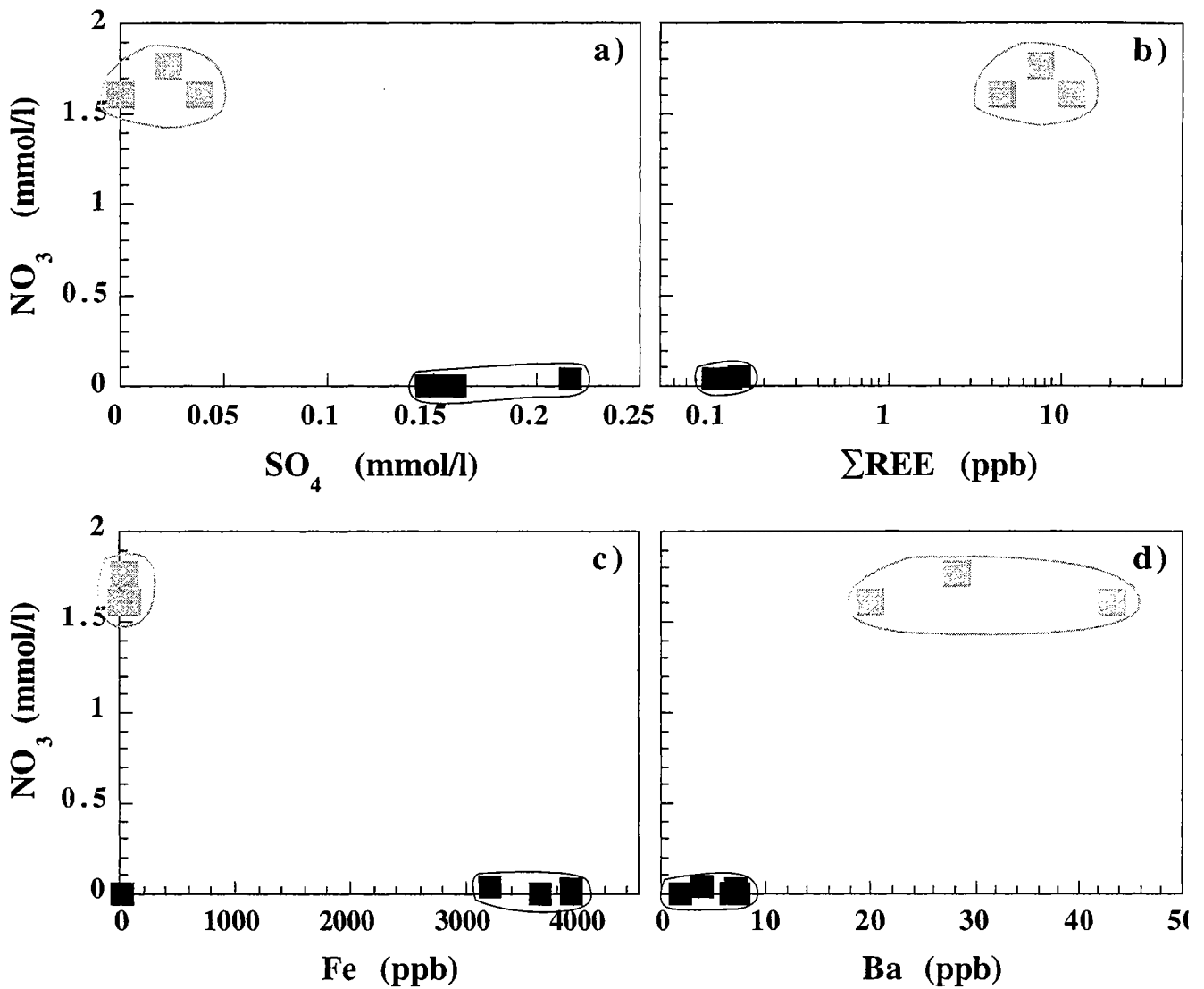


Figure 5.5 : Graphes illustrant les contrastes de composition en SO_4 , REE, Fe, Ba forts au sein de la nappe profonde de Kervidy, entre la partie supérieure de la nappe localisée dans les altérites des plateaux (en gris) et la partie située plus en profondeur dans les schistes (en noir).

- une absence d'anomalie en Ce ($Ce/Ce^* = 1$ contre $Ce/Ce^* < 0,2$ dans l'eau des plateaux);
- des teneurs en REE totales de 30 à 200 fois plus faibles ($\Sigma REE < 0,06$ ppb)
- des teneurs en Sr et Ba réduites respectivement d'un facteur 3 et 10 environ;
- des teneurs en Fe et en Mn généralement très élevées jusqu'à (3300 ppb pour Fe et jusqu'à 675 ppb pour Mn);

Notons toutefois, ces deux niveaux de nappe ne sont pas discernables sur la base des teneurs en Th, U et COD, puisque celles-ci sont quasiment nulles dans les deux cas.

1.2.a. Interprétation de l'absence d'anomalie en Ce dans l'eau des schistes sains

De la même manière que nous pouvons attribuer la présence d'une anomalie négative en Ce dans l'eau des plateaux aux conditions d'oxydo-réduction régnant dans ces domaines - en l'occurrence des conditions oxydantes - l'absence d'anomalie en Ce dans l'eau profonde des schistes peut s'expliquer par le caractère réducteur de l'eau circulant dans les parties les plus profondes de l'aquifère, caractère qui transparaît à travers plusieurs observations. Tout d'abord, une réaction de réduction du type de celle invoquée pour expliquer la disparition des nitrates dans l'eau profonde des schistes (réduction des nitrates par oxydation des sulfures de Fe), suggère des conditions permettant de maintenir le Ce issu de la dissolution des minéraux de l'encaissant rocheux, sous forme de l'espèce réduite soluble Ce^{3+} , empêchant ainsi le développement d'une anomalie négative de Ce dans cette partie de l'aquifère. En outre, le passage à des conditions réductrices dans cette zone de la nappe est corroboré par la baisse importante des valeurs de Eh entre l'eau des plateaux (Eh = 450-500 mV) et l'eau des schistes (Eh \approx 250 mV). L'existence de conditions réductrices dans cette partie de la nappe est également reflétée par les teneurs en Fe et en Mn très élevées mesurées dans les eaux de PJ6 et du forage BRGM à -40m.

1.2.b. La diminution des teneurs en REE entre l'eau des plateaux et les zones profondes de l'aquifère de Kervidy : une conséquence de la réduction des nitrates par la pyrite?

S'il paraît vraisemblable d'imputer l'absence d'anomalie négative en Ce dans l'eau profonde des schistes aux conditions réductrices régnant dans cette partie de l'aquifère, il reste à expliquer la seconde caractéristique de cette eau, e.g. des teneurs en REE très faibles (moins de 60 ppt dans l'eau prélevée dans PG1). Cette caractéristique est d'autant plus frappante qu'elle crée un contraste très fort avec les concentrations élevées mesurées dans l'eau des zones de recharge de la nappe profonde (zone des plateaux). A partir des données obtenues au cours de ce travail et des connaissances acquises quant aux réactions impliquées dans la réduction des nitrates par oxydation des sulfures (produisant des sulfates dans la solution), deux grandes hypothèses sont envisageables, hypothèses dont nous présentons et discutons brièvement les origines et les conséquences ci-dessous :

- ***Diminution des teneurs en REE par blocage des colloïdes au cours de leur transport.*** Dans les milieux poreux, la taille des microparticules colloïdales est généralement très inférieure à la taille des pores par lesquels circule l'eau (Buffle and Leppard, 1995) . En principe, cette différence de taille permet aux colloïdes - et donc aux éléments qu'ils transportent - de migrer dans les aquifères sur des distances relativement longues. Toutefois, il peut aussi arriver que le transfert de l'eau s'accompagne d'une perte en microparticules, soit par agglomération des particules entre elles et donc augmentation de leur taille, soit par adsorption sur les parois des micropores (Brook et al., 1988; O'Melia, 1980), qui jouent alors le rôle de filtres naturels. Or, nous avons vu dans la discussion consacrée à l'interprétation des caractéristiques chimiques de l'eau des plateaux, que celle-ci comportait une fraction importante de REE liées à des microparticules colloïdales (i.e. 60% pour PG5). Outre cela, nous savons que la géométrie subverticale des circulations d'eau telle qu'elle est envisagée au niveau des zones de plateau de Kervidy, conduit à recouper la limite altérites-schistes sains, qui correspond à une réduction significative de la porosité (Pauwels et al., 1994 et 1998; Molénat, 1999). L'hypothèse d'une quasi-élimination des REE de la solution en profondeur, par blocage des colloïdes vecteurs de ces REE pendant le transfert de l'eau, est donc susceptible d'expliquer les teneurs en REE très faibles mesurées dans l'eau profonde des schistes sains.

• *Diminution des teneurs en REE par précipitation de sulfates.* Des minéraux sulfatés tels que la jarosite - $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ - et la natroalunite - $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - ont été récemment identifiés dans la matrice rocheuse du bassin versant de Kervidy (Pauwels et al., 1998). Cette découverte vient confirmer l'hypothèse émise par Pauwels et al. (1994), d'une précipitation de sulfates accompagnant la réduction des nitrates dans la nappe profonde. En effet, d'après l'équation de réduction de nitrates par oxydation de la pyrite (cf. chapitre 2), 1 mole de NO_3^- doit produire 0,72 mole de SO_4^{2-} , soit un rapport réactant/produit égal à 1,39. Or, lorsque nous comparons, par exemple, les concentrations mesurées au sommet du transect de Guériniac avec les valeurs obtenues pour l'eau profonde de PJ6 (cf. figure 5.5-a), nous trouvons un rapport beaucoup trop élevé (e.g. 11.6), indiquant qu'il existe un déficit en SO_4^{2-} dans les parties profondes dénitrifiées de la nappe. Dans certains aquifères, des déficits similaires en SO_4^{2-} ont été observés et attribués à la réduction des sulfates en sulfures par des bactéries sulfato-réductrices (Mariotti, 1986; Frind et al., 1990). A Kervidy, aucune réaction de ce type n'a été mise en évidence, d'où la suggestion émise par Pauwels et al. (1998), d'une diminution des teneurs en sulfates par précipitation de jarosite et/ou de natroalunite.

Il convient de rappeler que les minéraux de la famille des sulfates sont potentiellement capables d'accepter des REE dans leur réseau cristallin. Ainsi, Guichard et al. (1979) rapportent des teneurs en La comprises entre 7 et 330 ppm dans des barytines océaniques (soit un coefficient de partage minéral/eau de mer de 10^6) et entre 0,1 et 75 ppm dans des barytines d'origine continentale. Ajoutons aussi, que la jarosite et la natroalunite appartiennent à une famille plus vaste de sulfates hydratés dont la formule structurale générale est $\text{AB}(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, A étant un cation de valence 1 ou 2 (K, Na, Ba, Pb...) et B, un cation de valence 3, en l'occurrence du Fe^{3+} ou de l' Al^{3+} . Bien qu'il n'existe pas à notre connaissance de données démontrant la faisabilité d'une substitution du Fe^{3+} ou de Al^{3+} par les REE^{3+} , cette possibilité doit être prise en compte. L'hypothèse d'une diminution des teneurs en REE par incorporation de ces éléments lors de la précipitation de sulfates de Fe et d'Al - hypothèse invoquée pour expliquer la relative faiblesse des teneurs en sulfates dans l'eau des schistes - peut être une alternative à l'hypothèse évoquée plus haut, suggérant un blocage des colloïdes véhiculant les REE, dans les micropores.

Sans chercher nécessairement à trancher entre ces deux hypothèses, ce qui en l'état actuel des connaissances est une tâche particulièrement complexe*, nous pouvons quand même essayer d'évaluer la réalité de chacune des hypothèses à partir des données dont nous disposons. Dans un premier temps, nous rappelons que les teneurs en Ba dans l'eau profonde des schistes sains sont beaucoup plus faibles que dans la nappe des plateaux (par exemple, 2 ppb dans PG1 contre 43 ppb dans PG6; cf. tableau Annexe A). Cette diminution importante des teneurs en Ba de l'eau de la nappe profonde pendant son transport, est tout à fait cohérente avec la précipitation de sulfates sachant que (i) le Ba présent dans ces eaux est essentiellement sous forme dissoute (i.e. 60% dans la fraction <5 KD pour PG5) et (ii) le Ba est un des cations de valence 2 pouvant entrer dans le réseau de la série des sulfates hydratés, série à laquelle appartiennent la jarosite et la natroalunite.

De la même manière, il est possible à partir de nos données d'évaluer, l'effet d'un blocage des colloïdes sur les teneurs en REE des eaux circulant dans les schistes. Il suffit pour cela de comparer les teneurs en REE de l'ultrafiltrat inférieur à 5 KD de l'eau des plateaux (ex : PG5 du 17/03/98) avec les teneurs en REE mesurées dans le filtrat inférieur à 0,2 µm de l'eau profonde des schistes (PG1, PJ6 et forage BRGM; cf. tableau 4.3 et tableaux Annexe A), sachant que les expériences d'ultrafiltration ont précisément pour but de séparer physiquement les microparticules porteuses d'éléments traces du "vrai" dissous contenant aussi des éléments. Cette comparaison nous indique que les teneurs en REE restant dans l'eau de PG5 après ultrafiltration, tendent vers les concentrations mesurées dans l'eau des schistes, même si un écart relativement important demeure (3 à 6 fois plus de REE dans la fraction <5 KD que dans l'eau des schistes). De toute évidence, ce résultat ne fournit pas la preuve que le mécanisme de blocage des colloïdes doit être considéré comme le mécanisme responsable des faibles teneurs en REE observées dans l'eau profonde des schistes. Il indique simplement, que la diminution des teneurs en REE entre l'eau des plateaux et l'eau circulant plus en profondeur, n'est pas un résultat complètement inattendu sachant que (i) 60% des REE contenues dans l'eau de surface de cet aquifère sont liés à des microparticules colloïdales et (ii) que la géométrie des circulations couplée avec la nature de la matrice rocheuse est telle, que les circulations d'eau s'effectuent suivant un gradient de porosité décroissante.

* nous ne disposons pas, en particulier, de données concernant la valeur des coefficients de partage jarosite/solution et natroalunite/solution pour les REE, ce qui nous empêche de construire un modèle théorique quantitatif permettant de tester la seconde hypothèse.

En résumé, plusieurs arguments permettent de penser que le processus de blocage des colloïdes dans un milieu de faible porosité, aussi bien que le processus de précipitation des sulfates sont opérant au sein de l'aquifère profond de Kervidy. Toutefois, il nous est pour l'instant difficile de préciser lequel de ces deux mécanismes est le plus à même d'expliquer la diminution des teneurs en REE entre les parties superficielles (altérites) et les parties profondes (schistes) de cet aquifère, du fait qu'un certain nombre de données nous font défaut. Pour cela, il nous faudrait avoir accès à des grandeurs comme la valeur des coefficients de partage des REE entre jarosite/solution et natroalunite/solution, ou connaître la taille et la géométrie des micropores à travers lesquels l'eau circule.

1.2.c. Conclusion sur la composition en éléments traces de l'eau profonde des schistes sains

En conclusion, il émerge de cette partie, que la composition en éléments traces de l'eau des plateaux semble résulter d'un équilibre entre une eau oxydante et acide et les phases minérales de la matrice rocheuse, alors que la composition en éléments traces de l'eau profonde des schistes paraît être le résultat d'une série de réactions physico-chimiques incluant la précipitation de sulfates et le blocage des colloïdes dans les micropores du substratum. Sachant que la précipitation de sulfates dans les parties profondes de cette nappe est une conséquence directe de la réaction de dénitrification qui se produit aux dépens de la pyrite de l'encaissant rocheux, un lien est ainsi créé entre les apports anthropiques de nitrates dans le système et le comportement d'éléments qui ne sont pas, *a priori*, d'origine anthropique (REE, Sr, Fe...). Nous verrons plus loin que ce lien peut être exploité pour tracer des circulations d'eau et établir des bilans de nitrates à l'échelle du bassin versant.

1.3. Les eaux organiques de fond de vallée

Ce troisième pôle regroupe deux entités hydrologiques, e.g. la nappe perchée (piézomètre PF1) et la partie superficielle de la nappe profonde sous-jacente (piézomètres PF2 et PF3), car dans ces domaines de fond de vallée, les deux nappes ont une composition chimique très similaire. Outre la richesse de ces eaux en matière organique (COD = 0 à 30 mg/l) qui les opposent fortement aux deux pôles précédents (COD <3 mg/l), rappelons que ce pôle "eaux de fond de vallée" se distingue de l'eau des altérites des plateaux et des schistes par les traits géochimiques suivants :

- des teneurs en REE élevées associées à une absence d'anomalie négative en Ce (cf. chapitre 4) alors que jusqu'à présent, les eaux les plus riches en REE (pôle "nappe profonde des plateaux") étaient caractérisées par de fortes anomalies négatives en Ce, celles n'ayant pas d'anomalie en Ce (pôle "eau profonde des schistes sains") possédant des teneurs en REE très faibles;

- des teneurs en U et en Th relativement élevées atteignant jusqu'à 160 et 300 ppt respectivement alors que celles des deux pôles précédents étaient proches de zéro (tableau Annexe A).

A ces caractéristiques principales viennent s'ajouter le fait que ces eaux sont le siège de processus de réduction temporaire qui semblent exercer un contrôle fort sur les teneurs de beaucoup d'éléments traces, dont les REE, le Fe et le Mn. En effet, ces zones sont marquées par une dynamique temporelle de la plupart des éléments. Nous avons vu que malgré de grandes variations des teneurs en REE dans ces eaux, la signature en REE en terme de forme de spectres, est conservée. Les interrogations concernant le fonctionnement géochimique des ces eaux organiques sont de trois ordres :

- » quel rôle joue la matière organique sur le comportement des REE et des autres éléments traces présents dans ces eaux?

- » comment expliquer l'absence d'anomalie de Ce dans ces eaux superficielles par rapport aux eaux des plateaux et des versants?

- » en quoi et de quelle manière les processus de réduction temporaire régulent-ils les concentrations en métaux traces de ces eaux?

1.3.a. Rôle de la matière organique colloïdale sur le comportement des REE

Il est de plus en plus manifeste que la présence de ligands organiques dans les eaux naturelles exerce un contrôle important sur les concentrations de métaux traces comme les REE et le Th. Concernant les REE, cette conclusion est en premier lieu déduite du fait qu'il existe souvent une corrélation positive entre les teneurs en REE et celles en COD dans les eaux riches en matière organique (e.g. Sholkovitz et al. 1995; Viers et al., 1997). En deuxième lieu, cette idée est renforcée par le fait que les complexes organiques de REE présentent souvent des constantes de stabilité élevées (cf. chapitre 1), même si peu de

données expérimentales ont été acquises jusqu'à présent sur ce sujet (Byrne et Ly, 1995; cf. discussion dans Viers et al., 1997). Concernant le Th, le rôle des ligands organiques sur le comportement de cet élément est encore plus évident. En effet, nous savons que dans les conditions de surface ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$), la solubilité du principal minéral contenant du Th (e.g. la thorianite) est très faible (10^{-13} à 10^{-14} mol/l , pour des pH compris entre 4 et 6; (Langmuir and Herman, 1980) , sauf dans des eaux riches en matière organique où le Th, complexé avec les ligands organiques, est plus facilement mis en solution (Langmuir and Herman, 1980; Munier-Lamy, 1987; Santschi and Honeyman, 1991) . En d'autres termes, des teneurs en Th élevées, dans des eaux filtrées à $0,2 \mu\text{m}$, peuvent être un bon indicateur de la présence de ligands organiques dans ces eaux.

Afin d'évaluer le rôle des ligands organiques sur le comportement des éléments traces dans les eaux de fond de vallée du bassin versant de Kervidy, nous avons reporté dans la figure 5.6-a et b les concentrations en REE et en Th, en fonction des teneurs en COD mesurées dans ces eaux filtrées à $0,2 \mu\text{m}$ (eau des piézomètres PF1, PF2 et PF3). A titre de comparaison, nous avons également reporté dans les diagrammes de cette figure, les données de l'eau organique de la zone marécageuse du bassin versant de Nsimi-Zoetele au Cameroun (Viers et al., 1997). Trois observations importantes émergent de cette figure :

1) nous notons une assez bonne corrélation positive entre les teneurs en Th et les teneurs en COD dans les eaux organiques des nappes du bassin de Kervidy, même si une certaine dispersion est observée pour les eaux montrant des concentrations en COD $< 20 \text{ mg/l}$.

2) les REE tendent aussi à augmenter lorsque les teneurs en COD augmentent. Ceci étant, une différence apparaît entre l'eau de PF1 (nappe perchée) et les eaux de PF2 et PF3 (nappe profonde), en ce sens que l'augmentation des teneurs en REE quand les teneurs en COD augmentent, est proportionnellement plus importante dans PF2 et PF3 que dans PF1. On notera que cette différence crée une distinction de comportement entre les REE et le Th dans ces eaux;

3) les rapports Th/COD et REE/COD des eaux organiques de Kervidy sont proches de ceux de l'eau de la zone marécageuse de Nsimi-Zoetele; par contre, les niveaux de concentrations atteints pour ces deux éléments sont largement plus élevés à Kervidy qu'à Nsimi-Zoetele.

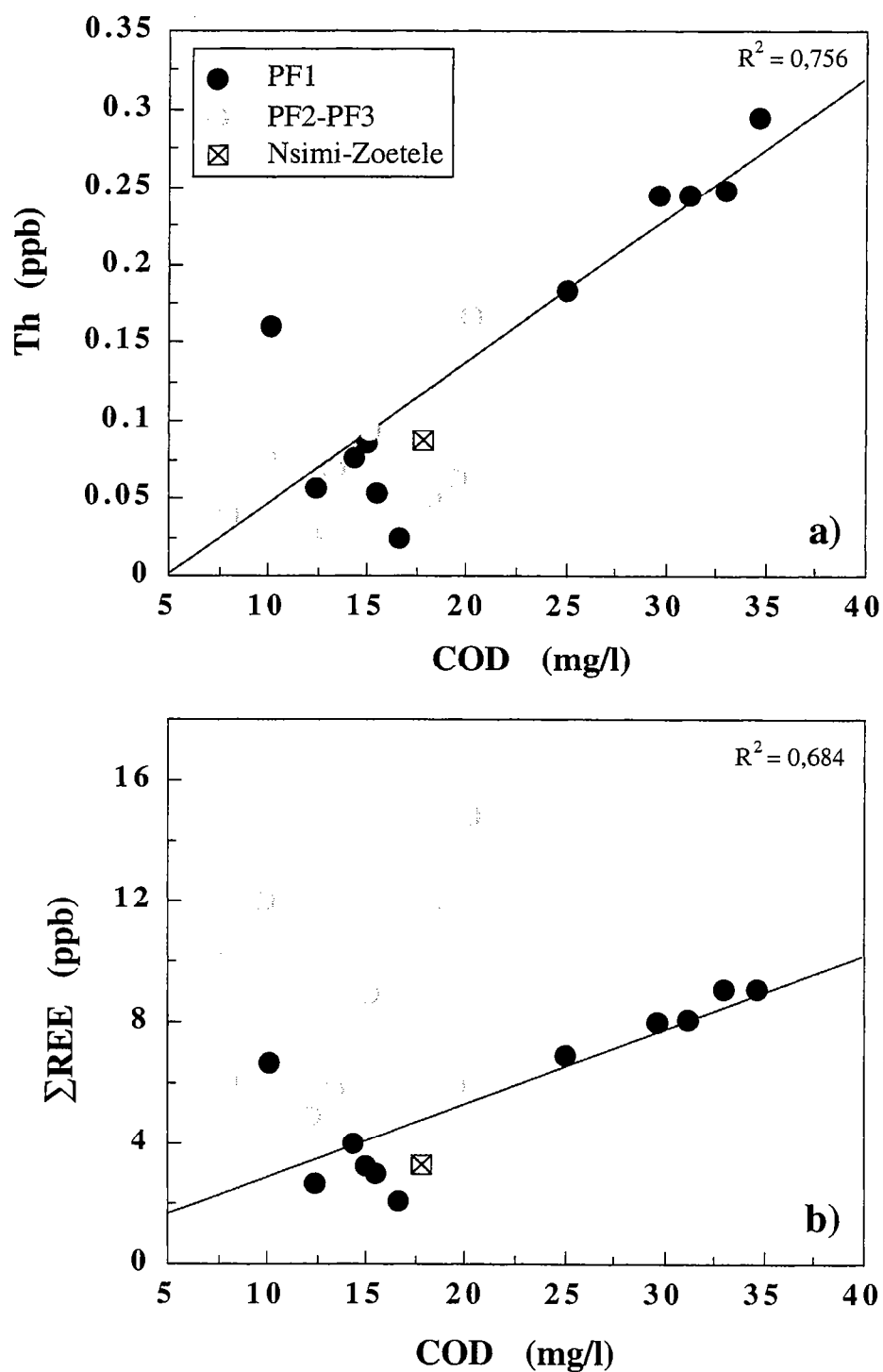


Figure 5.6 : Relations mises en évidence dans les eaux de fond de vallée (PF1, PF2, PF3) suggérant qu'une partie du Th et des REE contenues dans la fraction $<0,2 \mu\text{m}$ de ces eaux est complexée avec des ligands organiques.

Compte tenu de ce que nous avons écrit plus haut, de telles relations suggèrent clairement qu'une partie importante des REE et du Th présents dans les eaux de fond de vallée, soit complexée par des ligands organiques, dont l'abondance joue certainement un rôle limitant sur les teneurs absolues de ces deux éléments. Ceci étant, cette conclusion soulève trois questions : celle du caractère dissous ou colloïdal de cette matière organique, celle de sa nature et de son origine et enfin, celle des éléments traces associés au non-organique de la phase dissoute des eaux de fond de vallée.

Dans le chapitre 4, nous avons vu que les expériences d'ultrafiltration réalisées sur des échantillons prélevés dans PF3, montraient une diminution des teneurs en COD corrélée avec une diminution des teneurs en REE, Y, U, Th, Fe, Al, Fe et Mn (cf. tableau 4.3 et figure 4.39). Cette diminution des concentrations en éléments traces au cours des ultrafiltrations successives est typique de l'association de ces éléments avec des microparticules colloïdales. Ainsi, ce comportement permet de préciser la conclusion dressée ci-dessus dans le cas des REE et du Th, i.e. que la matière organique qui complexe ces éléments, est présente sous forme de microparticules colloïdales dans les eaux de fond de vallée.

Cependant, il faut rester prudent sur l'interprétation des corrélations observées dans la figure 4.39, en particulier lorsque celles-ci impliquent des éléments sensibles aux conditions d'oxydo-réduction (e.g. le Fe). En effet, la figure 4.39 montre que les droites obtenues à partir de l'eau de PF3, tendent, dans la plupart des cas, vers des teneurs en métaux négatives lorsqu'elles sont extrapolées vers des teneurs en COD nulles (i.e. fraction non-organique du vrai dissous; cf. figure 4.39). Outre son caractère aberrant, ce résultat s'oppose à ceux obtenus par Viers et al. (1997) à partir des ultrafiltrations menées sur les eaux organiques du bassin versant de Nsimi-Zoetele, ultrafiltrations qui affichent des teneurs en métaux traces positives ou nulles lorsque le COD est extrapolé à zéro.

Cette différence entre nos résultats et ceux de Viers et al. (1997) au niveau des extrapolations, peut être interprétée de deux manières : (i) soit il existe dans nos solutions une matière organique non-complexante vis à vis des métaux traces et dont le poids moléculaire est inférieur à 5 KD; (ii) soit il s'agit d'un artefact analytique. La première hypothèse est à rejeter si nous supposons, comme le font la plupart des auteurs, que l'essentiel du COD présent dans l'eau des zones saturées de fond de vallée, provient de substances humiques (Thurman, 1985; Hessen and Tranvik; 1998; Feng and Hsieh, 1998). En effet, parmi les substances humiques, seuls les acides fulviques sont de poids

moléculaire inférieur à 5 KD. Or la densité des groupements fonctionnels des acides fulviques (de type groupements carboxyliques) est identique, voire supérieure à celle des acides humiques. Ainsi, Senesi et al. (1996) rapportent des densités de groupements fonctionnels, comprises entre 5 et 10 meq/g pour des acides fulviques extraits du sol, contre des densités de 1,4 à 4,4 meq/g pour des acides humiques issus du même sol. Ces résultats tendent à démontrer que les acides fulviques ont une capacité à complexer les métaux au moins aussi forte que les acides humiques, excluant la possibilité de la présence d'une matière organique non-complexante dans la fraction inférieure à 5 KD de nos échantillons d'eau de fond de vallée.

Ainsi, nous sommes amenés à considérer que l'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'un biais analytique. Après réflexion et prise en compte des caractéristiques chimiques de l'eau de PF3, l'explication la plus plausible à ce niveau est celle d'une précipitation d'oxy-hydroxydes ferriques dans l'échantillon. A cet égard, rappelons que les eaux de PF3 ultrafiltrées possèdent des teneurs en Fe très élevées (>1000 ppb dans l'échantillon du 17/03/98 et >450 ppb dans l'échantillon du 21/01/98), suggérant la présence de Fe^{2+} dans la solution (cf. plus loin paragraphe 1.3.b). De plus, nous constatons une diminution de moitié de la teneur en Fe dans l'échantillon de PF3 du 21/01/98, entre l'aliquote filtré et acidifié sur le terrain (2570 ppb; cf. tableau Annexe A) et l'aliquote obtenu au laboratoire par filtration tangentielle à 0,2 μm (1260 ppb; cf. tableau 4.3). Ainsi, il est probable qu'une partie du Fe^{2+} ait été oxydée en Fe^{3+} pendant le transport de l'échantillon du terrain au laboratoire; cela est d'autant plus probable que les cinétiques d'oxydation du Fe^{3+} sont très rapides (Millero et al., 1987). Ainsi, compte tenu de la capacité des oxy-hydroxydes ferriques à complexer la plupart des métaux traces, nous sommes en présence d'un mécanisme très efficace pour extraire les quelques métaux contenus dans le vrai dissous et conduire ainsi à des teneurs extrapolées négatives (figure 5.7).

Le problème soulevé ici a comme première conséquence dommageable, celle de nous empêcher de calculer les quantités relatives d'éléments associés aux microparticules colloïdales (<0,2 μm) et d'éléments contenus dans la fraction <5KD, pour les eaux de PF3 (échantillon du 17/03/98). La deuxième conséquence plus grave, est qu'il peut remettre en cause la signification même des corrélations linéaires observées dans la figure 4.39. Il est en effet envisageable qu'une partie des précipités d'oxy-hydroxydes ferriques soit sous forme

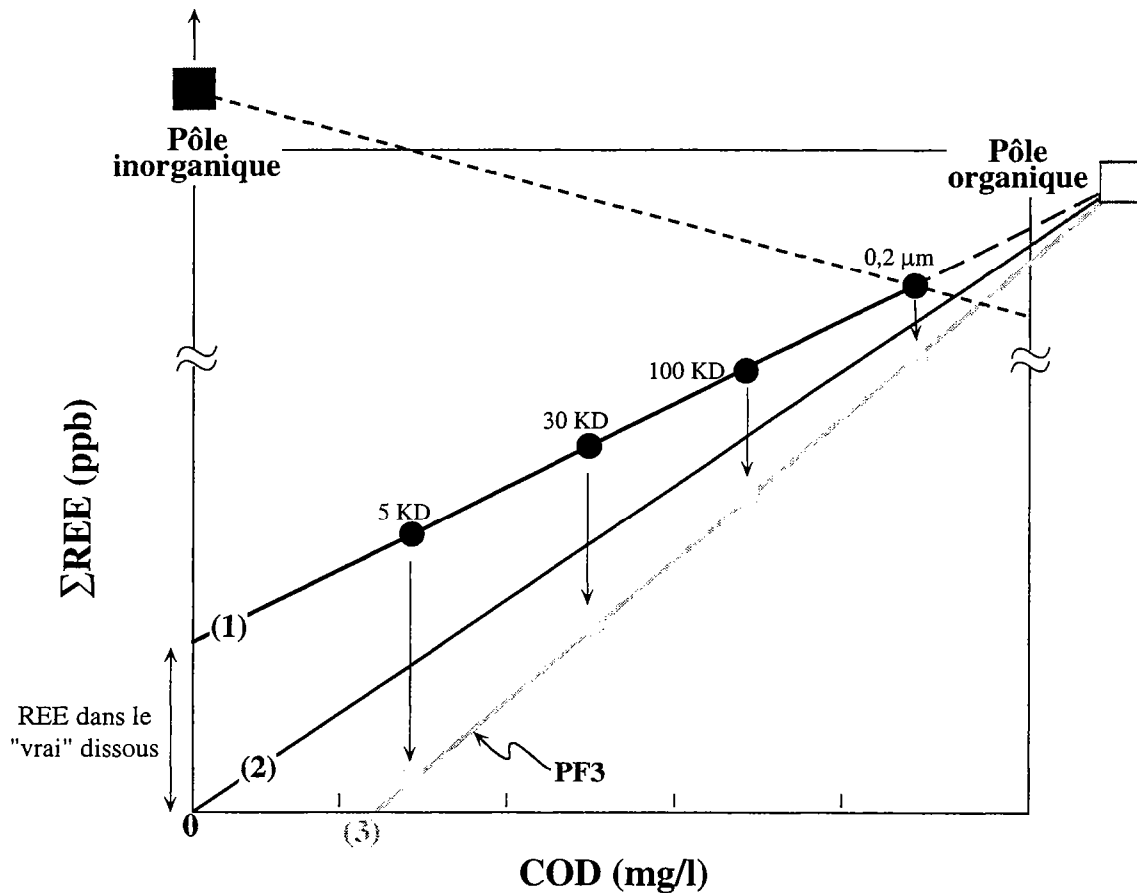


Figure 5.7 : Schéma permettant d'interpréter les relations entre les teneurs en REE et les teneurs en COD observées dans les échantillons ayant subi des ultrafiltrations successives. Ce schéma illustre l'artéfact lié à l'ultrafiltration retardée de l'échantillon représentatif de la nappe profonde de fond de vallée (PF3, en gris). La droite (1) passant par les cercles noirs représente l'évolution des teneurs en REE et en COD d'un filtrat à l'autre, si l'on considère qu'une partie des REE est associée au "pool" des colloïdes organiques et que l'autre partie est présente dans la fraction dissoute (<5 KD). L'interpolation de cette droite sur l'axe des ordonnées, donne la quantité de REE dans la fraction dissoute. La droite (2) passant par zéro, représente l'évolution observée lorsque que la totalité des REE est associée au "pool" organique. Le décalage observé pour la droite (3) par rapport aux autres droites - c'est-à-dire le fait que cette droite tende vers des teneurs en REE négatives lorsque les teneurs en COD tendent vers zéro - peut être attribué à la précipitation d'oxy-hydroxydes de Fe piégeant les REE initialement présentes dans le "vrai" dissous. Une fois adsorbées, ces REE sont éliminées lors de l'ultrafiltration.

des microparticules de taille comprise entre 0,2 μm et 5 KD. Supposons un élément initialement présent sous forme d'ion libre (i.e. dans le vrai dissous) dans une eau contenant des microparticules exclusivement organiques. Supposons maintenant que le processus envisagé plus haut de précipitation d'oxy-hydroxydes ferriques se produise et que notre élément soit facilement complexable par les oxy-hydroxydes de fer colloïdaux (cas par exemple de certains métaux de transition). La combinaison de ces deux hypothèses, conduira *in fine*, à la coexistence de deux phases colloïdales (organique + inorganique) dans une solution qui n'en contenait qu'une seule au départ; l'élément contenu initialement dans la fraction dissoute se retrouve alors partiellement ou presque entièrement "piégé" par les colloïdes inorganiques d'oxy-hydroxydes de Fe ainsi produits. Moyennant une répartition sub-semblable des poids moléculaires, une relation quasi linéaire pourra alors s'établir entre la teneur de l'élément et la teneur en COD des différents ultrafiltrats sans qu'aucun lien physico-chimique n'existe entre l'élément et la matière organique présente dans la solution.

Une façon de tester la réalité de ce problème - et donc de conclure sur la nature exacte des liens existant entre les métaux traces et les colloïdes organiques contenus dans les eaux organiques de fonds de vallée - consiste à comparer les données acquises au laboratoire avec celles obtenues sur le terrain. Si une corrélation existe au sein des échantillons des eaux de fond de vallée directement filtrées et acidifiées sur le terrain (et donc non soumis au problème d'oxydation du Fe^{2+}), ce résultat, couplé avec le fait acquis qu'au moins 70% de la matière organique contenue dans ces eaux a un poids moléculaire >5 KD (cf. figure 4.39), pourra être considéré comme une preuve que l'élément étudié est effectivement lié à la matière organique colloïdale présente dans la solution.

Nous avons vu plus haut que les teneurs en REE et en Th obtenues à partir des échantillons filtrés et acidifiés sur le terrain définissaient des corrélations positives avec les teneurs en COD (cf. figure 5.6). Dans ces deux cas, il existe donc une certaine cohérence entre les résultats de terrain et les corrélations dérivées des ultrafiltrations conduites sur les eaux de PF3. La même cohérence est observée dans le cas de d'Al, Cu et U (figure 5.8, cf. aussi figure 4.39). Par contre nous constatons une certaine dissonance dans le cas du Zn. En effet, il n'y a pas de corrélation entre les teneurs en Zn et les teneurs en COD, dans le cas des échantillons filtrés sur le terrain (figure 5.8). Cette différence entre les résultats de terrain (absence de corrélation) et les résultats des ultrafiltrations (forte corrélation positive; cf. figure 4.39) peut typiquement être le reflet d'un élément initialement présent en partie dans le vrai dissous et qui a ensuite été incorporé à la fraction colloïdale inorganique formée

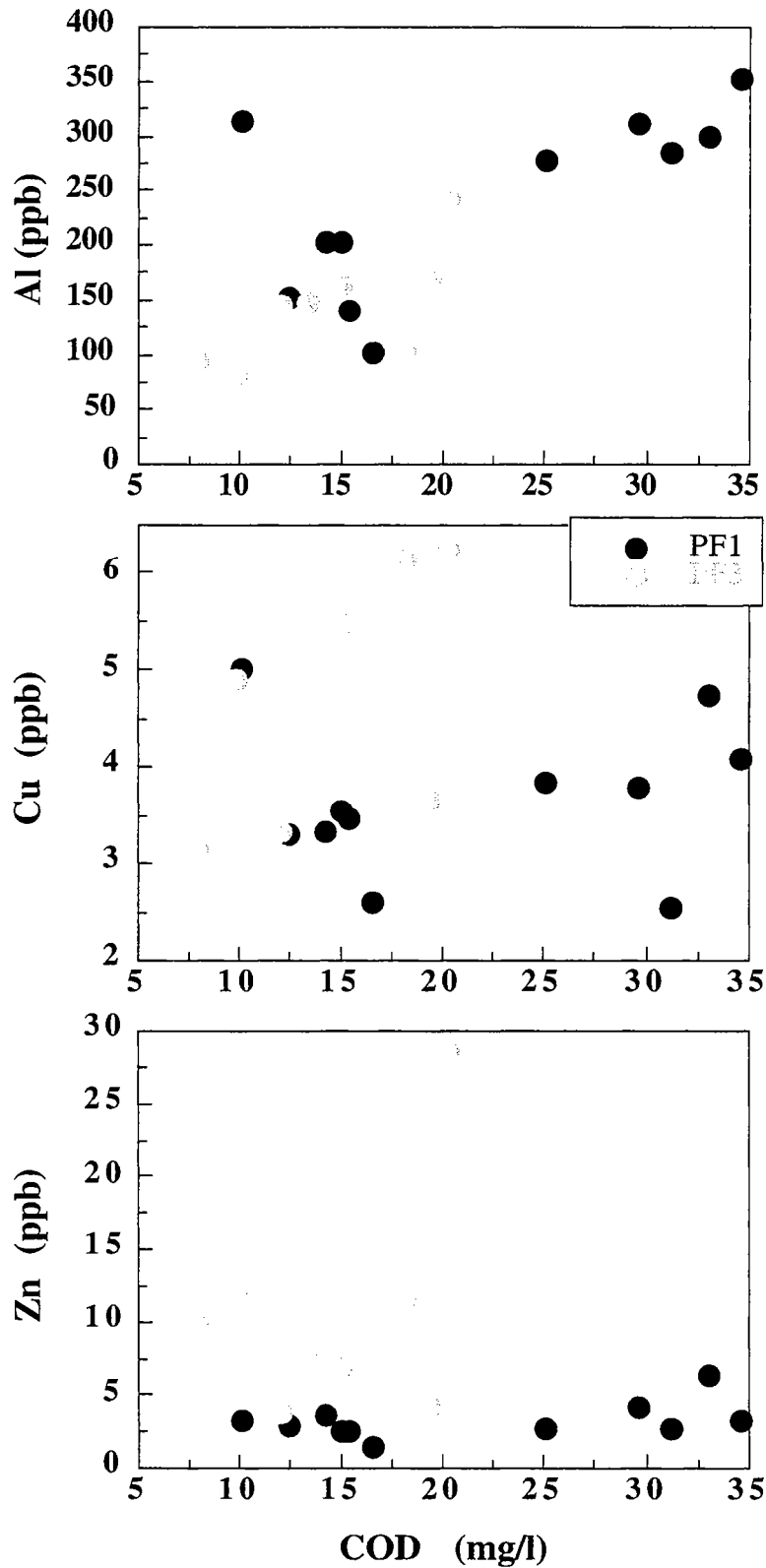


Figure 5.8 : Examen des relations entre les teneurs en Al, Cu et Zn dans les eaux de fond de vallée (fraction <math> < 0,2 \mu m </math>) et les teneurs en COD. Ces diagrammes confirment le contrôle partiel de l'Al et dans une moindre mesure du Cu de ces eaux, par des ligands organiques. Nous notons le comportement différent du Zn, infirmant l'existence d'une corrélation linéaire $Zn = f(COD)$ observée au cours des ultrafiltrations.

secondairement, suite à l'oxydation des échantillons pendant le transport depuis le terrain jusqu'au laboratoire. Notons que ce comportement différent du Zn par rapport aux autres éléments (REE, Th, U, Al, Cu,...) est assez cohérent avec les résultats obtenus par Viers et al. (1997) dans le cas des eaux organiques des zones marécageuses de Nsimi-Zoetele, où 70 à 100% des REE, du Th et du Cu sont liés aux colloïdes organiques présents dans la solution, contre seulement 55% pour le Zn.

La discussion que nous venons de faire sur les eaux de fond de vallée échantillonnées à Kervidy, nous permet de conclure que ces eaux contiennent des concentrations élevées de microparticules organiques de type colloïdal, probablement constituées en grande partie d'acides humiques et se traduisant par des teneurs en COD très élevées (jusqu'à 35 mg/l). Malgré les artefacts analytiques provoqués par l'oxydation des échantillons, les expériences d'ultrafiltration en cascade menées sur les eaux de PF3, apportent la preuve que cette matière organique colloïdale contrôle l'essentiel des REE présentes dans les eaux de fond de vallée, ainsi que l'essentiel du Th, de l'U, du Cu et de l'Al. Pour cette raison, et également du fait du comportement particulier du Zn, une nouvelle similitude étonnante apparaît entre les eaux du bassin versant de Kervidy et celles des bassins versants tropicaux d'Afrique de l'Ouest.

Pour conclure, nous signalerons les différences de pentes obtenues au niveau des corrélations définies par les REE et le COD d'une part, et le Cu et le COD d'autre part, pour les eaux de PF1 et PF3 (figures 5.6 et 5.8). Ces différences de pente, dont l'origine et la signification exactes restent à établir, sont intéressantes en ce sens qu'elles créent une distinction entre les deux nappes riches en matière organique du domaine de fond de vallée (nappe perchée et la partie superficielle de la nappe profonde), alors que ces eaux possèdent une composition en éléments traces très similaire.

1.3.b. Interprétation de l'absence d'anomalie en Ce dans les eaux de fond de vallée

Nous avons vu dans le chapitre 4, qu'outre le fait d'être riches en COD et en REE, les eaux de fond de vallée avaient la caractéristique de ne pas présenter d'anomalie en Ce, ressemblant, sous cet angle, à l'eau profonde de la zone réductrice des schistes sains. Nous avons également souligné le fait que le rapport Ce/Ce* était remarquablement constant tout au long des deux années hydrologiques étudiées, avec des valeurs moyennes égales à $0,88 \pm 0,05(\sigma)$ et $1,03 \pm 0,5(\sigma)$ pour l'eau de PF1 et PF3, respectivement. Même si, comme nous

l'avons déjà noté, le rapport Ce/Ce^* de la nappe perchée (PF1) est systématiquement légèrement plus faible que celui de la partie superficielle de la nappe profonde (PF3), la signification à donner à cette différence doit être relativisée compte tenu de l'erreur assez importante qui accompagne le calcul du rapport Ce/Ce^* ($\pm 10\%$).

Dans les paragraphes précédents consacrés aux deux autres pôles d'eau (eaux des plateaux et eau profonde des schistes) nous avons vu que la présence ou l'absence d'anomalie en Ce dans ces eaux, se révélait être en accord avec les conditions d'oxydo-réduction - conditions par ailleurs déduites de la chimie de ces eaux - l'eau oxydante des zones de recharge étant marquée par une forte anomalie négative en Ce et l'eau réductrice des schistes ne possédant pas d'anomalie en Ce. De toute évidence, cette cohérence n'est pas maintenue dans les eaux organiques de fond de vallée, puisque celles-ci subissent des variations temporelles des conditions d'oxydo-réduction sans que leur rapport Ce/Ce^* ne soit affecté.

Le problème posé par l'absence systématique d'anomalie en Ce dans les eaux organiques de fond de vallée est illustré par la figure 5.9, dans laquelle nous comparons les valeurs du rapport Ce/Ce^* de ces eaux avec leur concentration en Fe et les potentiels d'oxydo-réduction mesurés sur le terrain. A titre de comparaison, nous avons également reporté les données obtenues pour l'eau profonde réductrice (PJ6) et pour l'eau oxydante des plateaux (PG4, PG5, PG6). Outre l'absence de variation des rapports Ce/Ce^* , nous soulignerons trois autres faits importants :

1) des variations significatives du potentiel d'oxydo-réduction sont enregistrées sur la période de mesure du 17/12/97 au 22/4/98 e.g. une diminution de 408 à 283 mV dans PF1 et de 392 à 321 mV dans PF3 (cf. tableaux Annexe A);

2) ces diminution de Eh se sont accompagnées dans les deux cas, d'une augmentation très importante des teneurs en Fe de la solution (e.g. de 100 à 8070 ppb dans PF1 et de 377 à 2573 ppb dans PF3). Ces augmentations sont cohérentes avec le fonctionnement biogéochimique décrit antérieurement (cf. chapitre 2) qui veut que les conditions anoxiques temporaires auxquelles les zones de fond de vallée sont soumises, s'accompagnent d'une réduction des oxy-hydroxydes ferriques présents dans le sol, en Fe^{2+} soluble (Bourrié et al., 1994) . En outre, les tests qualitatifs que nous avons effectué sur le terrain à l'aide du réactif coloré au DPKBH, ont montré que les augmentations des teneurs en Fe correspondaient effectivement à une libération de Fe^{2+} dans la solution (cf. Jaffrézic, 1997);

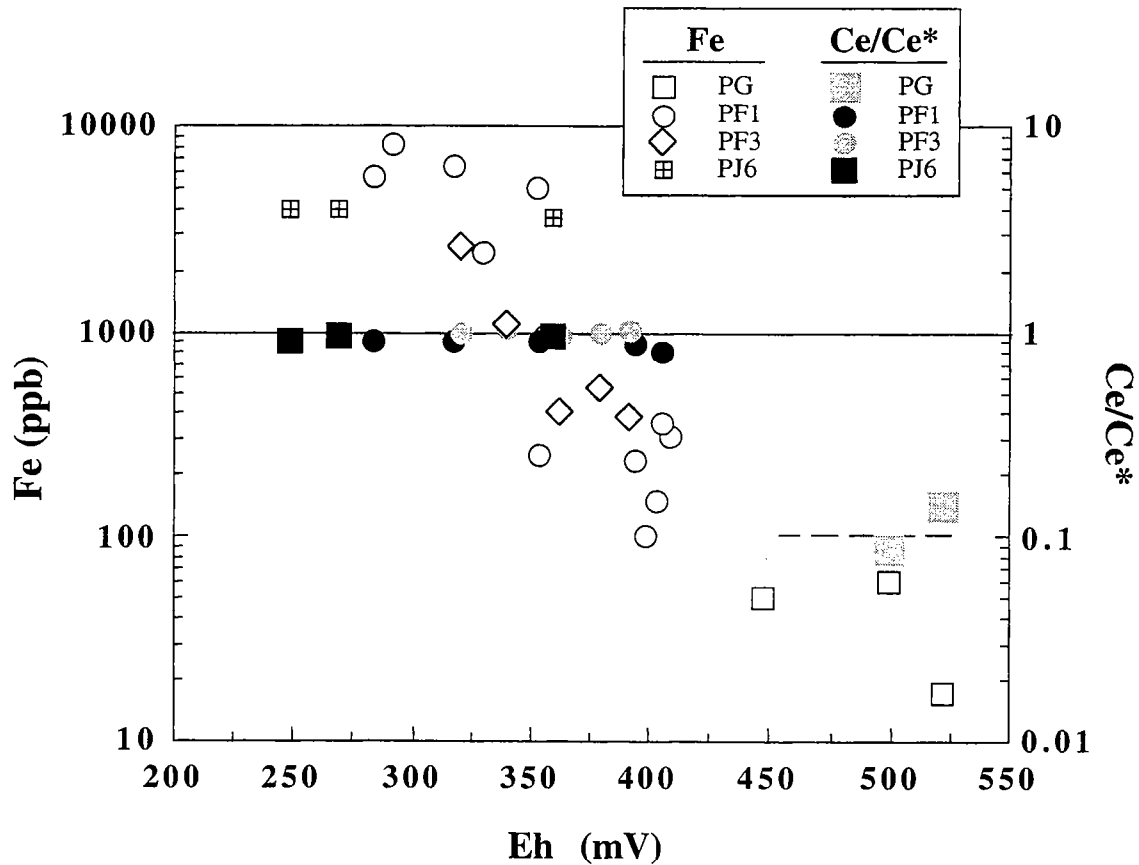


Figure 5.9 : Diagramme illustrant l'absence de variation du rapport Ce/Ce dans les eaux de fond de vallée lors d'une variation du potentiel rédox mesuré dans ces eaux. Le passage de conditions réductrices à des conditions oxydantes - traduit par une diminution des teneurs en Fe corrélée avec une augmentation de l'Eh - ne s'accompagne pas de l'apparition d'une anomalie négative en Ce dans ces eaux, contrairement à ce qui est attendu. Les données obtenues pour les autres pôles d'eau de Kervidy sont également reportées à titre de comparaison.*

3) lors d'une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction dans les eaux de fond de vallée, les teneurs en Fe diminuent vers des valeurs proches de celles mesurées dans les eaux oxydantes des plateaux. Ces épisodes de remontée du potentiel d'oxydo-réduction correspondent à une ré-oxydation des eaux de fond de vallée en périodes pluvieuses, ré-oxydation provoquée par une arrivée d'eau de pluie dans le bas-fond et/ou une arrivée d'eau des versants (Jaffrézic, 1997).

L'absence d'anomalie en Ce dans les eaux de fond de vallée (rapports Ce/Ce* voisins de 1) n'est pas un fait inattendu quand ces eaux montrent des teneurs en Fe très élevées (>1000 ppb), dans la mesure où de telles concentrations sont synonymes d'un milieu fortement réducteur. En fait, le problème est d'expliquer l'absence d'anomalie en Ce lorsque les teneurs en Fe deviennent très faibles i.e. quand le milieu redevient oxydant. En effet, comme le montre la figure 5.10, le potentiel critique* du couple Ce(IV)O₂/Ce(III), calculé pour les conditions de pH qui caractérisent les eaux organiques de Kervidy (6,2 en moyenne), est beaucoup plus faible que celui des autres couples en présence (e.g. couples NO₃⁻/NO₂⁻; Fe₃(OH)₈/Fe²⁺; Fe(OH)₃/Fe²⁺ (cf. Jaffrézic, 1997; Génin et al., 1998). Ainsi, lorsque ces eaux deviennent oxydantes vis à vis du couple Fe(OH)₃Fe²⁺, elles le sont forcément vis à vis du couple CeO₂/Ce³⁺ qui, d'après l'échelle des potentiels critiques, doit s'oxyder en Ce⁴⁺ avant le Fe. En toute logique, nous devrions donc observer l'apparition d'une anomalie négative en Ce lorsque les teneurs en Fe mesurées dans les eaux organiques sont très faibles (Sposito, 1981).

Etant donné que la caractéristique majeure qui différencie les eaux de fond de vallée des eaux des autres domaines du bassin versant, est leur richesse en matière organique colloïdale, il est probable que la présence de colloïdes organiques soit à l'origine de l'absence d'anomalie négative en Ce dans ces eaux des zones de fond de vallée. Deux hypothèses peuvent être émises à ce sujet : (i) soit, la cristallisation de cérianite est rendue impossible à cause de la complexation du Ce par la matière organique; dans ce cas, le Ce lié à la matière organique pourrait être sous la forme Ce³⁺ ou sous la forme Ce⁴⁺, (ii) soit, la précipitation de cérianite est effective, mais celle-ci est adsorbée à la surface des colloïdes organiques, empêchant son extraction de la solution et donc l'apparition d'une anomalie négative en Ce, *tant que les*

* Potentiel critique : potentiel d'oxydo-réduction calculé pour un pH donné et en prenant par convention, un rapport des espèces aqueuses réduites/oxydées égal à 10⁶ pour les solutions (Sposito, 1981); pour les réactions hétérogènes solide-solution (ex : CeO₂ --> Ce³⁺), l'activité de l'espèce solide est égale à 1, l'activité de l'espèce aqueuse réduite étant, par convention, fixée à 10⁻⁷ M (Sposito, 1981; cf. aussi Jaffrézic, 1997).

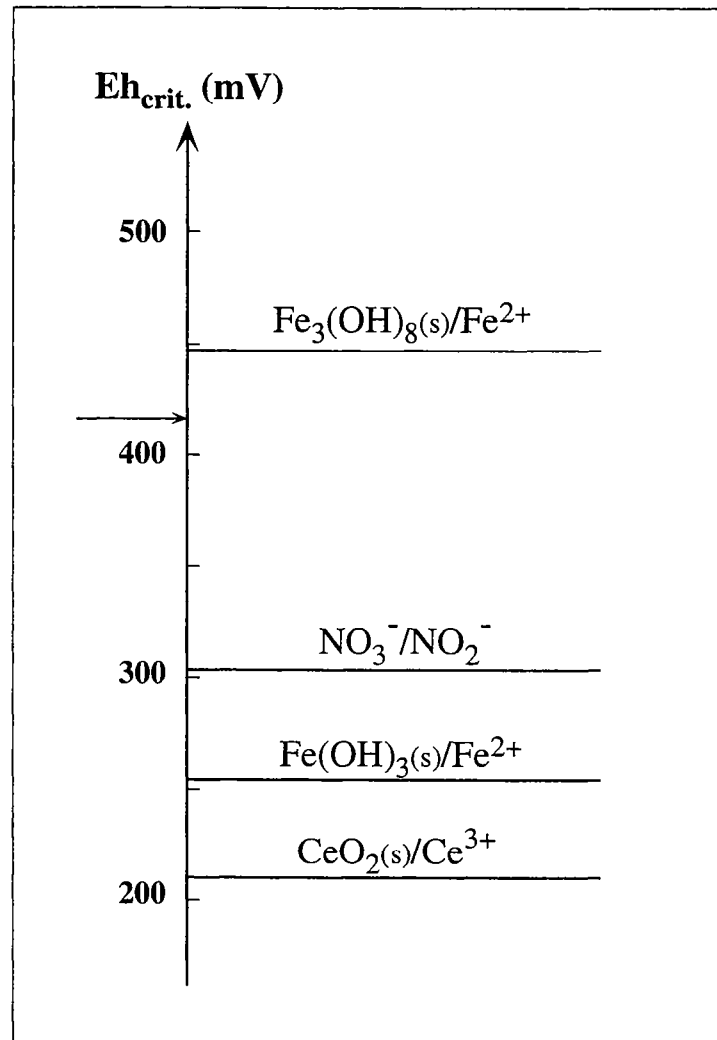


Figure 5.10 : Echelle des potentiels rédox critiques (calculés pour $pH = 6,2$) représentant les divers couples présents dans les zones de fond de vallée. La flèche représente la valeur de Eh mesurée sur le terrain (dans la nappe perchée) lorsque les teneurs en Fe (Fe_{total}) deviennent très faibles, impliquant l'oxydation du Ce^{3+} en cérianite. (n.b. : les constantes de stabilité des diverses réactions utilisées pour calculer les $Eh_{crit.}$ proviennent de Trolard et al., 1998 et de Braun et al., 1990 pour le Ce.)

colloïdes ne sont pas physiquement séparés du vrai dissous. Evaluer laquelle de ces deux hypothèses est la plus susceptible de ce produire est une tâche particulièrement difficile qui requiert une connaissance plus approfondie de la spéciation des REE dans les eaux organiques de Kervidy, connaissance que nous n'avons pas encore. Celles-ci devront être acquises dans le futur.

En résumé et pour conclure, il apparaît clairement que le comportement du Ce dans les eaux organiques de fond de vallée, n'est pas sous le contrôle unique des conditions d'oxydo-réduction. En réalité, de par leurs propriétés complexantes de surface, les colloïdes organiques, pourraient non seulement tendre à stabiliser cet élément en solution (e.g. dans la fraction $<0,2 \mu\text{m}$) mais en plus, interférer ou masquer les conditions d'oxydo-réduction en inhibant la création d'une anomalie négative en Ce lorsque le milieu est en conditions oxydantes. Le corollaire de ce contrôle colloïdal est que l'anomalie en Ce n'est pas un marqueur fiable des conditions d'oxydo-réduction dans ces eaux organiques, à l'inverse d'un élément comme le Fe.

Replacé dans un contexte plus large, ce résultat peut avoir d'autres conséquences importantes. En effet, certains auteurs veulent voir dans les anomalies en Ce rencontrées dans les sédiments anciens ou les paléosols, des indicateurs potentiels des conditions d'oxydo-réduction qui régnaient lors du dépôt et/ou de la pédogenèse. Les résultats obtenus ici pourraient sérieusement remettre en cause cette utilisation, plus particulièrement dans les milieux riches en matière organique tels que peuvent l'être les paléosols.

1.3.c. Rôle des processus de réduction temporaire

L'hypothèse d'un rôle de la matière organique sur l'absence d'anomalie en Ce adoptée, il n'en demeure pas moins que les variations temporelles des conditions d'oxydo-réduction semblent jouer un rôle majeur sur la régulation des teneurs en REE et autres éléments traces dans les eaux de fond de vallée. En effet, comme le montre la figure 5.11, nous constatons une augmentation des teneurs en REE quand le potentiel d'oxydo-réduction des eaux de PF1 et PF3 diminue. Ainsi, pour PF1, les teneurs de l'ensemble des REE (ΣREE) passent d'environ 3 ppb en conditions oxydantes ($E_h \approx 400\text{mV}$) à 10 ppb environ en conditions réductrices ($E_h \approx 280 \text{ mV}$); pour PF3, cette variation est de 6 à 15 ppb, le maximum de concentration étant observé quand l' E_h est minimum (321 mV).

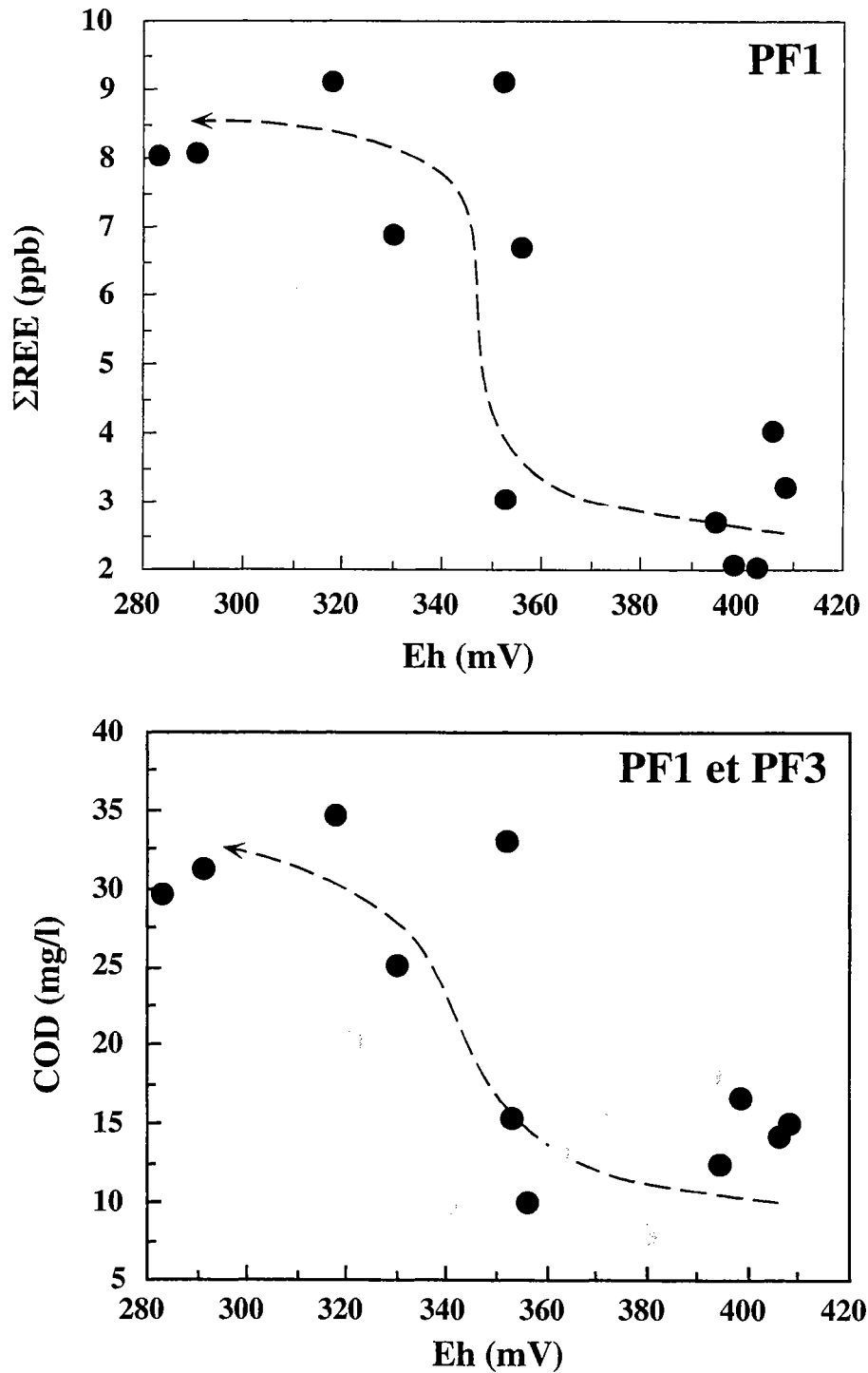


Figure 5.11 : Diagrammes indiquant que le passage de conditions oxydantes à des conditions favorisant la mise en place de processus de réduction dans les eaux de fond de vallée, s'accompagne d'une libération de REE et de matière organique en solution. L'augmentation des teneurs en COD pendant l'établissement de conditions réductrices suggère une reprise de l'activité des micro-organismes présents en solution.

Ainsi, il apparaît que les variations des concentrations en REE varient en phase avec les variations de Eh qui elles-mêmes contrôlent les teneurs en Fe de ces eaux (cf. figure 5.8; cf. Jaffrézic, 1997 et chapitre 2).

Dans la figure 5.11, les teneurs en COD ont également été représentées en fonction des valeurs de Eh des eaux de PF1 et PF3. Comme dans le cas des REE et du Fe, nous constatons que les teneurs en COD augmentent lorsque l'Eh diminue, i.e. lorsque les conditions sont favorables à la mise en place de processus de réduction. Comme nous l'avons noté dans le chapitre 2, les épisodes de réduction temporaire enregistrés dans les zones de fond de vallée sont la conséquence de trois phénomènes : (i) la saturation en eau des sols (inhérente à leur hydromorphie); (ii) le confinement du milieu par arrêt des apports d'eau riches en oxygène, conduisant à l'anoxie; (iii) le développement d'une population de micro-organismes anaérobies qui vont métaboliser les substrats organiques présent dans ces zones. Il s'avère que l'épisode de réduction enregistré au cours de ce travail, a été synchrone d'un arrêt des pluies (confinement) et d'une augmentation de la température - de 6 à 12°C (cf. chapitre 2) - condition reconnue favorable au développement des populations de micro-organismes. Ainsi, il est raisonnable de conclure que l'augmentation des teneurs en COD observée pendant l'établissement de conditions réductrices dans les zones de fond de vallée (diminution de l'Eh), est une conséquence directe de la reprise de l'activité des micro-organismes présents en solution. Vraisemblablement, cette augmentation de la quantité de composés organiques de taille $<0,2 \mu\text{m}$ dans ces eaux, provient de la fragmentation et de la transformation par les micro-organismes de débris organiques plus grossiers issus des horizons de sol organiques d'une part, et par la dissolution d'acides organiques contenus dans le sol d'autre part. Cette nouvelle matière organique colloïdale peut également être représentée par des débris issus du métabolisme de micro-organismes vivants et par les restes de micro-organismes morts (McLatchey et Reddy, 1998).

De ces diverses remarques, nous voyons clairement apparaître une relation très intéressante entre la déstabilisation des oxy-hydroxydes de Fe et l'augmentation des teneurs en matière organique colloïdale de la solution. Comme nous venons de le voir, ces deux processus sont la double conséquence de l'apparition de conditions anoxiques et de la multiplication des micro-organismes dans la solution. Ainsi, nous pouvons envisager un scénario de type donneur-accepteur de REE, dans lequel les oxy-hydroxydes de Fe représenteraient la phase donneuse de REE lors du passage de la solution en conditions réductrices, alors que les colloïdes organiques joueraient le rôle d'accepteurs, permettant

ainsi aux REE de demeurer dans la solution. On conçoit que la prise en charge des REE par les colloïdes organiques se trouvera accrue si la quantité de colloïdes et donc le nombre de sites actifs, sont de plus en plus importants. Un tel scénario est parfaitement cohérent avec nos observations, ainsi qu'avec les données de la littérature mettant en évidence la capacité des oxy-hydroxydes de Fe à adsorber les REE (Koeppenkastrop, 1992; Braun, 1998). Ce scénario pourrait être affiné grâce à, par exemple, l'étude géochimique des phases solides constitutives du substrat des zones de fond de vallée.

Il faut considérer que l'intervention des oxy-hydroxydes de Fe en tant que phases adsorbant des REE puis les désorbant en solution lors de la réduction de ces phases, n'explique pas le détail de toutes les variations géochimiques observées dans les eaux de fond de vallée lors de changements des conditions d'oxydo-réduction. Par exemple, si nous prenons le cas du Th, la corrélation positive obtenue entre ses teneurs et les teneurs en COD mesurées dans PF1 est très bonne ($R^2 = 0,76$; figure 5.12); par contre, un diagramme $Th = f(Eh)$ montre une relation un peu moins bonne ($R^2 = 0,70$). Sur ce point, l'U exhibe le même comportement vis à vis du COD et de l'Eh. Ces relations soulèvent une question qui est celle de savoir si l'augmentation des teneurs en U et Th lorsque l'Eh diminue, est à rattacher à la déstabilisation des oxy-hydroxydes de Fe ou n'est pas plutôt la conséquence d'une altération chimique favorisée par l'augmentation de la quantité de matière organique colloïdale de la solution. Cette éventualité, qui demandera à être testée dans le futur, ne serait pas incohérente avec les conclusions de Dupré et al. (1998) sur le bassin versant de Nsimi-Zoetele et avec les données sur les constantes de complexation de ces éléments avec les composés organiques (Langmuir et Herman, 1980; Munier-Lamy, 1987; Santschi et Honeyman, 1991; Viers et al., 1997).

Ajoutons que l'examen des quelques résultats isotopiques du Sr obtenus sur les eaux de PF1 entre le 25/2/97 et le 23/4/97 (cf. tableau 4.5), montre une diminution régulière du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la nappe sur cette période (e.g. de 0,71292 à 0,71283; figure 5.13-a). Cette variation s'est produite pendant une période hors pluies (après la crue du 25/2/97) et ne peut donc pas être attribuée à une réaction entre de l'eau "ancienne" et de l'eau "nouvelle". Nécessairement, il s'agit donc plutôt d'un échange isotopique entre du Sr en solution et du Sr contenu dans une phase solide du sol. Il faut souligner que cette évolution est synchronisée d'une diminution des teneurs en Fe dans la nappe perchée, traduisant le passage de conditions réductrices à des conditions oxydantes (figure 5.13-b).

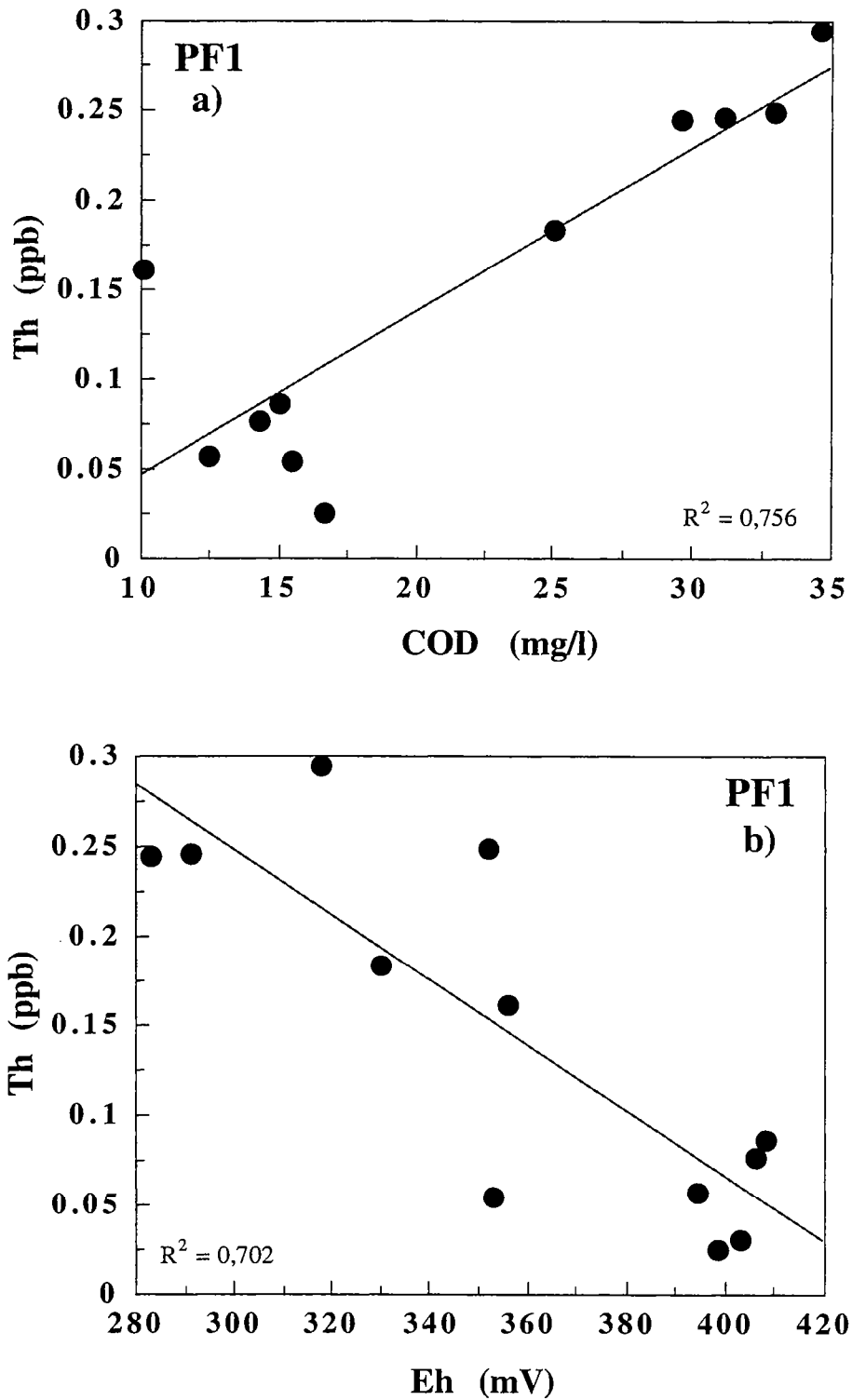


Figure 5.12 : Relations suggérant que le Th mesuré dans les eaux de fond de vallée peut être aussi bien issu de la mise en place de processus de réduction (réduction des phases solides du Fe) dans ces zones, que d'une altération chimique favorisée par un apport de matière organique dans ces eaux (augmentation des teneurs en COD).

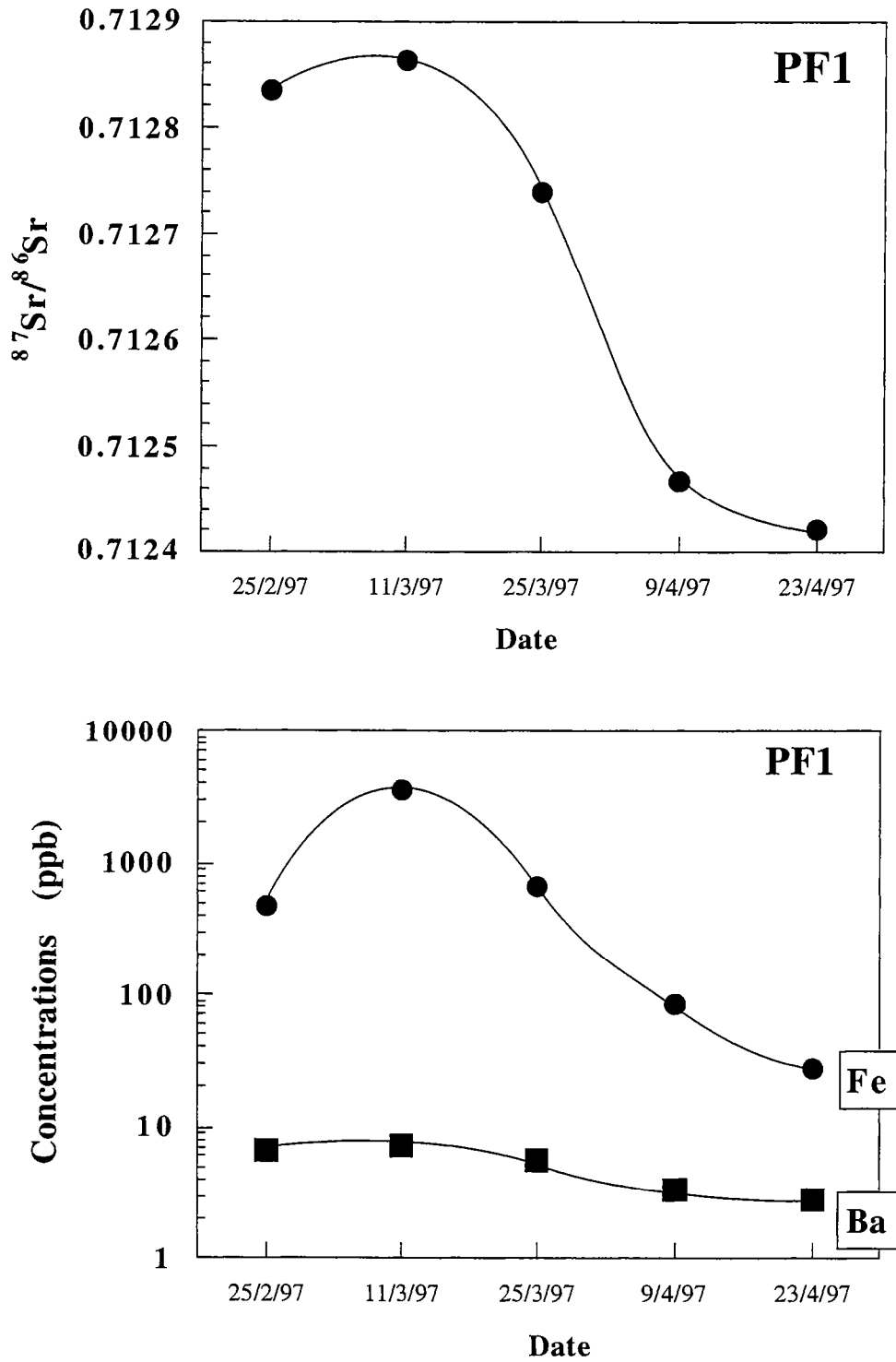


Figure 5.13 : Graphes illustrant une diminution de la composition isotopique en Sr et des teneurs en Ba (idem pour Th non représenté ici) des eaux de fond de vallée lors du passage de conditions réductrices à des conditions oxydantes (diminution des teneurs en Fe). Ces variations suggèrent un échange isotopique entre le Sr en solution et du Sr contenu dans une phase solide du sol.

En outre, nous constatons également une diminution importante des teneurs en Ba (figure 5.13-b), U et Th sur le même intervalle de temps. Le fait que ces variations des teneurs en Fe, Ba, U et Th et des rapports isotopiques du Sr soient concomitantes, suggère qu'un constituant autre que les oxy-hydroxydes de Fe, doit entrer dans la composition du solide contrôlant la composition chimique de l'eau. La nature exacte de ce constituant reste à déterminer et devra faire l'objet d'études ultérieures.

1.3.d. Conclusion sur les eaux organiques de fond de vallée

Il ressort tout d'abord de cette discussion, que la composition en éléments traces des eaux de fond de vallée est contrôlée par le croisement de deux facteurs qui sont : la présence de colloïdes organiques et les changements de conditions d'oxydo-réduction que subissent ces eaux. **Les colloïdes organiques** jouent le rôle d'agents complexants pour les REE et pour la plupart des métaux traces étudiés (Th, U, Cu, Al notamment). La conséquence est une stabilisation de ces éléments en "solution" (i.e. dans la fraction $<0,2 \mu\text{m}$), y compris pour le Ce. Ainsi, la similitude de comportement du Ce et des autres REE dans ces eaux semble indiquer que tout le groupe des REE est contrôlé par ces mêmes processus de complexation par des ligands organiques. Pour cette raison, les eaux de fond de vallée révèlent des spectres de REE de forme remarquablement stable dans le temps. **Les conditions d'oxydo-réduction** ne sont pas à l'origine de l'absence d'anomalie en Ce puisque le comportement de cet élément est dominé en partie par les phénomènes de complexation avec les ligands organiques. Par contre, la dynamique du Fe, gouvernée par des changements d'oxydo-réduction dans les zones de fond de vallée, exerce un contrôle majeur sur les fluctuations temporelles des teneurs en REE et de la plupart des métaux traces (Fe, Al, U, Th, Cu...), dans la mesure où les oxy-hydroxydes de Fe peuvent constituer des phases de rétention de ces métaux.

Il convient ensuite d'insister sur le fait que les résultats obtenus à partir des expériences d'ultrafiltration nous mettent en garde sur les artefacts que peut engendrer la ré-oxydation du Fe initialement présent sous forme Fe(II) dans les échantillons des eaux de fond de vallée prélevés lors de conditions réductrices. En l'occurrence, ces artefacts nous empêchent de calculer les proportions justes des éléments complexés par les colloïdes et celles des éléments présents dans le vrai dissous.

Si un résultat doit être mis en exergue pour conclure cette partie, c'est le point commun fort mis en évidence ici, entre les nappes de fond de vallée à Kervidy et celles du même domaine à Nsimi-Zoetele (Viers et al., 1997), en l'occurrence, le rôle majeur tenu par les colloïdes organiques vis à vis des métaux traces dans ces zones. En effet, dans les deux bassins versants, les métaux traces présents en solution ne sont pas en majorité, dans le vrai dissous, mais se trouvent essentiellement portés par des microparticules colloïdales organiques ($<0,2 \mu\text{m}$).

1.4. Synthèse générale sur la chimie des pôles

En résumé, le positionnement des hétérogénéités de composition en éléments traces des eaux de Kervidy dans le contexte hydrodynamique établi de ce bassin versant, montre que la diversité des signatures en REE observées est la conséquence de la superposition de deux facteurs : (i) une disparité dans la distribution et la nature de la phase colloïdale (minérale sur les versants et organique dans les fond de vallée) et (ii) deux types de réactions d'oxydo-réduction opérant dans les nappes (e.g. la dénitrification par oxydation de la pyrite et la réduction des oxy-hydroxydes de Fe).

» En effet, la différence de composition chimique entre le pôle "eau des plateaux" et le pôle "eaux de fonds de vallée", est attribuée principalement, à une différence dans la nature de la phase colloïdale de chacun des pôles. Ainsi, nos résultats mettent en exergue le rôle primordial de la présence de colloïdes organiques dans les eaux de fond de vallée et de colloïdes inorganiques dans la nappe d'altérites, sur les signatures en REE et sur leur stabilité dans le temps. Les processus de complexation des REE avec des ligands organiques dans les eaux des bas fonds, stabilisent ces éléments en solution (au moins 70% des REE semblent être sous forme colloïdale) et sont vraisemblablement à l'origine de l'absence d'anomalie négative en Ce dans ces zones, contrairement à la nappe profonde des domaines amonts des versants. Cette disparité de nature des colloïdes au sein du bassin versant, n'influence pas seulement le comportement des REE, mais conduit aussi à un enrichissement des eaux organiques en Th, U et Cu par rapport aux eaux des plateaux. Dans ces dernières, la matière colloïdale complexant ces éléments (à hauteur d'un maximum de 60% pour les REE) est constituée par des phases minérales de type kaolinite et oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, principalement. Il apparaît donc que la distribution des REE et autres éléments traces des nappes superficielles du bassin versant n'est pas aléatoire. Ces résultats sont très similaires à

ceux obtenus par Braun et al. (1998) sur le bassin versant de Goyoum (cf. chapitre 1), et suggèrent que l'absence d'anomalie en Ce dans les eaux organiques de fond de vallée de ce bassin versant est, comme dans le cas de Kervidy, due à la présence de colloïdes organiques.

» Les différentes signatures en REE observées au sein même de la nappe profonde, entre l'eau circulant dans les altérites et celle circulant plus en profondeur dans les schistes, sont le résultat de la superposition de plusieurs processus. Tout d'abord, la présence d'une anomalie négative en Ce dans l'eau circulant dans les altérites de versant est vraisemblablement liée aux conditions oxydantes de la nappe d'altérites, qui empêchent le Ce d'être mobilisé en solution contrairement aux autres REE. La disparition de cette anomalie plus en profondeur peut être expliquée aussi bien par les conditions réductrices régnant dans la nappe des schistes et stabilisant le Ce(III) en solution, que par l'extraction des autres REE de la solution. Pour expliquer la quasi disparition des REE avec la profondeur, et des spectres de REE plats ou appauvris en LREE, nous proposons deux processus : (i) le "piégeage" des REE lors de la précipitation de minéraux secondaires sulfatés, processus qui sont eux-mêmes engendrés par un processus rédox e.g. la dénitrification par oxydation de la pyrite; (ii) le blocage, dans les micropores, des colloïdes inorganiques vecteurs des REE lors du transfert de l'eau dans le sous-sol.

» Les fluctuations temporelles importantes de teneurs en REE dans les nappes de fond de vallée sont contrôlées par les processus de réduction temporaire, eux-mêmes liés à l'hydrodynamique de ces nappes ainsi qu'à l'activité des micro-organismes. Plus précisément, ces variations résultent du couplage entre la déstabilisation/précipitation des oxy-hydroxydes de Fe et les phénomènes de complexation avec la matière organique colloïdale subséquents. Il apparaît ainsi, que le comportement du Ce dans ces eaux organiques n'est pas dominé par sa chimie d'oxydo-réduction mais plutôt par les processus de complexation.

En conclusion, nous pouvons déterminer parmi les facteurs initialement susceptibles d'intervenir sur le comportement géochimique des REE (et autres éléments traces), ceux qui jouent un rôle majeur dans les nappes de Kervidy. Il apparaît que les matériaux sources solides ne sont pas à l'origine du contraste de signatures en REE observé entre les nappes et au sein de chaque nappe, et plus exactement, ne sont pas responsables de la présence ou l'absence d'anomalie en Ce. Implicitement, les facteurs jouant alors un rôle prépondérant sont liés aux conditions physico-chimiques de l'altération; ces facteurs sont la présence de colloïdes et les processus d'oxydo-réduction opérant dans ces nappes. Comme nous allons le

voir dans la partie qui suit, ces facteurs sont eux-mêmes fortement liés au fonctionnement hydrologique du bassin versant.

2. Comparaison avec les données obtenues sur d'autres bassins versants et sur les réseaux hydrographiques : conséquences sur la géochimie des REE en solution

2.1. Comparaison avec les bassins versants en contexte tropical

Il apparaît que les contrastes de composition chimique observés au niveau des nappes de Kervidy ne sont pas des caractéristiques locales propres à ce bassin versant mais se reproduisent dans d'autres bassins versants, en particulier ceux de Nsimi-Zoetele et Goyoum au Cameroun [même opposition entre eaux de fonds de vallée riches en colloïdes organiques porteurs de REE, U et Th et eaux des versants dépourvues de matière organique et ne contenant ni U, ni Th; même opposition entre des eaux de fonds de vallée ne présentant pas d'anomalie en Ce et des eaux de versant présentant des anomalies négatives en Ce de très grande amplitude; cf. chapitres 1 et 4; cf. aussi Braun et al., 1998; Viers et al., 1997]. Une fois notées, on peut s'interroger sur l'origine et la signification profonde de ces similitudes, sachant par ailleurs que les bassins versants du Cameroun et de Kervidy s'opposent sur au moins deux points fondamentaux :

- un contexte climatique de type tropical pour les bassins versants camerounais (précipitations et des températures annuelles moyennes de 1793 ± 196 mm et 25°C , respectivement), contre un contexte climatique de type océanique tempéré pour Kervidy (moyenne annuelle des précipitations et de la température de 713 ± 125 mm et 11°C , respectivement).
- une pression anthropique faible dans les bassins versants camerounais alors que le bassin versant de Kervidy est le siège d'une agriculture intensive conduisant à l'exportation de quantité massives de nitrates vers les nappes et la rivière.

Sur la base de ces oppositions, nous pouvons immédiatement conclure que les similitudes observées au niveau de la distribution des spectres de REE - et de la composition

chimique des nappes plus généralement - entre Kervidy et les bassins versants camerounais, n'est en rien à relier à facteurs tels que le climat ou les activités humaines. En fait, l'origine de ces similitudes de composition semble plutôt se situer dans la structure et le fonctionnement hydrologique des bassins versants. En effet, malgré les fortes divergences décrites ci-dessus, tous ces bassins ont en commun deux caractéristiques très importantes, e.g. (i) la présence d'un substratum peu ou pas perméable (schistes pour Kervidy; granites et gneiss pour les bassins versant camerounais) et (ii) une morphologie très comparable des surfaces. Cette identité morphologique est particulièrement bien illustrée par la figure 5.14 qui présente la coupe type d'un bassin versant tropical développé sur un substrat peu perméable. Comme à Kervidy (cf. chapitre 2), nous notons le modelé convexe-concave des surfaces topographiques, modelé qui associe des collines plus ou moins convexes et des bas de versant concaves, se prolongeant par des zones hydromorphes de fond de vallée plates. Dans le cas d'un bassin versant comme celui de Nsimi-Zoetele, la surface des zones hydromorphes des fonds de vallée peut atteindre 20% (Braun et al., 1998a; Dupré et al., 1998), un chiffre qui rejoint les chiffres obtenus pour l'extension maximale des zones hydromorphes de Kervidy (Gascuel-Oudou et al., 1996). En outre, la pente moyenne des versants camerounais est d'environ 7-8%, ce qui est proche des 4-5% observés en moyenne pour les versants de Kervidy (Curmi et al., 1995; Molénat, 1999). Dans tous les cas, les bassins sont constitués de deux domaines contrastés : un domaine amont où le toit de la nappe se situe à plusieurs mètres sous les horizons organiques des sols et un domaine aval où la nappe affleure à la surface des sols, recoupant donc les horizons les plus superficiels riches en matière organique (figure 5.14). Il est clair que cette opposition d'origine pédo-géologique (i.e. nature peu perméable des substrats), est la cause première de la différence de composition des matériaux colloïdaux (organique dans les parties de nappe affleurant dans les fonds de vallée; minéraux dans les parties de nappe situées plus en amont sur les versants), différence constatée aussi bien à Kervidy que dans le cadre des bassins versants camerounais.

Ainsi, la relation géométrique particulière qui s'établit dans l'ensemble de ces trois bassins entre la surface topographique et celle du toit de la nappe, relation qui est la caractéristique essentielle des bassins développés sur substrat peu perméable, conduit à des fonctionnements hydrologiques très voisins et totalement indépendants des différences climatiques ou des degrés variables de pression anthropique enregistrés entre chaque site.

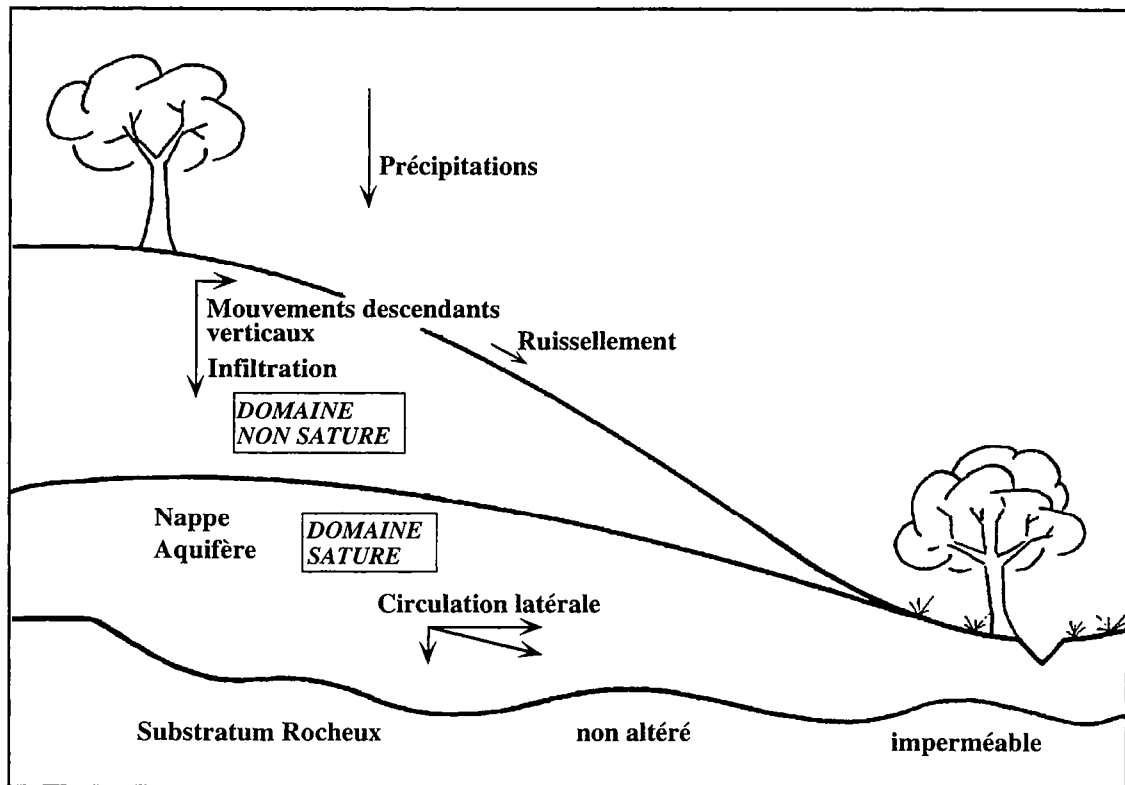


Figure 5.14 : L'eau dans le paysage latéritique, sur substrat imperméable. Domaine saturé, siège de mouvements latéraux. Domaine non saturé, siège de mouvements verticaux (d'après Tardy, 1993).

Cette conclusion est étayée par la figure 5.14 qui, comparée à la figure 2.21, illustre la parfaite similitude des géométries de circulation observées dans les bassins versants camerounais et à Kervidy. Ainsi, comme à Kervidy, l'infiltration verticale domine dans le domaine non saturé alors que les circulations d'eau sont latérales dans les domaines saturés des fonds de vallée (figure 5.14). De même, comme à Kervidy, les flux d'eau convergent à l'aval des versants, conduisant à la saturation temporaire des zones de fonds de vallée

Nous avons montré dans les chapitres précédents que la saturation en eau des zones de fonds de vallée conduisait, dans le cas du bassin versant de Kervidy, à l'établissement de conditions réductrices temporaires propices à la dissolution des oxy-hydroxydes de fer (ex : goethite). Des données récentes suggèrent que la même dynamique hydrochimique, couplant saturation en eau et réduction temporaire des oxy-hydroxydes de fer, pourrait se développer dans l'eau des zones de fonds de vallée du bassin versant de Nsimi-Zoetele (Dupré et al., 1998). Si cette hypothèse se trouvait confirmée, elle étendrait encore la gamme des similitudes de "fonctionnement" déjà notées entre le bassin de Kervidy et les bassins versants camerounais.

Il convient néanmoins de rappeler ici qu'il existe des traits hydrochimiques propres aux bassins versants tropicaux. Ainsi, nous avons déjà souligné que les teneurs en LREE mesurées dans les nappes des versants étaient beaucoup plus faibles dans le cas des bassins camerounais que dans le cas de Kervidy (cf. figure 5.4-b). Cette différence ne peut pas être attribuée à un caractère plus acide des eaux de Kervidy étant donné que les nappes des versants affichent la même valeur de pH au Cameroun et à Kervidy (i.e. 5 à 5,5; cf. tableau Annexe A; cf. Braun et al., 1998). Par contre, nous notons une différence majeure au niveau de la nature des minéraux de Fe à l'équilibre, dans la mesure où ceux-ci sont principalement de type goethite à Kervidy (Gasnier, 1998; Ruault, 1997) et Gasnier : données de spectrométrie UV-visible non-publiées) alors que des oxydes de Fe stables de type hématite ont été observés en plus de la goethite, dans les bassins versants camerounais et plus généralement dans les bassins tropicaux (Viers et al., 1997; Braun et al., 1998; Tardy, 1993). Comme la complexation des cations à la surface des formes solides du Fe implique une étape d'hydroxylation suivie d'une perte de proton, il est probable que les oxy-hydroxydes de Fe adsorbent, de part leur nature, proportionnellement plus de REE que les formes oxydes. Si elle était vérifiée, cette hypothèse, couplée au fait qu'une proportion importante des REE contenues dans ces eaux est liée à des colloïdes minéraux incluant des formes

solides du Fe, pourrait expliquer pourquoi la nappe d'altérite de Kervidy présente des teneurs en LREE plus élevées que ses homologues des bassins versants camerounais.

En conclusion, il apparaît donc que les similitudes de distribution des REE et de beaucoup d'autres éléments traces observées entre les nappes des différents bassins comparées dans ce chapitre, sont à relier au fonctionnement hydrologique similaire de ces bassins versants, qui se présente comme une caractéristique des bassins versants de plaine développés sur substrat imperméable. Ainsi, la présence d'une anomalie négative en Ce marquée dans l'eau des zones de versants par opposition aux eaux organiques des zones de fonds de vallée qui n'ont pas d'anomalie, est la résultante de l'hydrodynamique et des conditions hydrostatiques (i.e. de l'état de l'eau dans le sol) propres à ce type de bassin.

L'existence de sols bien drainés à l'amont des versants et de sols mal drainés dans les zones de bas fonds, est, couplée avec l'activité biologique, le moteur principal des hétérogénéités observées en (i) régulant la stabilité des phases minérales susceptibles de complexer les REE ainsi que les autres éléments traces (CeO₂, oxy-hydroxydes de Fe, oxydes de Mn, kaolinite...) (ii) gouvernant la mise en place des réactions d'oxydo-réduction dans les nappes (ex : processus de réduction temporaires dans les zones de fonds de vallée) (iii) déterminant la nature organique ou minérale des microparticules colloïdales présentes au sein des nappes. Le fait qu'un schéma quasi identique (sauf peut-être au niveau du contrôle des formes solides du Fe) soit reproduit sous des climats aussi différents que ceux de la Bretagne et du Cameroun doit nous interroger sur le rôle exact des facteurs climatiques dans ce schéma et en retour, sur la capacité des données sur la composition chimique des eaux et/ou des sols à nous renseigner efficacement sur les variations climatiques actuelles ou passées.

2.2. Comparaison avec les résultats obtenus sur les rivières et les fleuves : conséquences sur le transfert des colloïdes des nappes vers les réseaux

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les teneurs en REE et en autres éléments traces mesurées dans les eaux de Kervidy étaient fortement dépendantes de la taille des pores des filtres utilisés, et qu'une grande partie des éléments présents dans les échantillons filtrés à 0,2 µm était en fait adsorbée sur des microparticules colloïdales. Ce résultat, additionné aux données publiées sur les bassins versants tropicaux (Viers et al.,

1997; Dupré et al., 1998), montre que le transport des REE sous forme colloïdale n'est pas limité aux fleuves et rivières (Sholkovitz, 1995), mais concerne aussi le domaine des nappes souterraines.

Cependant, une différence importante surgit lors de la comparaison des quelques données d'ultrafiltration disponibles sur les rivières et sur les nappes. En effet, alors que les résultats obtenus par Sholkovitz (1995) sur les eaux des rivières Connecticut et Hudson aux USA montrent une diminution beaucoup plus marquée des concentrations en LREE par rapport aux HREE lorsque la taille des pores diminue, les eaux souterraines affichent un comportement différent dans la mesure où les spectres de REE restent globalement parallèles tout au long des différentes étapes de la filtration (figure 5.15). Le résultat final est l'émergence de spectres de REE normalisés aux shales assez fondamentalement différents au niveau des ultrafiltrats <5 KD. En l'occurrence, ces spectres sont relativement plats dans le cas des nappes et fortement appauvris en LREE dans le cas des rivières Hudson et Connecticut, ressemblant en cela au spectre de l'eau de mer (cf. chapitre 1).

Bien que le nombre peu élevé de données impose de rester prudent quant à la signification éventuelle de ces différences, il est possible qu'elles reflètent une modification fondamentale de la structure des particules colloïdales pendant le transport de l'eau depuis les nappes jusque dans les rivières et les fleuves. En effet, un comportement comme celui observé dans la figure 5.15 peut s'expliquer si nous supposons que le "pool" colloïdal des eaux des rivières et des nappes est à la fois plus homogène et plus "grossier" que le "pool" colloïdal des nappes. Concernant cette hypothèse, le fait que les eaux souterraines ultrafiltrées à 5 KD possèdent des teneurs en LREE encore élevées pourrait signifier que ces eaux contiennent encore une fraction non négligeable de colloïdes. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les teneurs en COD des eaux organiques de Kervidy et de Nsimi-Zoetele ultrafiltrées à des tailles de pores <5KD demeurent élevées (5,5 et 3 mg/l, respectivement). Ceci peut effectivement indiquer qu'il subsiste dans la solution, une fraction colloïdale organique à grande surface spécifique.

Il reste alors à déterminer par quel mécanisme cette fraction colloïdale de faible poids moléculaire disparaît de l'eau des rivières et des fleuves. A ce niveau, il convient de rappeler que la concentration en microparticules colloïdales d'une solution résulte de l'équilibre entre un terme de production et un terme d'élimination. En effet, les systèmes colloïdaux sont des

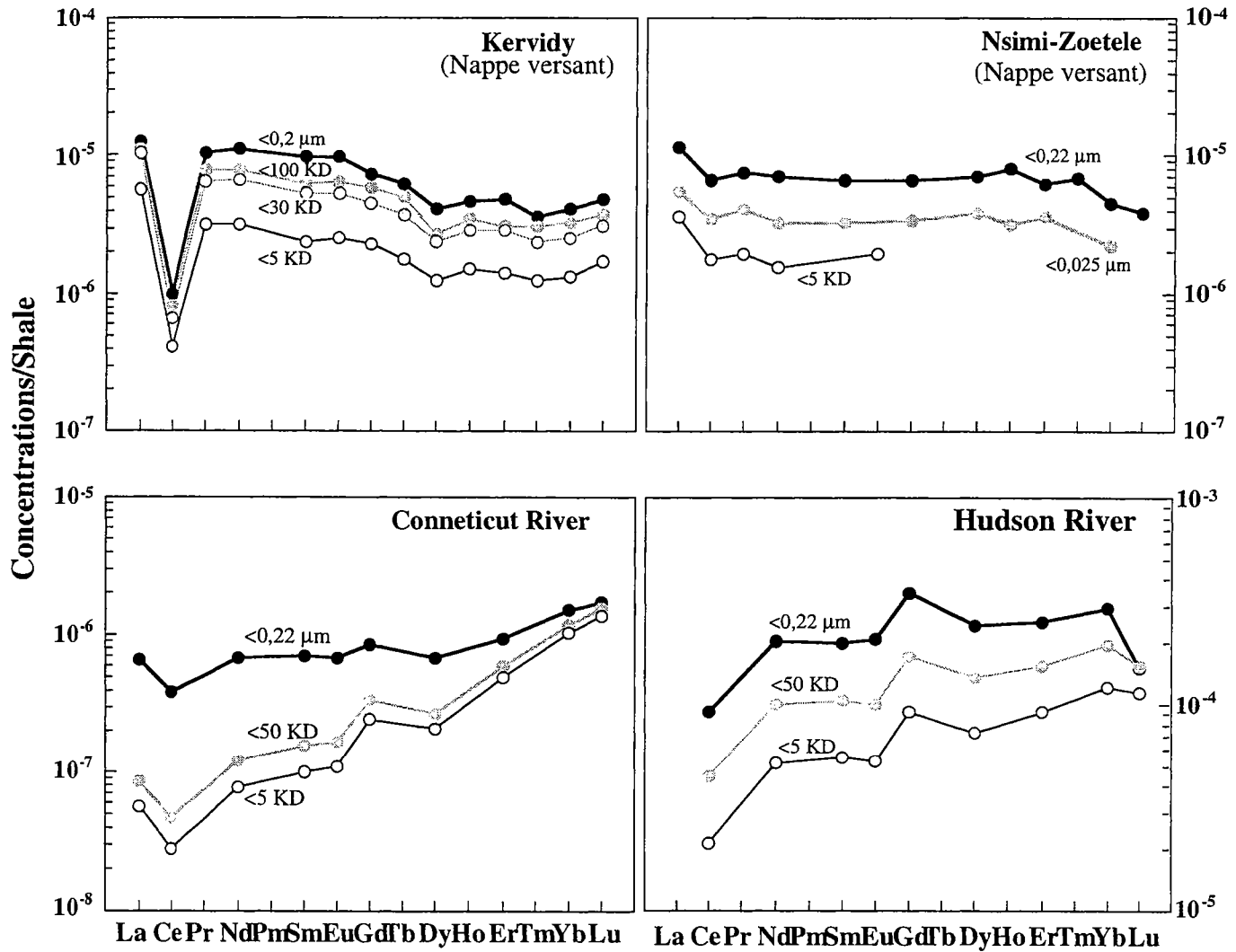


Figure 5.15 : Comparaison des résultats d'ultrafiltration menées sur des échantillons de nappes souterraines (Kervidy ; Nsimi-Zoetele d'après Viers et al., 1997) avec celles réalisées à partir d'échantillons d'eau de rivière (Conneticut et Hudson, d'après Sholkovitz, 1995).

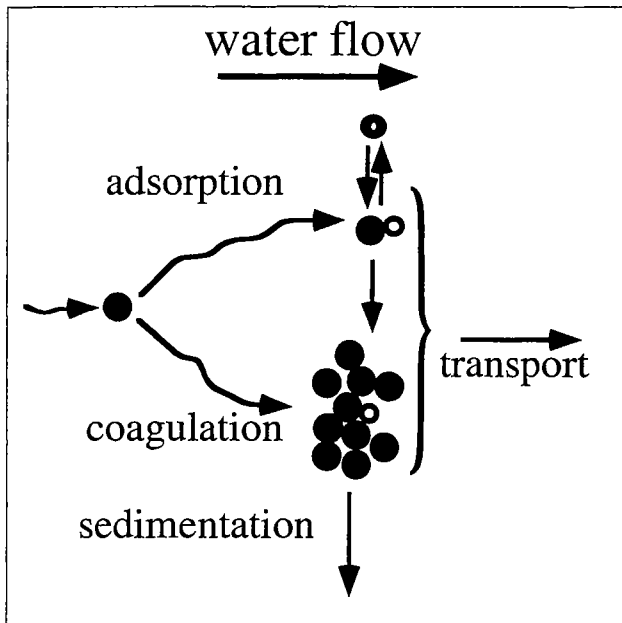


Figure 5.16 : mécanismes d'élimination des colloïdes (coagulation et sédimentation) pendant leur transport dans les eaux de surface (d'après Buffle et Leppard, 1995).

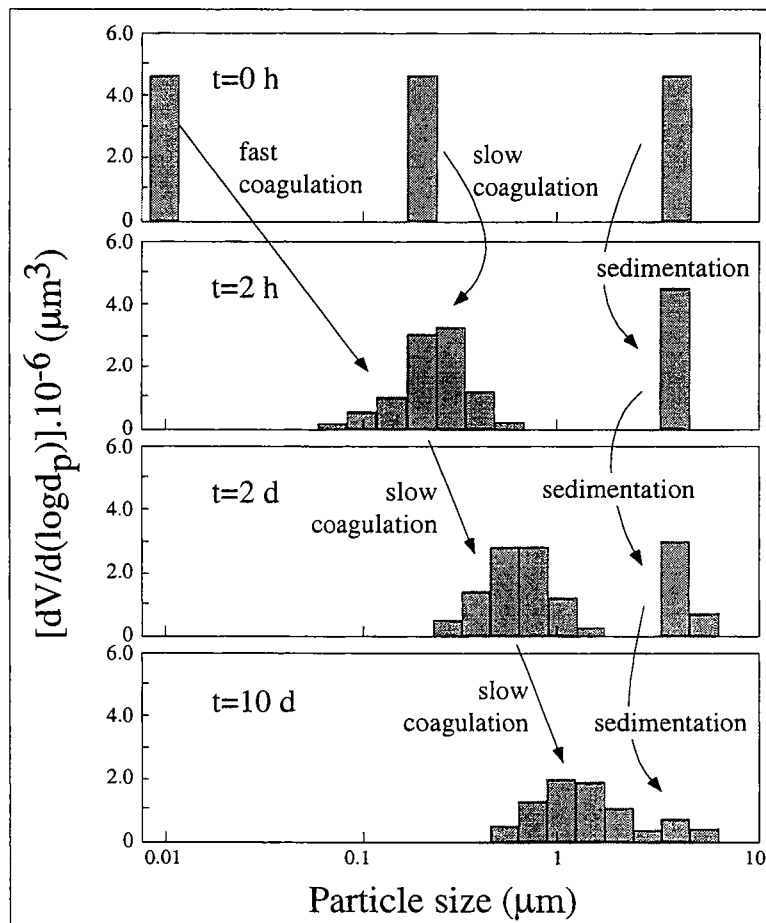


Figure 5.17 : Illustration de l'évolution de la taille des particules d'une solution contenant initialement des particules de 3 tailles différentes (10 nm, 200 nm, 4 µm). Au cours du vieillissement de la solution, les particules tendent à coaguler entre elles et à sédimer, pour former des particules stables d'une seule taille (environ 1 µm) [d'après Newman et al., 1994].

systèmes très instables qui tendent à s'agréger pour former des systèmes de plus grande taille. Pour maintenir une quantité donnée de colloïdes en solution, surtout au niveau des faibles poids moléculaires, il faut donc en permanence disposer de mécanismes de production. Buffle et Leppard (1995) ont examiné ces questions. D'après eux, les nappes superficielles sont des systèmes privilégiés en la matière, où de nombreux mécanismes peuvent aboutir à la production de colloïdes i.e. l'altération mécanique et chimique des sols, la fragmentation de débris organiques de diverses origines (Buffle et Leppard, 1995).

Partant de ces notions et observations, nous pouvons supposer que les réseaux hydrographiques sont inversement, des lieux où les principaux mécanismes opérant sont la coagulation et la sédimentation, mécanismes qui vont conduire à la destruction d'une partie du stock de colloïdes initialement présents dans l'eau des nappes transférée vers le réseau hydrographique (figure 5.16). Or, Buffle et Leppard (1995) et Newman et al. (1994) montrent que si l'on arrête de produire des colloïdes et que l'on laisse "vieillir" la suspension, inmanquablement les processus de coagulation agissent, entraînant une augmentation de la taille des particules et même une sédimentation des plus grosses. La figure 5.17 qui résume les expériences conduites dans ce domaine montre, en outre, que la taille finale stable rapidement atteinte suite à l'agglomération des microparticules colloïdales est systématiquement d'environ 1 μm .

Ainsi et pour conclure, il est possible que les différences décelées au niveau des ultrafiltrations conduites sur les nappes et sur les eaux de rivière reflètent un changement de la structure granulométrique du "pool" microparticulaire pendant le transport de l'eau, les particules de plus petite taille s'agrégeant entre elles pour en former de plus grosses. Il est évident qu'un tel scénario devra à être confirmé dans le futur, ce qui nécessite en particulier, une augmentation de la masse de données sur eaux ultrafiltrées.

3. Les REE comme traceurs des circulations d'eau et des transferts de matière dissoute dans les bassins versants d'ordre 1

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le bassin versant de Kervidy avait fait l'objet de plusieurs d'études hydrologiques ayant pour but principal de comprendre et modéliser les transferts de nitrates des sols vers les nappes et des nappes vers le ruisseau. Ainsi, deux schémas de fonctionnement ont pu être élaborés, l'un correspondant aux événements de crue (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998), l'autre aux périodes inter-crues (Molénat, 1999; Pauwels et al., 1996). Dans le chapitre 2 consacré à la présentation du site, nous avons déjà présenté les grandes lignes de chacun de ces deux schémas. Ainsi, nous avons rappelé que les modélisations hydrologiques et géochimiques les plus récentes avaient établi que la nappe profonde était un lieu de mélanges en bas des versants, impliquant les eaux de recharge riches en nitrates et l'eau profonde dénitrifiée. Nous avons également vu que la dynamique de ces mélanges conditionnait, d'une certaine manière, la variation du flux de nitrates exportés à l'exutoire en dehors des périodes de crue. Le point intéressant est que dans les deux cas (fonctionnement hors crue et fonctionnement en crue), les auteurs ont fourni des estimations quantitatives des volumes d'eau provenant de chacun des compartiments censés être impliqués dans les mélanges (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998; Molénat, 1999; Pauwels et al., 1996). Les résultats de ces calculs offrent donc un cadre idéal pour tester si les REE sont susceptibles de fournir un traceur hydrochimique supplémentaire parmi ceux déjà utilisés dans ce type de contexte.

Avant de poursuivre, il nous paraît utile de préciser ici que nos intentions ne sont pas de valider tous les aspects de l'utilisation possible des REE en tant que traceurs hydrochimiques, ceci dépassant les objectifs de cette thèse. Il s'agit plus dans cette partie, d'examiner si des potentialités réelles existent, auquel cas elles devront être confirmées par des études ultérieures. A cette fin, compte tenu des modélisations existantes, nous examinerons successivement trois situations:

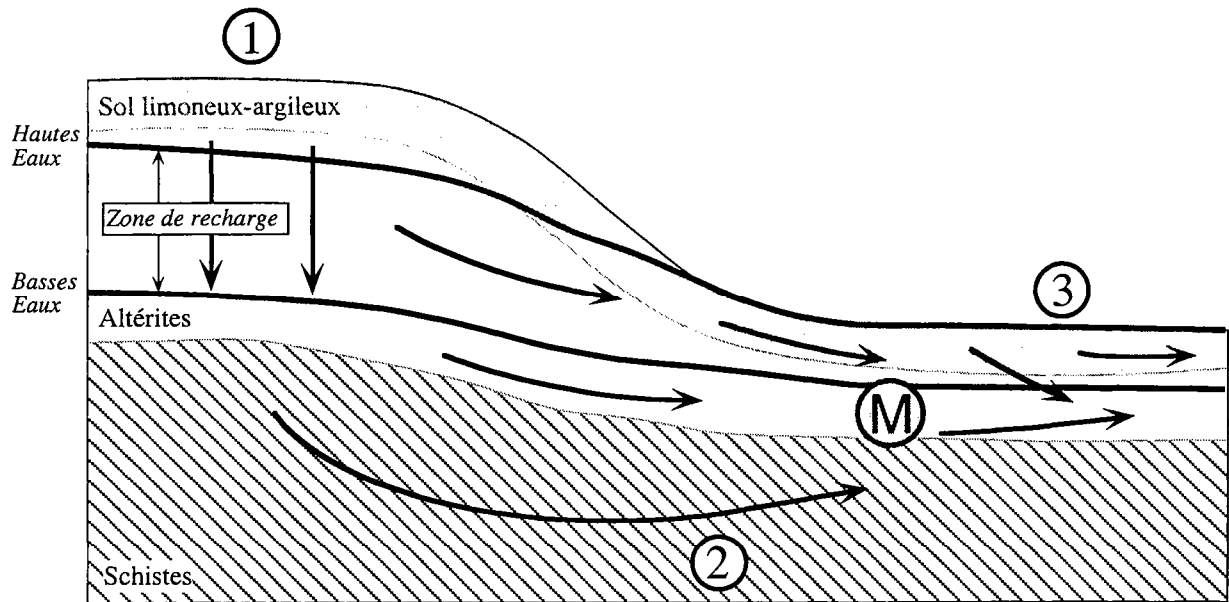
- 1) les mélanges le long des versants;
- 2) les mélanges et les écoulements à l'exutoire en périodes inter-crues;
- 3) les mélanges et les écoulements à l'exutoire en périodes de crue.

Par souci de simplification, nous utiliserons dans la suite de ce chapitre, les qualificatifs "pôle 1" pour l'eau de recharge de la nappe profonde riche en nitrates et caractérisée par une forte anomalie négative en Ce, "pôle 2" pour l'eau dénitrifiée de la nappe profonde caractérisée par des teneurs très faibles en REE et enfin, "pôle 3" pour les eaux organiques des zones de fond de vallée caractérisée par des teneurs en REE élevées et une absence d'anomalie en Ce. Nous rappelons ici que sur la base des signatures en REE, le pôle 3 englobe à la fois l'eau de la nappe perchée et l'eau de la nappe profonde dans sa partie avale et la plus superficielle.

3.1. Test sur le mélange à deux composants dans les versants

La situation testée ici est illustrée par la figure 5.18 qui rappelle la géométrie des circulations d'eau établie dans les nappes de Kervidy par Molénat (1999). La zone de mélange notée **M** sur la figure correspond à la confluence du flux issu de la nappe d'altérites (pôle 1) et du flux d'eau profonde dénitrifiée (pôle 2). Rappelons que la réalité d'un mélange d'eau à cet endroit est établie sur la base des gradients de concentration en nitrates et sulfates observés le long des transects de Kerrolland et de Guériniec (cf. chapitre 2).

Compte tenu des caractéristiques en REE des deux pôles censés se mélanger, on peut s'attendre à ce que qualitativement, les eaux issues de la zone de mélange montrent des anomalies négatives en Ce d'amplitude plus faible et des teneurs en REE plus basses que dans les eaux des plateaux (effet de dilution par l'eau profonde). La figure 5.19 présente deux diagrammes montrant l'évolution du rapport Ce/Ce^* et des teneurs en REE dans les différents piézomètres des deux transects étudiés, en fonction de la distance séparant chaque point de prélèvement du ruisseau. Dans le cas de l'anomalie en Ce (figure 5.19-a), nous voyons effectivement apparaître des valeurs intermédiaires du rapport Ce/Ce^* dans le bas des versants. Apparemment, la zone de mélange est beaucoup plus étendue dans le cas du versant de Kerrolland (200 m en distance horizontale) que dans le cas du versant de Guériniec (20 à 30 m). Cette différence est probablement à relier à la différence de morphologie des deux versants, la faible extension de la zone de mélange constatée le long du transect de Guériniec étant concordante avec une pente de versant plus forte que pour le transect de Kerrolland (cf. Molénat, 1999). Par contre, dans le cas des teneurs en REE absolues, l'évolution attendue vers des teneurs plus faibles en bas de pente est loin d'être



- ① Nappe d'altérites des plateaux (zone de recharge) : PG6, PG5, Boquetteu, PJ4
- ② Nappe profonde des schistes : PJ6, PG1, forage BRGM
- ③ Eaux organiques de fond de vallée : PF1, PF3

Figure 5.18 : Schéma représentant la géométrie des circulations d'eau dans les versants et les zones hydromorphes de fond de vallée du bassin versant de Kervidy et illustrant la dynamique de la nappe profonde dans les versants. Le "M" représente la zone de mélange entre l'eau des altérites de plateau (pôle 1) et l'eau profonde des schistes (pôle 2).

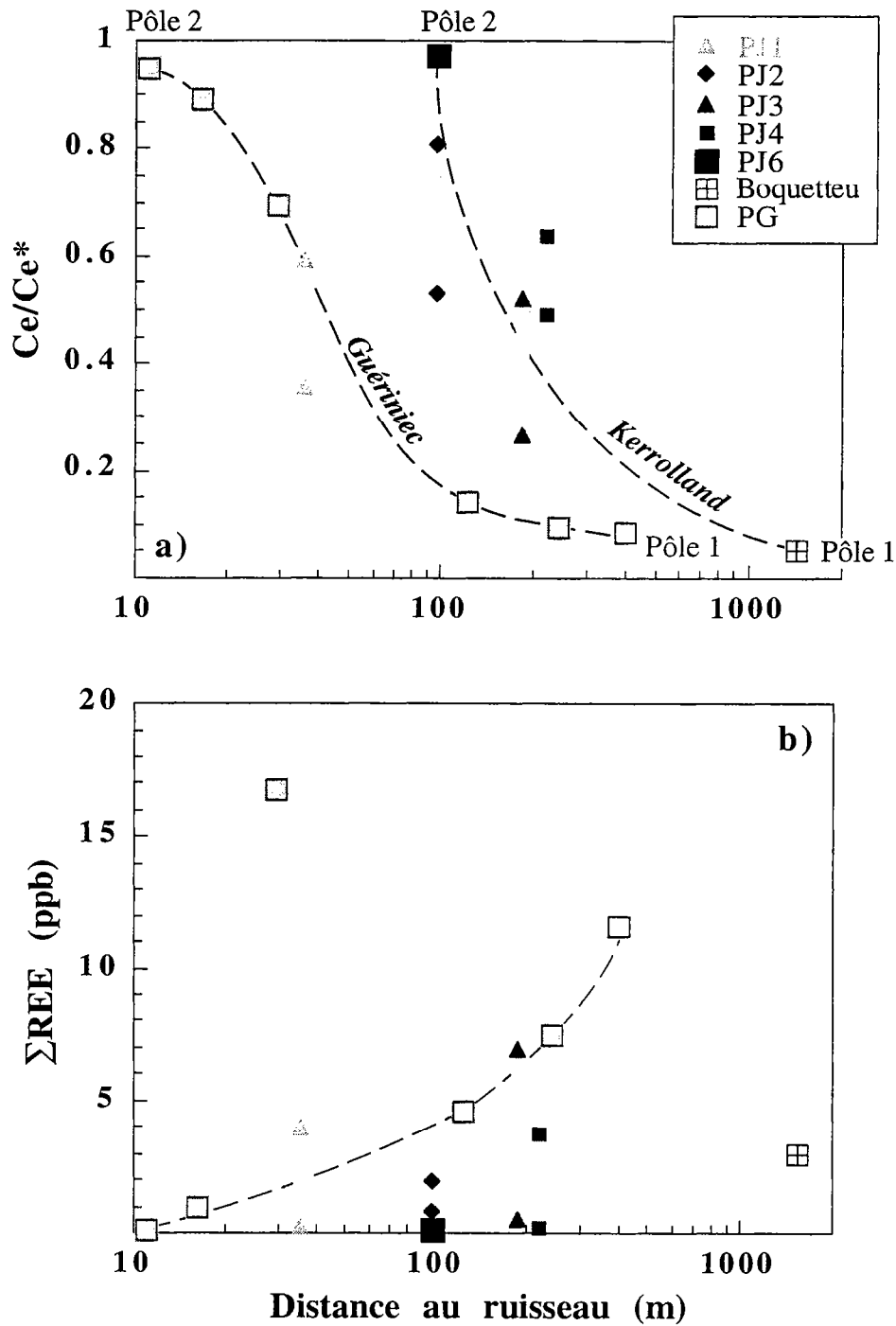


Figure 5.19 : Evolution du rapport Ce/Ce* (a) et des teneurs en REE (b) dans la nappe profonde des versants de Kerrolland et Guériniac, en fonction de la distance entre les points de prélèvement et le ruisseau. Cette figure illustre d'une part, le fait que l'anomalie négative en Ce rend compte qualitativement du mélange entre le pôle 1 et le pôle 2 et d'autre part, le caractère non conservatif des REE. Nous notons, dans le graphe (a) l'étendue de la zone de mélange plus faible à Guériniac qu'à Kerrolland.

évidente, même si une vague tendance existe dans le cas du transect de Guériniec (figure 5.19-b).

Il existe deux façons d'interpréter la discordance observée au niveau des teneurs en REE. Soit il faut remettre en cause l'existence même d'un mélange, soit il convient de s'interroger sur le caractère conservatif ou non des REE dans le cas traité. Les données hydrochimiques et les modélisations hydrologiques existantes indiquent que la réalité du mélange n'est pas à remettre en cause. En effet, Molénat (1999) a discuté des autres hypothèses envisageables et notamment de la possibilité que des réactions de réduction prennent place latéralement dans la nappe d'altérite le long des versants, ce qui pourrait expliquer la diminution des teneurs en nitrates de l'amont vers l'aval. Son analyse montre que de telles réactions sont incohérentes avec la plupart des résultats observés, en particulier avec le fait que les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction restent constantes, aux environs de 400 mV. L'hypothèse d'une dénitrification tout à fait superficielle le long des versants est également évoquée.

Un argument supplémentaire peut être proposé si l'on se réfère à la figure 5.20 qui présente les relations observées en reportant les teneurs en REE et en Sr mesurées dans l'eau des piézomètres de Guériniec, en fonction des teneurs en Ba. Les droites représentées dans ces deux figures correspondent à l'hypothèse d'un mélange sur le versant entre une eau de recharge type PG6 (pôle 1) et une eau profonde dénitrifiée type PG1 (pôle 2). Nous constatons que les points expérimentaux se situent près de la droite théorique de mélange dans le cas de la relation Sr vs Ba (figure 5.20-a) alors que dans le cas de la relation REE vs Ba (figure 5.20-b), un échantillon (PG3) s'éloigne fortement de cette même droite de mélange théorique.

Sur la base des données existantes et pour conclure sur ce point, il semble donc qu'il faille s'orienter vers le caractère peu conservatif du traceur "REE" dans le contexte du cas testé. Ce résultat semble assez logique dans la mesure où les colloïdes jouent un rôle important dans le transport des REE dans ces eaux, mais ne remet pas en cause le fait que l'anomalie en Ce pourrait s'avérer à terme, être un bon traceur de l'extension latérale des zones de mélange le long des versants de Kervidy.

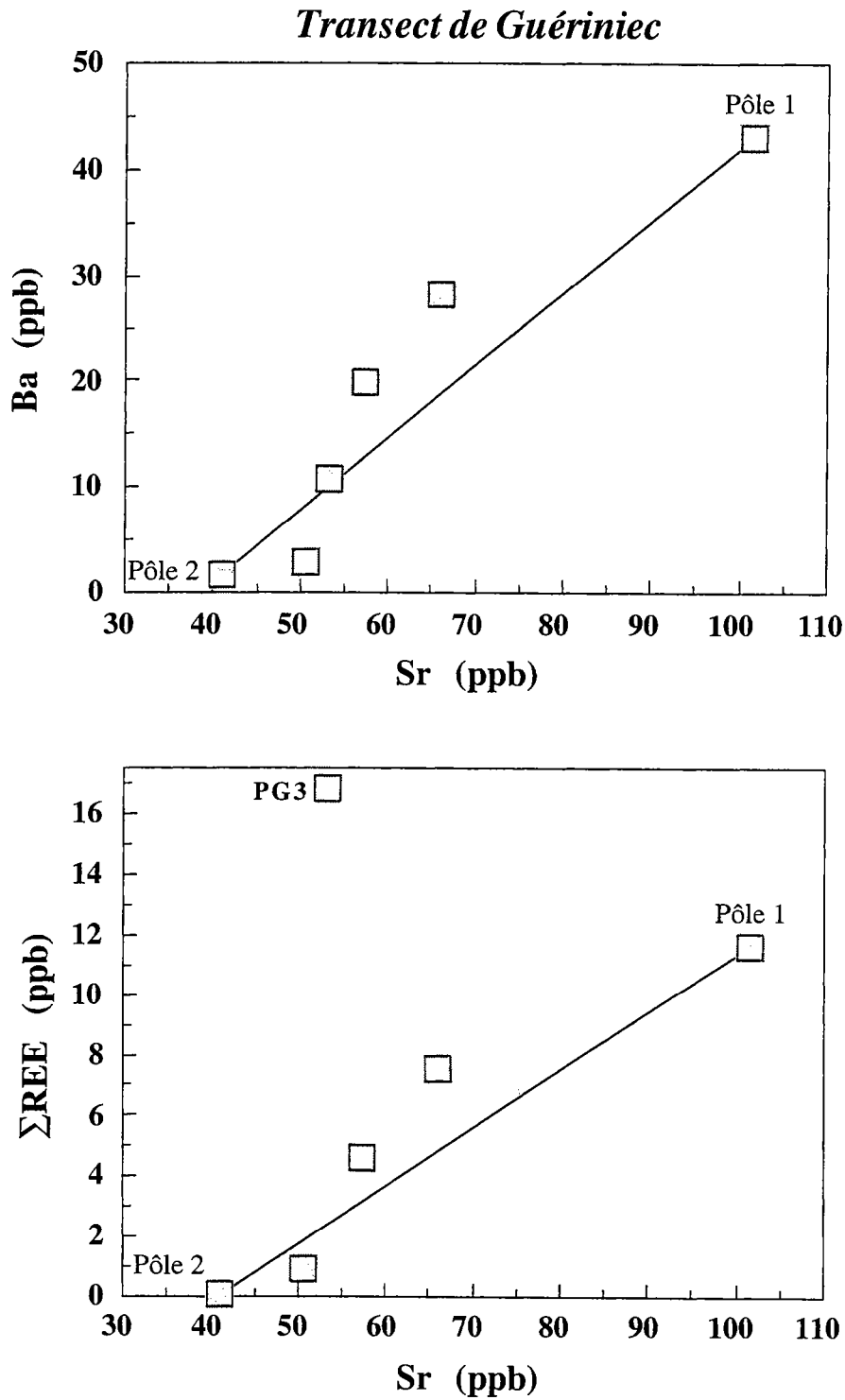


Figure 5.20 : Relations testant, à partir des REE, du Sr et du Ba, l'hypothèse d'un mélange au sein de la nappe profonde entre le pôle "eau des altérites de plateau" (pôle 1) et le pôle "eau des schistes" (pôle 2). Les droites représentées sont les droites théoriques de mélange entre ces deux pôles.

3.2. Modélisation des écoulements dans le ruisseau à l'exutoire

Alors que les mélanges sur les versants ne concernent que les pôles 1 et 2, les mélanges responsables des écoulements à l'exutoire du bassin versant intègrent, outre ces deux pôles, le pôle 3 constitué des eaux organiques de fonds de vallée (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998; Molénat, 1999; Pauwels et al., 1996; cf. chapitre 2). En outre, il convient de rajouter à ces pôles, le ruissellement de surface lors des épisodes de pluie (Durand et Juan Torres, 1996). Sur la base des variations temporelles de teneurs en SO_4^{2-} et NO_3^- observées dans le ruisseau et des relations existantes entre ces variations et le débit d'eau, les auteurs précédents ont montré que les proportions de chacun des pôles censés participer au mélange, variaient en fonction du contexte en crue ou hors crue du bassin versant. Rappelons que la nappe profonde des versants participe majoritairement à l'écoulement à l'exutoire en période de précipitations faibles ou nulles, alors que la contribution des eaux de fond de vallée à l'écoulement devient importante en période de crue.

D'un point de vu qualitatif, nous découvrons immédiatement que les signatures en REE de l'eau à l'exutoire du bassin sont globalement cohérentes avec les schémas hydrologiques établis par les auteurs précédents. En effet, la figure 5.21 montre qu'en périodes hors crue, les spectres de REE du ruisseau possèdent des caractéristiques proches de la nappe profonde des versants c'est-à-dire, une forte anomalie négative en Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,20-0,24$) et des teneurs en REE relativement faibles ($\Sigma\text{REE} = 0,4$ à $1,2$ ppb). Inversement, en période de crue, les spectres de REE du ruisseau, qui révèlent une atténuation de l'anomalie négative en Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,33$ et $0,50$) et une augmentation des teneurs en REE ($\Sigma\text{REE} = 2,65$ à $3,5$ ppb), se rapprochent de ceux observés dans les eaux de fond de vallée, ce qui est cohérent avec les modèles hydrologiques indiquant une plus grande proportion de ces eaux dans l'écoulement total à l'exutoire lors des événements pluvieux.

Compte tenu des modèles existants, nous pouvons passer à un stade quantitatif et voir si, à partir des REE, nous retrouvons les mêmes proportions de mélange que celles calculées à partir des données sur les éléments majeurs. Pour réaliser ces calculs, nous avons besoin de connaître la teneur en REE moyenne de chacun des pôles participant au mélange. Compte tenu de l'existence d'hétérogénéités spatio-temporelle, il a fallu procéder à des choix pour déterminer les teneurs en REE représentatives de chaque pôle. Ceux-ci ont été effectués de la manière suivante :

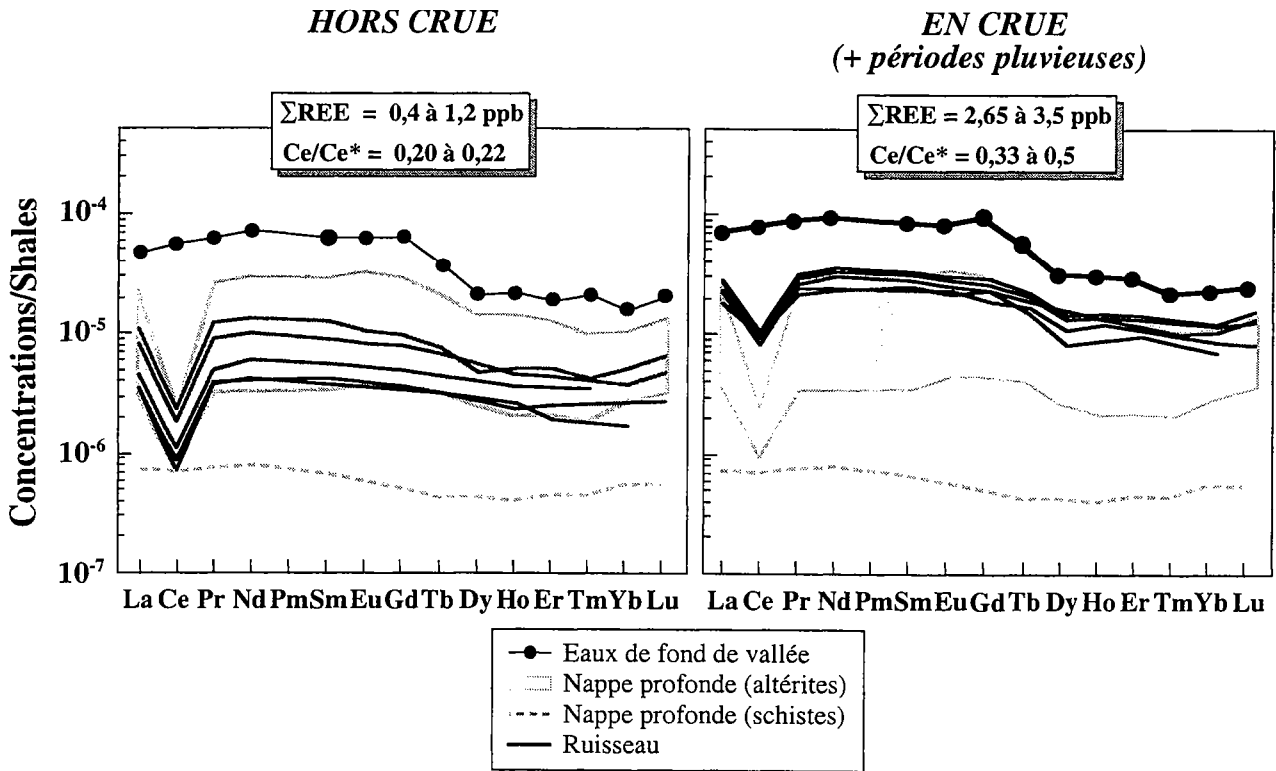


Figure 5.21 : Spectres de REE illustrant la différence de comportement hydrologique du bassin versant pendant les périodes inter-crue et les périodes de crue. Ces dernières incluent aussi les périodes très pluvieuses même si le jour de l'échantillonnage ne correspond pas à une situation de crue. Les signatures en REE observées dans le ruisseau en périodes hors crue et en crue sont comparées avec les signatures en REE des eaux de fond de vallée (PF1 et PF3) et de la nappe profonde (altérites/schistes).

- **Pôle 1** : *nappe des altérites des plateaux* : nous avons pris la moyenne des teneurs mesurées dans l'eau de Boquetteu, PJ4 et PG5. L'eau du piézomètre PG6 n'a pas été considérée dans la mesure où les teneurs en REE, mesurées une seule fois, s'avèrent être beaucoup plus élevées que la moyenne de Boquetteu et PG5.

- **Pôle 2** : *nappe des schistes* : il s'agit de la moyenne des REE mesurées dans les piézomètres PJ6, PG1 et dans le forage profond (-40 m).

- **Pôle 3** : *eaux de fond de vallée* : les concentrations en REE de ce pôle étant très variables suivant les époques de l'année, nous avons pris, pour chaque essai de calcul, la moyenne des teneurs en REE dans PF1 et PF3 le jour considéré.

Les proportions des différents pôles ont été calculées par la méthode des moindres carrés, en utilisant l'équation de bilan de masse suivante :

$$C_0^i = \sum_{j=1}^n C_j^i \times f_j$$

où $\begin{cases} C_0^i \text{ représente la concentration de l'élément } i \text{ dans le mélange} \\ C_j^i \text{ représente la concentration de l'élément } i \text{ dans le pôle } j \\ n \text{ représente le nombre de pôles participant au mélange (ici } n = 3) \\ f_j \text{ représente la proportion de chacun des pôles} \end{cases}$

avec la condition suivante : $\sum_{j=1}^n f_j = 1$

3.2.a. Tests sur les mélanges hors crue

Deux journées (le 3/2/98 et 17/3/98) correspondant à des périodes où les précipitations ont été très faibles sur le bassin versant de Kervidy, ont été choisies pour simuler les mélanges hors crues. Les résultats sont assez similaires pour ces deux journées (figure 5.22). Dans les deux cas, l'eau des schistes sains (pôle 2) domine (68 à 81%), l'eau de la nappe d'altérite (pôle 1) arrivant en deuxième position (18 à 26%) et la proportion d'eau organique des fonds de vallée (pôle 3) étant dans les deux cas très faible (i.e. 1 à 7%). Le fait de trouver des proportions d'eau des fonds de vallée peu importantes est satisfaisant, car en adéquation avec les modèles hydrologiques indiquant que le mélange s'effectue principalement entre l'eau des altérites et l'eau des schistes en périodes hors crues.

Périodes inter-crues

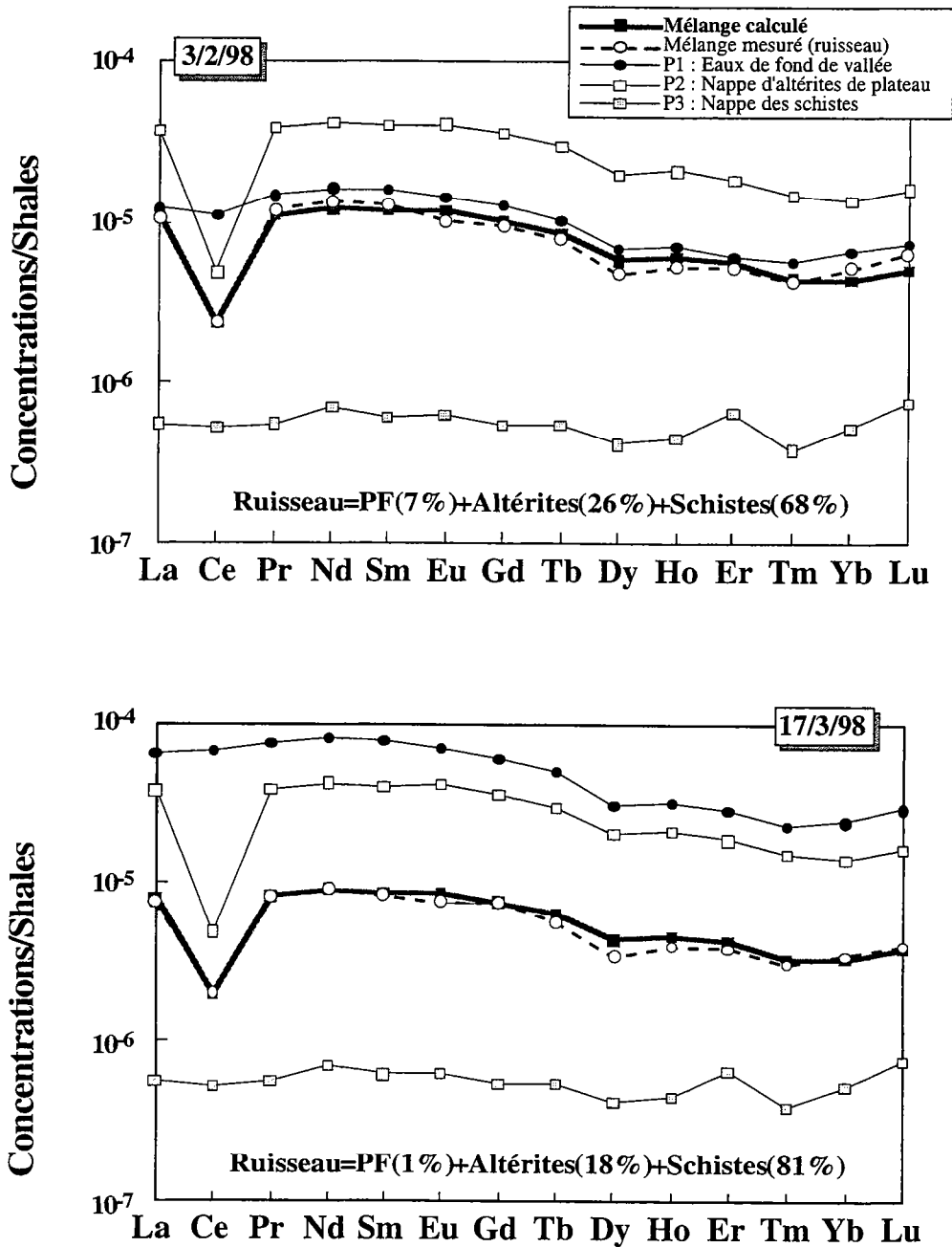


Figure 5.22 : Résultats des calculs de mélange en utilisant les concentrations en REE dans les eaux de fond de vallée (P1, moyenne des PF), dans la nappe d'altérites des plateaux (P2) et dans la nappe profonde des schistes (P3) calculs dont le but était de reproduire les teneurs en REE dans le ruisseau en périodes inter-crues. Ces calculs indiquent que la nappe profonde contribue majoritairement aux écoulements à l'exutoire en périodes inter-crues.

Cependant, les proportions d'eau profonde paraissent très surestimées car elles dépassent d'un facteur 2 les valeurs les plus élevées calculées par Molénat (1999) en décomposant les mélanges sur la base des teneurs en NO_3^- .

La capacité des REE ainsi que du Sr et du Ba à nous renseigner sur la dynamique des écoulements en période hors crue, a également été testée ici en examinant s'il existait une relation entre les concentrations de ces éléments dans le ruisseau et la profondeur du toit de la nappe d'altérites dans les domaines amonts des versants. Ce test est intéressant dans la mesure où une corrélation positive a été mise en évidence à ce niveau pour les nitrates, traduisant le fait que le flux associé aux écoulements latéraux provenant de la nappe d'altérites augmente lorsque celle-ci se met en charge (Molénat, 1999). Les résultats sont reportés dans la figure 5.23. Le piézomètre PJ4 situé à l'amont du versant de Kerrolland, a été choisi pour ce test parce que les battements de la nappe d'altérites à cet endroit sont importants (3,5 m). Comme le montre la figure 5.23, les résultats sont plutôt positifs puisque dans les trois cas (REE, Sr et Ba) une corrélation relativement bonne apparaît entre les teneurs en ces éléments dans le ruisseau et les hauteurs piézométriques, indiquant que la mise en charge de la nappe dans les versants provoque une augmentation des teneurs en ces éléments dans le ruisseau, comme dans le cas des nitrates, et confirmant ainsi le rôle de la dynamique de la nappe profonde sur le flux de ces éléments vers le ruisseau en périodes inter-crués.

Ainsi, la figure 5.23 montre à l'évidence que le traceur "REE" permet de formuler les mêmes hypothèses globales concernant le fonctionnement hors crue du bassin de Kervidy que celles énoncées par Molénat (1999) sur la base des concentrations en nitrates. Il n'en reste pas moins que les proportions de 70 à 80% d'eau profonde que nous calculons sont beaucoup trop importantes, si l'on considère que les concentrations en NO_3^- à l'exutoire ne descendent jamais en deçà de 50 mg/l (Molénat, 1999) en périodes hors-crue. A l'heure actuelle, nous ne savons pas si cette différence est une manifestation supplémentaire du comportement non conservatif des REE pendant le transport et les mélanges d'eau, ou s'il s'agit plutôt d'une mauvaise estimation de la concentration moyenne en REE du pôle "nappe d'altérites" (pôle 2).

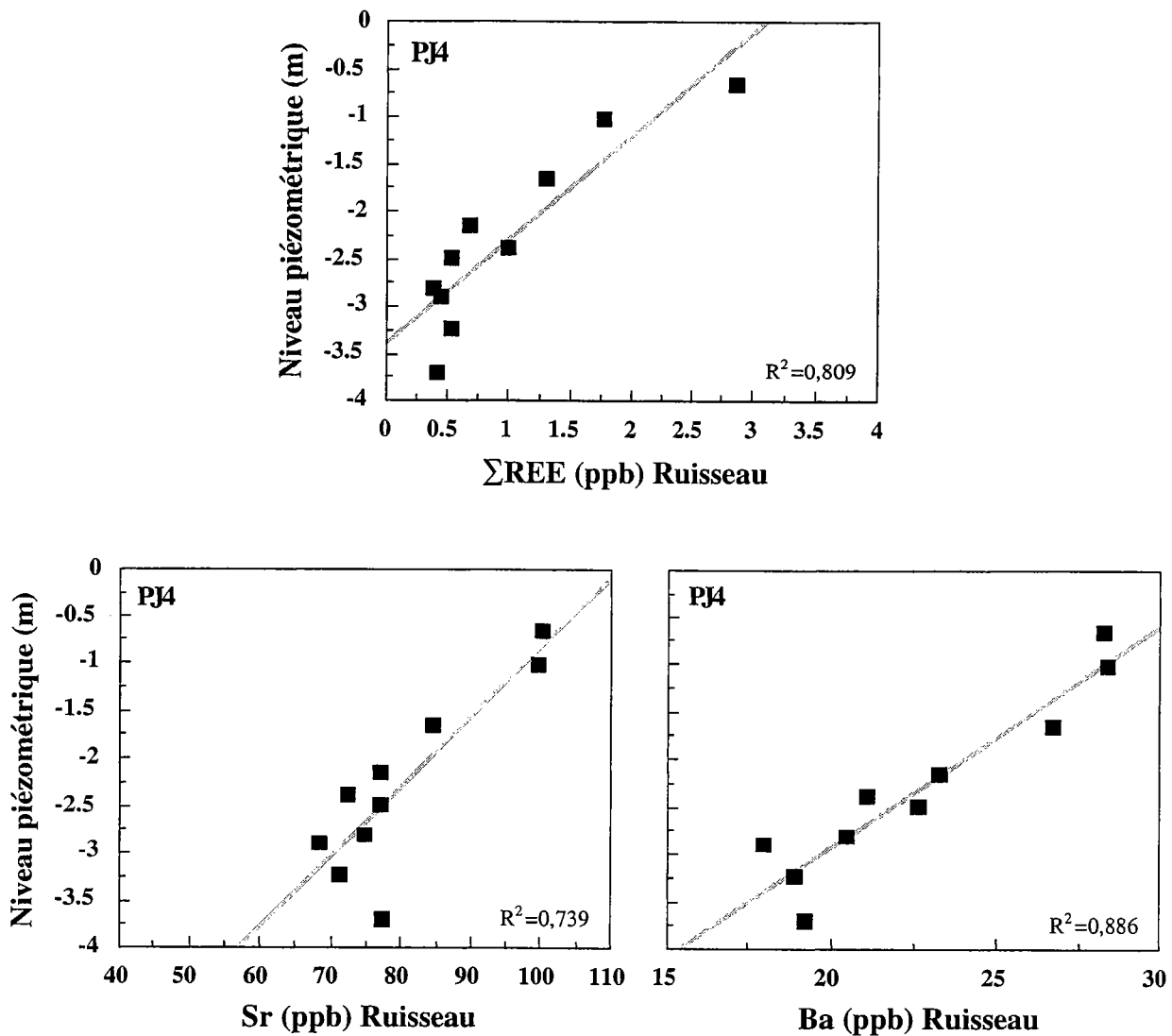
Périodes inter-crués

Figure 5.23 : Diagrammes illustrant l'augmentation des teneurs en REE, Sr et Ba dans le ruisseau en périodes inter-crués, lorsque la nappe profonde remonte dans les zones de recharge des versants (niveaux piézométriques de PJ4 pris comme exemple) confirmant que la dynamique de la nappe profonde en périodes hors-crués contrôle les flux de ces éléments vers le ruisseau.

3.2.b. Modélisation en crue et périodes pluvieuses

Ce deuxième test de calculs, a été réalisé pour trois dates e.g. le 25/02/97 qui correspond à une journée où le bassin versant était en crue et les 7/1/98 et 5/3/98, correspondant à des lendemains de crue. Les résultats, présentés dans la figure 5.24, tranchent avec ceux obtenus plus haut dans la mesure où le pôle "eaux organiques" devient cette fois-ci un composant important du mélange, représentant 14 à 26% du flux total à l'exutoire suivant les cas. Ce résultat est très intéressant, en ce sens qu'il est contenu dans la fourchette de 10 à 35% établie antérieurement par (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998). La figure 5.24 montre également que la nappe d'altérites (pôle 1) participe au mélange à hauteur de 27% le jour de la crue et jusqu'à 57% les lendemains de crue, les flux d'eau provenant des schistes (pôle 3) variant de 29 à 47% suivant les cas.

Même si la fourchette de 14-26% calculée ici pour les eaux organiques (pôle 3) est très voisine de celle établie par (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998) pour les flux d'eau venant des zones de fonds de vallée, nous devons rester prudents et ne pas surestimer la valeur de ce chiffre. Il faut en effet considérer que les chiffres produits par ces auteurs intègrent la totalité de la crue; dans notre cas, il s'agit d'une décomposition effectuée à partir de données reflétant l'état du mélange à un instant t de la crue. En outre, nous savons que le pôle 3 tel que nous l'avons défini, ne correspond pas obligatoirement au pôle "eau de fond de vallée" défini par (Durand et Juan Torres, 1996; Durand et Mérot, 1998). Enfin, nos calculs ne prennent pas en compte la composante "ruissellement".

3.2.c. Conclusions sur les calculs de mélange à l'exutoire

Les essais de quantification présentés ici constituent une première tentative d'application des REE au traçage hydrologique à l'échelle d'un bassin de moins de 5 km² comme celui de Kervidy. Même si l'approche reste très grossière et très incomplète, elle a le mérite de montrer que les principaux éléments constitutifs du fonctionnement hydrologique du bassin versant de Kervidy sont assez bien restitués lorsque l'on s'appuie sur les REE. Cette observation rejoint la conclusion émise récemment par Johannesson et al. (1997) comme quoi les REE pourraient être, dans certaines situations, des traceurs précieux des chemins de l'eau, voire aider à la quantification des mélanges entre divers aquifères caractérisés par des signatures en REE contrastées. Il est néanmoins évident que les chiffres

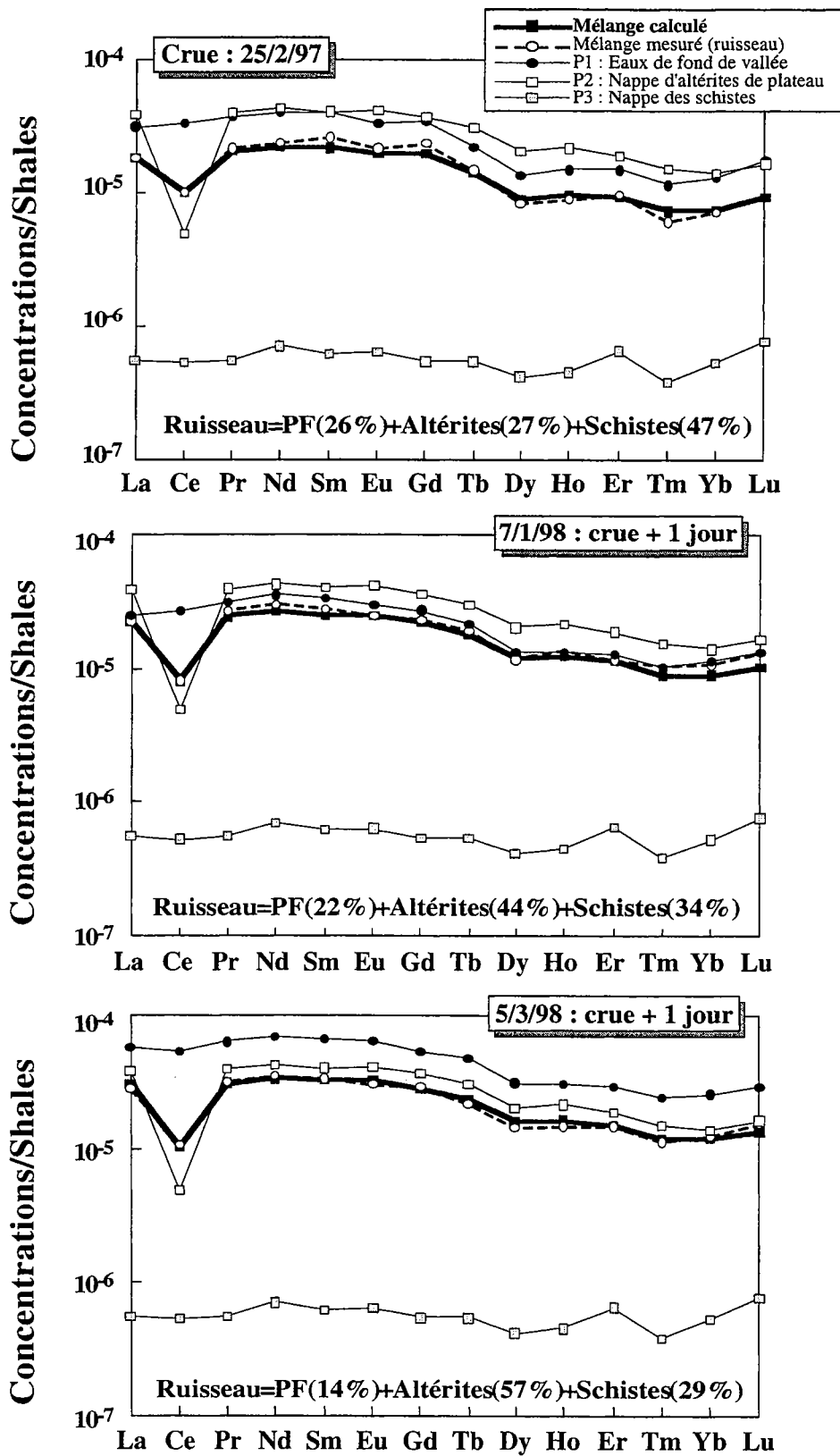


Figure 5.24 : Résultats des calculs de mélange en utilisant les concentrations en REE dans les eaux de fond de vallée (P1, moyenne des PF), dans la nappe d'altérites des plateaux (P2) et dans la nappe profonde des schistes (P3), calculs dont le but était de reproduire les teneurs en REE dans le ruisseau en périodes de crue et en périodes relativement pluvieuses. Ces calculs indiquent que la contribution des eaux de fond de vallée aux écoulements à l'exutoire est plus importante qu'en périodes inter-crués.

produits ici sont à manipuler avec précaution, même si certains semblent en bon accord avec ceux obtenus en utilisant les nitrates et les autres éléments majeurs. En outre, la question du caractère non conservatif des REE pendant le transport est clairement posée.

3.3. Synthèse : implications sur le transfert des métaux traces des nappes vers les réseaux hydrographiques

Pour conclure cette partie consacrée aux circulations d'eaux et aux transferts de matière des nappes vers le ruisseau, il est intéressant de s'arrêter sur le fait important suivant. Nous venons de voir que les eaux organiques de fonds de vallée ne participaient aux écoulements à l'exutoire que pendant les périodes de crue. Ceci veut dire que tout élément contenu en abondance dans ces eaux sera préférentiellement transféré dans le ruisseau au moment des crues, créant ainsi des "pics" de concentration dans le ruisseau. Or, nous avons vu que certains éléments comme les REE, Fe, Th, U atteignaient des concentrations très élevées dans l'eau de ces zones lorsque les conditions devenaient réductrices. Le couplage entre ces deux caractéristiques fait que les zones de fonds de vallée vont être les principales zones actives eu égard aux transferts des métaux présents dans les nappes vers le réseau hydrographique.

Ces deux caractéristiques sont illustrées dans les figures 5.25 et 5.26 qui montrent (1) l'émergence de pics de concentration en REE, Fe, Al, Cu, Mn en phase avec les périodes de crue et (2) que l'essentiel du flux annuel de ces éléments transite à l'exutoire pendant ces mêmes périodes de crues. Ainsi, ces résultats révèlent la nécessité de réaliser un suivi temporel des teneurs en éléments traces dans les réseaux hydrographiques, lorsqu'on cherche à quantifier des flux de matière transportée via les cours d'eau, à une échelle plus globale. De toute évidence, une analyse ponctuelle dans le temps des teneurs en éléments dissous dans un cours d'eau, ne peut pas être utilisée pour déterminer des flux de matériel dissous (<0,2 µm) exporté sur une année hydrologique.

Le point très important que nous souhaitons souligner pour conclure concerne le fait que des séries temporelles montrant des pics de concentrations en métaux traces existent au niveau de certains grands systèmes fluviaux tels que le Mississippi (Shiller, 1997). Dans le cas du Mississippi, la fréquence des pics de métaux traces dans le temps est beaucoup plus faible (variations saisonnières). Il est possible que l'origine de ces pics soit à rechercher au

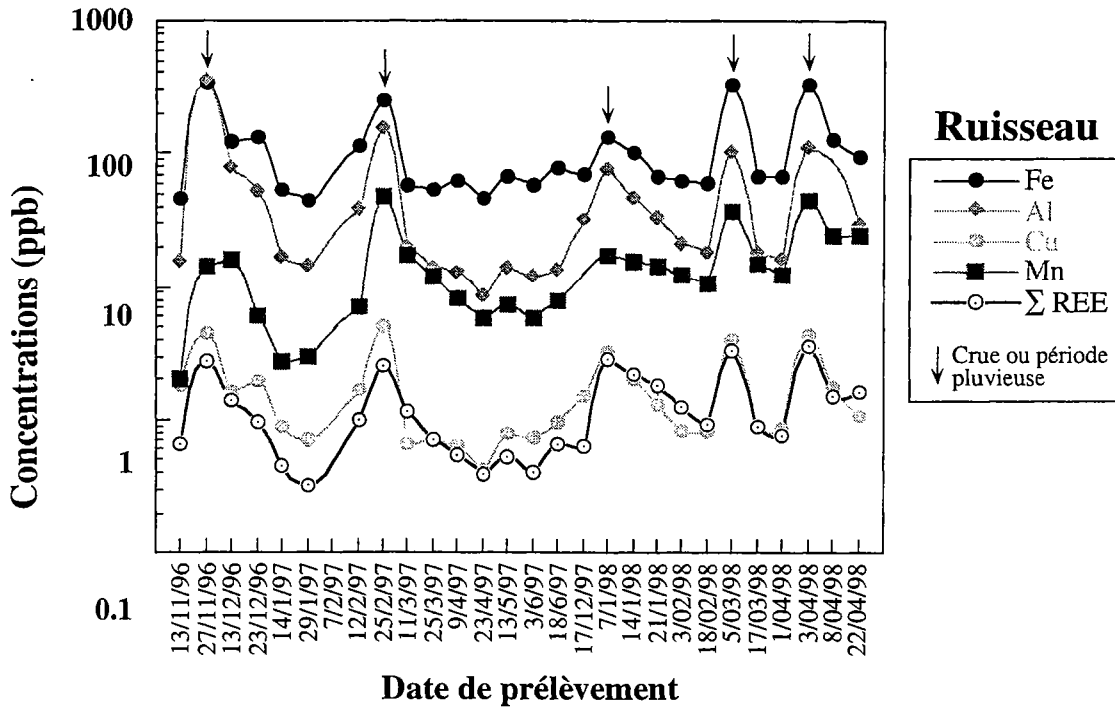


Figure 5.25 : Diagramme illustrant les fluctuations temporelles des teneurs en REE, Fe, Al, Cu, et Mn (en ppb) dans le ruisseau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy, sur les deux années hydrologiques suivies au cours de ce travail. Les "pics" de concentrations en ces éléments correspondent à des arrivées d'eau provenant des zones de fond de vallée pendant les crues et les périodes de pluies fréquentes.

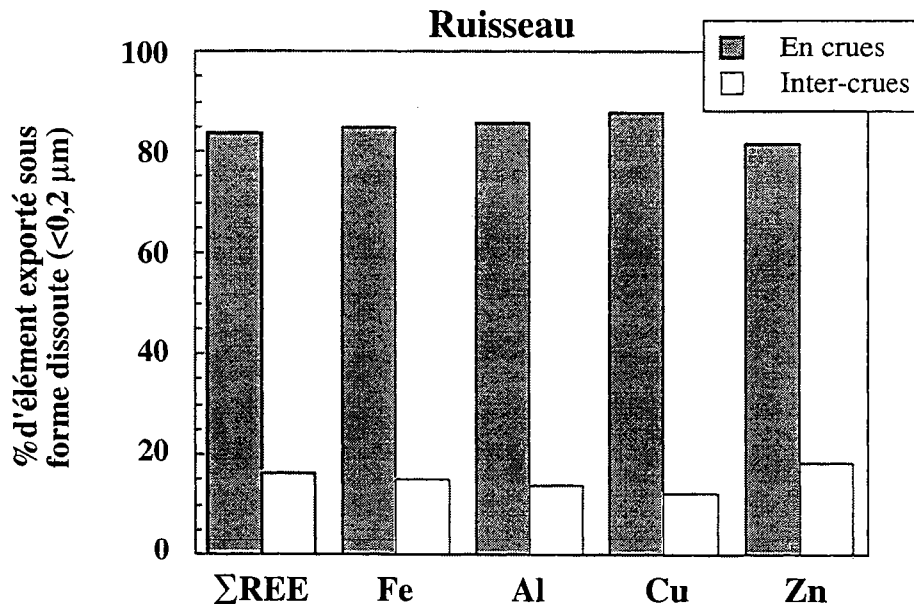
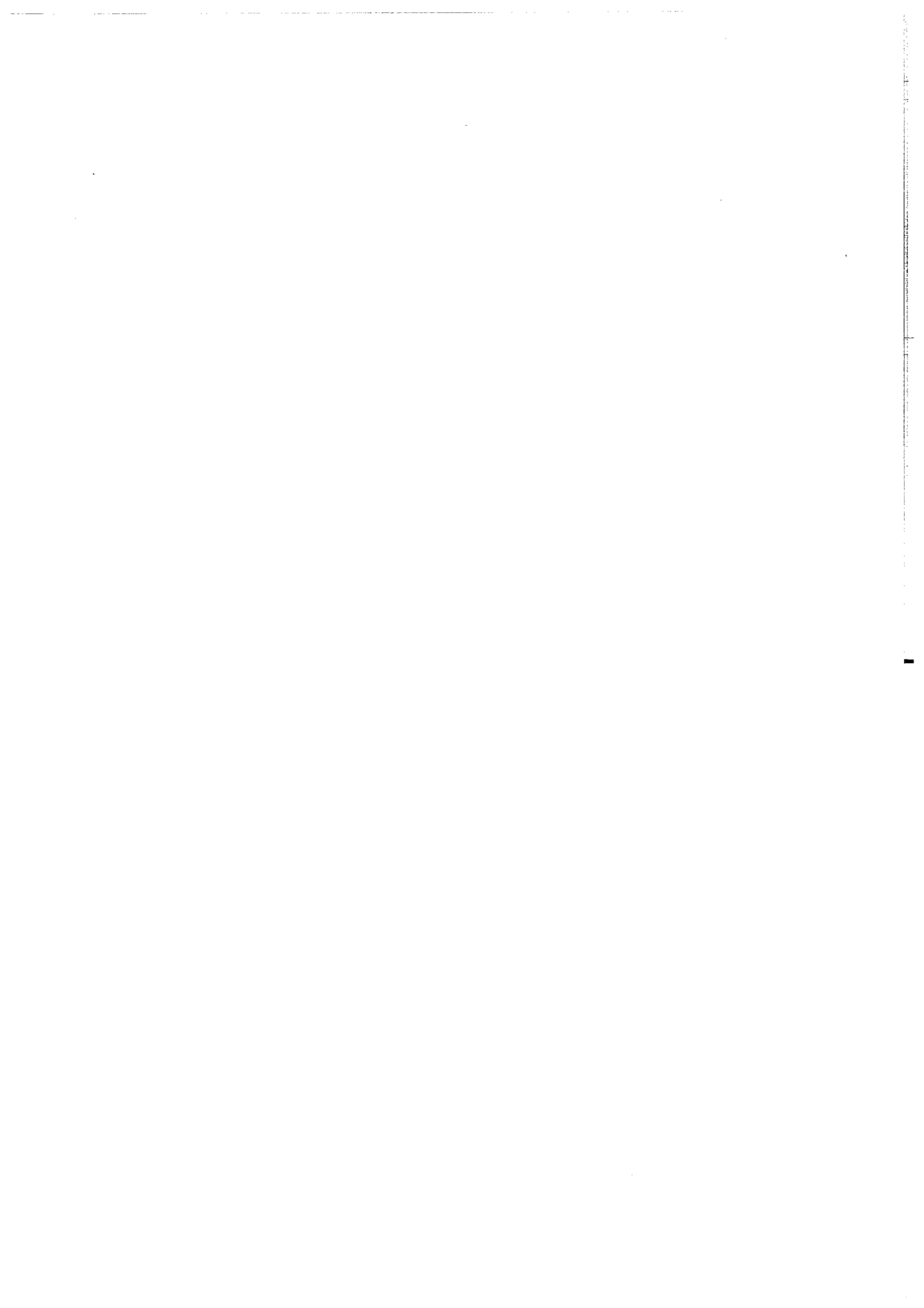


Figure 5.26 : Histogramme comparant les pourcentages d'éléments traces dissous (i.e. contenus dans la fraction <0,2 μm) exportés à l'exutoire du bassin versant de Kervidy en périodes où le bassin versant est en crue et en périodes inter-crues. Ces données représentent des moyennes approximatives calculées sur les années 1996-1997-1998.

niveau de processus similaires à ceux mis en évidence à Kervidy, autrement dit, soit lié au fonctionnement hydrologique aux interfaces entre nappes et réseaux hydrographiques. De même, il est possible que la différence de fréquence observée (averses à Kervidy contre saisons dans le cas du Mississippi) soit un effet d'échelle i.e. provienne de la très grande différence de taille des bassins versants.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des variations spatiales et temporelles des teneurs en REE et éléments traces associés (Fe, Mn, Al, U, Th, Cu, Zn, Y, Sr, Ba) dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes, en prenant comme site test le bassin versant de Kervidy en Bretagne. Le suivi bimensuel de la composition chimique et des paramètres physico-chimiques (Eh, pH, teneurs en matière organique) des nappes et du ruisseau de Kervidy (eaux filtrées à 0,2 μm) a permis :

1) d'apporter des informations originales sur les facteurs qui contrôlent la géochimie des REE (et autres métaux traces) aux interfaces eau-roche et nappes-ruisseau i.e. de déchiffrer et de comprendre les mécanismes gouvernant (i) les hétérogénéités spatio-temporelles de composition chimique des nappes de Kervidy et (ii) les grandes variations temporelles de la chimie du ruisseau.

2) de définir, grâce aux expériences d'ultrafiltration, la forme sous laquelle les REE (et autres éléments traces) sont véhiculés dans les nappes et de quelle manière ces éléments sont transférés vers le ruisseau.

4) de tester la potentialité des REE dans le domaine du traçage des circulations d'eau dans les bassins versants d'ordre 1 tel que Kervidy.

Au cours de ce travail, des contrastes géochimiques très forts ont été mis en évidence à une échelle aussi réduite que celle du bassin versant de Kervidy, contrastes qui correspondent à un arrangement dans l'espace des deux nappes identifiées à Kervidy. Dans ces deux nappes, trois pôles d'eau ont pu être définis en terme de concentrations en éléments traces et/ou de teneurs en matière organique : (i) l'eau des zones de recharge des plateaux, à l'amont des versants; cette eau oxydante, relativement acide et riche en colloïdes minéraux est caractérisée, sur la base des REE, par une forte anomalie négative en Ce; (ii) l'eau réductrice circulant plus en profondeur dans les schistes se différencie de la précédente par l'absence d'anomalie en Ce et des teneurs absolues en REE très faibles et constantes dans le temps; (iii) les eaux de fond de vallée, riches en colloïdes organiques porteurs des éléments traces, eaux caractérisées par l'absence d'anomalie négative en Ce et par des grandes variations temporelles des teneurs en REE en phase avec les variations des teneurs en la plupart des autres éléments traces (Fe, Al, U, Th, Cu...);

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettent de dresser les conclusions suivantes :

» Les contrastes au niveau des signatures en REE, et en particulier la présence ou l'absence d'anomalie négative en Ce, ne sont pas un héritage du solide mais la conséquence des conditions d'altération régnant à l'interface eau-roche dans les domaines pédo-géologiquement contrastés (domaine bien drainé/domaine mal drainé).

» Ainsi, *dans l'eau des plateaux*, la composition en éléments traces paraît résulter d'un équilibre entre une eau oxydante relativement acide et les phases minérales présentes dans la matrice rocheuse (oxy-hydroxydes de Fe et Mn, kaolinite). La présence d'une anomalie négative en Ce résulte d'un comportement sélectif du Ce lors de l'altération de ces phases minérales, par l'intermédiaire de son oxydation en Ce^{4+} sous forme d'oxyde de Ce (cérianite).

» *Dans l'eau des schistes profonds*, la signature en REE est le résultat d'une série de réactions physico-chimiques pouvant impliquer (i) la précipitation de sulfates secondaires eux-mêmes issus d'un autre processus d'oxydo-réduction opérant dans la nappe profonde (e.g. dénitrification par oxydation de la pyrite présente dans le substratum); (ii) le blocage dans les micropores, des colloïdes inorganiques transportant la plupart des éléments traces. L'absence d'anomalie négative en Ce est attribuée aux conditions réductrices régnant en profondeur.

» *Dans les eaux de fond de vallée*, la composition en éléments traces est contrôlée par le croisement de deux facteurs : la présence de colloïdes organiques et les fluctuations des conditions d'oxydo-réduction. Il apparaît que le comportement du Ce dans ces eaux (absence d'anomalie en Ce) n'est pas contrôlé par sa chimie d'oxydo-réduction mais par des processus de complexation avec des ligands organiques, qui tendent à maintenir le Ce en solution (dans la fraction $<0,2 \mu m$) et empêche l'apparition d'une anomalie négative en Ce lorsque le milieu est oxydant. Par contre, les grandes fluctuations temporelles des teneurs en éléments traces dans ces zones sont régulés par des changements de conditions d'oxydo-réduction impliquant la réduction des oxy-hydroxydes de Fe avec comme conséquence, la libération en solution des éléments piégés dans ces phases minérales, éléments qui sont alors pris en charge par les microparticules colloïdales.

Il apparaît donc que les hétérogénéités de composition en éléments traces à l'échelle du bassin versant de Kervidy sont la conséquence à la fois, de deux types de réactions d'oxydo-réduction (dénitrification dans la nappe profonde et réduction des oxy-hydroxydes de Fe dans les eaux de fonds de vallée) et de la présence de colloïdes de deux natures (organiques dans les fonds de vallée contre minéraux dans les versants).

La composition chimique du ruisseau à l'exutoire du bassin versant (teneurs en REE, en métaux traces et en COD) fluctue dans le temps. Ainsi, les teneurs en métaux traces et en COD augmentent corrélativement avec les débits, indiquant qu'en périodes de crue, la majorité de l'eau s'écoulant au ruisseau provient des zones hydromorphes de fond de vallée. Les tests de traçage des mélanges d'eau à l'exutoire du bassin versant, sur la base des teneurs en REE, révèlent que les REE retranscrivent assez bien le fonctionnement hydrologique de Kervidy de manière qualitative ou semi-quantitative. En outre, ces résultats montrent l'importance des zones hydromorphes de fond de vallée dans le transfert des éléments traces vers le réseau hydrographique.

☆☆☆☆☆☆☆☆

Il ressort de ce travail, que les facteurs principaux intervenant sur le comportement des REE dans les nappes de Kervidy sont de toute évidence liés au fonctionnement hydrologique du bassin versant. En effet, la dynamique des nappes dans des domaines pédo-géologiquement contrastés va générer une série de réaction d'oxydo-réduction au sein des nappes et une disparité de distribution des colloïdes à l'échelle du bassin versant, suivant leur nature organique ou minérale. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur les bassins versants en contexte tropical confirme l'importance que joue le facteur hydrologie sur les contrastes géochimiques observés dans ces bassins versants dont la caractéristique commune est d'être situés sur substratum imperméable.

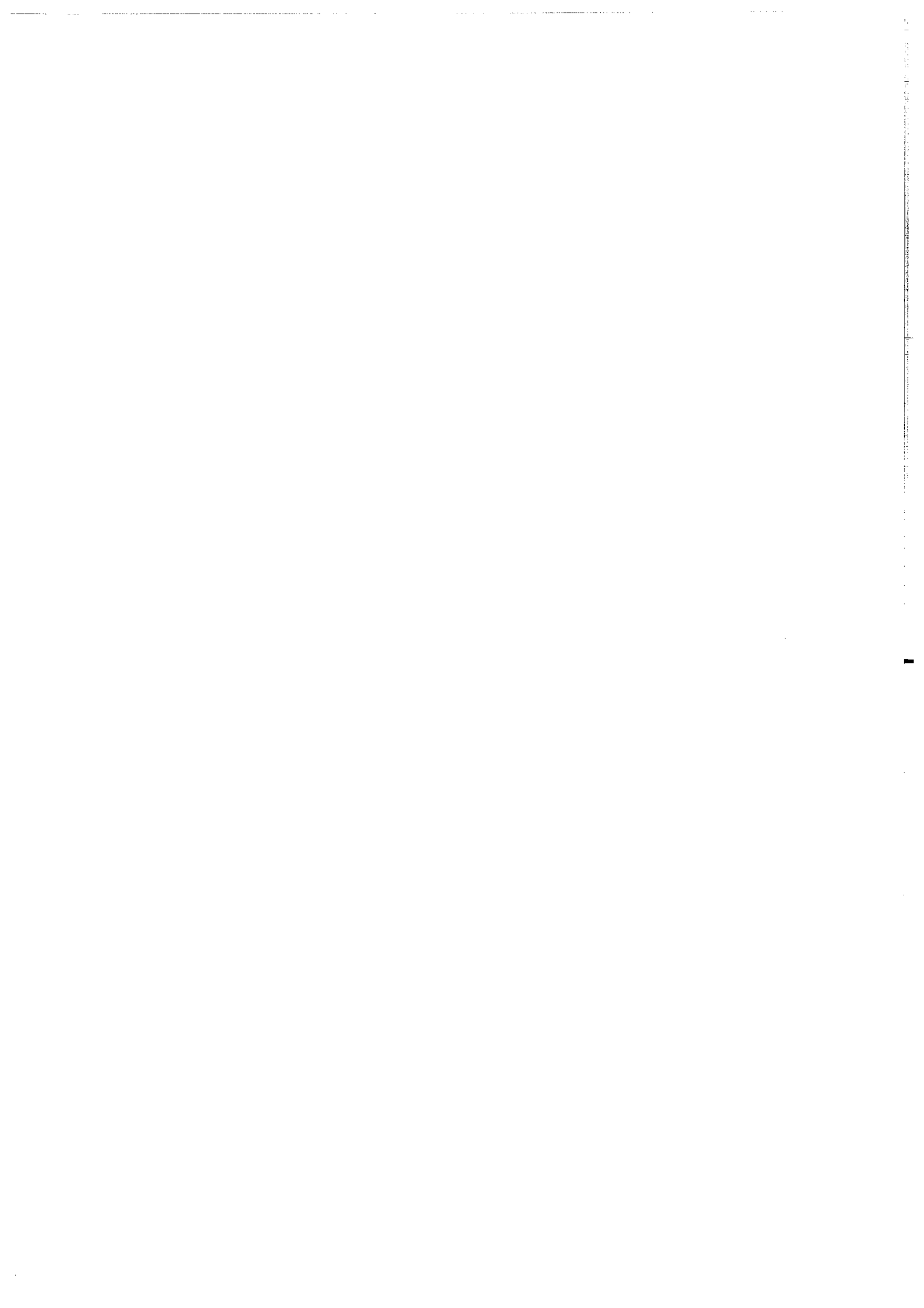
Perspectives

Ces similitudes entre les bassins versants tropicaux et celui de Kervidy soulèvent une question intéressante concernant l'influence des conditions d'altération passées qui ont conduit au développement des systèmes altéritiques à Kervidy. En effet, les altérites ont été formées sous des conditions d'altération chimique intense au cours de périodes à effet de serre marqué, conditions proches de celles qui se produisent à l'heure actuelle dans les

bassins versants tropicaux. Sur ce point, il nous paraît donc intéressant d'extrapoler sur d'autres bassins versants situés sur des substratums peu perméables et dans des contextes d'altération différents, l'étude réalisée à Kervidy.

Le deuxième aspect qu'il serait souhaitable de développer à la lueur des résultats obtenus au cours de ce travail concerne les zones hydromorphes de fond de vallée qui assurent la transition entre les milieux terrestres et aquatiques. Ces zones sont identifiées dans les bassins versants comme des zones actives, car l'altération chimique y est particulièrement efficace du fait de réactions biochimiques intenses à l'interface eau-sol. Nous avons vu que ces zones contribuaient fortement à l'alimentation du ruisseau en période de crue, et qu'elles contrôlaient l'essentiel des flux de métaux exportés vers le ruisseau. Ces zones actives ne sont pas restreintes aux fonds de vallée des petits bassins versants mais bordent également les réseaux hydrographiques, notamment les grands fleuves mondiaux qui apportent l'essentiel du matériel dissous aux océans. Quantifier les flux d'éléments exportés depuis l'interface eau-sol jusque dans les réseaux hydrographiques et ce, via les zones actives est donc un enjeu intéressant. Pour cela, le fonctionnement interne de ces zones doit être bien connu et le rôle des paramètres susceptibles d'intervenir sur la dynamique des éléments traces à l'interface zones actives-réseau hydrographique doit être défini précisément.

BIBLIOGRAPHIE



Bibliographie

- Albarède F. and Semhi K. (1995) Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe river (NE France). *Chemical Geology* **122**, 129-145.
- Allègre C. J. (1987) Isotope geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 175-203.
- Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxydation state of europium. *Chemical Geology* **93**, 219-230.
- Bau M. and Dulski P. (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* **143**, 245-255.
- Beven K. and Wood E. F. (1983) Catchment geomorphology and the dynamics of runoff contributing areas. *Journal of Hydrology* **65**, 139-158.
- Beven K. J. and Kirby M. J. (1979) A physically based, variable model of basin hydrology. *Hydrology Science Bulletin* **10**, 43-69.
- Bohn. (1970) Redox potential. *Soils Science* **112**, 39-45.
- Böttcher, J., Strebel, O., and Kölle, W. (1992). Redox conditions and microbial sulphur reduction in the Fuhrberger Feld sandy aquifer. In: G. Matthess et al. (Eds) *Progress in Hydrogeochemistry*, Springer Verlag, Berlin, 219-226
- Bourrié G., Maître V., and Curmi P. (1994) Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris t.318* (série II), 87-92.
- Braun J. J., Ndam Ngoupayou J. R., Viers J., Dupré J., Freydier R., Sigha L., and Meybeck M. (1998a) Major element and organic carbon fluxes in a small catchment of humid tropics: site of Nsimi (South Cameroon). *Mineralogical Magazine* **62A** (1/3), 235-236.
- Braun J. J., Viers J., Dupré B., Polvé M., Ndam J., and Muller J. P. (1998b) Solid/liquid fractionation in the laterite system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62** (2), 273-299.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A., and Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 781-795.
- Broecker W. S. and Peng T. H. (1982) *Tracers in the sea*. (ed. Lamont-Doherty Geological Observatory in Columbia University), pp. 690.
- Brookins D. G. (1983) Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one Bar pressure. *Geochemical Journal* **17**, 223-229.

- Brookins D. G. (1989) Aqueous Geochemistry of Rare Earth Elements. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*, Vol. 21 (ed. Lipin B.R. and Mc Kay. G.A.), 201-225. Reviews in Mineralogy.
- Bruno J., De Pablo J., and Figuerola E. (1995) Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (20), 4113-4123.
- Buffle J. (1988) Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. In *Analytical chemistry* (ed. Ellis. Horwood. Series in Chisester).
- Buffle J. and Leppard G. G. (1995) Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 2. Key role of physical structures on analytical results. *Environmental Science and Technology* **29**, 2176-2184.
- Buffle J., Perret D., and Newman M. (1992) The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In *Environmental Particles*, Vol. 1 (ed. Buffle J. and Van Leuwen H.P.), 171-230 chap 5, 171-230. Environmental analytical and physical chemistry series, Lewis.
- Byrne R. H. and Kim K. H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2645-2656.
- Byrne R. H. and Li B. (1995) Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (22), 4575-4589.
- Byrne R. H. and Liu X. (1996) Metal speciation assessments in natural waters: comment on "Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions" by KH. Johannesson, K.J. Stetzenbach, V.F. Hodge and W.B Lyons. *Earth and Planetary Science Letters* **145**, 135-137.
- Byrne R. H., Lee J. H., and Bingler L. (1991) Rare earth element complexation by PO₄³⁻ ions in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2729-2735.
- Cann C. (1998) Transferts de polluants vers l'eau. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. Cheverry C.), 233-247. INRA.
- Cantrell K. J. and Byrne R. H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 597-606.
- Christophersen N., Neal C., Hooper R. D., Vogt R. D., and Andersen S. (1990) Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members-a step towards second-generation acidification models. *Journal of hydrology* **116**, 307-320.
- Coryell C. G., Chase J. W., and Winchester J. W. (1963) A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *Journal of Geophysical Research* **68**, 559-566.
- Curmi P. (1993) Analyse structurale et dynamique actuelle des systèmes pédologiques. Mémoire d'habilitation à diriger les recherches à l'Université de Rennes I. pp. 83.
- Curmi P., Bidois J., Bourrié G., Cheverry C., Durand P., Gascuel-Oudoux C., Germon J. C., Hallaire V., Hénault C., Jaffrézic A., Mérot P., Trolard F., Walter C., and Zida M. (1997) Rôle du sol sur la circulation et la qualité des eaux au sein des paysages présentant un domaine hydromorphe. *Etude et Gestion des Sols* **4** (2), 95-114.

- Curmi P., Durand P., Gascuel-Oudou C., Hallaire V., Mérot P., Robin P., Trolard F., Walter C., and Bourrié G. (1995) Le programme CORMORAN-INRA : de l'importance du milieu physique dans la régulation biogéochimique de la teneur en nitrate des eaux superficielles. *Journal Européen d'Hydrologie* **26** (1), 37-56.
- Curmi P., Walter C., Hallaire V., Gascuel-Oudou C., Widiatmaka, Taha A., and Zida M. (1998) Les sols du bassin versant du Coët-Dan : caractéristiques hydrodynamiques des volumes pédologiques. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 109-127. INRA.
- Dabard M. P. (1990) Lower Brioverian formations (Upper Proterozoic) of the Armorican Massif (France): geodynamic evolution of source areas revealed by sandstone petrography and geochemistry. *Sedimentary Geology* **69**, 45-58.
- Dabard M. P., Loi A., and Peucat J. J. (1996) Zircon typology combined with Sm-Nd whole rock isotope analysis to study Brioverian sediments from the armorican Massif. *Sedimentary Geology* **101**, 243-260.
- Daux V. (1992) Comportement du strontium, des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'Islande. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. pp. 135.
- de Baar H. J. W., Bacon M. P., Brewer P. G., and Bruland K. W. (1985a) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1943-1959.
- de Baar H. J. W., Brewer P. G., and Bacon M. P. (1985b) Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1961-1969.
- de Baar H. J. W., German C. R., Elderfield H., and Van Gaans P. (1988) Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1203-1219.
- de Baar H. J. W., Schijf J., and Byrne R. H. (1991) Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *Euro. J. Chem.* **28**, 357-373.
- Denis E. and Dabard M. P. (1988) Sandstone petrography and geochemistry of late proterozoic sediments of the armorican Massif (France)-A key to basin development during the cadomian orogeny. *Precambrian Research* **42**, 189-206.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., and Allègre C. J. (1996) Major and trace element of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1301-1321.
- Dupré B., Oliva P., Viers J., Fortune J. P., Braun J. J., Martin F., and Robain H. (1998) The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoetele site, Cameroon. *Mineralogical Magazine* **62A** (1/3), 405-406.
- Durance E.M. (1986) The geochemistry of uranium and Thorium. In *Radioactivity in Geology: Principles and applications* ; (ed. J. Wiley & Sons), chap 6, 98-142.
- Durand P. and Juan Torres J. L. (1996) Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of the models. *Journal of hydrology* **181**, 1-22.

- Durand P. and Mérot P. (1998) Un modèle de genèse des crues déduit du traçage hydrochimique. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), pp. 157-168. INRA.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **A325**, 105-126.
- Elderfield H. and Greaves M. J. (1982) The rare earth element in sea water. *Nature* **296**, 214-219.
- Elderfield H. and Sholkovitz E. R. (1987) Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **82**, 280-288.
- Elderfield H., Hawkesworth C. J., and Greaves M. J. (1981) Rare earth element geochemistry of oceanic manganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 513-528.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., and Sholkovitz E. R. (1990) The rare earth element in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oceans waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 971-991.
- Erel Y. and Morgan J. J. (1993) The effect of surface reactions on the relative abundances of trace metals in deep-ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1807-1813.
- Eyrolle F. (1994) La fraction colloïdale organique dans les processus de transport des métaux dans les eaux de surface : application aux systèmes d'altération en milieu tropical (Brésil). Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III. pp. 327.
- Falkner K. K., Klinkhammer G. P., Ungerer C. A., and Christie D. M. (1995) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **23**, 409-449.
- Fee J. A., Gaudette H. E., Lyons W. B., and Long D. T. (1992) Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chemical Geology* **96**, 67-93.
- Feng J. and Hsieh Y.P. (1998) Wetlands and aquatic processes - Sulfate reduction in freshwater Wetland soils and the effects of sulfate and substrate loading. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 968-972.
- Fleet A. J. (1984) Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In *Rare Earth Element Geochemistry*, Vol. 21 (ed. Henderson. P. in Amsterdam University), 343-373. Elsevier.
- Frind E. O. (1990) Modeling of Multicomponent Transport with microbial transformation in groundwater: the Fuhrberg Case. *Water Resources Research*, **26**, (8), 1707-1719.
- Gaillardet J. (1995) Géochimie comparée de deux grands systèmes fluviaux tropicaux : le Congo et l'Amazone. Géochimie isotopique du bore dans les coraux. Erosion de continents et pH de l'océan. Thèse de doctorat de l'Université Paris VII. pp. 428.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C. J., and Négrel P. (1997) Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* **142**, 141-173.
- Gaillardet J., Dupré B., and Allègre C. J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (17), 3469-3485.

- Gallet S., Jahn B.M. and Torii M. (1996) Geochemical characterisation of loess-paleosol sequence from the Luochuan section, China, and its paleoclimatic implications. *Chemical Geology* **133** (1-4), 67-88.
- Gascuel-Oudoux C., Hallaire V., Mérot P., and Robin P. (1996) Structure des zones contributives de bas-fond : modélisation et validation expérimentale. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 129-141. INRA.
- Gasnier M. (1998) Compartimentation géochimique des phases solides (éléments majeurs et traces) d'un système pédologique en contexte océanique tempéré. Identification de marqueurs des circulations d'eau par expériences de lessivage. Mémoire de DEA de l'E.N.S.A de Rennes I.
- Génin J. M., Bourrié G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffrézic A., Refait P., Maître V., Humbert B., and Herbillon A. (1998) Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environmental Science and Technology* **32**, 1058-1068.
- Goldberg E. D., Koide M., Schmitt R. A., and Smith R. H. (1963) Rare-earth distributions in the marine environment. *Journal of Geophysical Research* **68**, 4209-4217.
- Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1987) The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology* **66**, 245-272.
- Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1988) Rare earth element in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* **89**, 35-47.
- Gosselin D. C., Smith M. R., Lepel E. A., and Laul J. C. (1992) Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Paolo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1495-1505.
- Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., and Korotev R. L. (1984) The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2469-2482.
- Gruau G., Molénat J., Gascuel-Oudoux C., Davy P., Curmi P., Dia A., Durand P., Grimaldi C., Mérot P., and Riou C. (1998) Combined use of hydrological and hydrochemical data to model the role of the water table in nitrate transfer. *EGS annual meeting* à Nice.
- Guéniot B., Munier-Lamy C., Berthelin J., Guillet B., and Souchier B. (1983) Comportement de l'uranium dans les pédogenèses tempérées. *Sci. Géol. Bull., Strasbourg* **73**, 133-142.
- Guichard F., Church T. M., Treuil M., and Jaffrézic H. (1979) Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 983-997.
- Hall G. E. M., Vaive J. E., and McConnell J. W. (1995) Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the REE elements in surface waters. *Chemical Geology* **120**, 91-109.
- Haskin L. A., Haskin M. A., Frey F. A., and Wildeman T. R. (1968) Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In *Origin and distribution of the elements*, Vol. 30 (ed. Ahrens L.H.), 889-912. Intern. Ser. Monograph Earth Sci.

- Hessen D.O. and Tranvik L.J. (1998) Aquatic Humic Substances: Ecology and Geochemistry, Springer Berlin. pp 346.
- Henderson P. (1984) *Rare Earth Element geochemistry*. (ed. Henderson P. in Amsterdam University), pp. 510. Elsevier.
- Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., and Greaves M. (1984) The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and seawaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 143-149.
- Jaffrézic A. (1997) Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. Thèse de doctorat de l'E.N.S.A de Rennes I. pp. 296.
- Johannesson K. H., Lyons W. B., Fee J. H., Gaudette H. E., and McArthur J. M. (1994) Geochemical processes affecting the acidic groundwaters of Lake Gilmore, Yilgarn Block, Western Australia: a preliminary study using neodymium, samarium, and dysprosium. *Journal of hydrology* **154**, 271-289.
- Johannesson K. H., Stetzenbach K. J., and Hodge V. F. (1997) Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61** (17), 3605-3618.
- Johannesson K. H., Stetzenbach K. J., Hodge V. F., and Lyons W. B. (1996) Rare Earth Element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters* **139**, 305-319.
- Keasler K. M. and Loveland W. D. (1982) Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest. *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 68-72.
- Kim J. I., Zeh P., and Delakowitz B. (1992) Chemical interactions of actinide ions with groundwaters colloids in Gorleben aquifer system. *Radiochimica Acta* **58/59**, 147-154.
- Klinkhammer G. P., Elderfield H., Edmond J. M., and Mitra A. (1994) Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **23**, 5105-5113.
- Klinkhammer G. P., Elderfield H., and Hudson A. (1983) Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature* **305**, 185-188.
- Koepfenkastrof D. and De Carlo E. H. (1992) Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach. *Chemical Geology* **95**, 251-263.
- Koepfenkastrof D., De Carlo E. H., and Roth M. (1991) A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **152** (2), 337-346.
- Koppi A. J., Edis R., Field D. J., Geering H. R., Klessa D. A., and Cockayne D. J. H. (1996) Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60** (10), 1695-1707.
- Langmuir D. and Herman J. S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1753-1766.

- Le Calvez L. (1979) Genèse des formations limoneuses en Bretagne centrale : essai de modélisation. Thèse de doctorat de l'Université de Rennes I. pp. 213.
- Lee J. H. and Byrne R. H. (1992) Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1127-1137.
- Lerche D. and Nozaki Y. (1998) Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench. *Earth and Planetary Science Letters* **159**, 71-86.
- Lipin B. R. and McKay G. A. (1989) *Geochemistry and mineralogy of Rare Earth Elements*, Vol. 21 (ed. Lipin B.R and Mc Kay G. A), pp. 348. Reviews in Mineralogy.
- Liu Y. G., Miah M. R. U., and Schmitt R. A. (1988) Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1361-1371.
- Louvat P. (1997) Etude géochimique de l'érosion fluviale d'îles volcaniques à l'aide des bilans d'éléments majeurs et traces. Thèse de doctorat de l'Institut du Globe de Paris. pp. 322.
- Mariotti A. (1986) La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue. *Journal of Hydrology* **88**, 1-23.
- Martin J. M., Hogdahl O., and Philippot J. C. (1976) Rare earth element supply to the ocean. *Journal of Geophysical Research* **81**, 3119-3124.
- McCulloch M. T. and Wasserburg G. J. (1978) Sm-Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation. *Science* **200**, 1003-1011.
- McLatchey G.P. and Reddy K.R. (1998) Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil, *Journal of Environmental Quality*, **27**, 1268-1274.
- McLennan S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*, Vol. 21 (ed. Lipin B.R. and Mc Kay. G.A.), 169-200. Reviews in mineralogy.
- Mérot P., Durand P., and Morisson C. (1995a) Four-component hydrograph separation using isotopic and chemical determinations in an agricultural catchment in western France. *Phys. Chem. Earth*. **20** (3-4), 415-425.
- Michard A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 745-750.
- Michard A., Gurriet P., Soudant M., and Albarède F. (1985) Nd isotopes in French Phanerozoic shales: external vs. internal aspects of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 601-610.
- Millero F. J., Sotolongo S., and Izaguirre M. (1987) The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 793-801.
- Moffett J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature* **345**, 421-423.
- Molénat J. (1999) Modélisation hydrologique : application à l'évaluation des flux de nitrates à l'exutoire d'un petit bassin versant. Thèse de doctorat de l'Université de Rennes I.

Bibliographie

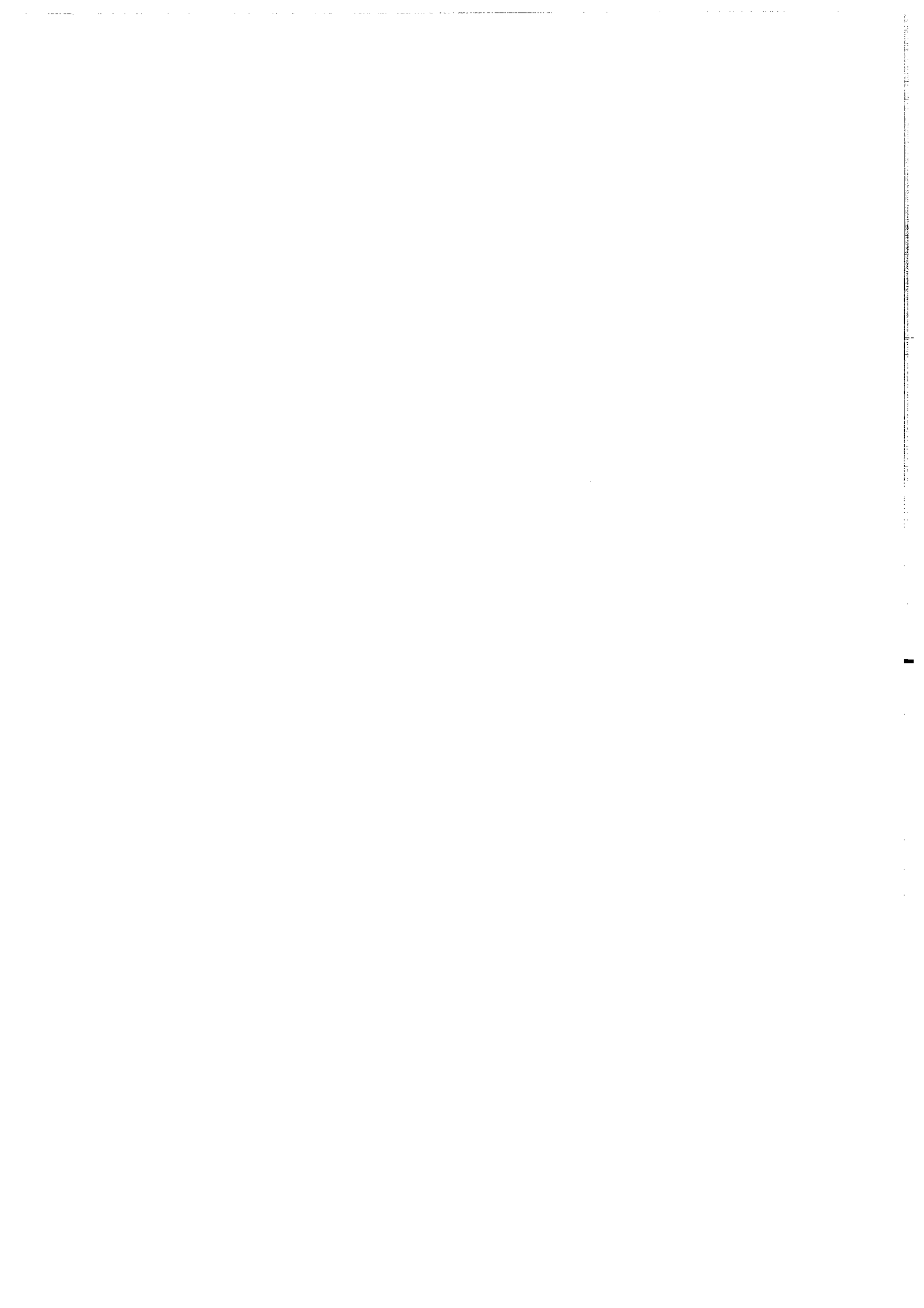
- Moore L. J., Moody J. R., Barnes I. L., Gramlisch J. W., Murphy T. J., Paulsen P. J., and Shields W. R. (1973) Trace determinations of rubidium and strontium in silicate glass standard reference materials. *Analytical Chemistry* **45**, 2384-2387.
- Munier-Lamy C. (1987) Mobilisation et préconcentration de l'U dans les sols : rôle des substances humiques. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy I. pp. 208.
- Négrel P., Allègre C. J., Dupré B., and Lewin E. (1993) Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 59-76.
- Newman M. E., Filella M., Chen Y., Nègre J. C., Perret D., and Buffle J. (1994) Submicron particles in the Rhine River-II. Comparison of field observations and models predictions. *Water Resources* **28** (1), 107-118.
- O'Melia C.R. (1980) *Environmental Science and Technology*, **14**, 1052-1060.
- O'Nions R. K., Carter S., Cohen R. S., Evensen N. M., and Hamilton P. J. (1978) Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature* **273**, 435-438.
- Olivié-Lauquet G. (1996) Analyse des transferts solides dans la géosphère tropicale : exemple du bassin versant du Nyong (Cameroun). Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII. pp. 205.
- Palmer M. R. and Elderfield H. (1986) Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 409-417.
- Pauwels H. (1994) Natural denitrification in groundwater in the presence of pyrite: preliminary results obtained at Naizin (Brittany, France). *Mineralogical Magazine* **58A**, 696-697.
- Pauwels H. (1998) Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët Dan. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 209-221. INRA.
- Pauwels H., Kloppmann W., Foucher J. C., Martelat A., and Fritsche V. (1998) Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. *Applied Geochemistry* **13** (6), 767-778.
- Pauwels H., Martelat A., Foucher J. C., and Lachassagne P. (1996) Dénitrification dans les eaux souterraines du bassin versant du Coët Dan : Suivi géochimique et hydrogéologique du processus, pp. 66. Rapport B.R.G.M n° R39055.
- Pearson R. G. (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society* **85**, 3533-3539.
- Pellerin J. and Van V.-L. B. (1998) Le bassin du Coët-Dan au coeur du Massif armoricain. 2. Analyse cartographique de la région de Naizin. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 17-24. INRA.
- Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1980) Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **50**, 128-138.
- Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1982) Isotopic composition of Neodymium in waters from the Drake Passage. In *Science*, Vol. 217, 16 July, 207-217.

- Pin C., Briot D., Bassin C., and Poitrasson F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta* **298**, 209-217.
- Quemeneur G. (1986-1987) La dynamique du phosphore sur un bassin versant expérimental en région d'élevage intensif. Mémoire de 3ème année.
- Rankin P. C. and Childs C. W. (1976) Rare earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical Geology* **18**, 54-64.
- Ranville J. F. and Schimiermund R. L. (1998) An overview of environmental colloids (Chap.2). In *Perspectives in environmental chemistry* (ed. Macalady D.J. in Oxford University), 25-56.
- Richard P., Shimizu N., and Allègre C. J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ a natural tracer : an application to oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **31**, 269-278.
- Ruault B. (1997) Contrôle des métaux lourds dans les zones humides. Mémoire de DEA de l'Université de Rennes I.
- Santschi P. H. and Honeyman B. D. (1991) Radioisotopes as tracers for the interactions between trace elements, colloids and particles in natural waters. In *Heavy Metals in the Environment* (ed. Vernet J.P. in Amsterdam University), 229-246.
- Setzenbach K. J., Amano M., Kreamer D. K., and Hodge V. F. (1994) Testing the limits of ICP-MS: determination of trace elements in groundwaters at the part-per-trillion level. *Groundwater* **32** (6), 976-985.
- Shiller A. M. (1997) Dissolved trace elements in the Mississippi River: seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **20**, 4321-4330.
- Sholkovitz E. R. (1993) The Geochemistry of Rare Earth Elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2181-2190.
- Sholkovitz E. R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* **1**, 1-34.
- Sholkovitz E. R. and Elderfield H. (1988) The cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Geochemical Cycles* **2**, 157-176.
- Sholkovitz E. R. and Schneider D. L. (1991) Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2737-2743.
- Sholkovitz E. R., Church T. M., and Arimoto R. (1993) Rare Earth Element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *Journal of Geophysical Research* **98** D11(Atmosphere), 20587-20599.
- Sholkovitz E. R., Shaw T. J., and Schneider D. L. (1992) The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3389-3402.
- Sigg L., Stumm W., and Behra P. (1992) *Chimie des milieux aquatiques, Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. (ed. Masson in Paris), pp. 391.
- Smedley P. L. (1991) The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2767-2779.

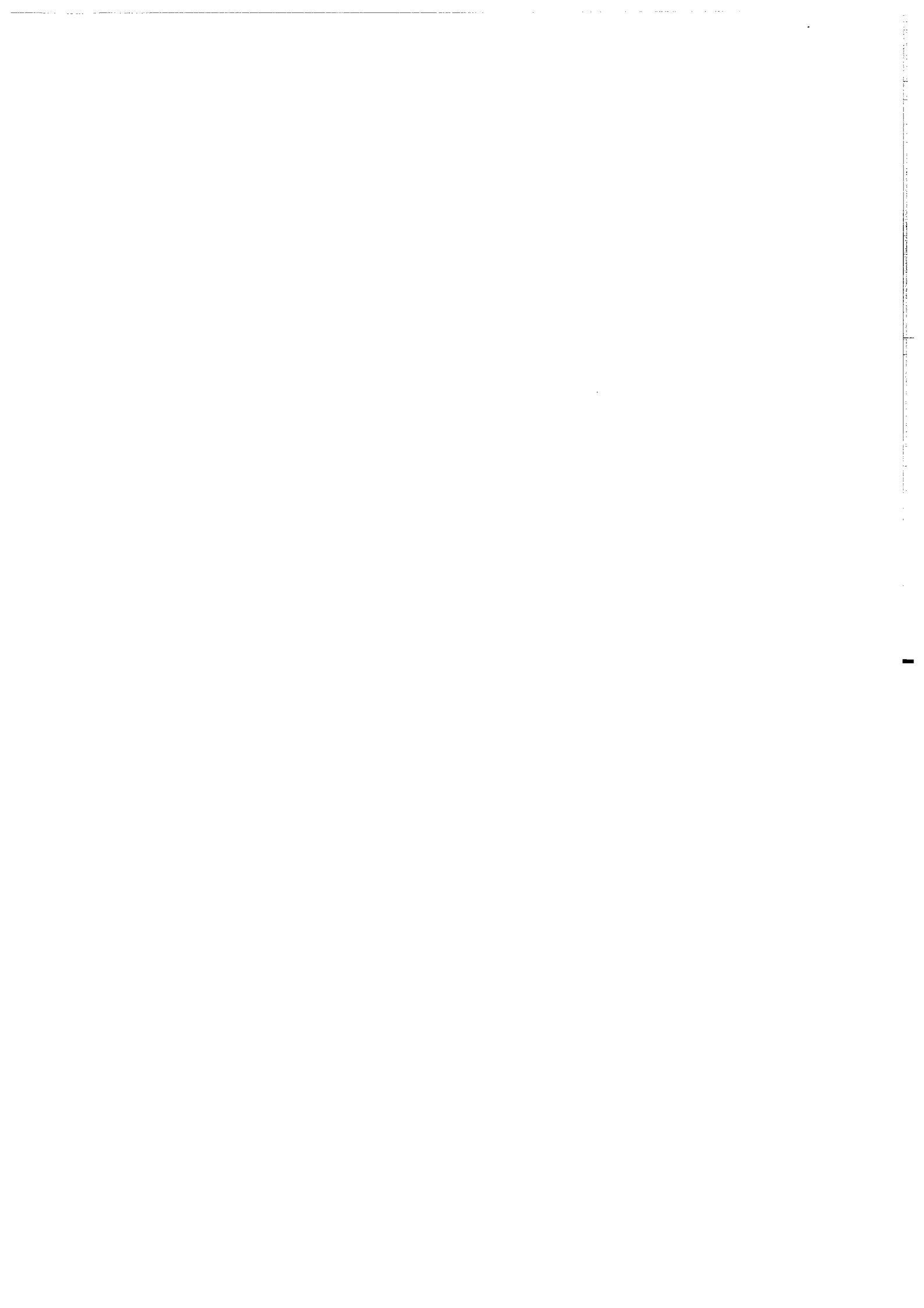
- Sposito G. (1981) *The thermodynamics of soil solutions*. (ed. Oxford University Press), pp. 223.
- Sposito G. (1989) *The chemistry of soils*. (ed. Oxford University Press), pp. 277.
- Stolzy and Flühler. (1978) Measurements and predictions of anaerobiosis in soil. In *Nitrogen in environment*, Vol. 1 (ed. Nielson D.R. and MacDonald).
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry-Chemical equilibria and rates in natural waters*. (ed. Wiley Interscience in New York), third edition, pp. 1022.
- Sverjensky D. A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **67**, 70-78.
- Szefer P., Glasby G. P., Kunzendorf H., Görlich E. A., Latka K., Ikuta K., and Ali A. (1998) The distribution of rare earth and other elements and the mineralogy of the iron hydroxide phase in marine ferromanganese concretions from within Slupsk Furrow in the southern Baltic. *Applied Geochemistry* **13**, 305-312.
- Taha Z. (1995) The major hydrological processes of an agricultural watershed tested by using a hillslope mechanistic model (HM-Model). Mémoire post-doctoral à l'I.N.R.A-Rennes. pp. 22.
- Tardy Y. (1993) *Péetrologie des latérites et des sols tropicaux*. (ed. Masson in Paris), pp. 459.
- Taylor S. R. and McLennan S. M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution..* (ed. Blacwell in Oxford). pp. 312.
- Thurman E. M. (1985) *Developments in biochemistry: Organic geochemistry of natural waters*. (ed. Martinus Nijhoff/Junk Publishers in Dordrecht). pp. 497.
- Tricca A. (1997) Mécanismes de transport des métaux lourds dans les eaux de surface et souterraines. Aspects géochimiques et isotopiques. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. pp. 234.
- Trolard F. (1996) Les "oxydes" de fer des latérites et des sols hydromorphes. Géochimie, minéralogie et modélisation thermodynamiques. Mémoire de l'Université catholique de Louvain-I.N.R.A, présenté pour l'obtention du grade d'Agrégé de l'Enseignement Supérieur. pp. 273.
- Trolard F., Bourrié G., Jeanroy E., Herbillon E., and Martin A. J. (1995) Determination of different metal bearing phases of iron oxides in laterites by selective kinetic extraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1285-1297.
- Trolard F., Bourrié G., Soulier A., Maitre V., Génin J. M. R., and Abdelmoula M. (1998) Dynamique de l'oxydo-réduction dans les zones humides. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry.), 185-208. INRA.
- Trolard F., Génin J. M. R., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., and Herbillon H. (1997) Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61** (5), 1107-1111.
- Trolard F., Soulier A., and Curmi P. (1993) Les formes solides du fer en milieu hydromorphe acide : une approche compartimentale par dissolution sélective. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **t.316** (Série II), 1463-1468.

- Turner D. R., Whitefield M., and Dickson A. G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 855-881.
- Upstill-Goddard R. C., Findlay R., Elderfield H., and Sholkovitz E. (1986) Rare Earth Elements in rivers and estuaries. *EOS* **67**, 1065.
- Valladon M., Polvé M., and Dupré B. (*submitted*) ICP-MS chemical analysis of geological samples. A new method for interferences and shifts corrections.
- Van Vliet-Lanoë B., Pellerin J., and Chauvel J. J. (1998) Le bassin du Coët-Dan au coeur du Massif armoricain. 1. Le cadre géologique et géomorphologique. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 11-16. INRA.
- Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J. L., and Braun J. J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* **140**, 181-206.
- Viers, J., Dupré, B., Deberdt, S., Hamelin, B., Braun, J. J., and Ngoupayou, J. N. (1998). Seasonal variations of trace elements and organic carbon in dissolved and particulate phases of tropical river waters (Nyong basin, Cameroon). *Mineralogical Magazine* **62A**, 1599-1600.
- Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E., Waychunas G. A., and Xu N. (1994) Uranium (IV) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58** (24), 5465-5478.
- Walter C. and Curmi P. (1998) Les sols du bassin versant du Coët-Dan ; organisation, variabilité spatiale et cartographie. In *Agriculture intensive et qualité des eaux* (ed. C. Cheverry), 85-105. INRA.
- Wasserburg G. J. (1987) Isotopic abundances: interferences on solar system and planetary evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 129-173.
- Webster R. K. (1960) Mass spectrometric isotope dilution analysis. In *Methods in geochemistry* (ed. Smales A. A. and Wager L.R.), 202-246
- Whittaker E. J. W. and Muntus R. (1970) Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 945-956.
- Widiatmaka W. (1994) Analyse structurale et fonctionnement hydrique d'un système pédologique limoneux acide sur granite et sur schiste du Massif Armoricain, France. Thèse de doctorat de l'ENSA de Rennes. pp. 334.
- Wood S. A. (1990) The aqueous geochemistry of the Rare-Earth Elements and yttrium. *Chemical Geology* **82**, 159-186.
- Zhang C., Wang L., and Zhang S. (1998) Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* **13** (4), 451-462.
- Zhang J. and Nozaki Y. (1996) Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60** (23), 4631-4644.

ANNEXES



Annexe A : Tableaux de données



Annexe A: Teneurs en éléments traces dans les eaux du bassin versant de Kervidy (échantillons filtrés à 0.2 mm).

RUISSEAU à L'EXUTOIRE du Bassin Versant de Kervidy

N°Ech.	684	687	689	690	694	697	700	701	703	706	709	710	712	714	717	722	724	725	726	728	729	731	732	734	7001	7003	735
Date	13/1/96	27/1/96	13/1/296	23/1/296	14/1/97	29/1/97	12/2/97	25/2/97	11/3/97	25/3/97	9/4/97	23/4/97	13/5/97	3/6/97	18/6/97	17/12/97	7/1/98	14/1/98	21/1/98	3/2/98	18/2/98	5/3/98	17/3/98	1/4/98	3/4/98	8/4/98	22/4/98
Filtration	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain	Labo	Labo	Terrain	Labo	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	13.5	346	78.0	52.2	16.4	14.3	38.4	134	21.6	13.9	13.0	8.4	11.3	11.8	13.3	31.5	75.2	46.1	32.4	21.2	18.3	100	17.8	16.1	108	0.3	29.5
Mn	2.0	14.2	16.2	6.1	2.8	2.9	6.9	48.1	16.6	11.7	8.1	5.8	6.9	5.9	7.8	2.7	17.5	15.7	14.5	12.2	10.8	36.9	14.8	12.3	44.6	24.0	23.9
Fe	85	341	120	130	53	44	113	234	57	53	62	47	59	58	78	69	130	102	66	62	60	325	68	66	325	126	95
Cu	2.8	4.5	1.6	1.9	0.9	0.7	1.7	5.1	0.9	0.7	0.6	0.4	0.4	0.7	0.9	1.5	3.1	2.1	1.3	0.8	0.8	3.9	0.9	0.8	4.3	1.8	1.1
Zn	9	20	14	16	11	11	13	12	16	13	14	11	10	9	8	14	17	17	16	18	17	18	15	15	17	15	16
Rb	5.53	3.26	1.05	1.30	0.92	0.88	1.30	3.65	1.31	1.09	1.02	0.87	0.93	0.81	1.84	1.46	2.83	2.47	1.97	1.46	1.27	2.18	1.18	1.19	2.30	1.53	1.45
Sr	86.0	77.9	64.2	77.2	68.5	69.1	72.3	45.4	84.5	77.0	74.7	71.2	77.4	80.7	87.1	100	105	99.7	92.6	87.6	72.6	84.1	81.6	75.4	84.2	87.3	
Ba	43.2	26.1	20.0	21.9	18.0	18.3	21.1	15.4	26.7	23.2	22.6	20.4	18.9	19.2	19.7	20.7	28.2	28.8	28.4	28.6	26.4	22.8	24.4	24.2	22.2	23.4	26.4
Y (ppt)	137	332	166	154	75	54	134	314	174	113	81	65	77	70	89	98	402	317	264	184	139	439	133	116	477	229	238
La	27.6	728	274	256	116	88	245	571	337	196	147	106	144	110	166	156	694	555	487	342	259	841	240	211	883	388	435
Ce	126	697	397	162	77	51	198	660	175	97	69	49	74	60	169	101	545	358	255	157	125	620	135	122	713	268	235
Pr	74	191	84	71	33	26	64	166	94	58	41	30	39	31	40	44	205	161	129	96	71	233	65	58	246	111	119
Nd	322	718	385	332	136	94	296	704	455	207	171	131	180	123	166	200	913	718	581	412	306	1017	276	249	1067	491	520
Sm	59	140	76	42	23	15	65	152	107	42	40	22	34	25	31	39	167	136	105	76	54	192	50	43	197	88	95
Eu	17	29	16	8	6	7	14	27	21	0	0	7	0	7	10	7	31	25	20	13	10	35	10	10	38	18	17
Gd	50	103	45	38	24	9	47	126	50	30	23	7	27	20	37	32	128	106	81	54	43	141	42	34	160	68	72
Tb	6	15	7	6	3	2	6	13	9	4	3	3	2	3	4	4	16	12	10	7	6	18	5	4	19	8	9
Dy	23	61	33	16	14	2	19	46	24	18	15	9	10	11	13	16	65	52	40	26	21	75	19	19	78	36	36
Ho	5	13	5	4	2	1	4	9	7	4	2	2	4	3	3	2	14	10	8	5	5	14	4	4	15	7	7
Er	14	35	15	13	5	7	15	32	10	12	7	8	6	6	7	10	38	31	26	17	14	44	13	12	48	22	22
Tm	2	3	1	2	1	0	1	3	2	1	1	0	2	1	1	1	5	4	4	3	2	5	2	1	6	3	3
Yb	12	26	14	10	6	11	13	22	11	9	8	6	6	5	4	9	33	24	20	16	12	37	11	10	38	19	20
Lu	2	4	3	0	1	1	2	9	2	3	1	1	0	1	1	2	6	5	4	3	2	6	2	2	2	3	2
Pb	19	521	187	43	54	0	161	213	15	0	21	0	0	23	40	36	94	61	44	44	44	205	48	49	211	87	54
Th	10	46	19	14	3	6	12	72	3	3	1	0	2	2	6	12	7	7	5	2	2	46	4	5	39	12	7
U	14	75	23	15	7	5	17	49	13	6	5	5	8	4	13	14	31	21	14	11	11	61	12	12	65	28	18
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	2.8	3.1	n.d.	11.7	4.8	3.5
ΣREE (ppb)	0.987	2.76	1.35	0.960	0.446	0.313	0.989	2.54	1.30	0.681	0.528	0.382	0.530	0.406	0.651	0.624	2.86	2.20	1.77	1.23	0.929	3.28	0.873	0.778	3.51	1.53	1.59
Ce/Ce*	0.21	0.44	0.61	0.28	0.29	0.25	0.37	0.50	0.23	0.21	0.21	0.20	0.23	0.24	0.49	0.28	0.34	0.28	0.24	0.20	0.22	0.33	0.25	0.26	0.36	0.30	0.24
La/Yb_{ln}	2.2	2.8	2.0	2.5	2.0	0.8	2.0	2.6	3.0	2.1	1.9	1.7	2.3	2.1	4.6	1.7	2.1	2.3	2.4	2.2	2.2	2.3	2.2	2.1	2.3	2.1	2.2
ΣREE/ΣREE	7.6	9.6	10.0	9.8	7.1	8.7	8.3	8.8	10.3	7.5	7.8	9.4	8.1	7.2	8.5	7.1	8.4	8.1	8.2	8.4	7.9	8.6	8.0	8.1	8.5	8.2	8.3
pH	7.1	7.0	7.4	6.7	7.0	7.1	6.9	6.8	7.0	7.0	6.9	6.9	7.1	6.6	7.2	7.3	6.8	6.6	7.1	7.6	7.0	n.d.	n.d.	n.d.	6.7	7.0	6.8
T (°C)	8.6	7.8	7.1	7.5	3	3.8	9.4	10	9.6	9.4	9	7	10.8	11.9	14.3	4.5	9.2	8.4	6.4	5.1	6.4	n.d.	8.9	n.d.	11.9	n.d.	10.8

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

PIEZOMETRE PJI : NAPPE PROFONDE (Transect de Kerolland, Bassin Versant de Kervidy)

N°Ech.	PZ 93	PZ 99	PZ 110	PZ 119	PZ 123	PZ 132	PZ 141	PZ 159	PZ 168	PZ 178	PZ 188	PZ 197	PZ 205	PZ 257	PZ 267	PZ 286
	13/12/96	23/12/96	14/1/97	29/1/97	7/2/97	12/2/97	25/2/97	25/3/97	9/4/97	23/4/97	13/5/97	3/6/97	18/6/97	17/12/97	7/1/98	21/1/98
Filtration	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain	Labo	Labo	Terrain	Labo	Labo	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	8.0	247	1.5	10.3	25.2	4.0	3.8	4.6	4.6	3.4	3.9	473	0.3	1.3	1.2	9.5
Mn	>1000	>1000	>1000	>1000	251.8	>1000	476.7	470.8	448.2	>1000	351.7	>1000	>1000	15.3	10.7	13.8
Fe	49	44	16	29	42	35	24	21	36	25	27	19	261	19	16	19
Cu	0.4	0.5	0.2	0.2	1.6	0.9	0.7	0.7	0.5	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Zn	8	14	3	3	20	12	12	14	14	13	12	9	11	8	12	13
Rb	1.67	1.88	1.90	1.94	1.22	1.40	1.54	1.60	1.72	1.96	1.94	2.61	1.32	0.90	0.85	0.77
Sr	54.0	51.8	44.2	43.2	79.4	71.4	73.8	72.9	62.2	55.7	64.9	35.6	79.7	94.7	92.4	77.3
Ba	24.7	21.7	16.3	15.0	17.7	17.5	19.4	19.9	17.6	18.5	17.3	10.3	18.7	14.9	14.3	13.9
Y (ppt)	317	252	221	210	416	341	309	312	222	150	221	37	187	186	155	176
La	426	335	283	286	808	573	556	551	352	224	386	31	343	571	465	534
Ce	468	384	306	335	1085	688	592	597	395	273	440	49	350	418	327	365
Pr	107	83	78	74	265	179	158	147	86	91	91	12	73	128	100	108
Nd	473	386	314	316	1225	794	611	680	370	237	363	55	285	550	416	453
Sm	86	62	43	48	202	132	94	100	66	37	55	6	31	71	55	62
Eu	16	15	13	12	33	26	18	24	0	10	0	3	14	14	11	12
Gd	79	60	46	48	146	104	83	94	57	32	56	12	32	61	44	50
Tb	7	8	7	6	16	11	10	12	7	3	5	2	5	7	5	6
Dy	41	39	29	29	73	44	34	38	27	21	24	2	26	24	19	22
Ho	11	6	6	5	10	10	6	8	6	3	7	1	4	5	4	4
Er	24	26	15	16	30	32	22	25	19	11	16	3	14	15	12	14
Tm	3	4	3	3	3	3	4	2	1	2	3	0	1	1	1	2
Yb	22	14	13	12	30	22	25	25	15	11	8	4	8	9	7	8
Lu	4	5	2	1	4	4	5	3	1	1	2	1	2	2	1	2
Th	0	2	0	2	1	2	1	2	1	0	0	4	0	1	1	0
U	10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	20	10	10	10
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣREE (ppb)	1.77	1.43	1.16	1.19	3.93	2.62	2.22	2.31	1.39	1.40	1.45	0.180	1.19	1.87	1.47	1.64
Ce/Ce*	0.51	0.54	0.48	0.54	0.55	0.50	0.47	0.49	0.55	0.51	0.55	0.39	0.52	0.36	0.35	0.36
La_N/Y_N	1.9	2.4	2.2	2.3	2.7	2.6	2.2	2.2	2.1	2.7	2.0	0.9	4.4	6.1	6.5	6.5
ΣLREE/ΣHREE	8.2	7.9	8.7	8.9	11.6	10.4	10.7	10.1	9.6	10.3	11.1	6.4	12.0	14.1	14.7	14.3
pH	6.28	6.2	6.27	6.31	6.08	6.2	6.29	5.95	5.88	5.91	6.05	6.27	6.16	6.82	6.18	6.16
T (°C)	9	8.2	6.5	7.7	9.6	9.2	15.3	11.1	10.5	11.2	12.3	16.5	14.8	9	10.4	8.8
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	437	413

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

PIEZOMETRE PJ3 : NAPPE PROFONDE (Transect de Kerrolland, Bassin Versant de Kervidy)																					
NoEch.	PZ94	PZ101	PZ112	PZ112	PZ112	PZ121	PZ125	PZ134	PZ143	PZ152	PZ180	PZ190	PZ207	PZ259	PZ269	PZ288					
Date	13/12/96	23/12/96	14/1/97	12/2/97	12/2/97	7/2/97	11/3/97	25/2/97	25/3/97	9/4/97	23/4/97	13/5/97	18/6/97	17/12/97	7/1/98	21/1/98					
Filtration	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain	Labo	Terrain	Labo	Terrain	Labo	Terrain					
Al (ppb)	24.0	36.4	24.5	20	24.5	21.6	58.1	23.2	24.9	28.2	34.5	24.8	24.8	21.4	30.3	22.2	13.9	31.7	20.3	22.7	
Mn	46	38	20	22	35	35	97	65	46	42	80	75	11	11	11	14	14	12	6	7	
Fe	47	70	53	0.3	0.7	0.9	0.9	0.6	0.3	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4	0.1	0.3	0.1	0.1	1.4	0.3	
Cu	0.9	12	12	9	10	10	13	10	10	10	10	10	10	11	9	9	9	9	11	8	
Zn	1.51	1.73	1.16	1.27	1.21	1.27	1.21	1.09	1.19	1.17	1.19	1.16	1.22	1.16	1.16	1.20	1.22	1.46	1.40	1.34	
Sr	179	193	157	170	177	177	177	159	174	178	166	167	171	164	165	165	165	232	190	181	
Ba	42.3	45.7	33.1	35.7	33.6	33.6	33.6	32.4	32.5	32.0	29.1	30.0	29.4	29.9	28.5	28.5	28.5	41.5	26.8	27.0	
Y (ppt)	566	1793	223	556	331	331	331	403	289	328	274	278	194	273	176	209	209	1444	287	255	
La	388	1074	153	320	229	229	229	223	141	168	142	153	129	140	98	141	141	699	162	133	
Ce	481	1510	162	389	255	255	255	262	90	80	97	96	89	87	66	98	98	654	102	72	
Pr	128	432	37	105	59	59	59	64	25	30	25	26	20	26	17	24	24	213	27	21	
Nd	621	2164	181	534	221	221	221	328	128	166	126	121	73	106	73	81	81	1062	120	96	
Sm	105	458	33	118	64	64	64	72	35	37	27	37	15	27	15	18	18	283	28	22	
Eu	28	99	10	27	12	12	12	20	3	11	0	0	8	0	8	9	9	67	6	6	
Gd	122	434	52	116	72	72	72	86	45	42	48	41	28	44	34	41	41	346	43	38	
Tb	14	59	5	13	12	12	12	9	6	12	7	5	4	5	5	3	3	43	6	6	
Dy	80	277	26	63	44	44	44	53	30	31	30	33	20	29	23	24	24	215	35	31	
Ho	17	59	6	14	10	10	10	14	4	11	8	7	4	6	5	5	5	48	7	7	
Er	47	172	19	46	26	26	26	30	18	13	19	14	12	18	14	9	9	133	19	18	
Tm	7	21	3	6	3	3	3	4	1	2	3	2	2	3	2	2	2	16	2	2	
Yb	42	156	14	32	27	27	27	26	14	14	12	11	12	11	5	8	8	91	12	10	
Lu	5	24	2	6	4	4	4	4	5	3	2	1	1	1	2	1	1	16	2	2	
Th	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
U	7	21	5	8	8	8	8	8	7	3	5	2	3	3	6	6	6	11	4	4	
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	
ΣREE (ppb)	2.09	6.94	0.702	1.79	1.04	1.04	1.04	1.19	0.545	0.621	0.547	0.548	0.416	0.504	0.366	0.463	0.366	3.89	0.573	0.463	
Ce/Ce*	0.50	0.52	0.51	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	0.35	0.26	0.38	0.36	0.41	0.34	0.38	0.39	0.38	0.40	0.36	0.32	
La_N/Yb_N	0.9	0.7	1.1	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.2	1.2	1.3	1.0	1.2	1.9	1.8	1.8	0.8	1.4	1.3	
ΣREE/ΣHREE	5.2	4.8	4.6	5.0	4.2	4.2	4.2	4.3	3.4	3.8	3.2	3.8	4.0	3.3	3.1	4.0	4.0	3.3	3.5	3.1	
pH	5.7	5.8	5.5	5.7	5.7	5.7	5.7	5.8	5.7	5.3	5.31	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	6.8	5.5	5.5	
T (°C)	9.6	8.3	7.7	6.2	9.5	9.2	9.2	15.4	12.6	11.0	11.0	11.9	12.9	12.2	14.4	16.2	16.2	8.5	10.7	8.5	
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	433	425	367

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

PIEZOMETRE PJ4 : NAPPE PROFONDE (Transect de Kerrolland, Bassin Versant de Kervidy)

N°Ech.	PZ 95		PZ 113		PZ 122		PZ 126		PZ 135		PZ 144		PZ 153		PZ 162		PZ 171		PZ 181		PZ 191		PZ 208		PZ 260		PZ 270		PZ 289		
	Date	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain
Al (ppb)	51.6	62.4	77.0	48.6	59.6	69.2	70.0	65.7	64.6	71.6	78.2	2.5	32.0	60.4	66.1																
Mn	212	65.7	64.1	49.2	53.0	44.5	29.2	29.9	32.0	33.9	32.9	1.43	83.6	22.3	24.1																
Fe	41	63	62	49	62	50	48	71	72	98	69	68	38	40	50																
Cu	0.5	0.4	0.6	1.0	0.7	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.6	0.4	1.1	0.8	0.9																
Zn	27	22	24	28	25	26	24	23	24	25	24	36	29	24	24																
Rb	2.15	1.67	1.63	1.96	1.64	1.88	1.90	1.86	1.75	1.64	1.51	1.98	1.97	2.03	1.94																
Sr	202	n.d.	190	207	187	211	213	201	200	208	203	197	217	239	220																
Ba	86.2	75.1	74.8	75.0	74.5	85.3	81.8	74.7	77.4	79.7	82.2	69.1	73.9	80.8	85.0																
Y (ppt)	1343	1209	1290	630	906	1069	993	903	943	1010	956	89	318	803	878																
La	790	611	620	247	356	387	259	239	263	334	249	31	121	253	233																
Ce	1066	821	842	291	446	471	304	264	297	399	292	45	149	239	233																
Pr	195	171	168	59	90	99	62	58	64	85	67	10	30	51	51																
Nd	829	703	689	273	385	412	284	285	325	379	289	58	146	237	230																
Sm	179	156	149	64	90	108	93	78	75	94	86	14	34	58	53																
Eu	42	43	46	23	30	31	31	50	0	38	0	14	10	17	18																
Gd	215	170	197	84	126	148	127	122	119	119	115	15	51	100	102																
Tb	28	25	31	18	17	24	20	18	19	24	19	2	7	17	20																
Dy	159	165	176	68	109	97	113	119	117	110	112	12	41	102	118																
Ho	35	32	34	15	26	33	25	25	26	26	29	3	2	23	26																
Er	96	89	100	47	59	89	73	63	66	74	74	10	27	63	66																
Tm	14	11	13	6	8	10	7	9	7	7	10	2	3	7	8																
Yb	64	61	67	34	43	51	45	46	43	45	47	13	21	40	41																
Lu	10	10	10	4	8	9	12	7	8	7	6	1	3	7	7																
Th	0	0	0	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0																
U	6	15	8	7	3	11	5	6	2	9	4	3	4	4	4																
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.																
SRRE (ppb)	3.72	3.07	3.14	1.23	1.79	1.97	1.46	1.38	1.43	1.74	1.40	0.23	0.65	1.21	1.21																
Ce/Ce*	0.64	0.59	0.61	0.57	0.58	0.56	0.56	0.53	0.53	0.55	0.53	0.59	0.58	0.49	0.50																
La _N /Yb _N	1.2	1.0	0.9	0.7	0.8	0.8	0.6	0.5	0.6	0.7	0.5	0.2	0.6	0.6	0.6																
ΣREE/ΣHREE	5.0	4.5	4.0	3.5	3.5	3.3	2.4	2.4	2.5	3.2	2.4	3.0	3.0	2.4	2.1																
pH	6.0	5.4	5.4	5.5	5.5	5.5	5.1	5.1	5.2	5.2	5.2	5.8	6.9	5.3	5.2																
T (°C)	9.3	9.7	8.1	10.2	10.4	15.3	13.0	11.8	12.7	13.1	13.3	16.3	7.6	10.7	8.2																
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	460	403	417																

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

NAPPE PROFONDE (Transect de Kerrolland, Bassin Versant de Kervidy)

N°Ech.	PIEZOMETRE PJ5			PIEZOMETRE PJ6		
	PZ 261	PZ 271	PZ 290	PZ 262	PZ 272	PZ 291
Date	17/12/97	7/1/98	21/1/98	17/12/97	7/1/98	21/1/98
Filtration	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	6.7	<u>0</u>	3.3	<u>1</u>	n.d.	<u>1</u>
Mn	1070	770	624	546	618	553
Fe	69	55	37	3654	3920	3919
Cu	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2
Zn	2	6	4	7	135	249
Rb	2.10	1.88	1.18	1.22	0.89	0.90
Sr	145	133	95.6	42.6	40.4	38.5
Ba	9.9	9.3	10.0	7.5	6.6	7.1
Y (ppt)	34	41	39	18	23	18
La	179	175	315	24	25	22
Ce	106	82	144	50	47	45
Pr	29	31	38	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>
Nd	115	134	130	29	28	26
Sm	15	19	18	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>5</u>
Eu	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>0</u>
Gd	10	13	13	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>3</u>
Tb	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Dy	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>1</u>
Ho	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Er	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Tm	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Yb	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Lu	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Th	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>4</u>	<u>1</u>
U	16	18	7	25	19	22
COD (mg/l)	n.d.	0	0.2	n.d.	2.3	0
ΣREE (ppb)	0.466	0.472	0.676	0.124	0.122	0.113
Ce/Ce ⁺	0.34	0.26	0.31	0.95	0.91	0.97
La _N /Yb _N	8.0	8.1	n.d.	1.3	2.0	1.6
ΣLREE/ΣHREE	21.2	16.4	23.8	11.4	9.5	10.7
pH	6.8	6.7	6.3	8.1	6.5	6.5
T (°C)	7.6	10.2	9.9	7.2	10.8	8.4
Eh (mV)	436	438	438	359	249	269

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

NAPPE PROFONDE (Bassin Versant de Kervidy)

Site	BOQUETTEU	BOQUETTEU	BOQUETTEU	BRGM (-40m)
N°Ech.	671	678	694	PZ 319
Date	12/9/96	5/11/96	14/1/97	24/2/94
Filtration	Labo	Labo	Labo	Labo
Al (ppb)	12.9	10.1	15.2	6.9
Mn	11.2	29.1	8.6	265
Fe	49	52	40	3206
Cu	0.5	0.5	0.5	0.3
Zn	11	12	13	20
Rb	1.59	2.30	1.32	0.92
Sr	n.d.	93.9	91.8	27.2
Ba	27.7	27.0	23.0	3.9
Y (ppt)	415	482	480	14
La	571	627	617	18
Ce	85	96	71	38
Pr	187	245	207	5
Nd	830	1107	909	22
Sm	163	229	176	4
Eu	33	45	41	0
Gd	133	181	161	2
Tb	17	21	18	0
Dy	67	87	79	3
Ho	13	16	15	1
Er	39	46	43	3
Tm	5	6	5	1
Yb	32	36	32	3
Lu	5	7	6	1
Th	0	1	1	13
U	12	11	11	38
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	0.2
ΣREE (ppb)	2.18	2.75	2.38	0.101
Ce/Ce*	0.06	0.06	0.05	0.91
La _N /Yb _N	1.8	1.8	1.9	0.6
ΣLREE/ΣHREE	6.0	5.9	5.6	6.7
pH	5.8	5.8	5.5	n.d.
T (°C)	14.5	11.9	8.8	n.d.
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

NAPPE PROFONDE (Transect de Guériniec, Bassin Versant de Kervidy)

Piezomètre	PG1	PG2	PG3	PG4	PG5	PG6
N°Ech	PZ 276	PZ 277	PZ 278	PZ 279	PZ 280	PZ 281
Date	14/1/98	14/1/98	14/1/98	14/1/98	14/1/98	14/1/98
Filtration	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	2.7	5.4	32.8	25.3	38.2	41.8
Mn	678	12.1	19.3	78.1	41.4	80.5
Fe	25	21	51	17	51	60
Cu	0.2	2.7	4.7	0.5	0.5	0.4
Zn	1	4	13	50	32	23
Rb	0.99	1.04	0.81	1.46	0.72	1.01
Sr	41.1	50.6	53.2	57.5	66.1	101
Ba	1.8	2.8	10.7	20.0	28.2	43.2
Y (ppt)	12	288	2579	808	761	869
La	8	104	3195	1429	2618	5075
Ce	19	257	5223	430	513	811
Pr	<u>3</u>	44	973	357	628	938
Nd	14	251	4480	1439	2535	3494
Sm	<u>3</u>	69	840	271	453	508
Eu	<u>1</u>	17	181	59	87	88
Gd	<u>3</u>	91	854	229	319	363
Tb	0	10	94	32	37	41
Dy	<u>1</u>	48	398	148	146	143
Ho	0	10	82	29	27	27
Er	<u>1</u>	30	236	81	78	79
Tm	0	<u>3</u>	28	10	<u>9</u>	<u>8</u>
Yb	<u>1</u>	24	178	58	57	49
Lu	0	4	35	<u>9</u>	<u>9</u>	<u>9</u>
Th	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>4</u>	0	<u>1</u>	0
U	65	22	61	9	8	8
COD (mg/l)**	0.5	1.1	2.7	1.4	0.9	n.d.
ΣREE (ppb)	0.055	0.961	16.8	4.58	7.52	11.6
Ce/Ce*	0.95	0.89	0.69	0.14	0.09	0.09
La _N /Yb _N	1.1	0.4	1.8	2.5	4.6	10.5
ΣLREE/ΣHREE	7.3	3.4	7.8	6.7	10.0	15.2
pH	6.8	6.4	6.1	5.5	5.4	5.4
T (°C)	11.5	10.7	10.7	11.1	11.3	11.8
Eh (mV)	458	535	544	522	447	499

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

**Les mesures de COD ont été effectuées le 17/03/98

PIEZOMETRE PFI : NAPPE PERCHEE (Site du Mercy, Bassin Versant de Kervidy)

N°Ech.	PZ 84	PZ 90	PZ 96	PZ 127	PZ 138	PZ 145	PZ 154	PZ 163	PZ 173	PZ 183	PZ 254	PZ 264	PZ 273	PZ 282	PZ 293	PZ 307	PZ 319	PZ 331	PZ 347	PZ 1001	PZ 1005	PZ 357
Date	13/11/96	13/12/96	23/12/96	12/2/97	25/2/97	11/3/97	25/3/97	9/4/97	23/4/97	13/5/97	17/12/97	7/1/98	14/1/98	21/1/98	3/2/98	18/2/98	5/3/98	17/3/98	1/4/98	3/4/98	8/4/98	22/4/98
Filtration	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain	Labo	Labo	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	174	185	480	>1000	345	265	127	23.6	15.1	26.1	100	140	202	151	110	202	314	278	312	298	353	285
Mn	5.9	2.3	8.3	4.3	38.0	122	65.5	22.3	3.5	12.6	11.1	15.1	25.3	22.8	13.9	41.0	54.8	87.6	87.0	69.9	79.3	127.2
Fe	169	155	242	83	465	3546	659	83	27	236	101	248	307	231	149	362	976	2468	5645	4969	6466	8070
Cu	3.4	4.0	3.0	1.9	6.4	4.0	4.3	2.3	1.2	1.0	2.6	3.5	3.5	3.3	2.1	3.3	5.0	3.9	3.8	4.7	4.1	2.5
Zn	5.0	2.3	1.6	1.4	4.6	2.5	2.4	1.3	0.5	0.5	1.5	2.5	2.5	2.8	1.5	3.7	3.2	2.6	4.2	6.3	3.3	2.7
Rb	0.08	0.15	0.26	0.17	0.49	0.27	0.18	0.15	0.10	0.11	0.08	0.31	0.43	0.31	0.22	0.23	0.28	0.24	0.30	0.34	0.29	0.28
Sr	28.0	40.3	39.5	37.2	24.6	36.3	40.7	37.8	37.7	35.7	40.7	31.5	31.0	29.8	34.2	31.9	31.3	38.4	46.5	42.0	41.7	51.3
Ba	5.82	4.99	5.22	4.27	6.75	7.33	5.53	3.43	2.76	3.49	5.41	6.20	8.16	6.74	6.55	7.13	6.81	7.64	11.2	10.4	8.36	8.88
Y (ppt)	210	162	173	102	363	572	416	101	31	87	178	277	316	268	199	423	652	692	805	854	894	802
La	367	298	318	160	666	1130	755	188	59	152	377	555	607	498	381	771	1251	1264	1509	1747	1771	1571
Ce	726	579	586	360	1389	2401	1621	446	133	398	801	1171	1245	1033	747	1444	2594	2712	3140	3591	3577	3151
Pr	109	91	84	70	202	337	241	65	19	59	116	168	178	150	117	232	364	377	436	494	494	434
Nd	479	361	378	230	843	1492	1026	260	79	248	492	719	754	643	503	992	1570	1592	1859	2070	2066	1825
Sm	97	78	79	52	185	308	191	62	10	58	93	135	150	125	94	187	299	306	355	393	405	364
Eu	19	14	11	10	32	53	34	6	2	8	18	26	29	24	18	38	59	60	70	79	79	69
Gd	80	64	58	46	143	212	184	35	0	31	70	107	114	95	70	145	225	234	257	293	292	276
Tb	10	6	8	6	15	30	20	5	2	4	9	13	14	12	9	19	29	30	35	39	39	34
Dy	40	35	34	17	78	99	88	22	5	18	34	57	61	52	38	84	124	135	151	168	168	153
Ho	8	9	7	3	14	25	16	4	2	4	7	10	12	10	8	16	24	26	29	31	32	29
Er	27	18	14	13	36	66	46	10	3	8	20	31	34	29	20	46	71	72	87	96	95	83
Tm	3	3	2	1	4	6	6	1	0	2	2	4	5	4	3	6	9	10	11	12	12	11
Yb	28	19	14	16	35	62	38	13	3	10	19	27	32	26	21	41	60	64	75	79	83	73
Lu	3	6	2	2	8	12	8	1	1	2	3	4	5	4	3	7	10	12	13	13	14	13
Th	67	52	60	24	139	154	80	17	10	2	25	54	86	58	31	77	161	183	244	249	295	246
U	44	51	39	26	73	98	84	44	21	34	34	44	46	42	39	72	119	134	155	162	160	141
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16.7	15.4	15.0	12.5	n.d.	14.3	10.1	25.0	29.6	33	34.6	31.2
SRBE (ppb)	2.00	1.58	1.60	0.986	3.65	6.23	4.27	1.12	0.318	1.00	2.06	3.03	3.24	2.71	2.03	4.03	6.69	6.89	8.03	9.11	9.13	8.08
Ce/Ce*	0.85	0.82	0.84	0.80	0.89	0.91	0.89	0.95	0.91	0.98	0.90	0.90	0.89	0.88	0.83	0.80	0.90	0.92	0.91	0.90	0.89	0.89
La_N/Yb_N	1.3	1.6	2.2	1.0	1.9	1.8	2.0	1.4	2.0	1.5	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	2.0	2.0	2.2	2.1	2.2
SRREE/SRREE	9.1	8.9	10.4	8.5	10.0	11.2	9.5	11.2	19.9	11.7	11.6	10.9	10.7	10.6	10.8	10.0	11.1	10.9	11.2	11.5	11.4	11.0
pH	5.9	n.d.	6.3	6.2	6.2	6.1	6.03	6.0	6.3	5.9	6.3	6.1	6.0	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	6.7	7.0	6.5
T (°C)	7.8	n.d.	7.1	8.2	15.8	12.2	12.1	12.6	13.5	15.5	4.7	8.9	8	9.6	5.1	8.8	11.4	12	12.6	11.9	11.3	11.8
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	398	353	408	395	403	406	356	330	283	352	318	291

n.d.: non mesuré

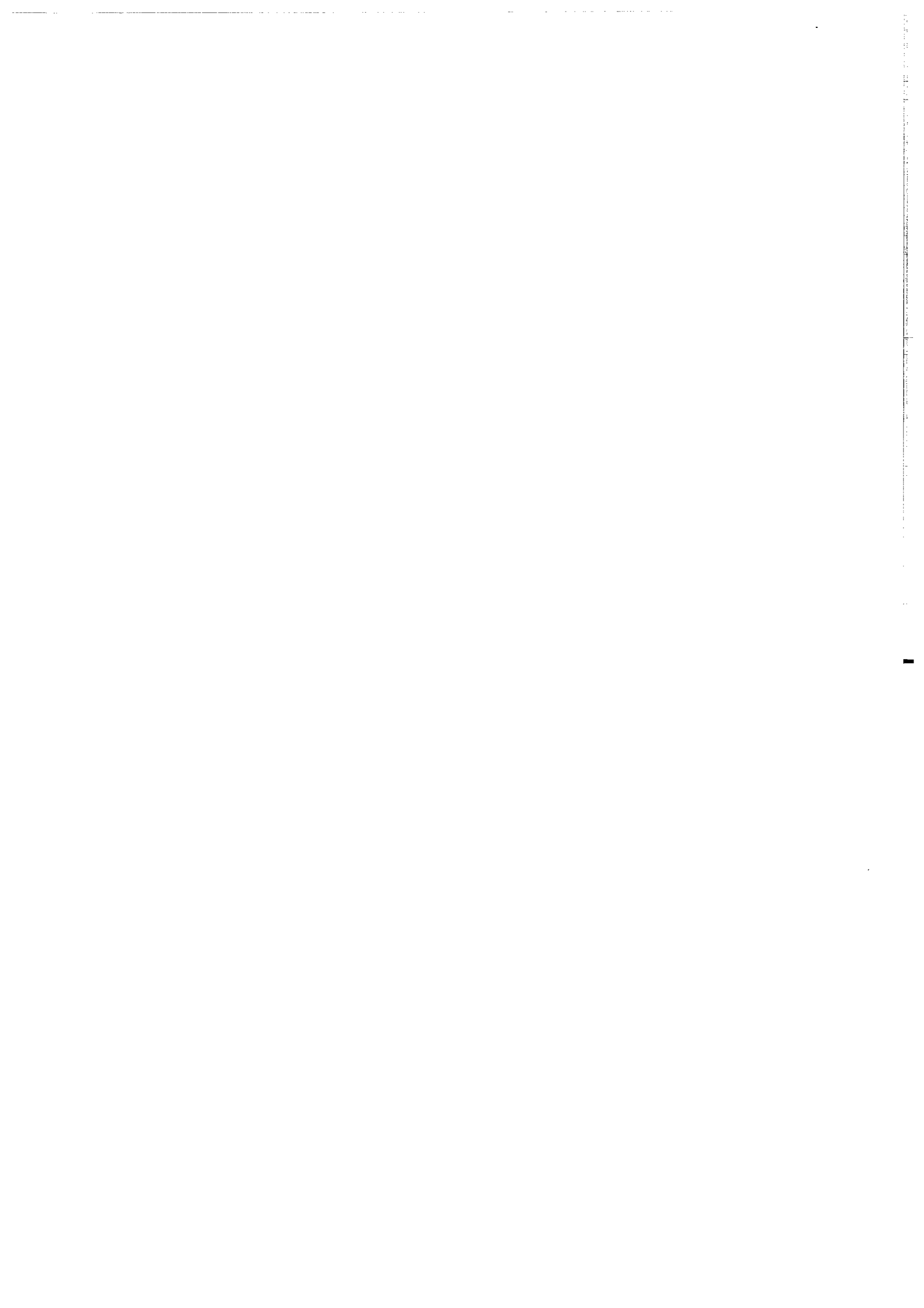
Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.

PIEZOMETRE PR2 : Interface NAPPE/RUISSEAU (Bassin Versant de Kervidy)

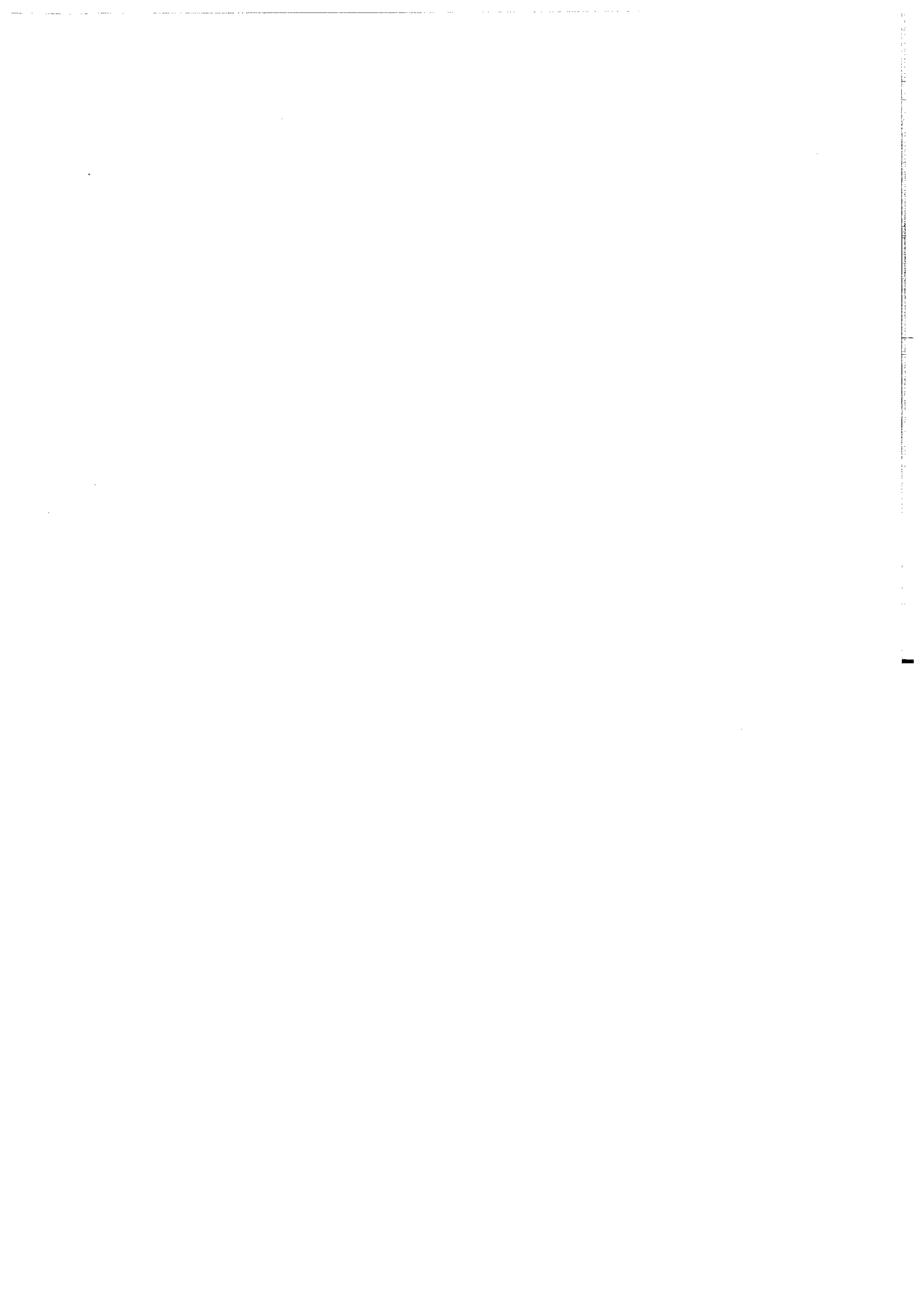
N°Ech.	PZ 83	PZ 88	PZ 92	PZ 98	PZ 109	PZ 118	PZ 131	PZ 137	PZ 149	PZ 158	PZ 167	PZ 177	PZ 187	PZ 204	PZ 256	PZ 266	PZ 285
	13/11/96	27/11/96	13/12/96	23/12/96	14/1/97	29/1/97	12/2/97	25/2/97	11/3/97	25/3/97	9/4/97	23/4/97	13/5/97	18/6/97	17/12/97	7/1/98	21/1/98
Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Labo	Terrain	Labo	Labo	Terrain	Labo	Terrain	Terrain	Terrain
Al (ppb)	10.8	122	21.2	16.3	17.8	217	22.4	169	89.1	16.3	753	n.d.	6.9	7.3	46.3	125	60.9
Mn	15.2	78.7	5.6	64.5	7.9	36.7	37.4	29.2	109	31.2	15.4	23.6	20.0	19.1	70.7	93.6	75.8
Fe	27	129	43	94	25	37	46	191	89	36	318	959	45	26	58	150	77
Cu	1.0	3.3	2.6	3.8	0.68	1.1	1.8	2.5	2.4	1.6	1.4	2.9	0.7	0.8	2.5	3.9	2.5
Zn	n.d.	19	18	13	2.5	6.8	9.1	15	11	9.0	7.1	11	7.3	6.3	11	14	11
Rb	0.69	1.13	0.61	0.98	0.56	0.64	0.68	1.51	1.28	0.79	0.85	1.53	0.59	0.66	0.93	1.49	1.25
Sr	41.0	80.5	62.3	66.7	49.9	48.8	46.7	66.8	67.4	52.9	49.8	47.6	45.6	45.8	57.1	70.7	68.3
Ba	4.8	29.8	9.8	18.1	16.3	8.9	9.4	19.3	19.2	7.7	6.7	9.3	5.6	5.4	15.7	21.9	21.7
Y (ppt)	30	487	131	559	41	149	200	458	424	173	124	408	87	51	310	706	362
La	51	1007	227	1085	63	278	358	895	810	286	254	678	164	77	635	1469	680
Ce	122	2212	385	2449	136	616	834	1607	1900	654	585	1414	361	183	1370	3225	1483
Pr	18	344	77	380	20	90	123	275	298	107	84	209	58	28	225	504	233
Nd	89	1440	341	1594	102	376	554	1055	1315	453	317	822	234	117	947	2124	990
Sm	22	297	74	314	15	81	114	230	252	100	74	164	40	19	184	407	194
Eu	1	61	13	69	6	18	22	39	49	11	7	33	5	7	33	78	39
Gd	8	225	45	257	13	65	79	189	179	67	56	138	32	20	131	306	157
Tb	2	30	5	33	1	8	12	21	26	7	8	19	4	2	17	38	19
Dy	10	119	28	132	7	29	43	84	93	35	30	81	18	13	71	149	74
Hf	1	20	5	23	1	7	7	17	20	7	6	13	4	2	13	27	13
Er	7	56	18	72	5	13	22	43	46	23	20	43	9	9	36	76	38
Tm	1	6	2	8	1	2	2	4	4	3	1	7	1	0	4	9	5
Yb	6	45	9	49	4	13	17	37	32	18	17	60	4	3	29	60	30
Lu	0	6	3	9	1	2	2	8	8	4	2	7	1	1	5	10	5
Th	10	65	5	37	6	13	17	58	46	30	134	246	8	7	23	39	21
U	13	54	22	60	16	20	28	31	46	30	53	121	18	11	37	55	36
COD (mg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.2
ΣREE(ppb)	0.339	5.87	1.23	6.47	0.374	1.60	2.19	4.51	5.03	1.78	1.46	3.69	0.936	0.480	3.70	8.48	3.96
Ce/Ce*	0.94	0.88	0.68	0.89	0.89	0.91	0.93	0.76	0.90	0.88	0.94	0.88	0.87	0.93	0.85	0.88	0.87
La _N /Y _N	0.8	2.3	2.5	2.2	1.5	2.2	2.1	2.4	2.6	1.6	1.5	1.1	4.0	2.7	2.2	2.4	2.1
ΣLREE/ΣHREE	8.5	10.6	9.6	10.1	10.4	10.6	10.9	10.2	11.4	9.8	9.5	9.1	11.7	8.7	11.1	11.6	10.6
pH	6.5	5.9	5.9	6.2	6.2	6.1	6.1	5.9	5.8	5.9	5.9	6.1	6.0	6.0	6.2	5.8	5.9
T (°C)	11.3	9.9	9.0	9.0	3.8	7.7	9.2	15.3	11.5	11.6	13.2	11.3	11.7	14.8	7.2	10.7	8.5

n.d.: non mesuré

Nota: les valeurs soulignées sont données à titre indicatif, ces valeurs étant inférieures aux limites de détection.



Annexe B : Abstracts



Oxygen isotope analysis of phosphate in water samples: a way to trace phosphorus sources and monitor their role in eutrophication

C. Riou¹, G. Gruau¹, M. Legeas², A. Dia¹ and S. Fourcade¹

¹CNRS UPR4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

²ENSP, EGERIES, 35043 Rennes Cedex, France

One recurrent question in phosphate-controlled eutrophication is how much P in the algal biomass at a certain location in the receiving surface water is from a given source. There are three main sources of P in the environment - (1) wastewater treatment plants, (2) chemical fertilizers, and (3) animal manure. However, their relative importance in the eutrophication process remains largely a controversial issue, mainly because of the complex cycling of P in soil, water column and sedimentary load.

Here we show that the oxygen isotope composition of PO_4^{3-} ion may provide a powerful tool suitable to track the fate and transport of P in surface environments. The oxygen isotopic composition of phosphate was determined in several P and N-P fertilizer samples which yielded consistent $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values in the range 21-23‰. These values are significantly higher than those obtained on washing powder samples ($\delta^{18}\text{O} \approx 18\%$) which are themselves higher than values earlier reported for bone phosphates from domestic pigs ($\delta^{18}\text{O} \approx 14-17\%$). Given the fact that (1) washing powders likely represent one of the two or three major phosphate sources processed in wastewater treatment plants and (2) values from pig bones and from manure phosphates are likely to be identical, it appears from these results that the three main sources of P involved in eutrophication of surface water might possess distinct oxygen isotopic signatures. Thus, oxygen isotopic data could help to recognize non-point source inputs of P from point source inputs. Similarly, they could provide precious information on the impact of current and proposed agricultural management and wastewater treatment practices on surface water quality.

We are setting up an experimental technique in order to analyse the $\delta^{18}\text{O}$ values of phosphate ions from water samples which will provide a test of the suitability of the oxygen isotopic tracer. The technique combines a concentration procedure and the conventional Ag_3PO_4 method used for analysis of phosphates from solid geological materials. Results obtained so far indicate that (1) minimum amounts of 1 mg of PO_4^{3-} are required to escape blank effects and (2) total analytical uncertainty on measured isotopic ratios including all sources of errors during concentration, purification and mass-spectrometry analysis is $\pm 0.6\%$.

Rare Earth Elements profiles and Nd isotopic study of shallow groundwaters from the Coët Dan watershed, France

C. Riou¹, G. Gruau¹, A. Dia¹ and P. Durand²

¹CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

²INRA Science du Sol, 35042 Rennes Cedex, France

We studied the spatial and temporal variability of REE concentrations in waters from a small (5 km²) agricultural watershed (shaly bedrock) located in Central Brittany, Western France. The data are used to elucidate further the hydrochemistry of REE in shallow groundwaters and the REE fractionation among dissolved and colloidal pools.

REE concentrations of 0.2 µm-filtered water aliquots were determined by ICP-MS. Previous studies showed that the hydrology of the catchment can be summarized by the contrast of two domains, namely (i) a hillslope domain comprising well drained soils and (ii) a bottomland domain comprising waterlogged soils. This is also true regarding REE hydrochemistry as systematic differences are observed among shallow groundwaters from the hillslope, and free soilwaters from the bottomland. For example, average REE concentrations turn out to be systematically higher in bottomland waters (ΣREE from 1.5 to 21 ppb) relative to hillslope waters (0.3 to 7 ppb). Similarly, hillslope waters distinguish from bottomland waters by the systematic presence in their REE profiles of a marked negative Ce anomaly (Ce/Ce*=0.06 to 0.5). Also, while waters from the hillslope have flat shale-normalized REE profiles, waters from the bottomland generally have fractionated REE profiles showing enrichment of the LREE (including Gd) over the HREE.

Nd isotopic analyses for selected water aliquots from hillslope and bottomland domains, yielded uniform ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios (0.51220-0.51223). This suggests that the above variations in REE concentrations and REE profiles are mainly process-related rather than source-related. In order to understand further the speciation of the REE, we filtered some of the samples in parallel through both 0.2 and 0.02 µm pore-sized filters. A comparison of the results show that the smaller pore-sized filtrates are lower in absolute REE concentrations relative to the 0.2 µm filtrates. Moreover, waters with the highest REE concentrations also gave the highest Chemical Oxygen Demand (COD) values. Taken together, these features indicate that organic colloids are major carriers of REE in these waters.

Keywords : REE, groundwater, soilwater, colloids, Nd isotopes

Oxygen isotope analysis as a tool to detect the origin and fate of phosphates in eutrophic water systems

G. Gruau¹, C. Riou¹, M. Legeas²

¹CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

²ENSP, EGERIES, 35043 Rennes Cedex, France

One critical problem in phosphate-controlled eutrophication is how much P in the algal biomass at a certain location in the receiving surface water is from a given source. There are three main sources of P in the environment: (1) wastewater treatment plants, (2) chemical fertilizers, and (3) animal manure. However, their relative importance in the eutrophication process remains largely controversial, mainly because of the complex cycling of P in soil, water column and sedimentary load. Here we report preliminary results which show that the oxygen isotope composition of PO_4^{3-} ion may provide a tool suitable to track the origin and fate of P in surface environments.

The oxygen isotopic composition of phosphate was determined in chemical fertilizer samples (P and N-P) which yielded consistent $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values in the range +21/+23‰. These values are significantly higher than those obtained on washing powder samples ($\delta^{18}\text{O} \approx +18\text{‰}$) which are themselves higher than values reported earlier for bone phosphates from domestic pigs ($\delta^{18}\text{O} \approx +14/+17\text{‰}$). Although data from washing powders and domestic pigs may not represent accurate estimates of the isotopic composition of wastewater treatment plants and manure-derived phosphates, respectively, these results point out the possible existence of distinct oxygen isotopic signatures among the three main phosphate sources responsible for eutrophication of surface water. Thus, oxygen isotopic data could help to recognize non-point source inputs of P from point source inputs. An experimental technique is currently being set up in order to analyse the $\delta^{18}\text{O}$ values of phosphate ions from water samples which will provide a test of the suitability of the oxygen isotopic tracer. The technique combines a concentration procedure and the conventional Ag_3PO_4 method used for analysis of phosphates from solid geological materials. Results obtained so far indicate that (1) minimum amounts of 1 mg of PO_4^{3-} are required to escape blank effects and (2) total analytical uncertainty on measured isotopic ratios including all sources of errors during concentration, purification and mass-spectrometry analysis is $\pm 0.6\text{‰}$.

Keywords: Eutrophication, phosphate, oxygen isotope, water quality, chemical fertilizers, wastewater.

Rare Earth Elements as tracers of redox processes in shallow groundwaters

C. Riou¹, G. Gruau¹, A. Dia¹, J. Molénat² and P. Durand²

¹CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

²INRA Science du Sol, 35042 Rennes Cedex, France

The Rare Earth Elements (REE) were analyzed in shallow groundwaters from a small agricultural catchment in order to investigate their use as tracers of redox processes and groundwater flow. Previous hydrological and biogeochemical studies identified two contrasting domains in this catchment: (i) a hillslope zone comprising well drained soils where oxidizing conditions prevail, and (ii) a bottomland characterized by waterlogged soils where conditions are more reducing. This contrast in hydrological conditions and redox environments is reflected in the REE profiles of local shallow groundwaters. First, a negative Ce anomaly has been found systematically in groundwaters from the hillslope zone while groundwaters from the bottomland have flat LREE patterns with no Ce anomaly. Second, average REE concentrations (Σ REE) are systematically higher in bottomland waters than in hillslope waters. Third, while waters from the hillslope have flat shale-normalized REE profiles, bottomland groundwaters exhibit fractionated REE profiles showing enrichment of the LREE over the HREE. The difference in redox conditions allows an explanation of the differential behaviour of Ce in these waters. Among the REE, Ce can occur as Ce^{3+} like the majority of lanthanides, or as Ce^{4+} in oxidizing conditions. If soluble Ce^{3+} is oxidized to Ce^{4+} , it can precipitate from solution to very insoluble Ce oxides. Consequently, the solution shows negative Ce anomaly. Alternatively, if the environment is reducing as in the bottomland zone of the catchment, all the Ce occurs as Ce^{3+} . Consequently, the solution shows no negative Ce anomaly.

Combined use of hydrological and hydrochemical data to model the role of the water table in nitrate transfer

J. Molénat¹, G. Gruau², C. Gascuel-Oudou¹, P. Davy², P. Curmi¹, A. Dia², P. Durand¹,
C. Grimaldi¹, P. Mérot¹, C. Riou²

¹INRA Science du Sol, 35042 Rennes Cedex, France

²CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

The 5 km² experimental catchment is located in West of France (Naizin, Brittany). The soils are developed into a loamy material over weathered brioverain (Paleozoic) schists. The mean concentration of the stream water is around 15 mg/l of N-NO₃ due to intensive farming. The concentration are highest in winter and very low in summer. A transect of four piezometers was set up according to the slope direction. The water table depth was monitored during one year with a time step of 15 mn. The chemical variations were measured fortnightly in the piezometers and in the stream for different elements and isotopes. The water table depth in the slope is of a few meters in winter and varies rapidly and importantly during the rainfall events. At the bottomslope, the water table is near the soil surface and does not vary much. A chemical decreasing gradient from upslope to the bottomslope is observed for both major (e.g. NO₃, SO₄, Cl) and trace elements (e.g. Sr, Ba). The variations of concentrations in time are moderate, except at the footslope. These data are used to model water and nitrate transfer within the hillslope. The objective of the modelling work is to precise the time characteristics of the transfer according to the location in the slope, and to test the hypothesis of a winter nitrate destorage due to the fluctuations of the water table they may intercept the percolation from the vadose zone.

Highly contrasted Rare Rare Element patterns in shallow groundwaters from very small catchments.

C. Riou, G. Gruau, A. Dia, G. Olivié-Lauquet

CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

Introduction

Concentrations of Rare Earth Elements (REE) in large rivers (Amazon, Mississippi, Indus...) are often used as key constraints to determine chemical and physical erosion rates and fluxes on the global scale (Goldstein et Jacobsen, 1987; Sholkovitz, 1995; Elderfield et al., 1990; Gaillardet et al., 1997).

Few works, however, have been dedicated to study fundamental processes which control REE hydrochemistry upstream, at the water-rock interface. Using data from groundwaters, Smedley (1991) suggested that REE in deep waters closely reflect the lithology of their host rocks. More recently, Johannesson et al. (1997) proposed that complexation processes play dominant role on the distribution pattern of REE in waters. Both authors acknowledged the usefulness of REE to investigate water-rock interactions.

The present study concerns the spatial and temporal variability of REE concentrations in shallow groundwaters associated with three very small catchments located in western France (Brittany and Normandy). All the catchments benefit from the same temperate oceanic climatic conditions, and have low permeability soils. Basement rocks have granitic or shaly compositions. The data are used to further elucidate the nature of fractionation processes that control the REE chemistry of shallow, continental waters.

Data

REE concentrations were determined on 0.2 μ m-filtered water samples by ICP-MS. In all three catchments, REE patterns turn out to be very different from those found in large rivers. Major differences include: (a) the presence of strong positive Eu-anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.1$ to 8) in some of the analysed waters; (b) the existence of marked enrichments of the LREE and MREE over the HREE; and (c) the fact that overall REE concentrations are often much higher (by a factor of 10 to 100) than those observed in large rivers. Moreover, variations in local hydrologic conditions within the three investigated small catchments appear to play a major role on the hydrochemistry of REE. For example, water from well-drained zones often yields a strongly negative Ce-anomalies ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.06$ to 0.5) whereas no such anomalies are found in waters from waterlogged domains than those from well-drained domains (see Fig.1).

Discussion

Thus it appears that the hydrochemistry of REE is much more complex in small catchment and small rivers than it is in large rivers. Three different mechanisms may explain the variability of the REE patterns obtained in this work:

(1) **redox conditions** may control the behaviour of Ce in the studied waters, since Ce can occur as Ce^{3+} (reducing conditions) as well as Ce^{4+} (oxydizing conditions). When Ce^{3+} is oxidized into Ce^{4+} , it can precipitate from solution to insoluble Ce oxide and be adsorbed onto particles leading to a Ce depletion in the solution. It is worth noting that it has

been previously shown that redox conditions are themselves strongly influenced by the hydrology of the studied catchments.

(2) the presence of *organic colloidal material* in surface waters may play an important role on the transport of REE. Indeed we observed a marked positive correlation between REE concentrations in these waters and Dissolved Organic Carbon (DOC). Furthermore, a pronounced decrease of LREE concentrations arises when the waters are filtered using 0.02 μm , or lower pore size filters.

(3) *lithology* variations (i.e. the granitic or shaly nature of the bedrocks) appear to have some influence on the hydrochemistry of REE since concentrations in water from shaly catchments are generally higher than in waters flowing over granitic substrates. However, variations in bedrock lithologies seem to have no role on the shape of the REE patterns. Indeed, identical patterns with marked Eu anomalies were found both in granitic and shaly catchments.

Conclusion

Thus it appears that the presence of well-drained against waterlogged domains and the consequences this has on redox processes and the distribution of organic matter strongly control the hydrochemistry of the REE in such small catchments. However, it should not be ignored that the three investigated catchments are all located in areas of intensive agriculture. The exact role of human activities onto the hydrochemistry and REE patterns of these waters is not clear at present.

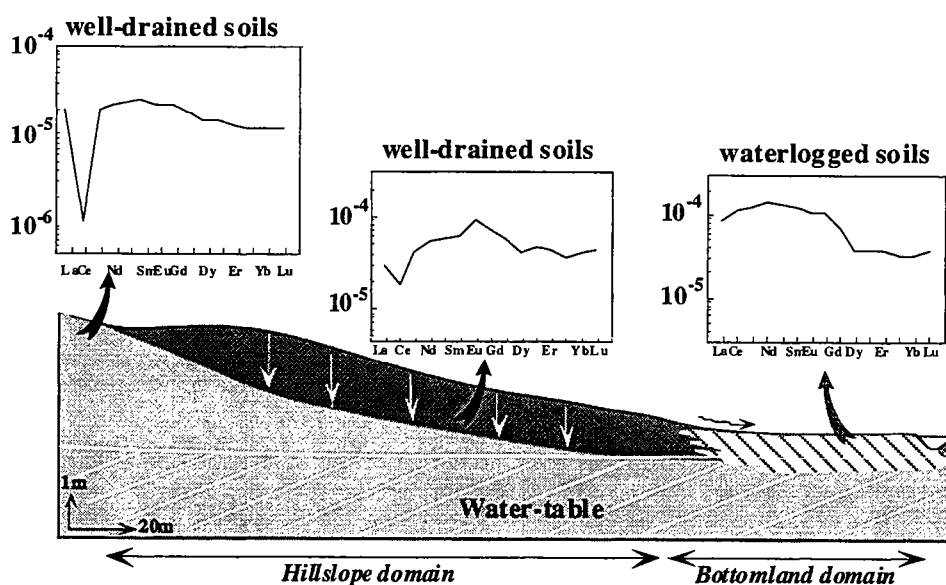


Fig.1: Shale-normalized REE concentrations of surface waters from the Naizin catchment (France)

References

- Elderfield H., Upstill-Goddard R. and Sholkovitz E.R. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 971-991.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. and Nègre P. (1997) *Chem. Geology*, **142**, 141-173.
- Goldstein S.J. and Jacobsen S.B. (1988) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 35-47.
- Johannesson K.H., Stetzenbach K.J. and Hodge V.F. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3605-3618.
- Smedley P.L. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2767-2779.
- Sholkovitz E.R. (1995) *Aquatic Geochem.*, **1**, 1-34.

Colloidal control at the soil/water interface

G. Olivié-Lauquet¹, G. Gruau¹, C. Riou¹, A. N. Dia¹, A. Jaffrezic²

¹CNRS UPR 4661, Géosciences Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

²INRA Science du Sol, 35042 Rennes Cedex, France

Introduction

Significant temporal variabilities of dissolved trace-elements concentration (Fe, Mn, Zn, ...) have been observed in some rivers (i.e. Shiller et Boyle, 1987). The causes of these variabilities are not clear at present. Recent studies, however, suggest that such temporal variations could be related to weathering mechanisms and hydrologic regimes upstream, at the soil/water or rock/water interface (Shiller, 1997).

Knowledge of element speciation in the soil waters is essential to determine the nature of weathering processes at the interfaces and the way where by elements in the soils are transferred to the rivers. It is now well-established that the solute fractions of samples separated using 0.2 µm membranes filters (generally studied), are often composed of a mixture of 'true' dissolved species and colloidal particles. Colloidal particles are essential phases to study because they may strongly affect the speciation of elements in waters through complexation and/or adsorption abilities. These properties arise from the very small sizes of colloidal particles, which give them a very high surface area per unit mass, hence promoting surface-area-dependent interactions between solution and solid components.

The major aims of this study are: (1) to provide such new informations on both weathering mechanisms and chemical speciation at the soil/water interface (2) to determine the control of colloids over the fate and the transport of water-borne chemicals and (3) to understand the dynamic of elements transfer from the soil/water interface to the river.

Study area and Methods

The studied site is a small agricultural catchment located in temperate oceanic climate (Central Brittany, Western France). In this catchment, two contrasted domains have been identified by previous hydrological and biogeochemical studies : (1) a hillslope zone comprising well drained soils and (2) a bottomland zone characterized by waterlogged soils. Waters have been sampled in piezometers of both domains and at the outlet of the catchment. The separation of colloidal particles from 'true' dissolved species is performed using classical tangential-flow ultrafiltration scheme (see Eyrolle *et al.*, 1996 and references therein). Three cutoffs were made : 0.2 µm, 100 kilodaltons (kD) and 30 kD. Trace-elements concentrations and rare earth elements (REE) were measured by ICP-MS and total organic carbon (TOC) content by a Shimadzu carbon analyser.

Data and interpretation

Several results stem from this study :

(1) Trace-element and TOC concentrations (in the 0.2 µm filtered waters) are different in each of the two hydrological domains identified previously. In particular, Fe and TOC concentrations are higher in bottomland (Fe from 25 to 1700 ppb, TOC from 10 to 20 ppm) than in the hillslope waters (Fe from 20 to 140 ppb, TOC from 0.5 to 2 ppm). This difference in chemical composition between bottomland and hillslope waters is a constant feature which is not significantly modified by storm events.

(2) A very significant signal is shown by the REE (in the 0.2 μm filtered waters), which are systematically higher in the bottomland (ΣREE from 1.5 to 21 ppb) than in the hillslope (0.3 to 7 ppb) waters. In addition, a marked negative Ce anomaly is detected in the REE patterns of the hillslope waters, while slightly positive Ce anomaly is observed in the bottomland waters. Decrease of REE concentrations in hillslope and bottomland waters has been observed during ultrafiltration steps. These variations bring into evidence the role of colloidal particles as REE carriers in these waters (Sholkovitz, 1995).

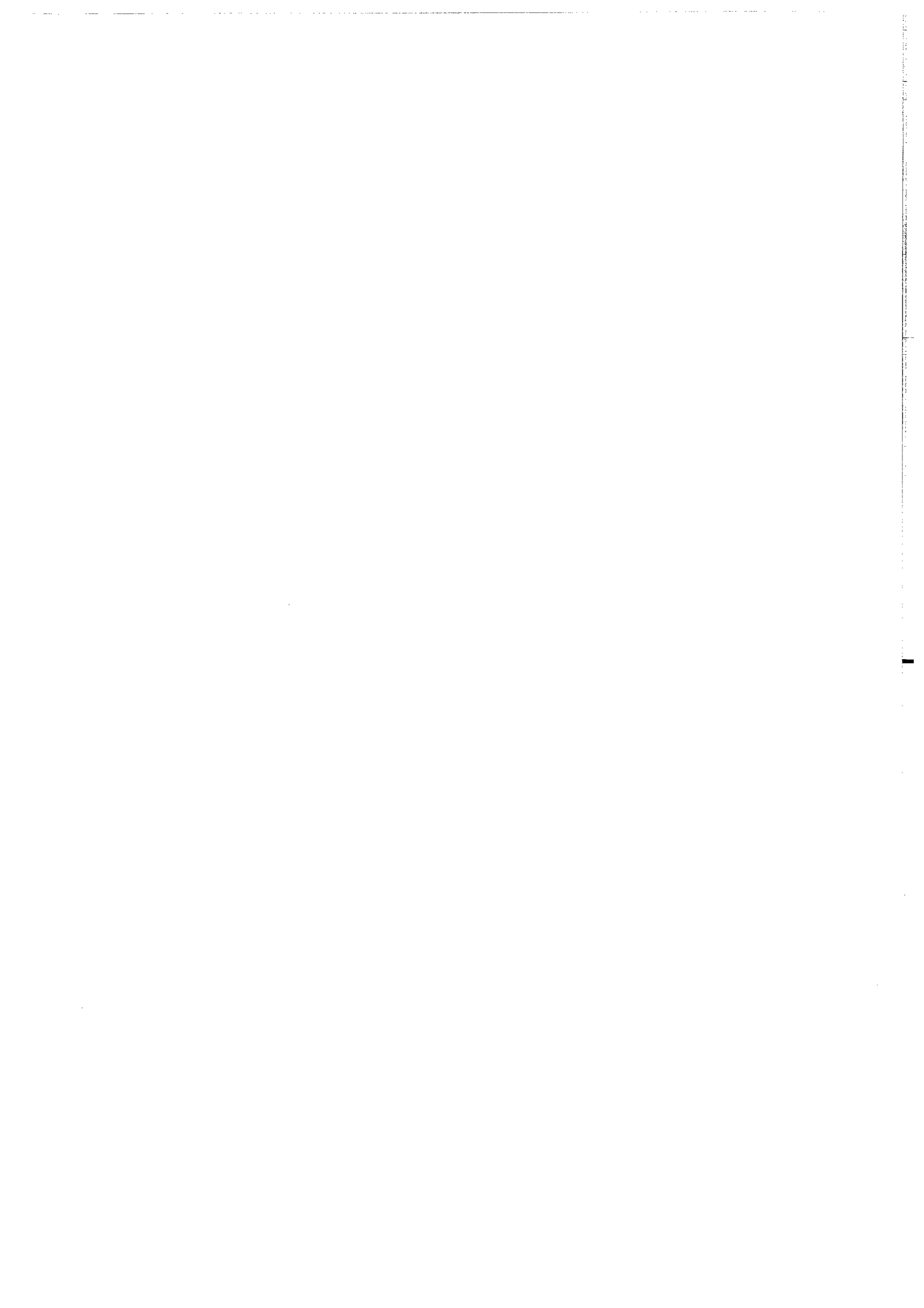
(3) The marked decreases of Fe concentration in hillslope waters and of Fe and TOC concentrations (not correlated) in bottomland waters during ultrafiltration suggest that : (i) iron oxi-hydroxides are the main colloidal phase present in the hillslope and (ii) iron oxihydroxides and organic compounds constitute the colloidal fraction in the bottomland waters.

(4) Temporal variations of trace elements and TOC concentrations are observed in the waters collected at the outlet. During low flow, REE, Fe and TOC concentrations in these waters decrease and the negative Ce anomaly increases in the REE patterns. By contrast during high flow, after a storm event, REE, Fe and TOC concentrations increase and a slightly negative Ce anomaly appears. These result are in agreement with hydrological models developed for this catchment (Durand and Torres, 1996).

In conclusion, these results suggest that : (i) the chemical composition of draining waters depends on element speciation and on interactions at the soil/water interface, (ii) the control exerted by the colloidal phases in the fate and transport of trace-elements in surface and groundwaters is of prime importance and (iii) the seasonal chemical variations at the outlet are due to various contributions of the two contrasted draining waters.

References :

- Durand P., Torres J.L., 1995. *Journal of hydrology*, **181**: 1-22.
Eyrolle F., Benedetti M., Benaim J.Y., Fevrier D., 1996. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **60**: 3643-3656.
Shiller A.M., 1997. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **61**: 4321-4330.
Sholkovitz E.R., 1995. *Aquatic Geochemistry* **1**, 1-34.
Shiller A.M. and Boyle E.A., 1987. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **51**: 3273-3277.



MEMOIRES DE GEOSCIENCES RENNES
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
35042 - RENNES Cédex
Tél : (33) 02-99-28-60-80 - Fax (33) 02-99-28-26-02

N° 1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). **Epuisé**

N° 2 - G. QUERRE - Palingénèse de la croûte continentale à l'Archéen : Les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl. (1985). **Epuisé**

N° 3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9, tabl., 19 pl. (1985). **Epuisé**

N° 4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl. (1985). **55 FF**

N° 5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli", segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16, tabl., 12 pl. (1986). **70 FF**

N° 6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaïne. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). **55 FF**

N° 7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). **115 FF**

N° 8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). **95 FF**

N° 9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemple des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl. (1986). **Epuisé**

N° 10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes Centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987). **Epuisé**

N° 11 - J.S. SALIS - Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000-70.000 BP dans la Chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987). **90 FF**

- N° 12 - Y. GERARD** - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987). **75 FF**
- N° 13 - H. TATTEVIN** - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987). **95 FF**
- N° 14 - J.L. PAQUETTE** - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme écolitique. Chaîne hercynienne et chaîne alpine. 190 p., 88 fig., 39 tab., 2 pl. (1987). **95 FF**
- N° 15 - B. VENDEVILLE** - Champs de failles et tectonique en extension; modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987). **265 FF**
- N° 16 - E. TAILLEBOIS** - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). **110 FF**
- N° 17 - J.P. COGNE** - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl. (1987). **90 FF**
- N° 18 - E. DENIS** - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). **140 FF**
- N° 19 - M. BALLEVRE** - Collision continentale et chemins P-T : l'Unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). **Epuisé**
- N° 20 - J.P. GRATIER** - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). **85 FF**
- N° 21 - R.P. MENOT** - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). **Epuisé**
- N° 22 - S. BLAIS** - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11 pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). **160 FF**
- N° 23 - A. CHAUVIN** - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du Quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). **100 FF**

- N° 24 - J.P. VUICHARD**- La marge austroalpine durant la collision alpine; évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). **170 FF**
- N° 25 - C. GUERROT** - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., I pl. (1989). **90 FF**
- N° 26 - J.L. LAGARDE** - Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méseta marocaine. 353 p., 244 fig., 15pl. (1989). **210 FF**
- N° 27 - Ph. BARDY** - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricaïn et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., I pl. hors-texte. (1989). **175 FF**
- N° 28 - D. GAPAIS** - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab. (1989). **275 FF**
- N° 29 - E. LE GOFF** - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). **150 FF**
- N° 30 - D. KHATTACH** - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). **100 FF**
- N° 31 - A. HAIDER** - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). **130 FF**
- N° 32 - T. DANIEL** - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab. (1989). **210 FF**
- N° 33 - C. LECUYER** - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab. (1989). **200 FF**
- N° 34 - P. RICHARD** - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig. (1989). **400 FF**
- N° 35 - J. de BREMOND d'ARS** - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl. (1989). **180 FF**
- N° 36 - A. LE CLEACH** - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeursthermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl. (1989). **100 FF**

- N° 37 - O. MERLE** - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl. (1990). **160 FF**
- N° 38 - P. ALLEMAND** - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl. (1990). **160 FF**
- N° 39 - Ch. BASILE** - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl. (1990) . **Epuisé**
- N° 40 - M. AUDIBERT** - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). **150 FF**
- N° 41 - G. RUFFET** - Paléomagnétisme et $40\text{Ar}/39\text{Ar}$: étude combinée sur des intrusions précambriennes et paléozoïques du Trégor (Massif Armoricaïn). 261 p., 80 fig., 19 tabl. (1991). **120 FF**
- N° 42 - P. SUZANNE** - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl. (1991). **210 FF**
- N° 43 - G. FIQUET** - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl. (1991). **130 FF**
- N° 44 - J. MARTINOD** - Instabilités périodiques de la lithosphère (Flambage, Boudinage en compression et en extension). 283 p., 117 fig., 3 tabl., 2 pl. couleur. (1991). **170 FF**
- N° 45 - M.O. BESLIER** - Formation des marges passives et remontée du manteau: Modélisation expérimentale et exemple de la marge de la Galice. 257 p., 86 fig., 5 tab., 2 pl. noir/blanc, 2 Pl. couleur. (1991). **180 FF**
- N° 46 - J.B.L. FRANCOLIN** - Analyse structurale du Bassin du Rio Do Peixe. (Brésil). 250 p., 83 fig., 3 tab., 9 pl. couleur. (1992). **300 FF**
- N° 47 - S. TOURPIN** - Perte des mémoires isotopiques (Nd, Sr, O) et géochimiques (REE) primaires des komatiites au cours du métamorphisme : exemple de la Finlande Orientale. 85 p., 53 fig., 23 tabl. (1992). **100 FF**
- N° 48 - J.A. BARRAT** - Genèse des magmas associés à l'ouverture d'un domaine océanique : Géochimie des laves du Nord-Est de l'Afrique (Mer Rouge - Afar) et d'Arabie. 175 p., 47 fig., 23 tab. (1992). **100 FF**
- N° 49 - E. HALLOT** - Injection dans les réservoirs magmatiques. Contraintes pétrologiques (Massifs de Fort La Latte et de Saint Briec, Bretagne Nord) et modélisation analogique. 331 p., 101 fig., 30 tabl. (1993). **180 FF**

N° 50 - T. SOURIOT - Cinématique de l'extension post-pliocène en Afar. Imagerie SPOT et modélisation analogique. 225 p., 2 pl. coul., I tabl., 91 fig., 16 pl. photo., I carte H.Texte. (1993). **190 FF**

N° 51 - T. EUZEN - Péetrogenèse des granites de collision post-épaississement. Le cas des granites crustaux et mantelliques du Complexe de Pontivy-Rostrenen (Massif Armoricaïn, France). 350 p., 2 pl. coul., 34 tabl. en annexe, (1993). **190 FF**

N° 52 - J. LE GALL - Reconstitution des dynamismes éruptifs d'une province paléovolcanique : l'exemple du graben cambrien du Maine (Est du Massif Armoricaïn). Péetrogenèse des magmas andésitiques et ignimbritiques et leur signification dans l'évolution géodynamique cadomienne. 370 p., 30pl. photo., I pl. coul. (1993). **350 FF**

N° 53 - J. C. THOMAS - Cinématique tertiaire et rotations de blocs dans l'ouest de l'Asie Centrale (Tien Shan Kirghiz et dépression Tadjik). Etude structurale et paléomagnétique. 330 p., 107 fig., 2 pl. coul., 18 tabl., 1 carte, annexes. (1993). **220 FF**

N° 54 - F. LAFONT - Influences relatives de la subsidence et de l'eustatisme sur la localisation et la géométrie des réservoirs d'un système deltaïque. Exemple de l'Eocène du bassin de Jaca, Pyrénées Orientales. 270 p., 115 fig., dont 17 pl. couleur. (1994). **150 FF**

N° 55 - C. BIELLMANN - Stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température. Implications pour le stockage du Carbone dans le manteau terrestre. 230 p., 74 fig., 11 tabl., 1 pl. couleur (1993). **175 FF**

N° 56 - A. POTREL - Evolution tectono-métamorphique d'un segment de croûte continentale archéenne. Exemple de l'Amsaga (R.I. Mauritanie), dorsale Réguibat (Craton Ouest Africain). 400 p., (dont annexes) 125 fig., 21 tabl., 1 pl. couleur, 43 pl. photo (1994). **270 FF**

N° 57 - M. KUNTZ - Approche expérimentale de la déformation dans les systèmes préfracturés : Contribution à l'étude de l'inversion tectonique des bassins sédimentaires. 220 p., 19 pl., 87 fig., 3 tabl. (1994). **155 FF**

N° 58 - D. ROUBY - Restauration en carte des domaines faillés en extension. Méthode et applications. 266 p., 98 fig. dont annexes (1994). **180 FF**

N° 59 - J.J. TONDJI-BIYO - Chevauchements et bassins compressifs. Influence de l'érosion et de la sédimentation. Modélisation analogique et exemples naturels. 426 p., 141, fig., 4 pl. couleur, 21 tableaux, dont annexes (1995). **270 FF**

N° 60 - H. BOUHALLIER - Evolution structurale et métamorphique de la croûte continentale archéenne (Craton de Dharwar, Inde du Sud). 277 p., 100 fig., dont 5 pl. coul., 7 tab., dont annexes (1995). **150 FF**

- N° 61 - P. GAUTIER** - Géométrie crustale et cinématique de l'extension tardi-orogénique dans la domaine centre-égéen îles des Cyclades et d'Eubée, Grèce). 430 p., 89 fig., dont 4 pl. coul., 1 tabl., dont annexes (1995). **220 FF**
- N° 62 - M.T. ROMAN BERDIEL** - Mécanismes d'intrusion des granites supracrustaux. Modèles analogiques et exemples naturels. 270 p., 75 fig., 5 pl. laser, 9 tabl. (1995). **160 FF**
- N° 63 - M. JULLIEN** - Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. 226 p., 61 fig., 8 tabl. (1995). **150 FF**
- N° 64 - Y. LAHAYE** - L'altération des komatiites. 224 p., 70 fig., 29 tabl., + annexes (1995). **150 FF**
- N° 65 - A. CRAVE** - Quantification de l'Organisation des réseaux hydrographiques. 210 p., 68 fig., dont annexe (1995). **120 FF**
- N° 66 - A. ESSAIFI** - Relations entre magmatisme-déformation et altération hydrothermale : L'exemple des Jebilet centrales (Hercynien, Maroc). 331 p., 248 fig., 4 tabl., dont annexes (1995). **170 FF**
- N° 67 - M. LE RAVALEC** - Vitesses et perméabilité des roches : modélisation du rôle des fluides et des fissures. 276 p., 119 fig. 3 pl. couleur, 5 tabl., dont annexe (1996). **140 FF**
- N° 68 - A. SEMIANI** - Métallogénie de la zone de cisaillement aurifère est-ouzzalienne : structure, pétrologie et géochimie des gisements d'or de Tirek-Amesmesssa (Hoggar occidental, Algérie). 262 p., 72 fig., 36 tabl., 4 pl. couleur + annexes, (1996). **130 FF**
- N° 69 - F. MOREAU** - Méthodes de traitement de données géophysiques par transformée en ondelettes. 177 p., 57 fig., + annexes. (1996). **100 FF**
- N° 70 - B. TOURNERIE** - Imagerie de réflecteurs électromagnétiques en régime diffusif : Méthode et applications en Géophysique. 165 p., 45 fig., 8 tabl., + annexes, (1996). **100 FF**
- N° 71 - T. NALPAS** - Inversion des grabens du Sud de la Mer du Nord. Données de sub-surface et modélisation analogique. 245 p., 110 fig., dont 10 pl. coul., (1996). **120 FF**
- N° 72 - M. URREIZTIETA** - Tectonique néogène et bassins transpressifs en bordure méridionale de l'Altiplano-Puna (27°S), Nord-Ouest argentin. 311 p., 111 fig., 5 tabl., 6 pl. couleur, dont annexe. (1996). **200 FF**

N° 73 - A.N. KOUAMELAN - Géochronologie et Géochimie des Formations Archéennes et Protérozoïques de la Dorsale de Man en Côte d'Ivoire. Implications pour la Transition Archéen-Protérozoïque. 290 p., 99 fig., 23 tabl., 2 pl. couleur, dont annexe (1996). **120 FF**

N° 74 - Y. GARCIA - Variation de l'intensité du champ magnétique en France durant les deux derniers millénaires. 331 p., 122 fig., 35 tabl., dont annexe. (1996). **150 FF**

N° 75 - M. A. SANTOS PINTO - Le recyclage de la croûte continentale archéenne : Exemple du bloc du Gavião- Bahia, Brésil. 193 p., 102 fig., 51 tabl. (1996). **100 FF**

N° 76 - D. CHARDON - Les déformations continentales archéennes : Exemples naturels et modélisation hermomécanique. 300 p., 127 fig., 6 tabl., 4 pl. photo; dont annexes. (1997). **130 FF**

N° 77 - C. ROBIN - Mesure stratigraphique de la déformation : Application à l'évolution jurassique du Bassin de Paris. 293 p., 129 fig., 9 pl. couleur, dont annexes. (1997). **180 FF**

N° 78 - D. GRANJEON - Modélisation stratigraphique déterministe : Conception et applications d'un modèle diffusif 3D multilithologique. 197 p., 56 fig., 22 tabl., 8 pl. couleur. (1997). **100 FF**

Hors Série - P. DAVY, F. GUILLOCHEAU, B. HAMELIN (Coordinateurs) - Géomorphologie : Processus et modélisation. Ecole thématique du CNRS, 146 p., 69 fig., 2 tabl., Lumigny, Juillet (1997). **50 FF**

N° 79 - A. JAFFREZIC - Géochimie des éléments métalliques, des nitrates et du carbone organique dissous dans les eaux et les sols hydromorphes. Agriculture intensive et qualité des eaux dans les zones humides en Bretagne. 296 p., 143 fig., 46 tabl., 1 pl. coul., dont annexes (1997). **130 FF**

N° 80 - O. BOUR - Transferts de fluides dans les milieux fracturés : Effets d'échelle. 272 p., 100 fig., 1 tabl., (1997). **100 FF**

N° 81 - E. BONNET - La localisation de la déformation dans les milieux fragile-ductile : Approche expérimentale et application à la lithosphère continentale. 183 p., 85 fig., 4 tabl., (1997). **85 FF**

N° 82 - S. GESSA - Le genre Nowakia (Dacryoconarides) dans le Praguien de la République Tchèque : Biométrie, systématique, phylogénie, paléoenvironnements. 256 p., 132, fig., 8 pl., + annexes. (1997). **125 FF**

N° 83 - T. MAUDUIT - Déformation gravitaire synsédimentaire sur une marge passive : modélisation analogique et application au Golfe de Guinée. 260 p., 96 fig., dont 12 pl. coul., (1998). **100 FF**

N° 84 - G. QUEREL - Cristallochimie des éléments traces dans les phases du manteau terrestre : applications de la spectroscopie de luminescence à haute pression et haute température. 241 p., 101 fig., 23 tabl., (1998). **95 FF**

N° 85 - M. DIRAISON - Evolution cénozoïque du Bassin de Magellan et tectonique des Andes australes. 333 p., 119 fig., dont 6 pl. coul., 2 pl. hors-texte, 7 tabl., (1998). **130 FF**

N° 86 - S. BONNET - Tectonique et dynamique du relief : le socle armoricain au Pléistocène. 352 p., 144 fig., dont 7pl. coul., +1 pl. coul. et 3 transparents en annexe, (1998). **115 FF**

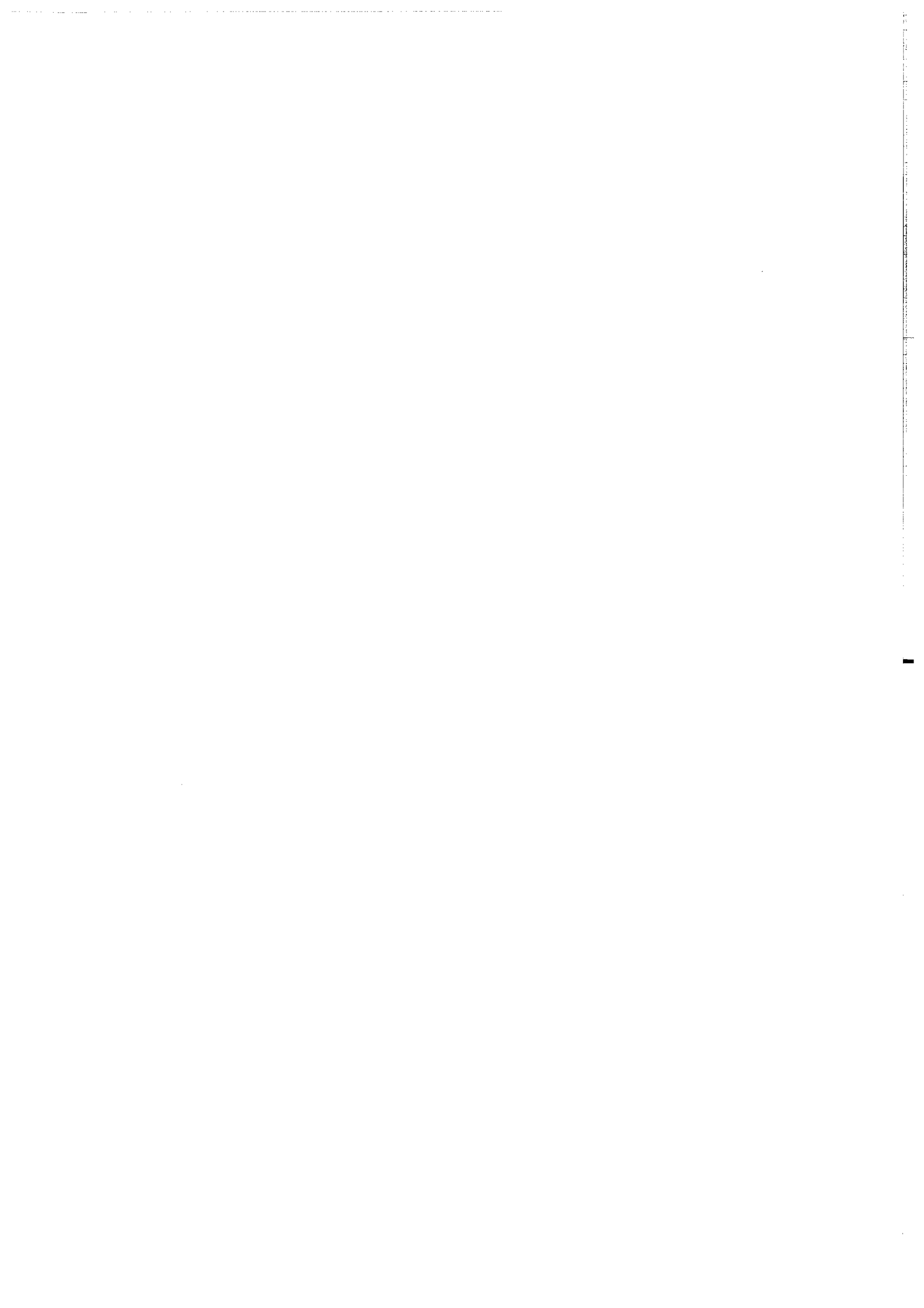
N° 87 - F. TOUCHARD - Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé : site de Ploëmeur (Morbihan). 271 p., 103 fig., dont 5 coul., 37 tabl., annexe. (1999). **115 FF**

N°88 - T.V. LE - Stratigraphie sismique et modélisation stratigraphique : application à l'évolution tectonique oligo-miocène du Bassin du Fleuve Rouge (Vietnam). 229 p., 131 fig., dont 16 pl. coul. + annexes (1999). **110 FF**

N° 89 - V. CHAVAGNAC - Behaviour of the Sm-Nd isotopic system during metamorphism : examples from the HT-LP metamorphic terrane of the Limpopo Belt, South Africa and the UHP metamorphic terrane of Dabieshan, Central China. 405 p., 126 fig., 47 tabl. (1999). **150 FF**

N°90 - J. MOLENAT - Rôle de la nappe sur les transferts d'eau de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. 272 p., 87 fig., 19 tabl., 3 pl. couleur. (1999). **100 FF**

N° 91 - C. RIOU - Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes : Application au traçage hydrologique. 293 p., 74 fig., 17 tabl., + annexes. (1999) **100 FF.**



Résumé

Les objectifs de ce travail sont de : (1) mieux comprendre l'hydrochimie des REE dans les eaux douces continentales (2) déterminer le mode de transport des REE dans ces systèmes (dissous/colloïdal) (3) tester les REE comme traceurs des circulations d'eau dans les bassins versants d'ordre 1, en climat océanique tempéré.

Le bassin versant de Kervidy (Bretagne) est situé sur un substratum schisteux imperméable. Deux domaines sont identifiés : (i) un domaine de versant bien drainé. La nappe profonde est oxydante et légèrement acide (pH=5,5) dans sa partie supérieure, alors que plus profondément elle est réductrice. L'eau est pauvre en matière organique sur l'ensemble de la nappe (COD <2 mg/l). (ii) une zone hydromorphe de fond de vallée composée de sols temporairement saturés en eau. La nappe superficielle y est riche en matière organique (COD = 10 à 30 mg/l) et présente un pH légèrement plus élevé ($\approx 6,5$). Ces eaux sont temporairement réductrices (Eh \approx 250 mV en hiver et au printemps).

Cette étude comporte un suivi bimensuel des teneurs en éléments traces et en COD dans les eaux filtrées à 0,2 μ m et des paramètres chimiques (Eh, pH). La séparation des espèces sous forme colloïdale et des solutés a été réalisée par ultrafiltration tangentielle. Les teneurs en éléments traces ont été déterminées par ICP-MS.

Cette étude montre que chaque système possède une signature en REE spécifique stable dans le temps. Ces signatures ne sont pas liées à l'encaissant géologique mais à des processus physico-chimiques se produisant à l'interface eau/roche. La forte anomalie négative en Ce dans la partie supérieure de la nappe profonde (Ce/Ce* \approx 0,06 à 0,6) résulte de l'oxydation du Ce³⁺ en Ce⁴⁺ (précipitation sous forme de CeO₂ insoluble). L'absence d'anomalie dans la partie inférieure de la nappe profonde est la conséquence des conditions réductrices. L'absence d'anomalie en Ce et l'enrichissement en LREE par rapport aux HREE de la nappe superficielle de fond de vallée est liée à la complexation des REE par des colloïdes organiques. En outre les variations temporelles des abondances sont contrôlées par des changements de conditions rédox. Les teneurs en métaux traces et en COD du ruisseau à l'exutoire augmentent avec les débits. Ainsi, les eaux des zones hydromorphes alimentent le ruisseau majoritairement en périodes de crue.

Cette étude met en évidence le rôle majeur de deux facteurs sur la distribution des REE et leur transfert vers les réseaux hydrographiques : la présence de colloïdes et le fonctionnement hydrologique du bassin versant.

Nos résultats révèlent un lien étroit entre l'hydrologie du système, les conditions d'oxydo-réduction et la nature des particules colloïdales. Ces facteurs sont à considérer pour toute estimation des flux de métaux traces depuis le système terrestre jusqu'au réseau hydrographique.

Mots clefs : Terres Rares, R.E.E., métaux traces, géochimie, bassin versant, nappe souterraine, sols hydromorphes, colloïdes, matière organique.