

Année Universitaire : 2012-2013

## **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

Discipline : Sciences de la Terre

présentée et soutenue publiquement

par :  
Nathalie GASSAMA

Le 14 juin 2013  
à 14h30  
Amphithéâtre A40, UFR de Pharmacie

-----

**JURY :**  
**(Par ordre alphabétique)**

M. Marc BENEDETTI	Professeur des universités	Université Paris7
M. Etienne DAMBRINE	Professeur des universités	Université de Chambéry
Mme Mélanie DAVRANCHE	Maître de conférences, HDR	Université de Rennes 1
Mme Aline DIA	Directeur de Recherche	CNRS, Université de Rennes 1
Mme Cécile GROSBOIS	Maître de conférences, HDR	Université de Tours
Mme Nathalie GUIVARC'H	Professeur des universités	Université de Tours



# Table des matières

<i>Introduction</i> .....	7
<i>Partie I Spéciation chimique - Différentes échelles d'observation</i> .....	11
I – Spéciation à l'échelle de la membrane cellulaire – Membrane Liquide Supportée .....	15
I – 1 - Principe des méthodes SLM.....	16
I – 2 – Paramétrisation de l'équation du flux – identification des espèces transportées .....	17
I – 3 – Extractions.....	19
I – 3 – 1 – Cu seul.....	19
I – 3 – 2 - Cu en présence d'acide sulfosalicylique .....	19
I – 3 – 3 - Cu en présence d'acide salicylique .....	20
I – 4 – Détermination analytique de la spéciation et biodisponibilité.....	21
I – 4 – 1 – Détermination analytique .....	21
I – 4 – 2 – DGT/SLM/PLM versus biodisponibilité .....	22
I – 4 – 3 - Sélectivité des mécanismes réactionnels – cas des bactéries .....	24
I – 4 – 4 - Interactions entre plusieurs cations métalliques.....	24
I – 4 – 5 - Conclusion sur cette partie .....	25
II – Spéciation à l'échelle d'un versant – les eaux de sols .....	25
II – 1 – Collecte des solutions de sol .....	26
II – 2 - Distribution des éléments chimiques .....	28
II – 2 – 1 - Composés majeurs.....	28
II – 2 – 2 - Fe, Mn et métaux traces .....	28
II – 2 – 3 - Conditions redox des solutions du sol .....	28
II – 3 – Capacité de complexation et d'adsorption des solutions.....	29
II – 3 – 1 – Modes opératoires.....	29
II – 3 – 2 – Résultats.....	32
II – 3 – 3 - Modélisation du comportement des métaux traces .....	35
II – 4 - Compétition particules minérales/composés organiques dissous .....	36
II – 5 – Spéciation dans les solutions de sols .....	37
II – 5 – 1 - Manque d'uniformisation des approches.....	37
II – 5 – 2 - Dynamique d'écoulement du milieu dans la spéciation des ETM .....	37
II – 5 – 3 - Caractérisation de la MO et des phases hydroxylées comportant Fe, Al, Mn.....	38
II – 5 – 4 – Conclusion sur la spéciation des ETM dans les sols .....	40
III – Spéciation à l'échelle d'un lac – lac de barrage, influence des courants.....	40
III – 1 – Collecte des échantillons.....	41
III – 2 – Comportement des métaux traces dans la colonne d'eau .....	42
III – 2 – 1 – Conditions redox.....	42
III – 2 – 2 – Al, Fe et Mn.....	44
III – 2 – 3 – Métaux traces dans la colonne d'eau .....	45
III – 3 - Spéciation des métaux dans les lacs .....	48
IV – Perspective d'études.....	52
Références bibliographiques de cette thématique .....	54
<i>Partie II Utilisation des composés chimiques comme traceurs des mécanismes</i> .....	67
I – Eaux de surface : identification des contributions atmosphériques, de l'altération et de la végétation .....	68
I – 1 – Cas d'un massif montagneux à faible impact anthropique local .....	69
I – 2 – Précipitations et eaux de rivières.....	69
I – 3 – Identification des contributions .....	71
I – 3 – 1 – Contribution atmosphérique .....	71
I – 3 – 2 – Identification des mécanismes.....	72

I – 4 - Signature d’eaux de rivières – séparation des différentes contributions.....	75
II – Origine de la salinité des eaux d’un aquifère.....	75
II – 1 – Eaux riches en chlorure dans des plutons granitiques en position continentale – Cas de la Mine du Chardon, France.....	76
I – 1 – 1 – Alcalins et alcalino-terreux.....	76
I – 1 – 2 – Halogénures et isotopes stables de l’eau .....	78
I – 1 – 3 – Isotopes stables du sulfate en solution.....	78
I – 1 – 4 – Origine des fluides.....	79
II – 2 – Aquifère côtier : intrusion marine, interaction eau/roche de longue durée, retour d’eaux d’irrigation – Cas de l’aquifère du Vanur, Inde.....	79
II – 2 – 1 – Contexte climatique et hydrogéologique.....	81
II – 2 – 2 – Composés majeurs.....	81
II – 2 – 3 – Isotopes stables de l’eau.....	84
II – 2 – 4 – Rapport isotopique du Sr .....	85
II – 2 – 5 – Origine de la salinité.....	86
II – 3 – Origine des fluides.....	86
III – Caractérisation des masses d’eau, mise en évidence des mélanges.....	88
III – 1 - Discrimination entre plusieurs aquifères de même origine géologique.....	89
III – 1 – 1 - Signature des roches-hôtes .....	89
III – 1 – 2 – Eaux de nappes.....	92
III – 2 - Identification des mélanges d’eau dans un lac de barrage .....	95
III – 2 – 1 – Température et conductivité .....	96
III – 2 – 2 – Composés majeurs, Fe et Mn.....	97
III – 2 – 3 – Éléments traces.....	98
III – 2 – 4 – Circulation des eaux.....	98
III – 3 - Traçage des eaux.....	99
III – 3 – 1 – Traceurs systématiques – traceurs aléatoires.....	99
III – 3 – 2 – Travail avec des puits agricoles et/ou domestiques .....	100
III – 3 – 3 – Changement de « statut géochimique » des éléments : le titane .....	100
III – 3 – 4 – Mélanges d’eau dans un lac.....	100
IV – Perspective d’études.....	101
Références bibliographiques pour cette thématique.....	103
<i>Curriculum vitae</i> .....	<b>111</b>
<i>Choix d’articles personnels</i> .....	<b>124</b>

## Liste des figures

Figure 1. Représentation schématique de l'agrégation de molécules d'acides fulviques à la surface d'un grain d'hématite. L'augmentation de la force ionique de la solution favorise l'agrégation des acides fulviques sur l'hématite, leur nombre augmente mais aussi leur épaisseur. (Serge Stoll, Université de Genève, page personnelle 2012) .....	13
Figure 2. Coupe schématique d'une membrane cellulaire (Wikipedia, 2012).....	13
Figure 3. Représentation schématique du transport d'un cation métallique au travers d'une membrane cellulaire et de son assimilation par la cellule (Wilkinson and Buffle, 2004). .....	14
Figure 4. La vitamine B12. L'ion central est du Co (+II). (site internet du Réseau Universitaire des Centres d'Autoévaluation, 2012). .....	15
Figure 5. Différents types de transport du cation au travers de la membrane. M : forme libre du métal ; R : ligand transporteur dans la membrane ; L : complexant initialement présent dans la source ; L' : complexant présent dans l'extrait.....	17
Figure 6. Acides salicylique et sulfosalicylique. ....	17
Figure 7. a) Relation entre le flux normé et l'activité du ligand L présent dans la source. $K_f^1 > K_f^2$ . b) Relation entre le flux normé et le degré de complexation du métal M dans la solution-source. On a : $\log(J_{normé}) = K_{MR} + \log(R) - \log(\alpha)$ . 19	19
Figure 8. Extraction du cuivre seul. $\Delta$ : source ; $\square$ : extrait ; $\circ$ : total. a) $C_{Cu} = 4,94 \cdot 10^{-5}$ M et $pH_i = 6,4$ . b) Figurés vides : $C_{Cu} = 4,06 \cdot 10^{-6}$ M et $pH_i = 6,0$ ; Figurés pleins : $C_{Cu} = 4,28 \cdot 10^{-6}$ M et $pH_i = 6,1$ . ....	19
Figure 9. Évolution du flux normé dans l'extrait (sur 40') en fonction du log de l'activité de l'acide sulfosalicylique dans la source.....	20
Figure 10. Relation entre le log du flux normé et le log du degré de complexation du cuivre. Figuré vide, borne inférieure de la littérature ; figuré plein, borne supérieure des données personnelles. ....	20
Figure 11 . Évolution du log du flux normé ( $\circ$ et $\bullet$ ) et du log du degré de complexation en fonction du log de l'activité en acide salicylique dans la source. ( $\square$ ) : calcul de $\alpha$ effectué avec les données de MINEQL+ ; ( $\Delta$ ) : calcul de $\alpha$ effectué avec les données de la littérature. ....	20
Figure 12. Adsorption du Cd sur des cultures pures de diverses bactéries gram-plus et -moins. Chaque point représente une série d'expériences. La courbe en pointillés représente le comportement d'adsorption moyen déterminé à partir de ces expériences. Les courbes pleines représentent les limites d'incertitude sur les constantes d'adsorption mesurées (Yee and Fein, 2001). Ici, la majorité des sites adsorbants sont les sites carboxyliques. ....	24
Figure 13. Dispositif de prélèvement des eaux.....	27
Figure 14. Exemple de profil d'un des sites d'étude.....	27
Figure 15. a) Diagrammes pE-pH du manganèse et du fer pour les trois sites (modifié d'après Sposito, 1989). b) Gamme de pE pour Mn et Fe dans les solutions du sol issues des six piézomètres (Pelfrène, 2008). ....	29
Figure 16. Allures des courbes de titration voltamétrique, intensité ( $I_p$ ) de pic en fonction des ajouts de métal, et du potentiel ( $E_p$ ) de pic en fonction des ajouts de métal, d'un milieu complexant pour un métal M. a) Complexe inerte : (1) très stable, (2) modérément ou peu stable, (3) courbe de calibration (blanc, $KNO_3$ 0,1 M). b) (1) Complexe labile, (2) Courbe de calibration. ....	30
Figure 17 . Cadmium. Réponse voltamétrique et courbe de titration correspondante pour un échantillon (Pelfrène, 2008).....	32
Figure 18. Cuivre. Trois cas enregistrés : a-b) processus de complexation présentant diverses cinétiques (a plus lent que b), c) uniquement de l'adsorption, d) adsorption + complexation (Pelfrène et al., 2008).....	33
Figure 19. Plomb. Courbes de titration caractéristiques de chacun des sites 1b, 2b et 3b (Pelfrène, 2008).....	33
Figure 20. Zinc. a) Réponse voltamétrique et courbe de titration correspondante en présence de complexes labiles ; b) courbe de titration pour des échantillons comportant principalement des complexes inertes (Pelfrène, 2008). ....	34
Figure 21. Concentrations observées des métaux traces dans la fraction particulaire en fonction de la valeur prédite de métaux adsorbés sur les oxydes en utilisant PHREEQC, pour chaque échantillon considéré. Le trait plein décrit une égalité parfaite entre les valeurs observées et prédites (1:1). (Pelfrène and Gassama, 2012) .....	36
Figure 22. Distribution de Cd, Cu, Pb et Zn pour chaque piézomètre calculée avec PHREEQC ( $\equiv$ SOMeOH : métal lié aux sites de surface [ $\equiv$ FeOH + $\equiv$ AlOH + $\equiv$ SiOH], Me-DOM : métal lié à la matière organique dissoute, Me-inorg : métal lié aux composés inorganiques dissous). Distributions sur les surfaces d'oxydes calculées pour toutes les stations et toutes les dates (FeOx: oxyde de fer, AlOx: oxyde d'aluminium, SiOx: silice). (Pelfrène and Gassama, 2012).....	36
Figure 23. Structure des substances humiques (Nebbioso and Piccolo, 2012). ....	39
Figure 24. Sites d'échantillonnage du lac de Bicaz. ....	42
Figure 25. Proportion de la phase particulaire acido-soluble (concentration particulaire/concentration totale) pour le fer, le manganèse et le carbone organique, dans la colonne d'eau. ....	43

Figure 26. Variation de la concentration en Al versus Fe et en Fe versus Rb dans les particules acido-solubles a) et b) des MES du lac de Bicaz ; c) et d) des MES des eaux de sols (Thèse Aurélie Pelfrène : a, horizon supérieur ; b, horizon graveleux).....	49
Figure 27. Relation Al/Fe dans les particules évoluées de lacs a) composition totale mesurée dans des trappes à sédiments laissées plus de 4 semaines en place (Ogier, 1999), b) Lac de Bicaz, digestion douce (HNO <sub>3</sub> pH=2, à 25°C) des sédiments prélevés aux 3 sites d'étude.....	50
Figure 28. Schéma comparatif de la cellule unitaire sans défaut du modèle de Drits et de celle du modèle de Michel. Les atomes d'oxygène sont en rouge, le fer octaédrique en jaune, le fer tétraédrique en bleu. Pour plus de clarté, les sites octaédriques et tétraédriques sont représentés non déformés, et les sites partiellement occupés sont représentés comme pleinement occupés. (a) Cellule unitaire sans défaut du modèle de Drits (Drits et al., 1993). (d) Cellule unitaire du modèle de Michel (Michel et al., 2007). En permettant l'occupation des sites tétraédriques (a et b), et en fixant la position des atomes de fer plutôt que d'utiliser partiellement l'ensemble des sites (c et d), il est possible de passer d'une phase sans défaut du modèle de Drits à un arrangement local de type modèle de Michel (d'après Maillot et al., 2011).....	50
Figure 29. Les principales « familles » d'oxyde de Mn(IV). En bleu sont représentés les polyèdres de coordination du manganèse (sphères blanches), dont les sommets sont des atomes d'oxygène (petites sphères vertes). Les cations compensateurs et les molécules d'eau ont été volontairement omis. Les modèles de structure de α, β, γ, ε et λ-MnO <sub>2</sub> employés sont la hollandite, la pyrolusite, la ramsdellite, la birnessite, l'akhtenskite et la forme spinelle lacunaire (sans nom), d'après Post et al. (1982); Wyckoff (1963); Post et Heaney (2004); Silvester et al. (1997); Kondrashev et Zaslavskii (1951) et Thackeray et al. (1993), respectivement. (D'après Grangeon, 2008).....	51
Figure 30. Structure en feuillets des hydroxydes doubles lamellaires : M(II) = Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ; M(III) = Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> ; A <sup>n-</sup> =Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . (You et al., 2001).....	52
Figure 31. Évolution de la concentration de a) Na <sup>+</sup> , b) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , et c) Cl <sup>-</sup> avec l'altitude. d) Variation de la concentration en Na <sup>+</sup> en fonction de celle en H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> . .....	70
Figure 32. Identification des caractéristiques d'exportation et de stockage/consommation enregistrées pour chaque saison pour a) Na, b) K, c) Ca, d) Mg, e) le sulfate, et pour le f) nitrate. Quelques barres d'erreur ont été représentées, les autres ne le sont pas pour raison de clarté des figures.....	72
Figure 33. Évolution de a) la concentration en H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> en fonction de ΔNa, b) ΔCa en fonction de ΔNa, c) ΔNa en fonction de ΔK, et d) H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> en fonction de ΔMg, pour les trois saisons. ....	73
Figure 34. Corrélations linéaires de a) ΔNO <sub>3</sub> en fonction de ΔK, et de b) ΔNO <sub>3</sub> en fonction de ΔSO <sub>4</sub> . Les pentes sont calculées pour une saison.....	74
Figure 35. Variation des concentrations en Na, K, Ca et Mg en fonction des concentrations en chlorure. ○ eaux de teneurs en chlorure comprises entre 0 et 50 mM, □ entre 50 et 220 mM. ....	77
Figure 36. Variation des concentrations en Rb, Cs, Sr et Li en fonction des concentrations en chlorure. ....	77
Figure 37. Variation du log du rapport Cl/Br (exprimé en ppm) en fonction du log de la concentration en chlorure dans l'eau de mer au cours de son évaporation et de la précipitation progressive des sels évaporitiques (figurés pleins). Les figurés vides représentent les échantillons d'eau de la mine du Chardon.....	78
Figure 38. Variation du rapport isotopique du soufre en fonction du rapport isotopique de l'oxygène dans le sulfate dissous. Les étiquettes correspondent à la profondeur d'échantillonnage (160, 200, 320, 400 m). ....	78
Figure 39. Modèle de mélange entre des eaux de recharge (de type échantillons de 200 m) et un pôle de type ancienne mer (niveaux 320 et 400 m). ....	79
Figure 40. a) Carte géologique simplifiée et position des puits du Vanur. 1) charnockite, 2) grès de Ramanathapuram, 3) grès de Vanur, 4) argiles d'Ottai contenant des lentilles de craie, 5) craie de Kadaperikuppam, 6) argile de Manaveli + craie de Turuvai, 7) grès de Cuddalore, 8) alluvions. b) Ecoulement principal dans l'aquifère de Vanur : contributions identifiées (flèche pleine) et supposées (flèche pointillée). Aucune intrusion marine n'a été identifiée et les puits les plus profonds de la zone ouest semblent déconnectés de ceux de la zone est (#47 and 48) (flèches barrées). (Gassama et al., 2012c) .....	80
Figure 41. Cartes piézométriques de l'aquifère de Vanur de juin 2000 et juin 2001 (AWS, cette étude) et position des puits. (d'Ozouville et al., 2006 ; Gassama et al., 2012b).....	80
Figure 42. a) Variation de la concentration en Na <sup>+</sup> en fonction de celle en Cl <sup>-</sup> dans les eaux échantillonnées en octobre 2000. La ligne pointillée représente la corrélation linéaire pour un mélange entre les eaux de recharge (MEW) et une eau de mer moyenne (ASW ; Berner and Berner, 1996). b) variation de la concentration en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en fonction de celle en Cl <sup>-</sup> dans les échantillons collectés en janvier 2001. ....	82
Figure 43. Rapport molaire Ca/Mg versus Mg/K dans les eaux souterraines collectées a) en octobre 2000, b) janvier 2001, c) juin 2001, et d) octobre 2001. ASW : Average Sea Water (Berner and Berner, 1986). ....	83

Figure 44. Etat d'équilibre des eaux du Vanur (toutes les saisons) exprimé dans un diagramme des champs de stabilité de la gibbsite/kaolinite/Na-smectite/albite. Les limites du domaine de la Na-smectite dépendent aussi de la teneur en $Mg^{2+}$ et du pH. Les calculs ont été effectués à 25°C, sauf pour les espèces de la silice (à T échantillon).....	84
Figure 45. Rapport $SO_4/Cl$ (en mol/mol) en fonction de la concentration en $SO_4$ (octobre 2000). La ligne en pointillés représente le rapport de l'eau de mer. MEW correspond au pôle eaux de recharge. R1 sont des eaux de pluie.....	84
Figure 46. Distribution de $\delta^{18}O$ en fonction de $\delta D$ exprimés en ‰ par rapport au SMOW. a) janvier 1999, b) octobre 2000, et c) janvier 2001. La ligne droite représente la droite météorique locale. Les flèches aident à localiser les points des eaux de pluie. d) Variation de la concentration en $Cl^-$ en fonction de $\delta^{18}O$ (octobre 2000 et janvier 2001). Les lignes en pointillés représentent un mélange entre eau de mer et 1) eaux de Cuddalore, 2) eaux de recharge de Vanur, 3) MEW. Les nombres correspondent au pourcentage d'eau de mer dans le mélange.....	85
Figure 47. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de $1/Sr$ mesuré dans les eaux (octobre 2000 et janvier 2001) (d'Ozouville et al., 2006).....	86
Figure 48. Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de la teneur en $Cl$ (janvier 2001). Les échantillons suspectés d'être mélangés à des eaux d'irrigation riches en $NO_3$ et en $Cl$ sont représentés en noir. Les lignes pointillées représentent les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ enregistrés dans la mer et les engrais échantillonnés (Fert#). Fert3 et Fert9 ne contiennent pas de $Cl$ . (Gassama et al., 2012b). ....	86
Figure 49. Distribution du rapport isotopique en soufre (dans le sulfate) en fonction de la teneur en sulfate. L'évolution concomitante du rapport isotopique du soufre et de la teneur en sulfate dans les échantillons de moyenne profondeur peuvent s'expliquer par un processus de réduction bactérienne partielle. La ligne en pointillés correspond à un mélange possible avec du sulfate d'origine marine.....	88
Figure 50. Distribution de a) Na versus TDS, b) Li versus Mg dans les échantillons d'eau. ....	92
Figure 51. Distribution de a) Sr versus Ca, b) Rb versus K dans les échantillons d'eau. ....	93
Figure 52. Distribution de a) Ba versus Li dans les échantillons d'eau, b) Ba versus Li dans l'aquifère de Vanur. ....	93
Figure 53. Distribution de a) Na versus Ti, b) Ca versus Ti, c) As versus Ti, et d) As versus Sc dans les échantillons d'eau d'octobre 2001. ....	94
Figure 54. Profils de température et de conductivité électrique mesurés aux trois sites, a) juillet 2005, b) octobre 2005, c) avril 2006 aux sites #1 et #2, d) avril 2006 au site #3, e) juin 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne de soutirage. Couche d'intrusion : mauve ; courant profond : vert. ....	97
Figure 55. Profils du a) sulfate et du b) Fe dissous, aux trois sites en octobre 2005. La ligne noire indique la profondeur de la vanne.....	97
Figure 56. Profils du a) Ba dissous, b) Rb dissous, c) Ba total, d) Rb total, mesurés aux trois sites en avril 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne. ....	98
Figure 57. Croquis de la position des couches particulières. En octobre 2005 : un plongement rapide des eaux de rivières qui forment un courant profond à la hauteur de la vanne, confondu avec la thermocline. En avril 2006 : une couche d'intrusion qui s'estompe avant le site aval et un faible courant profond qui limite les échanges entre le haut et le bas de la colonne d'eau. En juin 2006 : une couche d'intrusion stable jusqu'au site aval et un courant profond. .	99
Figure 58. Distribution des teneurs en Cr et en V dans la colonne d'eau du réservoir de Bicaz en octobre 2005.....	100
Figure 59. Variation pH mesurés dans la colonne d'eau du réservoir de Bicaz. ....	101

## Liste des tableaux

$$Efficacité = \left( \frac{C_i^{extrait} - C_f^{extrait}}{C_i^{source}} \right) \times 100$$

Tableau 1. Efficacité de l'extraction du cuivre et de l'acide salicylique. ....	21
Tableau 2. Efficacité de l'extraction de l'acide salicylique sur 60'. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles des expériences sur le cuivre. ....	21
Tableau 3. Valeurs moyennes mesurées de la capacité de complexation (CC) et de la constante de stabilité conditionnelle correspondante (log K) pour chaque station en 2006. ads : processus d'adsorption. ns : pas assez d'échantillon pour l'analyse en DPASV. ** : complexes inertes. (Pelfrène and Gassama, 2012). ....	34
Tableau 4. Constantes d'équilibre utilisées pour le calcul thermodynamique. (Pelfrène and Gassama, 2012) ....	35
Tableau 5. Pour chaque élément, proportion présente dans les matières en suspension (phase acido-soluble) comparée à la concentration totale dans l'eau brute, pour chaque saison, et pour une année. ....	44
Tableau 6. Corrélations calculées entre Al, Fe, Mn et Si dans les phases dissoute et particulaires (acido-solubles) (concentrations en mol/L). Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses. ....	45
Tableau 7. Corrélations calculées entre les métaux traces et le fer dans les phases dissoute et particulaires (acido-solubles). Les concentrations sont exprimées en mol/L. Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses. ....	46
Tableau 8. Corrélations calculées entre les éléments traces et l'aluminium dans la phase dissoute, et le manganèse dans les phases particulaires (acido-solubles). Les concentrations sont exprimées en mol/L. Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses. ....	47
Tableau 9. Solubilité des éléments traces et leur association avec les oxyhydroxydes de fer. ....	48
Tableau 10. Corrélations calculées entre l'Al, le Rb, le Ba, l'U et le Fe dans les phases particulaires acido-solubles de sols (Thèse Aurélie Pelfrène), pour les deux périodes de saturation continue. ....	49
Tableau 11. Corrélations linéaires calculées entre la concentration des éléments majeurs (en mol/L) et l'altitude (m), dans les eaux de rivières, pour chaque saison. ....	71
Tableau 12. Rapports X/Cl moyen (en (mol/L)/(mol/L)) mesurés dans les précipitations (pluies et névés) échantillonnées pour chaque saison. ....	71
Tableau 13. Origine des eaux riches en chlorure dans des granites de domaine intracontinental. 1. Frapé and Fritz, 1982; 2. Frapé et al., 1984 ; 3. Bottomley et al., 1994 ; 4. Gascoyne, 2004 ; 5. Fontes et al., 1989 ; 6. Nordstrom, 1983 ; 7. Nordstrom et al., 1989 ; 8. Sie and Frapé, 2002 ; 9. Edmunds et al., 1985 ; 10. Savage et al., 1985 ; 11. Edmunds et al., 1987 ; 12. Casanova et al., 2001 ; 13. Iwatsuki et al., 2005 ....	87
Tableau 14. Composition en éléments majeurs des roches-hôtes (charnockite, grès de Vanur et Cuddalore), et composition normée à la roche-mère. ....	90
Tableau 15. Composition en éléments traces des roches-hôtes (charnockite, grès de Vanur et Cuddalore), et composition normée à la roche-mère. Les éléments sont classés selon leurs propriétés chimiques et leur numéro atomique. ....	91



# Mécanismes de contrôle des éléments chimiques dans les solutions naturelles

## Introduction

Mon travail de thèse a porté sur l'étude du comportement en solution de deux métaux traces, le nickel et le cobalt, en contexte granitique. Une part importante du travail a consisté à doser, par voltamétrie à vagues carrées, les formes labiles de ces deux métaux dans la fraction dissoute. Les mesures ont été effectuées dans des eaux représentant divers degrés d'évolution vers l'équilibre eau-roche (rivière, lac, eaux de mines, sources minérales chaudes et froides). Au cours de cette thèse, j'ai bénéficié de la rigueur et des compétences de Gil MICHARD et de Catherine BEAUCAIRE, notamment en ce qui concerne les eaux de mines et les eaux équilibrées. Suite à ce travail, deux aspects m'ont semblé importants à approfondir : le **mode de détermination de la spéciation des métaux traces**, et la **modulation des propriétés physico-chimiques des éléments en fonction de l'échelle d'observation**, modulation non pas en qualité, car les mécanismes sont les mêmes quelle que soit l'échelle d'observation, mais en importance. Un stage postdoctoral de 2 ans à Genève, dans le laboratoire de Jacques BUFFLE, m'a permis de compléter mes connaissances et réflexions sur la détermination de la spéciation des cations métalliques. Cette étape m'a permise, au travers du sujet traité mais aussi grâce à la formidable dynamique intellectuelle qui régnait dans ce laboratoire, catalysée par Jacques, d'attiser mon esprit critique face à la mesure et au sens que l'on pouvait y donner, et beaucoup plus encore.

Dans les milieux aquatiques, les différentes formes chimiques et physiques d'un élément déterminent sa réactivité et donc son comportement. La détermination de la **spéciation** d'un élément passe par l'utilisation de méthodes analytiques particulières, validées ou non par l'utilisation de codes thermodynamiques. Les deux grandes familles d'éléments pour lesquelles la connaissance de la spéciation est particulièrement importante sont les **éléments traces** et les nutriments. Dans ce travail, la présence des métaux traces a été étudiée dans différents types d'eaux de surface (eaux de sols, eaux de lac) et à différentes échelles d'observation, depuis celle de la membrane cellulaire jusqu'à celle d'un lac. Faute de publication à ce jour, le cas des nutriments ne sera pas traité.

Une autre approche appliquée ici, consiste en l'utilisation de la composition chimique d'une eau pour déterminer les **facteurs de contrôle** déterminant sa signature chimique : altération des roches/sols, activité biologique, apports atmosphériques, mélanges de différentes masses d'eau. En fonction des propriétés réactionnelles des éléments chimiques, présents en phase dissoute ou en phases particulières, chaque élément enregistre différentes informations. Cette approche est appliquée à différents types d'eau, eaux de rivières, eaux de lacs, aquifères, sur des éléments majeurs et des éléments traces. La qualité de la **discrimination** dépend du nombre de facteurs intervenant dans la présence des éléments utilisés, dans leur signature. Plus ce nombre sera faible plus la discrimination sera pertinente.

Dans la première partie, l'utilisation de diverses méthodes analytiques a permis de quantifier des espèces chimiques différentes et d'identifier le lien entre différentes espèces ou éléments. L'originalité de ce travail porte sur le couplage d'études de terrain et d'études expérimentales, permettant d'isoler certaines espèces et donc de pouvoir mieux étudier leur impact sur les éléments étudiés. Le travail à plusieurs échelles permet d'appréhender plus complètement les mécanismes de régulation de la spéciation des éléments en conservant à l'esprit le poids de chacun des procédés dans les milieux aquatiques réels.

Dans la deuxième partie, connaissant les propriétés chimiques de chaque élément, le travail a consisté à décrypter le « message » apporté par la présence de chaque élément, puis de croiser l'ensemble de ces « messages » afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la signature géochimique d'une eau naturelle. Si dans la première partie, le travail d'analyse chimique est le

plus long, dans cette deuxième partie, c'est le traitement de la donnée qui nécessite le plus d'énergie. L'originalité est de travailler avec une large gamme d'éléments chimiques différents et non avec un groupe d'éléments, et ce dans des conditions réactionnelles variées.

A mon arrivée à l'Université de Tours, le pôle « géochimie des eaux » était à construire. Au cours des années, il s'est agi d'équiper le laboratoire afin d'être autonome pour l'analyse des composés majeurs et mineurs, mais aussi de continuer à proposer des projets de recherche et surtout continuer la recherche en géochimie, malgré l'incrédulité de certains experts (« *De la géochimie à Tours ? C'est un laboratoire de sédimentologie !* »). Très peu de projets déposés ont été abondés. La majorité des travaux ont été financés par des contrats lucratifs, et une gestion serrée. Néanmoins, les deux thèmes ont été traités, bien que de façon peu équilibrée, et devraient l'être encore dans les quelques prochaines années.

L'ensemble représente mon travail effectué durant mon stage postdoctoral à Genève (et ceux faits parallèlement : Mine du Chardon et Bulgarie) puis celui effectué à Tours depuis 16 ans. Débutée de façon modeste, mon activité s'est développée grâce à l'acquisition de moyens analytiques en propre et à plusieurs collaborations fructueuses.



## Partie I

### Spéciation chimique - Différentes échelles d'observation

Dans les eaux naturelles, la présence des éléments traces métalliques et apparentés<sup>1</sup> (appelés ici « ETM »), issus de l'altération des roches, est contrôlée par des facteurs lithologiques, climatiques, géomorphologiques et pédologiques (notion de **fond biogéochimique** : Baize, 1997) ainsi que par les conditions hydrodynamiques (état de saturation du sol et vitesse de circulation des eaux) et l'activité biologique (microorganismes et végétation). Éléments chimiques particulièrement réactifs, leur possible transport dépend des phases auxquelles ils sont associés. Leur **mobilité** dépend de leur **spéciation**. Leur **toxicité** aussi.

Les ions métalliques peuvent potentiellement former des composés avec l'ensemble des espèces en solution, inorganiques et organiques, dissoutes et particulières. Leur solubilité dépend du pH, des conditions redox du milieu et de sa composition chimique. Dans la solution, on les trouvera sous forme (Buffle, 1988) :

- de cations libres,
- de complexes simples (anions inorganiques et petites molécules organiques formant des complexes dont le comportement suit la thermodynamique classique),
- de complexes avec des ligands polyfonctionnels (acides fulviques, peptides),
- de complexes avec des amas/pelotes moléculaires, mono- ou polyfonctionnels (composés humiques, protéines, polysaccharides, débris cellulaires),
- en complexation et échange de surface sur des particules (minéraux, gels, matière organique morte, bactéries, composés mixtes).

Trois propriétés caractérisent ces macromolécules et ces particules : leur polyfonctionnalité, leur charge macromoléculaire et leur hydrophilicité. Pour ces espèces chimiques, la capacité complexante est déterminée de façon expérimentale ou estimée à l'aide de modèles (cf. § II-3-1). Les principaux groupements fonctionnels sont les carboxylates et les phénolates pour les composés humiques et fulviques, les carboxylates pour les polysaccharides et les protéines, et les groupements  $\equiv\text{Me-OH}$  pour les oxyhydroxydes. En fonction du pH et du degré d'occupation des sites, la charge électrique de ces composés varie. Sur les membranes de bactéries, des groupements fonctionnels similaires interagissent avec les ETM : carboxyle, phosphoryle, sulfhydryle. Le degré d'hydratation et la charge électrique des macromolécules et des particules modifient leur conformation qui, à son tour, peut modifier la stabilité des complexes. Pour des conditions physicochimiques données et selon ces conditions, la hiérarchie des complexations et le degré de complexation de ces composés dépendent non seulement des constantes de stabilité des différents sites et de leur accessibilité (stérique et électrostatique) mais aussi du premier site occupé pour des raisons d'encombrement stérique et/ou d'interaction électrostatique.

Dans l'étude de la **mobilité** d'un élément chimique, trois ensembles d'espèces peuvent être définis :

- les formes réactives : cation libre, ligands simples, cations adsorbés à la surface de particules ;
- les formes moyennement réactives : complexes avec ligands polyfonctionnels ;
- les formes très faiblement réactives : complexes où le cation métallique est enfermé dans une macromolécule ou un enchevêtrement de molécules, et les ions enfermés à l'intérieur d'une particule bien organisée (coprécipitation, par exemple).

Le premier ensemble d'espèces chimiques pourra être qualifié de « **labile** » dans l'utilisation des techniques voltamétriques et de séparation chimique. La notion de labilité est dépendante de la méthode analytique utilisée.

---

<sup>1</sup> Métalloïdes.

La mobilité s'entend à un instant  $t$  pour des conditions physicochimiques et d'activité biologique données. La variation de l'un des paramètres pourra la modifier. Par exemple, les caractéristiques d'adsorption des acides fulviques sur les particules d'oxyde de fer dépendent de la force ionique de la solution (Fig. 1).

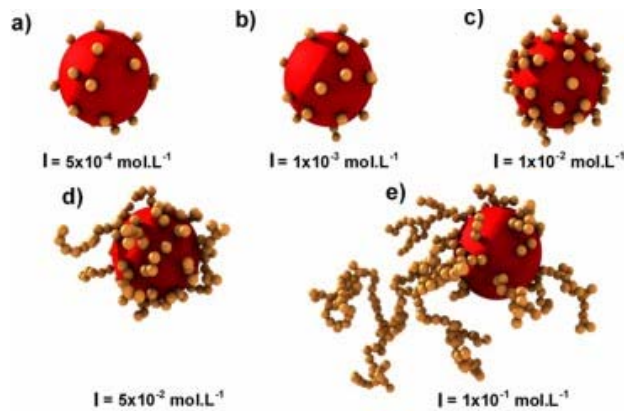


Figure 1. Représentation schématique de l'agrégation de molécules d'acides fulviques à la surface d'un grain d'hématite. L'augmentation de la force ionique de la solution favorise l'agrégation des acides fulviques sur l'hématite, leur nombre augmente mais aussi leur épaisseur. (Serge Stoll, Université de Genève, page personnelle 2012)

De nombreuses études expérimentales, dans des conditions contrôlées, ont montré l'importance de l'activité de l'ion libre dans la toxicité des cations métalliques (e.g. Waiwood and Beamish, 1978 ; Allen et al., 1980 ; Bates et al., 1982 ; Part et al., 1985 ; Daly et al., 1990 ; Camillieri et al., 2003). Parallèlement à ces travaux, voire en réponse à ces résultats, plusieurs modèles de calculs thermodynamiques de spéciation (e.g. MINTQA2/PRODEFA2, Allison et al., 1991 ; WATEQ4F, Ball and Nordstrom, 1991 ; MINEQL+, Schecher and MacAvoy, 1992 ; WHAM, Tipping, 1994 ; PHREEQC, Parkhurst and Appelo, 1999) et des méthodes analytiques de mesure de spéciation (e.g. Batley, 1989 ; Apte and Batley, 1995 ; Mota and Correia Dos Santos, 1995 ; Sigg et al., 2006) ont été développés. Mais des formes autres que l'ion libre peuvent pénétrer à l'intérieur des cellules (e.g. Giesy et al., 1983 ; Tessier et al., 1994 ; Wang et al., 2012) et donc être **biodisponibles**. Aussi, la biodisponibilité d'un élément métallique n'est pas uniquement due à l'activité de son ion libre mais à l'activité de plusieurs formes susceptibles de pénétrer dans un organisme. Le lien entre biodisponibilité et toxicité dépend, quant à lui, de l'organisme hôte.

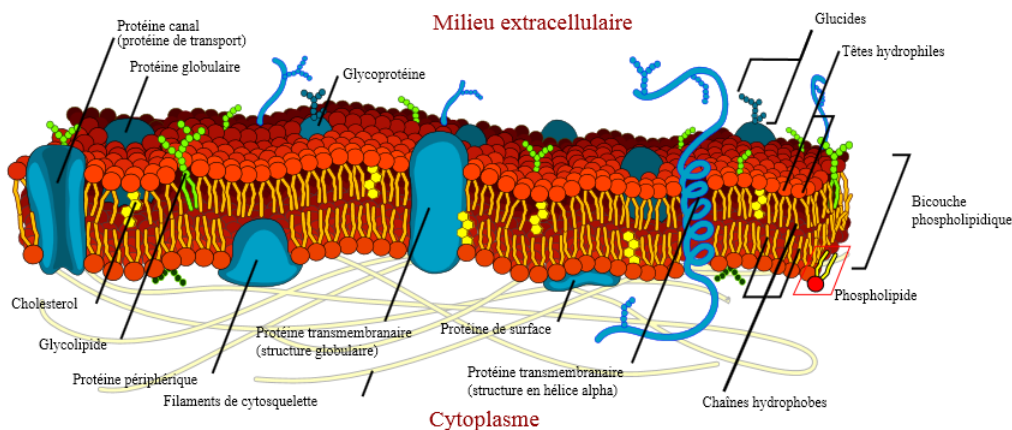


Figure 2. Coupe schématique d'une membrane cellulaire (Wikipedia, 2012).

Les cations métalliques peuvent passer du milieu extracellulaire à l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire des canaux protéiques (transport dit « passif ») ou grâce à la présence d'agents complexants présents dans la membrane cellulaire (transport « actif ») (Fig. 2).

Les formes biodisponibles sont multiples. Ce sont toutes celles pouvant traverser les membranes cellulaires (Fig. 3 et Tessier et al., 1994) :

- le cation libre, pouvant être transporté via les canaux protéiques ou par formation d'un complexe stable avec un ligand (ici le terme « ligand » est utilisé dans le sens des processus chimiques) membranaire ;
- les complexes simples et les cations adsorbés à la surface des particules pour lesquels la constante de formation est inférieure à celle du complexe possible avec le ligand membranaire ;
- certains complexes polyfonctionnels solubles dans la membrane car liposolubles ;
- les complexes pouvant former des complexes ternaires avec le ligand membranaire ;
- les espèces neutres (forme dissoute), donc liposolubles ;
- un dernier processus d'entrée des cations métalliques est l'endocytose (ou internalisation) permettant à une particule de pénétrer à l'intérieur d'une cellule par la formation d'une vésicule intracellulaire au niveau d'un « puits d'endocytose » (Coombs and George, 1978).

Le transport de la face externe vers la face interne de la membrane est principalement lié au gradient de concentration des espèces.

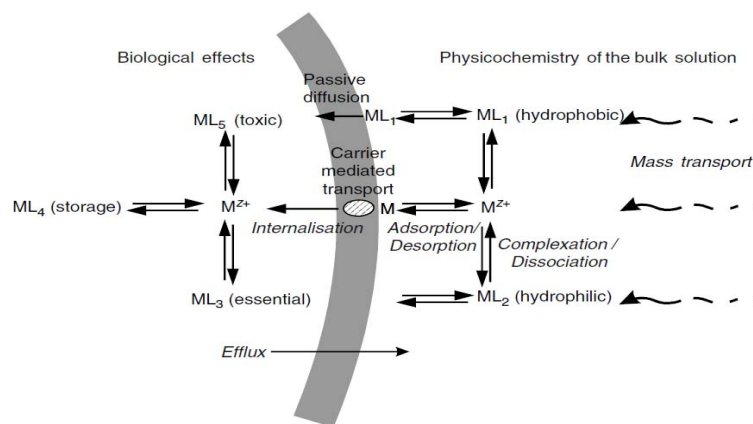


Figure 3. Représentation schématique du transport d'un cation métallique au travers d'une membrane cellulaire et de son assimilation par la cellule (Wilkinson and Buffle, 2004).

Les réactions de complexation sont un maillon essentiel dans le fonctionnement des organismes vivants. Les molécules telles que l'hémoglobine ou la vitamine B12 (Fig. 4), par exemples, sont des complexes, respectivement du fer et du cobalt. Bien que devant être, par essence, spécifiques à un élément chimique sous une forme donnée, certaines de ces réactions de complexation pourront s'effectuer avec un autre cation central et donc permettre à un autre cation métallique de pénétrer à l'intérieur de la cellule. C'est un **transport par substitution**. D'autres éléments traces peuvent transiter par des canaux protéiques par similitude avec la molécule « normalement » transportée par ceux-ci. Par exemple, les métalloïdes trivalents (As et Sb), présents sous formes d'hydroxydes  $X(OH)_3$ , peuvent être transportés à la place du glycérol dans les canaux GlpF des *Escherichia coli* (Porquet and Fillela, 2007) et donc entrer dans la bactérie. C'est un **transport par mimétisme**.

Dans l'étude de la spéciation des cations métalliques, plusieurs échelles de travail sont possibles.

Le travail à l'échelle de la membrane, dans des conditions contrôlées, a un double objectif. Il s'agit de caractériser et quantifier les mécanismes de transport des métaux à l'intérieur des organismes (via les parois cellulaires). Le choix des conditions réactionnelles permet de séparer l'importance de chacun des paramètres intervenant dans le transport. Il s'agit aussi de développer des méthodes d'analyse permettant de mesurer « une » spéciation relative à la méthode.



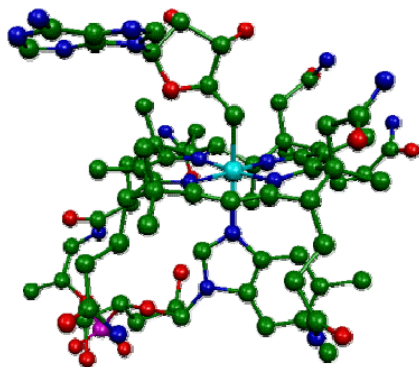


Figure 4. La vitamine B12. L'ion central est du Co (+II). (site internet du Réseau Universitaire des Centres d'Autoévaluation, 2012).

A plus grand échelle, dans des conditions naturelles, il s'agit de déterminer les mécanismes majoritaires qui régulent le comportement des éléments traces métalliques. Dans ces conditions, aucun paramètre n'est contrôlé. La difficulté réside dans la « déconvolution » du signal enregistré par la composition chimique de la solution. C'est tout l'objet du travail.

L'observation des objets à diverses échelles permet d'enregistrer des facteurs de contrôle différents et donc de mieux appréhender, dans sa globalité, la complexité de l'étude et de la modélisation en vue de la prédiction du comportement des éléments chimiques dans les milieux naturels, de façon plus générale, dans les milieux non contrôlés.

## I – Spéciation à l'échelle de la membrane cellulaire – Membrane Liquide Supportée

Les différentes techniques analytiques usuelles permettent de doser soit la concentration totale, comme la spectrométrie d'absorption atomique ou les techniques ICP (OES ou MS), soit la fraction libre du métal, comme la voltamétrie, la chromatographie ionique ou l'électrophorèse capillaire. Cependant, les méthodes permettant de doser la fraction libre (e.g. ISE - Ion-Selective Electrode) sont souvent trop peu sensibles pour détecter ces métaux traces présents à des teneurs inférieures au nanomolaire en concentration totale et de l'ordre de  $10^{-12}$  ou  $10^{-14}$  mol/L pour la fraction libre. De plus, certains éléments présents dans la solution peuvent gêner l'analyse : la matière particulaire, "macro" particules ou colloïdes, certains composés organiques dissous, ou l'oxygène pour les méthodes voltamétriques. Des éléments aux propriétés chimiques proches de l'élément recherché et présents à des teneurs supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celui-ci peuvent perturber sa détection (effet de compétition). Pour toutes ces raisons, divers traitements de l'échantillon ont été développés afin de séparer les espèces chimiques et de préconcentrer l'élément étudié : filtration, ultrafiltration, dialyse, centrifugation, séparation sur colonne échangeuse d'ions, extraction liquide-liquide, complexation spécifique, ajout d'un ligand compétiteur, etc..., l'échantillon pouvant subir plusieurs de ces étapes (e.g. Dingmann et al., 1974 ; Bruland et al., 1979 ; van den Berg, 1991 ; Chakrabarti et al., 1993 ; Haraldsson et al., 1993 ; Colombo and van den Berg, 1997 ; Wen et al., 2006 ; Vasyukova et al., 2010). L'inconvénient de ces traitements est qu'ils modifient les conditions réactionnelles de la solution, multiplient les risques de pertes et de contamination, et augmentent l'incertitude sur la mesure finale par l'addition des erreurs de chacune des étapes. Le temps de mesure lui-même en est fortement augmenté.

Actuellement, les méthodes directes les plus sensibles pour le dosage de la "fraction libre" des métaux traces dans les eaux de surface sont des méthodes voltamétriques utilisant des micro-électrodes seules (Daniele et al., 1989 ; Tercier and Buffle, 1993 ; Tercier et al., 1994) ou protégées par un gel (Belmont-Hébert et al., 1998 ; Pei et al., 2000 ; Braungardt et al., 2009). Cependant, la présence de certaines molécules organiques et de colloïdes gêne les mesures voltamétriques, et leur sensibilité est souvent insuffisante. Il faudrait donc une méthode n'altérant pas les conditions chimiques de l'échantillon tout en permettant d'avoir une séparation et une préconcentration des espèces étudiées.

Les techniques utilisant une membrane liquide sur support, dites SLM pour « Supported Liquid Membrane », ou plus récemment PLM pour « Permeation Liquid Membrane », se sont développées dans les années 1980 pour obtenir des **séparations sélectives** de cations ou d'anions aussi bien inorganiques qu'organiques (e.g.: Danesi et al., 1983 ; Danesi and Reichley-Yinger, 1986 ; Izatt et al., 1988 ; Cox and Bhatnagar, 1990 ; Bryjak et al., 1991 ; Papantoni et al., 1995 ; Taguchi et al., 1994), séparation pouvant aussi être une étape de préconcentration. Cette technique permet d'obtenir une extraction sélective du composé à analyser avec peu de manipulations et une automatisation possible par connexion avec un système d'analyse en continu (Audunsson, 1986 ; Jönsson et al., 1994 ; Kandwal et al., 2011). Leur utilisation rigoureuse nécessite une compréhension complète des mécanismes de transport mis en jeu. L'intérêt ici est de mimer les mécanismes impliqués dans le transport des métaux traces au travers d'une membrane cellulaire.

## I – 1 - Principe des méthodes SLM

Le principe des techniques SLM est basé sur l'emploi d'une **membrane poreuse inerte**, (polypropylène, Téflon, silicone, etc) que l'on imprègne d'un **solvant organique hydrophobe**. La membrane sépare deux solutions aqueuses, un compartiment-**source** et un compartiment-récepteur, l'**extrait** (Fig.5). Le passage au travers de la membrane peut se faire par diffusion simple d'espèces neutres ou être induit par l'intermédiaire d'un ligand organique actif, le **transporteur**, présent dans la membrane. Le transport est alors initié par la formation de complexes à l'interface source/membrane entre le composé étudié et le transporteur. La force motrice du transport peut être un gradient de protons, si l'extrait est composé d'un acide fort, un échange d'anions impliquant un transport de paires d'ions, ou le **gradient d'activité des formes libres** d'un élément produit par la présence d'un **complexant fort dans l'extrait**.

La méthode SLM présentée est basée sur un transport dû au gradient d'activité du métal à étudier (M) existant entre la solution-source et l'extrait. Pour assurer et activer ce transport, la solution réceptrice se compose d'un complexant fort de métaux de transition (L') qui maintient une très basse concentration en métal libre dans l'extrait.

Trois types de mécanismes de transport peuvent intervenir (Fig. 5) :

- transport du métal libre par le transporteur (R) sous forme de complexe MR,
- dissolution des espèces neutres, ML, dans la membrane puis diffusion de ML dans l'extrait,
- formation de complexes ternaires, MLR, entre un complexe présent dans la source, ML, et le transporteur, R, et diffusion de MLR au travers de la membrane.

Ces processus sont fonction de différents paramètres dont le poids est à déterminer pour chaque condition opératoire.

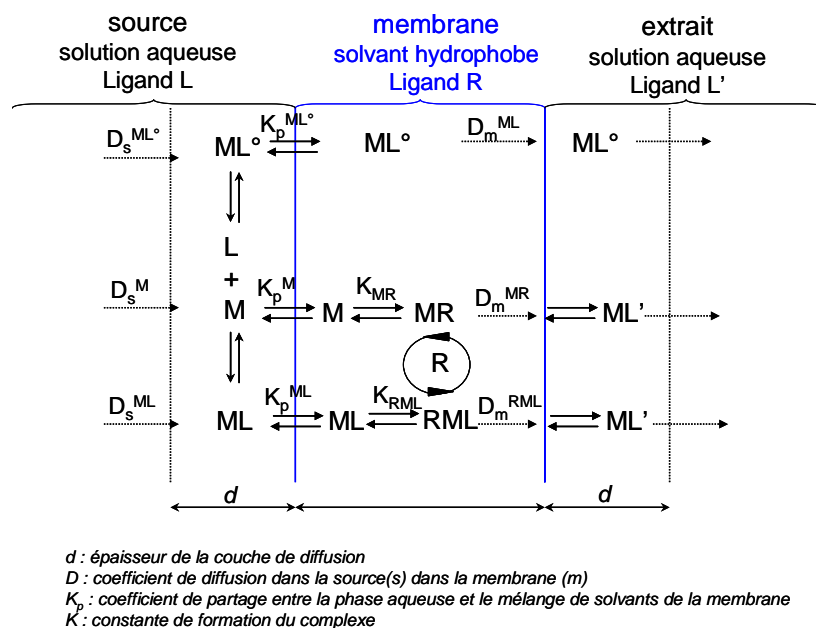


Figure 5. Différents types de transport du cation au travers de la membrane. M : forme libre du métal ; R : ligand transporteur dans la membrane ; L : complexant initialement présent dans la source ; L' : complexant présent dans l'extrait.

## I – 2 – Paramétrisation de l'équation du flux – identification des espèces transportées

Pour paramétrer l'équation du flux au travers de la membrane en fonction de la spéciation du cuivre et identifier les espèces pouvant effectivement transiter, des séries d'expériences avec des solutions-sources comportant un ligand connu et ce pour deux ligands, l'acide salicylique et l'acide sulfosalicylique (Fig. 6), ont été réalisées (N. Gassama, *résultats partiellement publiés*). Ces deux composés organiques ont des caractéristiques proches mais forment des complexes chargés différemment avec le cuivre. L'acide sulfosalicylique forme majoritairement un complexe chargé négativement alors que l'acide salicylique forme un complexe neutre. Le groupement  $-\text{SO}_3\text{H}$  confère à la molécule d'acide sulfosalicylique un caractère polarisé plus important.

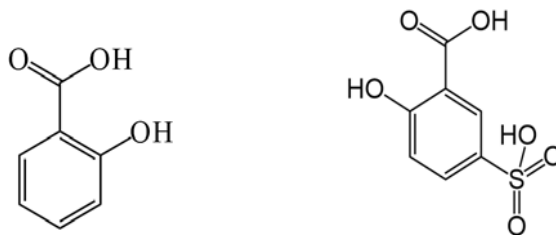


Figure 6. Acides salicylique et sulfosalicylique.

Le ligand transporteur est un éther couronne très faiblement soluble dans l'eau (Kryptofix 22DD). Le complexant de l'extrait est du CDTA (acide trans-1,2-diaminocyclohexane-N, N, N', N'-tétraacétique), composé acido-basique, très bon complexant des métaux de transition et des métaux lourds. La méthode utilisée est décrite et expliquée dans Parthasarathy and Buffle (1991a, 1991b et 1994).

Les résultats ont montré que le flux dépendait de la concentration en cuivre libre **et** de la teneur en cuivre total, contrairement à nos attentes. La détermination des constantes de

complexation du Cu par l'acide salicylique et sulfosalicylique a été nécessaire car les données de la littérature ne permettaient pas d'expliquer nos résultats.

### Equation générale du flux

Dans l'équation du flux ( $J$ ), en utilisant toujours le même dispositif, les paramètres liés au support (porosité, épaisseur, et tortuosité de la membrane) peuvent être considérés comme constants. Le flux du métal M passant au travers de la membrane est proportionnel :

- au coefficient de diffusion de chaque espèce,
- aux constantes de formation de chaque complexe,
- à l'épaisseur de la couche de diffusion à chacune des interfaces (source/membrane, membrane/extrait),
- à la concentration du ligand transporteur R,
- à la concentration totale en métal M ( $C_M$ ),
- et à son degré de complexation ( $\alpha^2$ ).

Le degré de complexation est calculé, à l'aide de MINEQL+, soit en considérant les constantes de complexation et d'acidité issues de la littérature (Sillen and Martell, 1971 ; Martell and Smith, 1977 ; Perrin, 1979) (à  $I^3 = 0$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), celles de MINEQL+ (Schecher and Westall, 1991) (à  $I = 0$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), soit les constantes de complexation déterminées lors de cette étude (N. Gassama, données non publiées) (à  $I = 0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Le degré de complexation dépend de l'activité du ligand et du pH.

L'épaisseur de la couche de diffusion peut être estimée constante grâce à l'agitation exercée dans chaque compartiment. En revanche, le flux évoluera au cours de l'extraction à cause de la diminution du gradient de concentration entre la source et l'extrait. Par définition, un flux s'entend comme une unité de matière passant à travers une section par unité de temps. Ses dimensions sont donc :  $\langle \text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2} \rangle$ . L'ensemble des expériences ayant été réalisées dans les mêmes conditions, les données de flux seront exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### Cas optimal : seul l'ion libre est transporté

Dans ces expériences, on cherche à quantifier l'ion libre. Le transport d'autres espèces pouvant intervenir, le transport de l'ion libre seul est donc notre cas optimal. Dans ce cas, la formation de composés ternaires pourra être négligée, la diffusion d'espèces neutres du métal aussi, il n'y a pas de réaction compétitive en défaveur du métal, le gradient en métal libre est toujours favorable au passage de la source vers l'extrait, il n'y a pas épuisement de la source, et enfin, la membrane est stable dans le temps considéré.

Dans ce cas, on peut considérer que le flux est principalement lié à :

$$J = f(K_{MR}, (R), C_M, \alpha^{-1}).$$

Pour comparer rapidement les résultats, on travaillera à l'aide de valeurs de **flux normé**, sachant que chacune des expériences est réalisée à une concentration totale en métal proche à 10% près. La « norme », le  $J_0$ , correspondra aux expériences sans ligand dans la source et avec une concentration  $C_0$  de métal libre.

$$J_{\text{normé}} = (J/C)/(J_0/C_0)$$

Dans le cas optimal, on observera les relations présentées en Fig. 7.

<sup>2</sup> Degré de complexation :  $\alpha = C_M/[M]_{\text{libre}}$  ;  $\alpha = 1$ , aucun complexe formé ;  $\alpha \rightarrow +\infty$ , le métal est entièrement complexé.

<sup>3</sup>  $I$  : force ionique de la solution.

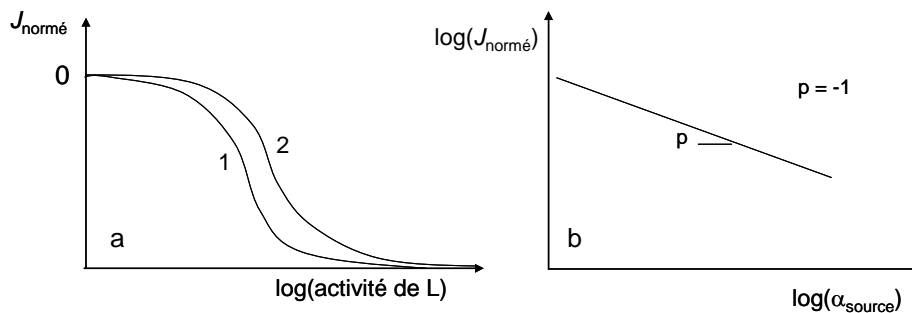


Figure 7. a) Relation entre le flux normé et l'activité du ligand L présent dans la source.  $K_f^1 > K_f^2$ . b) Relation entre le flux normé et le degré de complexation du métal M dans la solution-source. On a :  $\log(J_{\text{normé}}) = K_{MR} + \log(R) - \log(\alpha)$ .

### I – 3 – Extractions

#### I – 3 – 1 – Cu seul

L'extraction du cuivre seul permet de calculer la norme du flux (sous-entendu dans l'extrait), à partir des résultats sur les 40 premières minutes (Fig. 8a), le flux étant la pente de la droite définie par ces points. La norme du flux ( $J_0/C_0$ ) mesurée pour ces conditions réactionnelles est de  $7,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Fig. 8b). La somme des concentrations mesurées dans la source et dans l'extrait montre que le pouvoir de rétention de la membrane est faible.

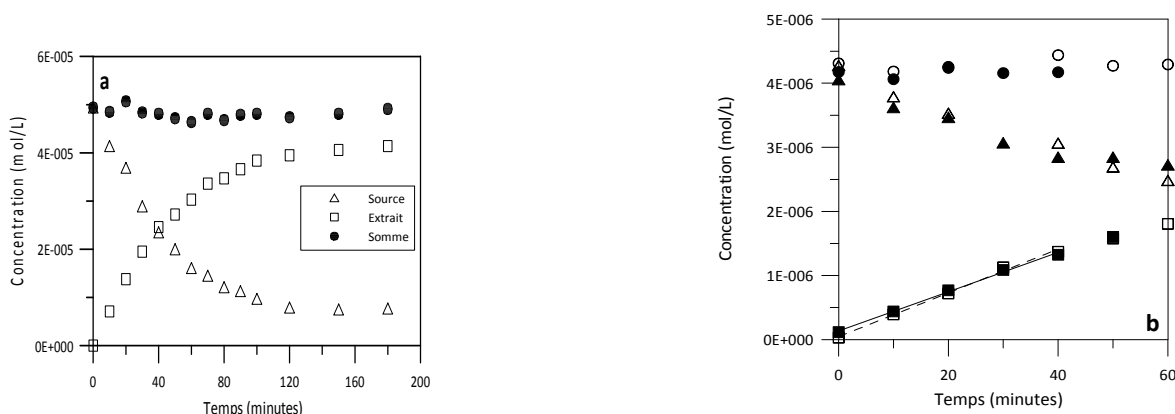


Figure 8. Extraction du cuivre seul.  $\Delta$  : source ;  $\square$  : extrait ;  $\circ$  : total. a)  $C_{Cu} = 4,94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  et  $\text{pH}_i = 6,4$ . b) Figurés vides :  $C_{Cu} = 4,06 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  et  $\text{pH}_i = 6,0$  ; Figurés pleins :  $C_{Cu} = 4,28 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  et  $\text{pH}_i = 6,1$ .

#### I – 3 – 2 - Cu en présence d'acide sulfosalicylique

La variation du flux normé dans l'extrait en fonction de la teneur en ligand (Fig. 9) suit l'évolution attendue dans le cas optimal (chaque point correspond à une expérience).

Cinq calculs de spéciation ont été réalisés : un avec les données de MINEQL+, deux pour les données de la littérature (bornes inférieure et supérieure des constantes de stabilité des complexes), deux pour les données personnelles (bornes inférieure et supérieure) en considérant les constantes acido-basiques de la littérature. Les flux mesurés sont encadrés par les valeurs calculées à partir de la borne inférieure de la littérature et de la borne supérieure des données personnelles. On observe une relation entre le log du flux mesuré et le log du degré de complexation calculé (Fig. 10). Les calculs de régression linéaire donnent :

littérature inférieure :  $\log(\text{Flux normé}) = 0,97 \cdot \log(1/\alpha) + 0,23$  avec  $R = 0,973$

personnelle supérieure :  $\log(\text{Flux normé}) = 1,20 \cdot \log(1/\alpha) - 0,13$  avec  $R = 0,953$

Les pentes calculées sont très proches de 1, comme prévu par l'équation générale du flux. Dans ces conditions, seul le cuivre libre passe au travers de la membrane.

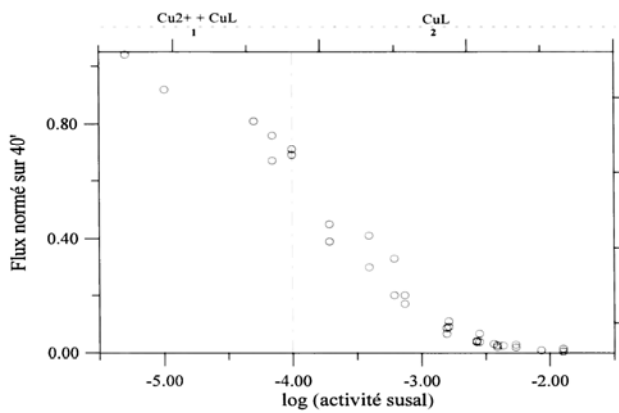


Figure 9. Évolution du flux normé dans l'extrait (sur 40') en fonction du log de l'activité de l'acide sulfosalicylique dans la source.

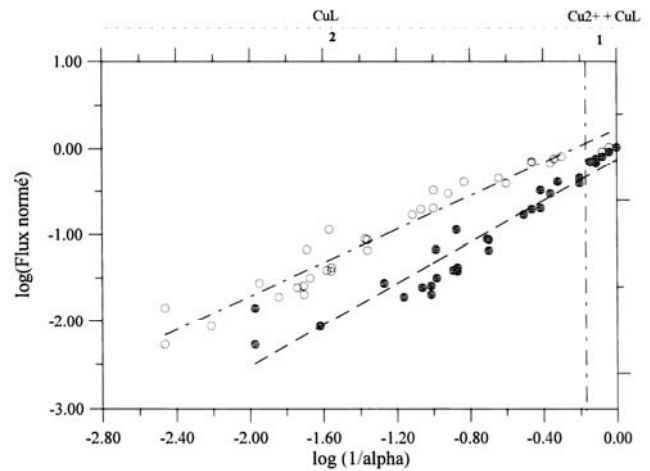


Figure 10. Relation entre le log du flux normé et le log du degré de complexation du cuivre. Figuré vide, borne inférieure de la littérature ; figuré plein, borne supérieure des données personnelles.

### 1 – 3 – 3 - Cu en présence d'acide salicylique

Les résultats sont moins reproductibles qu'avec l'acide sulfosalicylique (Fig. 11) mais surtout ne montrent pas l'évolution attendue. D'autres mécanismes de transport doivent être envisagés : la possibilité du passage de l'acide salicylique sous la forme de complexes neutres  $\text{CuSalicyl}$ , par formation de composés mixtes de type MLR, ou encore de type LR. Il est notifié que l'acide salicylique forme de nombreux complexes ternaires avec des composés organiques notamment avec l'alanine, la serine, la valine, l'éthylènediamine, le NDTA et l'EDTA (Sillen and Martell, 1971 ; Martell and Smith, 1977).

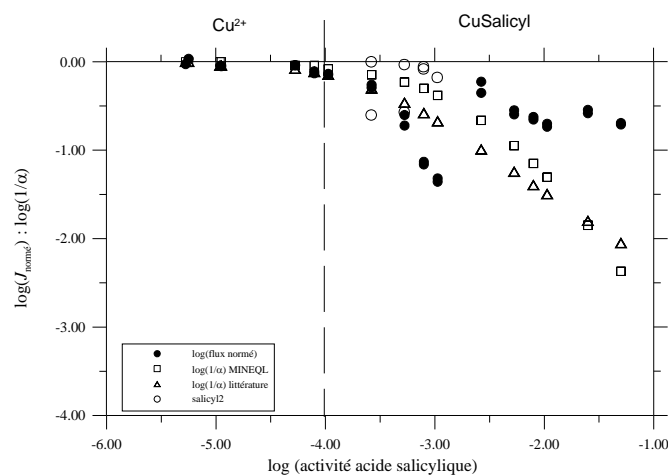


Figure 11 . Évolution du log du flux normé (○ et ●) et du log du degré de complexation en fonction du log de l'activité en acide salicylique dans la source. (□) : calcul de  $\alpha$  effectué avec les données de MINEQL+ ; (Δ) : calcul de  $\alpha$  effectué avec les données de la littérature.

Passage de l'acide salicylique dans l'extrait

Le dosage de l'acide salicylique a été réalisé par spectrométrie moléculaire d'absorption UV-Visible à 296 nm (Shelley and Umberger, 1959). La gamme d'étalonnage est réalisée dans les mêmes conditions que la solution-extrait avec de l'eau désionisée saturée en solution de transport pour tenir compte des absorbances autres que celles de l'acide salicylique. On remarque que l'extraction de l'acide salicylique est d'environ 10% sur 60' (Tableau 1). Le passage de l'acide salicylique dans l'extrait est dû à la formation d'un composé entre celui-ci et le 22DD (Tableau 2). On notera cependant que son extraction est nettement moins efficace que celle du cuivre libre bien qu'il soit possible qu'il fasse un composé aussi avec le CDTA (l'efficacité de l'extraction du cuivre seul sur 60' est de 40%). A cause de ce passage, il y a beaucoup plus de cuivre libre dans la source que ne le prévoient les calculs.

Expérience	Extraction du Salicyl sur 60'	Extraction du Cu sur 40'
Salicyl $2,62 \cdot 10^{-4}$ - E2	10%	31%
Salicyl $5,25 \cdot 10^{-4}$ - E2	11%	29%
Salicyl $7,87 \cdot 10^{-4}$ - E1	11%	26%
Salicyl $7,87 \cdot 10^{-4}$ - E2	11%	27%
Salicyl $1,05 \cdot 10^{-3}$ - E1	13%	20%

Tableau 1. Efficacité de l'extraction du cuivre et de l'acide salicylique.

$$\text{Efficacité} = \left( \frac{C_i^{\text{extrait}} - C_f^{\text{extrait}}}{C_i^{\text{source}}} \right) \times 100.$$

Conditions opératoires	Extraction du Salicyl sur 60'
sans Cu - sans 22DD	0%
sans Cu - avec 22DD	11%
avec Cu - sans 22DD	0%

Tableau 2. Efficacité de l'extraction de l'acide salicylique sur 60'. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles des expériences sur le cuivre.

## I – 4 – Détermination analytique de la spéciation et biodisponibilité

## I – 4 – 1 – Détermination analytique

Idéalement, la mesure de la spéciation chimique doit s'effectuer en modifiant peu ou pas les conditions réactionnelles du milieu étudié. Actuellement, aucune méthode suffisamment sensible n'existe. Aussi, faut-il établir dans quelles mesures ces modifications sont acceptables en fonction de l'information recherchée. Les principales méthodes utilisées exploitent la compétition avec un ligand ajouté, immobilisé sur une surface en contact avec la solution. Ce sont notamment la méthode DGT « Diffusion Gradient in Thin film » développée par l'équipe de Davison (e.g. Zhang *et al.*, 1995) utilisant une résine de type Chelex-100 protégée par un gel diffusif (le plus souvent composé d'un mélange agarose + acrylamide hydraté), et les méthodes SLM « Suspended Liquid Membrane » ou PLM « Permeation Liquid Membrane » développées par l'équipe de Buffle (e.g. Parthasarathy and Buffle, 1994 ; Slaveykova *et al.*, 2004). Ces méthodes permettent de séparer les formes « labiles » des cations métalliques recherchés. Elles peuvent s'appliquer au laboratoire ou *in situ*, ce qui leur confère l'avantage de ne pas avoir d'étape d'échantillonnage et de stockage de l'échantillon (et donc de transport) avant la mesure.

La labilité d'une espèce chimique dépend de la nature de l'agent complexant en compétition et du temps de réaction. Le choix du ligand ajouté détermine la nature des espèces chimiques mesurables (pour les méthodes DGT *cf.* Li *et al.*, 2005). Le temps de contact avec l'échantillon séparera les molécules de faible stabilité (par rapport au ligand ajouté) de cinétique de dissociation rapide de celles de cinétique lente. Si le contact avec l'échantillon est long, on quantifiera les formes de cinétique lente mais on mesurera une concentration moyenne sur un

laps de temps « long ». Si le contact avec l'échantillon est court (quelques heures, quelques jours), on obtiendra un signal plus ponctuel mais sans quantifier les formes de cinétique lente. L'autre inconvénient de ces méthodes est la stabilité de l'épaisseur de la couche de diffusion. Le dispositif doit être en milieu agité afin que l'épaisseur de la couche de diffusion n'évolue pas durant le temps de mesure et, si possible, soit la même que celle des expériences de calibration. Dans le cas contraire, la concentration des espèces labiles sera sous-estimée.

Tout comme dans les travaux que nous avons menés, ces méthodes fourniront des données liées aux conditions opératoires : rapport de force entre les constantes de formation des complexes présents dans l'échantillon et ceux possibles avec le ligand compétiteur, possibilité de formation de complexes mixtes, de complexes ligand-ligand, temps d'exposition et épaisseur de la couche de diffusion. Ces méthodes permettent de déterminer « **une** » spéciation. C'est une **spéciation opérationnelle**. Depuis plus de quarante ans, un nombre considérable de travaux de détermination de spéciation a été réalisé sur de nombreux milieux naturels, dans de nombreux laboratoires à travers le monde. Cependant, on ne peut pas, a priori, comparer des résultats obtenus à l'aide de méthodes différentes, ce qui pose des problèmes pour une exploitation à l'échelle globale des résultats obtenus par différents laboratoires dans différents contextes (voir l'intéressant travail réalisé par Sigg et al., 2006). On pourrait envisager de choisir **une méthode** pouvant servir de **standard** afin d'obtenir des résultats directement comparables et ainsi avancer dans la compréhension et la quantification des mécanismes.

La détermination de la spéciation absolue des métaux traces semble illusoire, à l'heure actuelle. Une façon de contourner cet obstacle est de cibler l'information recherchée. Nous voulons prévoir leur mobilité (transport/transfert entre les différents réservoirs) et leur toxicité. Nous déterminerons **une spéciation** à partir **d'un choix de méthode** en vue de répondre à une question. Cette spéciation est une grandeur **dynamique** et non statique.

#### *1 – 4 – 2 – DGT/SLM/PLM versus biodisponibilité*

La similitude entre les dispositifs DGT ou SLM/PLM et les organismes vivants concerne plutôt les bactéries et les algues planctoniques. Pour ces organismes, et dans une moindre mesure pour les stades précoces de développement des plantes et de certains organismes aquatiques, l'entrée des cations métalliques peut s'apparenter à un transport via une membrane cellulaire. Pour les autres, l'assimilation correspond à une somme de mécanismes très divers.

Les processus impliqués dans le transport des cations métalliques au travers d'une membrane cellulaire ou d'un dispositif expérimental de type DGT ou SLM/PLM sont potentiellement tous des facteurs limitant du transport, et dépendent de la nature de la membrane, du type et de la taille du microorganisme, voire de sa forme, ou du dispositif, de l'élément et de sa spéciation, et des conditions physicochimiques de la solution, pH, pe, alcalinité, salinité, etc., température et tout autre facteur cinétiquement actif.

Pour qu'il y ait similitude, il faut que les mêmes espèces chimiques soient mesurées et qu'elles transitent à la même vitesse puisque l'on ne détermine pas une quantité absolue mais une quantité relative à un flux. Pour que le flux soit le même, il faut que la vitesse de diffusion et, à la suite, le gradient de concentration ou le gradient électrochimique permettant d'activer le transport ait la même force.

En posant que la vitesse de diffusion est le facteur limitant du transport, celle-ci doit donc être la même pour les organismes et les dispositifs expérimentaux. Or les bactéries comme les algues planctoniques ne sont pas planes contrairement aux surfaces des dispositifs DGT ou



SLM/PLM. Pour les organismes, la diffusion est principalement radiale permettant un transfert de masse plus important qu'à travers une surface plane (Pinheiro and van Leeuwen, 2001).

Pour les **cations métalliques** dont le transfert au travers d'une membrane s'effectue principalement par **transport passif**, on pourrait penser observer une similitude entre les résultats obtenus avec les dispositifs de type DGT et SLM/PLM et ce qui transite dans les organismes. Cependant, dans le cas d'un dispositif expérimental, cette diffusion correspond généralement à **un** mécanisme et est suivie d'**un** type de réaction à l'intérieur de l'extrait, par exemple la dissociation d'un complexe existant (complexe initialement présent en solution ou formé avec le ligand transporteur) et la formation d'un complexe entre le cation métallique et le ligand extracteur. Pour un organisme donné, **plusieurs** types de réactions ont lieu simultanément puisque plusieurs types de sites sont accessibles, et plusieurs mécanismes internes à l'organisme peuvent déclencher le transport. Mais les résultats sont plus complexes.

Dans notre étude, l'acide salicylique forme des complexes neutres avec le cuivre, mais ce n'est pas sous cette forme que le Cu transite puisque l'acide salicylique a de fortes affinités pour le ligand transporteur (22DD). Autre exemple, dans le cas du dispositif PLM, les complexes inorganiques neutres du Cd et du Pb<sup>4</sup> ne transitent pas au travers de la membrane de façon passive (Bayen et al., 2009) contrairement à ce que l'on pouvait supposer. La quantité passée est supérieure à celle prévue : il y a donc du réactionnel. Néanmoins, on note une similarité entre le transport via la membrane PLM et l'algue *Chlamydomonas reinhardtii* (Bayen et al., 2009). On a donc plusieurs voies de passage de ces cations métalliques, même sous forme neutre.

Des éléments, a priori proches d'un point de vue physicochimique, peuvent être assimilés selon des mécanismes différents, pour un même organisme. L'entrée du terbium(III) dans *Escherichia coli* est rapide, passive et indépendante de l'activité métabolique (Achyuthan et al., 2009) contrairement à celle du La<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> dont l'arrivée dans l'organisme stimule ou inhibe la croissance selon les concentrations (Ruming et al., 2002 ; Peng et al., 2004).

L'autre facteur important est la présence d'un gradient de concentration, ou électrochimique, qui peut varier en fonction du milieu. Pour les cations métalliques utilisant les chemins du Ca<sup>2+</sup>, ce gradient dépend de la teneur en calcium de la solution (Neufeld and Cameron 1993 ; Pedersen and Bjerregaard, 1995). Pour les crustacés, par exemple, le Cd<sup>2+</sup> peut être assimilé par transport passif (via les canaux du Ca<sup>2+</sup>) mais aussi par transport actif (Ca<sup>2+</sup> ATPase<sup>5</sup> ou via une interaction Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> ATPase + anhydrase carbonique) (Rainbow, 1997). Pour les bivalves, ces deux modes de transport sont observés chez les moules (*Mytilus edulis*) mais uniquement un transport passif chez les clams (*Macoma balthica*) (Wang and Fisher, 1999). Cependant, pour les crustacés comme pour les bivalves, la vitesse de transport dépend de la teneur en Ca<sup>2+</sup> de la solution (utilisation des chemins du Ca<sup>2+</sup>) (Rainbow, 1997 ; Wang and Fisher, 1999). Dans le cas du saule (*Salix viminalis* L.), l'assimilation du Cd<sup>2+</sup> se fait uniquement par transport passif dans les premiers stades de développement (Landberg et al., 2011). Pour cet élément, selon l'organisme, son activité métabolique et la teneur en Ca<sup>2+</sup> du milieu, l'assimilation du Cd<sup>2+</sup> sera différente.

Le transport des métalloïdes est plus complexe puisqu'une somme de réactions avec diverses protéines est possible et permet **l'entrée ou la sortie** de ces éléments (Zangi and Fillela, 2012).

Présentés essentiellement comme toxiques, les cations métalliques, principalement ceux indispensables au métabolisme (Na, K, Ca, Mg, Fe) mais aussi certains métaux de transition de la

<sup>4</sup> Expériences réalisées sans ligand transporteur, en formant des complexes inorganiques dans la source.

<sup>5</sup> La Ca<sup>2+</sup> ATPase est une protéine transmembranaire retrouvée dans la plupart des membranes cellulaires des eucaryotes. Cette protéine présente de nombreuses analogies avec l'enzyme Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> ATPase.

sous-couche 3d (Cu, Zn), peuvent avoir une action bénéfique dans le fonctionnement des organismes (avérée chez les mammifères). Ces cations peuvent former des composés de coordination plus ou moins complexes, souvent des chélates, aux propriétés anti-inflammatoires, voire antivirales contre les virus tumoraux à l'ADN et ceux à l'ARN (Chen et al., 1993 ; de nombreux exemples sont donnés dans le chapitre 4 de Berthon, 1995).

#### 1 – 4 – 3 - Sélectivité des mécanismes réactionnels – cas des bactéries

Chez les bactéries « gram-plus » et « gram-moins », on observe la présence de fonctions carboxyle, phosphate, et autres résidus de protéines, lipides et hydrates de carbone qui constituent les composés de la surface de la cellule (Dmitriev et al., 2005). La déprotonation de ces groupes confère une charge négative nette qui peut permettre l'association avec des cations métalliques. De plus, les groupements « amine » libres de la cystéine (acide aminé) peuvent permettre la chélation des cations métalliques grâce à la présence d'une paire d'électrons libres. Une étude réalisée sur un grand nombre de bactéries différentes (Yee and Fein, 2001) a montré que les constantes de stabilité des complexes de surface du Cd dépendaient peu de la nature de la bactérie (Fig. 12) à 25°C. Cette similitude, confortée par des études EXAFS, est liée à la nature des sites impliqués, nature (carboxyle, phosphoryle, sulfhydrile) variable selon la teneur en Cd (Mishra et al., 2010). Ce résultat, s'il s'avérait pour plusieurs éléments, permettrait de comptabiliser les bactéries comme *un* type de réactant dans les modèles thermodynamiques de spéciation. Il semble que cette apparente similitude disparaisse pour des températures extrêmes (5, 50 et 80°C) (Ginn and Fein, 2009).

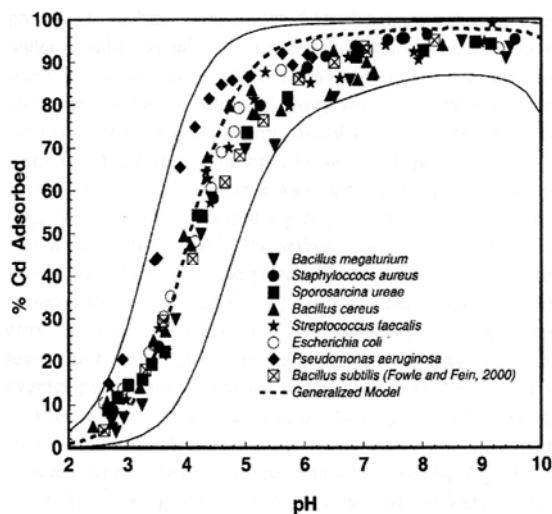


Figure 12. Adsorption du Cd sur des cultures pures de diverses bactéries gram-plus et -moins. Chaque point représente une série d'expériences. La courbe en pointillés représente le comportement d'adsorption moyen déterminé à partir de ces expériences. Les courbes pleines représentent les limites d'incertitude sur les constantes d'adsorption mesurées (Yee and Fein, 2001). Ici, la majorité des sites adsorbants sont les sites carboxyliques.

#### 1 – 4 – 4 - Interactions entre plusieurs cations métalliques

Les actions conjuguées de différents cations métalliques ne peuvent pas se concevoir comme une addition de chaque. Quelques exemples sont présentés ici.

Chez les mammifères, l'administration de sels de **Cd** a une action sévère sur les tissus des testicules (et d'autres organes). D'importantes **nécroses hémorragiques** sont observées ainsi

qu'une perte de fertilité (Guns and Gould, 1970 ; Guns et al., 1961 ; Nordberg, 1971). Il a été observé qu'un traitement à base de **Zn augmentait la tolérance** des tissus vis-à-vis du **Cd** pour plusieurs organes (Guns and Gould, 1970 ; Guns et al., 1961 ; Parizek, 1957 ; Probst et al., 1977 ; Sunderman, 1979). Dans les cellules interstitielles des testicules, le Cd peut pénétrer par transport passif et par transport actif, grâce à la présence d'un ligand transporteur. Il a été montré que le transport actif est réduit par la présence du Zn (Waalkes and Perantoni, 1988). Il pourrait s'agir d'un effet de **compétition** pour les **sites accessibles du ligand transporteur**.

Des tests effectués sur des micro-algues marines (*Emiliana Huxleyi*) confortent cette observation (Vasconcelos and Leal, 2001). L'addition de Pb ou de Cd dans un milieu de cultures de ces algues, contenant déjà du Cu, conduit à une diminution de l'assimilation du Cu ou est sans effet, et ce selon l'âge des cultures. La présence de Cd stimule la sécrétion d'exsudats mais pas celle du Pb.

Ces deux exemples, loin d'être exhaustifs, illustrent la complexité des interactions possibles entre les différents cations métalliques en présence.

#### I – 4 – 5 - Conclusion sur cette partie

Les dispositifs expérimentaux de type DGT ou SLM/PLM permettent bien de quantifier **une spéciation** mais comme les autres dispositifs cette spéciation est **opérationnelle**. Leur intérêt est qu'ils entraînent peu de modification de l'échantillon et peuvent être appliqués *in situ*. Le dispositif DGT est peut-être le plus simple de mise en œuvre mais la question de la constance de l'épaisseur de la couche de diffusion pose plus de soucis. Les liens entre ces dispositifs et les organismes vivants existent et ont bien été démontrés (Song et al., 2004 ; Slaveykova et al., 2004 ; Bayen et al., 2009 ; Muhammad et al., 2012). Cela étant leur exploitation n'est pas immédiate. Et si les similitudes existent, souvent les flux observés sont proportionnels mais pas identiques.

## II – Spéciation à l'échelle d'un versant – les eaux de sols

Les sols comportent un compartiment immobile, la matrice du sol, et un compartiment mobile, en période de saturation, de l'eau transportant des substances dissoutes, des colloïdes<sup>6</sup> et des particules. Outre les conditions générales de la solution, la matière organique, les oxyhydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, de silicium, et les argiles jouent un rôle important dans la mobilisation et le transport des métaux traces (e.g. Jenne, 1968 ; Evans, 1989 ; McCarthy *et al.*, 1998 ; Braun *et al.*, 2005 ; Knoth de Zaruk *et al.*, 2007 ; Pourret *et al.*, 2010). Ces interactions s'effectuent au contact de la matrice du sol et de la phase mobile. Le transport des particules dans les sols, et plus généralement dans les milieux poreux naturels, est un paramètre complexe mais essentiel pour la prédiction du comportement des métaux traces (DeNovio *et al.*, 2004 ; McCarthy and McKay, 2004 ; Sen and Khilar, 2006).

Les interactions entre les métaux traces et les différents réactants, matière organique, oxydes hydratés, argiles, peuvent être décrites par des modèles géochimiques (van Riemsdijk *et al.*, 1986 ; Westall, 1986 ; Dzombak and Morel, 1990 ; Sverjenski and Sahai, 1996), modèle pouvant aider à la prédiction et/ou à la confirmation de processus que l'on suppose se produire dans un environnement donné. Différentes approches ont été employées pour établir ces modèles

---

<sup>6</sup> Le terme colloïde est ici utilisé avec la définition généralement admise en géochimie des milieux aquatiques : particules de petite taille.

géochimiques, depuis la détermination empirique des relations entre le solide, la composition de la solution et la concentration en ETM, jusqu'à des modèles physiques utilisant une description détaillée des propriétés d'adsorption des phases solides et de la chimie de la solution.

Ici, on s'intéresse à déterminer le rôle de chaque compartiment (mobile/immobile) et, au sein du compartiment mobile, le rôle des colloïdes grossiers (appelés ici particules, taille > 0,45 µm) et de la matière organique dissoute dans la spéciation des métaux traces dans des solutions de sols.

Des eaux de sol, faiblement anthropisé, ont été étudiées, à l'échelle de l'horizon et d'une toposéquence, pour comprendre la distribution de certains métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) et identifier les facteurs de contrôle de leur spéciation. Selon leur position dans les horizons, les échantillons représentent des conditions hydrodynamiques (circulation dans des niveaux de perméabilité contrastée) et réactionnelles (richesse en argiles, présence de concrétions d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn) différentes. Selon leur position dans la toposéquence, les eaux de circulation seront plus ou moins confinées, et on peut s'attendre, au cours du confinement, mais aussi au cours des saisons, à une évolution de la qualité de la matière organique en présence. La question est de déterminer l'influence de ces paramètres sur le comportement des métaux traces. Un suivi de la composition chimique des solutions (éléments majeurs, mineurs, traces) a été effectué sur une période de trois années. Les propriétés de complexation et d'adsorption de la matière organique dissoute (MOD) ont été déterminées expérimentalement. Ces données (capacité complexante et concentration de sites) ont été validées en les introduisant dans un code de calcul thermodynamique (PHREEQC, Parkhurst and Appelo, 1999) et en comparant les résultats obtenus avec les distributions observées dans les échantillons.

## II – 1 – Collecte des solutions de sol

Différents protocoles permettent de collecter les eaux circulant dans les sols. De nombreux travaux portent sur des eaux issues de la centrifugation de sols, naturellement humides (e.g. van Hees et al., 2001 ; Wonisch et al., 2008), ou après ajout de solutions de composition connue (e.g. Stephan et al., 2008 ; Hernandez-Soriano and Jimenez-Lopez, 2012). Les études des mécanismes portent principalement sur des eaux issues de la circulation de solutions de composition connue au sein de la matrice du sol (étude sur colonnes) suivie d'une extraction en ligne (e.g. Zhang et al., 1998 ; Weng et al., 2002 ; Cancès et al., 2003 ; Grybos et al., 2007 ; Pédrot, 2009) ou par l'intermédiaire de Rhizon® au laboratoire (e.g. Meeres et al., 2006 ; Cornu et al., 2009 ; Parat et al., 2009). Très peu de travaux ont porté sur des études *in situ* (Sauvé et al., 2000). Les échantillonnages *in situ* se font par l'intermédiaire de bougies poreuses (Umemura et al., 2003), de lysimètres (Boudot et al., 2000), ou de DMT (Donnan Membrane Technique) (Kalis et al., 2007). L'inconvénient des bougies poreuses, et, dans une moindre mesure, des lysimètres, est que le volume d'eau récolté est faible et donc ne permet pas de déterminer les caractéristiques de la MO présente (et plus généralement d'un grand nombre de paramètres). La DMT permet d'obtenir des volumes plus importants mais pas de travailler sur la phase particulaire mobile tout comme les lysimètres (exceptés les « zéro-tension », Citeau et al., 2003).

Le sol choisi est un planosol<sup>7</sup> développé sur des gneiss (Chassignolles, Indre) (Salvador-Blanes, 2002). Outre les propriétés de circulation des eaux propres aux planosols, l'intérêt de ce

---

<sup>7</sup> Les planosols se caractérisent par des horizons pauvres en argile superposant un horizon riche en argile qui limite le transfert vertical des eaux d'infiltration et permet la formation d'une nappe superficielle saisonnière.

sol est qu'il présente un horizon graveleux riche en concrétions d'oxydes de fer et de manganèse (Cornu et al., 2005). Les parcelles sont des prairies utilisées pour l'élevage de bovins.

Trois sites de prélèvement ont été choisis, d'amont en aval d'une toposéquence, le long d'une ligne d'écoulement des eaux superficielles (Pelfrène et al., 2009). Pour chaque site, deux piézomètres ont été implantés. Les solutions ont été échantillonnées dans l'horizon sablo-limoneux à argilo-limoneux riche en matière organique (horizon A) et dans l'horizon graveleux riche en concrétions (deux horizons E), en période de saturation des sols (de novembre à mai), tous les 15 jours, de mars 2004 à mai 2006. Le dispositif de prélèvement (Fig. 13) se compose d'un tube plein de 1 m associé à un tube crépiné de 20 cm fermé à sa base et à son sommet afin qu'il n'y ait pas de mélange avec les eaux du dessus et du dessous. L'étanchéité a été réalisée par forçage (pas d'utilisation de colle ou de silicone). Les tubes sont en polyéthylène haute densité (HDPE). Ils ont été nettoyés et conditionnés à l'eau désionisée et desaérée<sup>8</sup> avant leur mise en place. Lors de leur mise en place (après carottage), des fosses ont été creusées (travaux de L. Leforestier, non publiés) ce qui a permis de positionner précisément les dispositifs (Fig. 14). Les premiers échantillonnages ont été effectués trois mois après la mise en place. Des aliquotes d'eau brute et d'eau filtrée (filtre en acétate de cellulose, porosité 0,45 µm) ont été prélevés par pompage (pompe à main) pour l'analyse chimique. La fraction particulaire étudiée est l'acido-soluble soit la somme : phases amorphes, carbonates et espèces facilement échangeables sur les argiles.

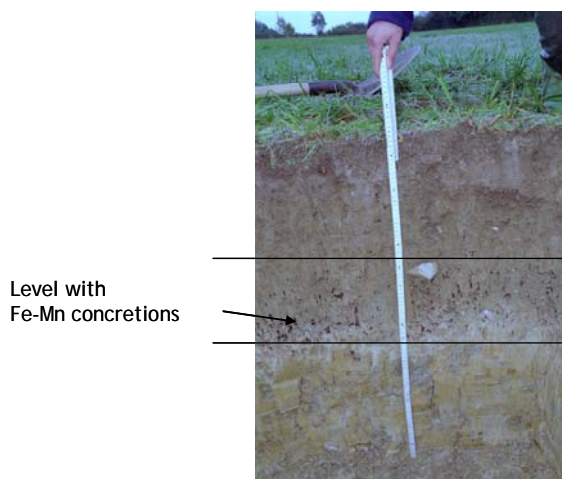
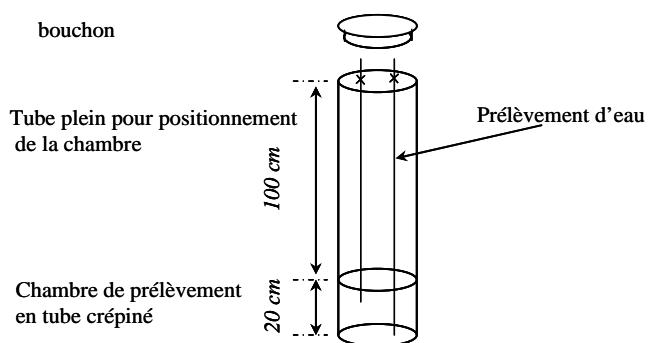


Figure 13. Dispositif de prélèvement des eaux.

Figure 14. Exemple de profil d'un des sites d'étude.

Dans le cadre de notre étude, l'abondante quantité d'eau circulant en subsurface et donc la possibilité d'échantillonner ces eaux par l'intermédiaire de piézomètres, nous a permis de caractériser, dans une certaine mesure, la MOD, et d'étudier le transport par les particules mobiles. Cela étant, le volume, bien qu'important surtout la 3<sup>ème</sup> année (jusqu'à 500 mL consacrés aux expériences de laboratoire) ne nous a pas permis de faire une étude exhaustive des caractéristiques de ces solutions.

<sup>8</sup> Par stripping à l'aide d'azote de qualité « pure ».

## II – 2 - Distribution des éléments chimiques

### II – 2 – 1 - Composés majeurs

Pour chacun des sites, les résultats montrent que la nature des horizons a peu d'influence sur la composition des eaux en éléments majeurs. La distribution amont/aval montre que la circulation des eaux de subsurface est plus complexe que prévu : des arrivées d'eau latérales sont enregistrées aux sites 2 et 3, et une contribution temporaire d'une nappe de versant aux eaux anoxiques est enregistrée au site 3 (aval). Cette contribution a été confirmée par d'autres travaux (Albéric et al., 2009). La répartition amont/aval ne représente donc pas strictement une évolution de la solution au cours de l'écoulement mais tout de même une augmentation du confinement.

Le nitrate montre de fortes teneurs hivernales, attribuables à de la nitrification au cours de la dégradation de la MO récente, et une chute des teneurs de mars à avril, attribuable à de l'assimilation par les plantes, de l'ammonification et/ou de la dénitrification. Cette chute est accompagnée par une augmentation des teneurs en Mn et Fe dans la phase dissoute, indiquant des conditions plus réductrices à cette période. Aucune corrélation n'est enregistrée.

### II – 2 – 2 - Fe, Mn et métaux traces

Dans la phase dissoute, très peu de corrélations sont observées entre les éléments de transition et autres ETM, ce qui implique que leurs teneurs en solution sont contrôlées par plusieurs processus et non par un processus majoritaire. Seuls le Co et le Mn sont corrélés à l'échelle globale, corrélation qui reflète l'affinité connue entre ces deux éléments quel que soit le milieu étudié, sol, sédiment, rivière, lac ou mer (Means et al., 1978 ; Hem et al., 1985 ; Knauer et al., 1982 ; Alloway, 1990 ; Shaw et al., 1990 ; Balistrieri et al., 1992 ; Lienemann et al., 1997). Avec le carbone organique dissous, seul le cadmium montre quelques corrélations.

Dans les phases particulières acido-solubles, les ETM étudiés, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Zn et dans une moindre mesure Cd, sont corrélés à Al, Fe et Mg. Dans l'horizon graveleux, le nombre de corrélations est plus important et le coefficient de régression linéaire est souvent meilleur que dans l'horizon supérieur. On peut envisager que la meilleure circulation de l'eau favorise la réactivité chimique des différentes espèces entre elles.

Les corrélations observées entre Al, Fe et Mg semblent indiquer que les particules sont formées de proto-argiles associées à des oxyhydroxydes de Fe et d'Al. Les teneurs en silice sont très variables et aucune corrélation avec le silicium n'est enregistrée. Ponctuellement, le carbone organique particulaire (COP) est corrélé à Al, Fe et Mg. On peut poser que ce sont des phases mixtes, Al/Fe/Mg +/- COP, qui contrôlent la présence des ETM dans ces solutions de sols. Bien que les teneurs en carbone organique dissous soient importantes (jusqu'à 20 mg/L), celui-ci ne semble pas intervenir dans la régulation des teneurs en ETM : soit cette MOD est peu réactive soit la compétition entre MOD et particules d'Al/Fe/Mg est favorable à ces dernières.

### II – 2 – 3 - Conditions redox des solutions du sol

La cause principale de la modification des conditions redox d'une solution superficielle est la dégradation de la matière organique. Quand la teneur en oxygène dissous devient trop faible, les principaux éléments chimiques mis en jeu par les réactions d'oxydation de la matière organique sont l'azote ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), le manganèse ( $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ ), le fer (oxydes de  $\text{Fe(III)}/\text{Fe}^{2+}$ ),

et le soufre ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ ). En fonction de la dynamique de circulation des eaux dans le sol, on observe l'alternance de périodes de conditions redox contrastées.

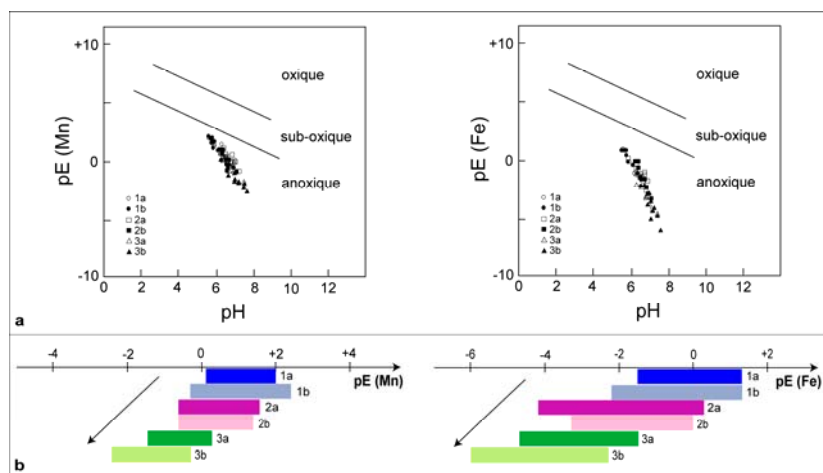


Figure 15. a) Diagrammes pE-pH du manganèse et du fer pour les trois sites (modifié d'après Sposito, 1989). b) Gamme de pE pour Mn et Fe dans les solutions du sol issues des six piézomètres (Pelfrêne, 2008).

Pour les trois sites, les teneurs relativement importantes en fer et en manganèse mesurées dans les échantillons suggèrent que ces éléments contrôlent les conditions redox du milieu. Dans le cas du fer, les espèces considérées sont :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{FeOOH}$ . La forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  n'a pas été considérée car elle n'a pas été observée lors de l'étude DRX<sup>9</sup> de la matrice du sol (Cornu et al., 2005) ou des particules mobiles (Pelfrêne, 2008). Dans le cas du manganèse, le pH des solutions étant toujours inférieur à 8,00, le seul solide pouvant apparaître est  $\text{MnO}_2$ . Il n'y a donc que deux domaines possibles :  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{MnO}_2$ .

Pour chaque échantillon, des diagrammes pE-pH ont été construits et les valeurs de pE ainsi déterminées. Pour chacun des sites des gammes de pE sont estimées pour le système fer et pour le système manganèse, permettant d'estimer les conditions redox du milieu (Fig. 15). Les valeurs de pE pour Mn sont supérieures à celles obtenues pour Fe, avec des différences de pE de 1,2 à 2,5. Les eaux sont relativement réductrices et leur pE diminue du site 1 au site 3, ce qui indique une augmentation du confinement des eaux, d'amont en aval, bien que ces eaux soient d'origine différente. Néanmoins, l'état redox du milieu ne semble pas fixé par l'un ou l'autre de ces systèmes (soit Fe, soit Mn) (Stefansson et al., 2005 ; Pelfrêne et al., 2009). Plusieurs couples redox peuvent intervenir, et le système peut fonctionner hors équilibre à cause de la cinétique des réactions et de la dynamique des eaux

## II – 3 – Capacité de complexation et d'adsorption des solutions

### II – 3 – 1 – Modes opératoires

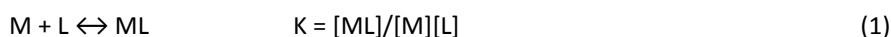
Les solutions naturelles comportent un mélange complexe de ligands mono- ou multidentés, présentant un large spectre de propriétés, dont des acides humiques et fulviques, des protéines, des polysaccharides, des débris cellulaires. Ces ligands peuvent, au mieux, être séparés en groupes de composés homologues dont l'isolement est techniquement impossible. Ces ligands présentent un continuum de logK plutôt que des valeurs discrètes (Dzombak et al., 1986 ; van den Berg and Donat, 1992 ; Donnat et al., 1994 ; Miller and Bruland, 1997). Les méthodes électrochimiques, et

<sup>9</sup> DRX : étude du solide par diffraction des rayons X.

plus particulièrement la voltamétrie par redissolution<sup>10</sup>, peuvent être utilisées pour quantifier la concentration en sites complexants de la matière organique en solution (MOD) et pour déterminer leur constante de stabilité conditionnelle (e.g. Allen *et al.*, 1970 ; Chau and Lum-Shue-Chan, 1974 ; Hanck and Dillard, 1977 ; Neubecker and Allen, 1983 ; Filella *et al.*, 1990 ; Pardo *et al.*, 1994 ; Town and Filella, 2000 ; Botelho *et al.*, 2002 ; Garnier *et al.*, 2004). La titration potentiométrique permet de déterminer la concentration des sites adsorbants. Ici, on cherche à quantifier la capacité de complexation et d'adsorption potentielles des solutions de sol filtrées.

### Principe de la titration voltamétrique

Les titrations voltamétriques ont été effectuées par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry) à l'aide d'une électrode à goutte de mercure pendante (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) (pour les détails de la procédure, voir Pelfrène (2008) et Pelfrène *et al.*, (2008)). Pour l'exploitation des résultats, nous avons considéré la formation de complexes 1 :1 cation métallique-ligand (site complexant). La complexation du cation métallique peut être représentée par la relation suivante :



où M correspond aux formes du cation métallique non complexés ce qui inclut la forme libre plus tous les complexes plus labiles que ML, L est le ligand, en fait le site complexant, non lié et K est la constante de stabilité conditionnelle. Les charges ont été omises pour simplifier l'écriture.

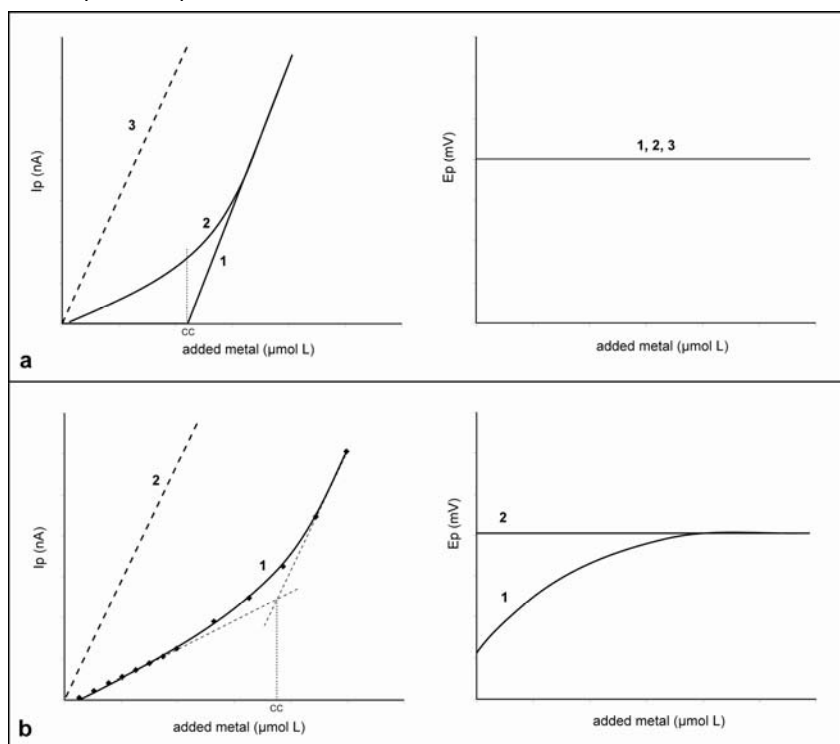


Figure 16. Allures des courbes de titration voltamétrique, intensité ( $I_p$ ) de pic en fonction des ajouts de métal, et du potentiel ( $E_p$ ) de pic en fonction des ajouts de métal, d'un milieu complexant pour un métal M. a) Complexe inerte : (1) très stable, (2) modérément ou peu stable, (3) courbe de calibration (blanc,  $KNO_3$  0,1 M). b) (1) Complexe labile, (2) Courbe de calibration.

L'exploitation des vagues voltamétriques permet de déterminer la spéciation des cations métalliques. Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées : 1) le transfert d'électrons entre  $M(II)$  et  $M^0$  est suffisamment rapide pour avoir un système électrochimique réversible, 2)  $ML$  est non- électroactif, 3)  $L$  est en large excès devant  $M(II)$ , 4)  $L$  réagit uniquement avec  $M(II)$  au cours de la mesure (pas de formation de complexe mixte ou polynucléaire, pas de compétition avec d'autres ions) (Van Leeuwen *et al.*, 1989).

<sup>10</sup> La terminologie anglo-saxonne sera utilisée par la suite : stripping voltammetry.



La courbe de titration montre généralement deux parties distinctes (Fig. 16) : une où L est en large excès par rapport à M (première partie) et une où M est en large excès par rapport à L (deuxième partie) où la pente est proche de celle du blanc (Van Leeuwen, 1987). L'extrapolation de cette deuxième partie permet de déterminer la capacité de complexation de la solution (CC) et la constante de stabilité conditionnelle (K) de ML. La courbe de titration est obtenue en portant l'intensité de pic (exprimée en surface ou en hauteur si le pic est symétrique) en fonction de la concentration de métal ajouté. CC correspond à [ML], la quantité totale de sites actifs présents et capables de former des complexes inertes et labiles avec M(II). Si le complexe est inerte (Fig. 16a), le potentiel de pic en présence du ligand est indépendant de la concentration en métal ajouté, et égal à la valeur obtenue en absence du ligand. Si le complexe est labile (Fig. 16b), le potentiel de pic sera plus négatif (besoin de plus d'énergie) que le potentiel de pic en absence du ligand mais évoluera vers cette valeur au cours des ajouts de métal. Les valeurs de CC et K dépendent de la méthode analytique utilisée et des conditions opératoires. Les données de titration ont été traitées par linéarisation (calculs de CC et K) soit en utilisant la méthode graphique (Valenta, 1983), soit la méthode de Ružić (Ružić, 1982), soit les deux, selon le métal concerné.

#### Principe de la titration potentiométrique

La concentration en sites potentiellement disponibles pour les cations métalliques est mesurée par potentiométrie, à l'aide d'une titration acido-basique. Dans un premier temps, on sature les sites en protons, par ajouts d' $\text{HNO}_3$ , puis on dose les sites saturés en  $\text{H}^+$  à l'aide d'une solution de KOH (cf. détails dans Pelfrène, 2008), le tout dans une solution dont la force ionique est ajustée à 0,1 M à l'aide de  $\text{NaNO}_3$  (tous les réactifs sont de qualité Suprapur®). La quantité de sites liants ainsi déterminée correspond à la somme des sites d'adsorption et des sites complexants formant des complexes labiles avec  $\text{H}^+$ . Cette quantité n'est pas indépendante de la capacité de complexation.

Le signal voltamétrique mesuré dans de tels échantillons est toujours une somme de contributions de plusieurs espèces. L'hypothèse de la présence de ligands de propriétés discrètes, formant un complexe de type 1 :1 avec les cations métalliques, est certes simpliste, mais elle a été validée par l'expérience dans plusieurs cas (Turner et al., 1986 ; Capodaglio et al., 1990 ; Donat et al., 1994) dont notre étude (voir § II-3-3). Pour les cas validés, l'assimilation de ce continuum à une valeur discrète et sa validation thermodynamique signifie qu'une classe de sites prédomine dans les processus de complexation. Selon les échelles d'étude, la simplification à une classe de sites sera ou non justifiée. Cela signifie aussi que ce traitement n'est applicable *a priori* qu'à certains milieux et dans certaines conditions. C'est l'expérience qui devra déterminer si cette hypothèse est représentative ou exceptionnelle. Cette présence d'un « pseudo-ligand simple » pourrait être attribuable à l'effet tampon des sites mineurs (background sites), qui représentent peu de sites (environ 10% du total) mais dont l'énergie de complexation est plus forte que celle des sites majeurs (forts localement) et présentant des constantes de stabilité dans une large gamme (Buffle et al., 1990). Cette hypothèse a aussi été validée pour les processus de complexation à la surface des bactéries (Mishra, 2010).

Le signal voltamétrique dépend des caractéristiques des réactions chimiques impliquées, cinétique réactionnelle et coefficient de diffusion des espèces (van Leeuwen et al., 1989). L'importance relative du contrôle par la cinétique réactionnelle ou par la diffusion dépend de la région de la courbe de titration considérée. La première partie est contrôlée par la cinétique et la deuxième par la diffusion des ML labiles. La concentration calculée au point d'équivalence, telle que définit par la méthode graphique ou celle de Ružić, ne correspond pas rigoureusement à la capacité de complexation (soit la concentration totale de sites complexants) car les coefficients de diffusion des différentes espèces du métal sont différents les uns des autres et généralement plus faibles (car les molécules sont plus grosses) que le coefficient de diffusion de l'ion libre. Dans la deuxième partie de la courbe, les complexes labiles peuvent donc être sous-estimés à cause de leur faible coefficient de diffusion (van Leeuwen, 1987).

Pour limiter le temps d'analyse, nous avons choisi de quantifier **un** type de sites complexants (c'est-à-dire en appliquant **un** type de conditions opératoires) pour les quatre métaux : les sites

présentant une cinétique « rapide » (ayant réagi dans les 6 minutes, entre l'ajout du cation métallique et le balayage de potentiel). La limitation de ce temps permet de limiter le temps de travail mais aussi les problèmes d'adsorption de certaines macromolécules organiques sur la surface de l'électrode (Buffle and Greter, 1979 ; Buffle et al., 1987).

Les valeurs des capacités de complexation et des constantes de stabilité obtenues expérimentalement dépendent du mode opératoire utilisé et de l'exploitation mathématique qui en est faite (Fish et al., 1986 ; Apte et al., 1988 ; Filella et al., 1990 ; Ružić , 1996 ; de Haro et al., 1999 ; Pinheiro et al., 2000 ; Garnier et al., 2004). L'exploitation rigoureuse des titrations voltamétriques nécessite de nombreuses données (telles que les coefficients de diffusion des diverses espèces) suivi d'un traitement mathématique complexe, ce qui rend son application à l'étude des milieux naturels souvent délicate notamment en terme de volume d'échantillon nécessaire et de temps d'analyse (vieillessement des solutions et de la MOD). L'utilisation de modèle thermodynamique, tels que Wham (Tipping, 1998) ou Nica-Donnan (Keiser and van Riemsdijk, 2002), peut aider à la compréhension des mécanismes mais ils ne peuvent se substituer à une caractérisation des propriétés des composés organiques, notamment des petites molécules de faible poids moléculaire (Dudal and Gérard, 2004).

### II – 3 – 2 – Résultats

Plusieurs informations sont extraites des courbes de titration voltamétrique. L'allure des courbes nous renseigne sur le type de réactions (majoritaire) ayant lieu dans la solution : complexation (Fig. 17, Fig. 18a, Fig. 18b, Fig. 19, Fig. 20a), adsorption (Fig. 18c), ou la somme complexation plus adsorption (Fig. 18d). Le passage entre la partie 1 de la courbe et la partie 2 nous renseigne sur le cinétique de dissociation du complexe (Fig. 18a et Fig. 18b). La répartition des valeurs des constantes de stabilité conditionnelle des différents sites de complexation est enregistrée par la variation du potentiel de pic en fonction des ajouts de cation métallique. Pour le Cd et, selon les échantillons, pour le Cu et le Zn, on observe une distribution régulière des constantes de stabilité (Fig. 17, Fig. 18b, Fig. 20a). Pour le Pb et, selon certains échantillons, pour le Cu, deux populations semblent se distinguer (Fig. 18a et Fig. 19). Seul dans le cas du Zn (Fig. 20b), la MOD forme des complexes inertes dans les conditions opératoires.

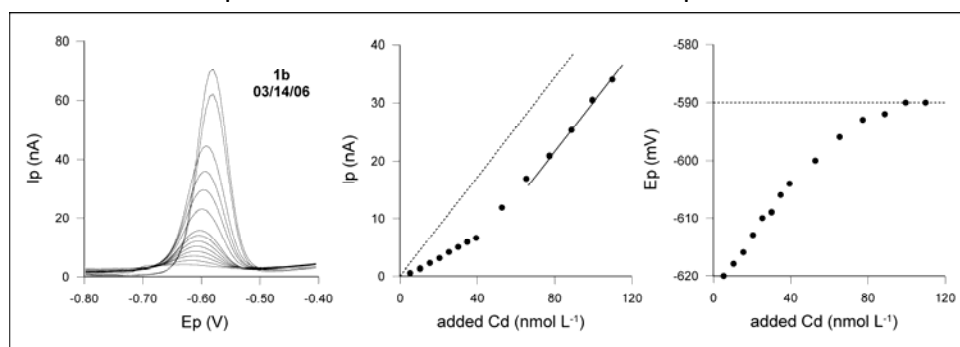


Figure 17 . Cadmium. Réponse voltamétrique et courbe de titration correspondante pour un échantillon (Pelfrène, 2008).

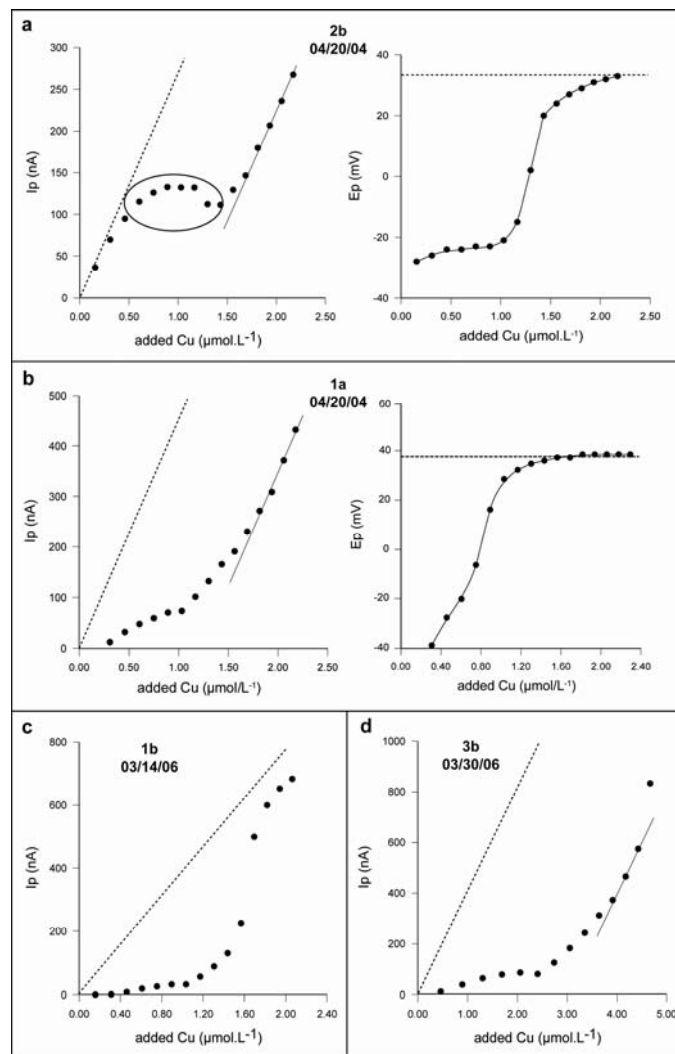


Figure 18. Cuivre. Trois cas enregistrés : a-b) processus de complexation présentant diverses cinétiques (a plus lent que b), c) uniquement de l'adsorption, d) adsorption + complexation (Pelfrène et al., 2008).

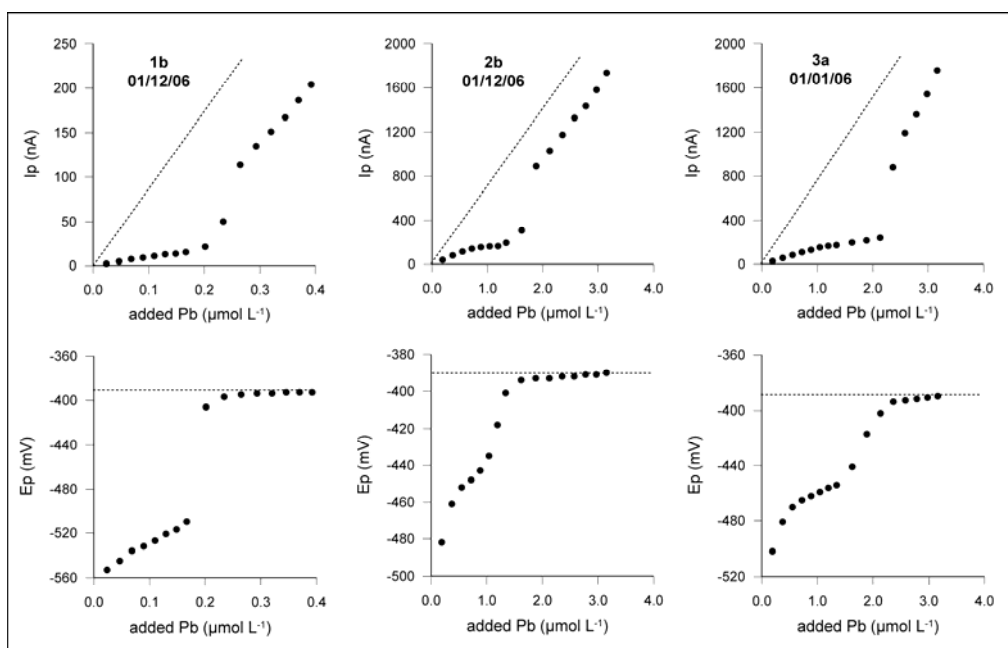


Figure 19. Plomb. Courbes de titration caractéristiques de chacun des sites 1b, 2b et 3a (Pelfrène, 2008).

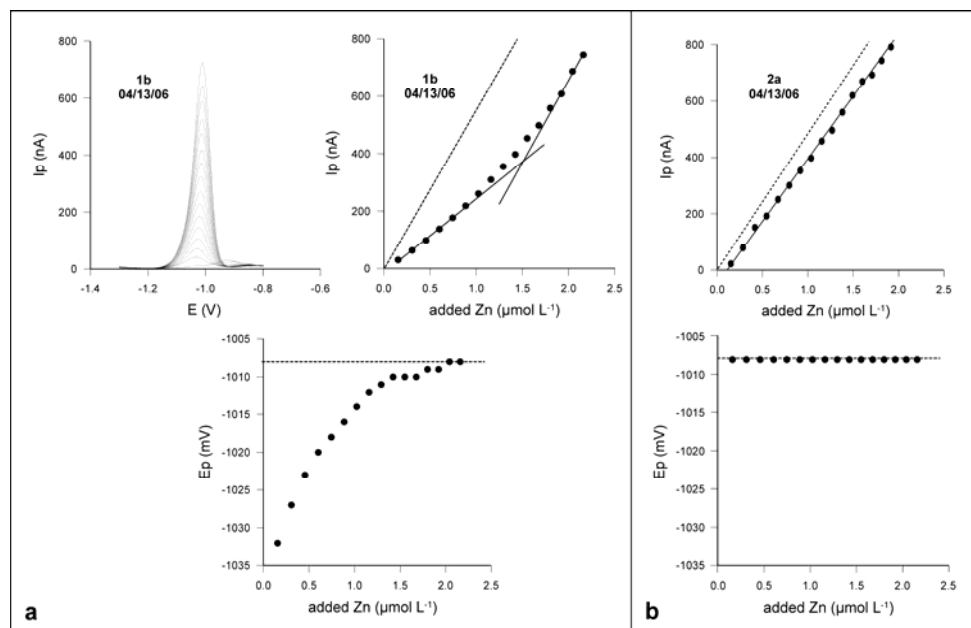


Figure 20. Zinc. a) Réponse voltamétrique et courbe de titration correspondante en présence de complexes labiles ; b) courbe de titration pour des échantillons comportant principalement des complexes inertes (Pelfrêne, 2008).

		Cd		Cu		Pb		Zn	
		CC ( $10^{-8}$ M)	log K	CC ( $\mu$ M)	log K	CC ( $\mu$ M)	log K	CC ( $\mu$ M)	log K
site 1a	February 01	4.33	7.37	ads	ads	0.04	8.12	1.22	6.33
	March 30	3.23	7.72	1.68	6.94	0.07	7.97	1.66	5.81
	April 13	4.37	7.52	1.29	7.37	0.11	8.26	ns	ns
site 1b	January 12	4.16	7.83	ads	ads	0.10	7.77	1.04	6.01
	February 01	4.79	7.79	ads	ads	0.13	7.62	0.96	5.93
	February 28	3.62	7.64	ads	ads	0.14	7.81	1.00	6.40
	March 14	3.86	7.43	1.46	7.23	0.12	7.71	0.84	6.04
	March 30	4.43	7.44	1.56	7.03	0.17	7.61	1.25	5.98
site 2a	February 01	5.74	7.04	ads	ads	0.47	6.90	0.18**	-
	February 28	3.47	7.21	ads	ads	0.59	6.59	0.14**	-
	March 14	3.45	7.41	1.32	7.31	0.40	6.78	0.09**	-
	March 30	3.91	7.32	1.66	6.77	0.80	6.86	0.14**	-
site 2b	February 01	5.98	6.96	1.32	7.35	0.78	6.57	0.01**	-
	February 01	4.18	6.84	1.19	7.79	0.66	6.50	0.80	6.23
	February 28	3.97	7.23	1.33	6.54	0.57	6.39	0.13**	-
	March 14	2.56	7.15	1.01	7.19	0.68	6.46	0.08**	-
	March 30	4.63	7.00	1.44	6.48	0.83	6.24	1.27	6.13
	April 13	3.65	7.17	1.44	6.56	2.54	7.69	0.03**	-
site 3a	February 01	9.49	6.79	3.61	7.06	1.60	6.60	1.75	5.83
	February 28	7.83	7.16	3.92	6.87	2.93	7.25	0.05**	-
	March 14	6.22	7.29	3.57	6.42	2.38	7.02	0.08**	-
	April 13	6.80	6.90	3.64	6.35	3.00	5.89	2.65	5.67
site 3b	January 12	8.79	6.89	3.21	8.05	ns	ns	ns	ns
	February 01	5.80	7.20	3.32	6.96	1.67	6.58	2.19	5.53
	February 28	5.98	7.31	3.42	6.56	2.90	7.12	1.84	6.1
	March 14	7.91	6.50	3.11	6.60	2.64	6.07	0.01**	-
	March 30	7.35	7.02	2.81	7.30	0.82	6.65	0.02**	-

Tableau 3. Valeurs moyennes mesurées de la capacité de complexation (CC) et de la constante de stabilité conditionnelle correspondante (log K) pour chaque station en 2006. ads : processus d'adsorption. ns : pas assez d'échantillon pour l'analyse en DPASV. \*\* : complexes inertes. (Pelfrêne and Gassama, 2012).

Dans ces expériences de titration, il n'a pas été mis en évidence de différence entre les deux horizons. En revanche, les CC augmentent des sites 1 et 2 au site 3, pour les 4 métaux, alors que les log K sont stables (Tableau 3). Cette augmentation n'est pas réellement corrélée à la teneur en COD sauf pour le Cd et le Cu (respectivement  $R^2 = 0,757$ , et  $R^2 = 0,854$ ). Le nombre de sites complexants augmente d'amont en aval, plus par une augmentation du nombre de sites réactifs que par une augmentation de la teneur en MO, mais la qualité des sites est « stable ». Cela pourrait être la trace de la dépolymérisation de la MOD en molécules plus simples, et donc présentant plus de sites réactifs et des sites plus ouverts vers la solution. Il n'y a pas d'évolution temporelle claire de ces deux paramètres. Les cinétiques réactionnelles sont rapides pour le Cd et

le Zn, et plutôt lentes pour le Cu et le Pb. Des quatre métaux étudiés, le Cu est celui qui présente le plus d'affinité pour les sites complexants et pour les sites de surface ayant des affinités pour le proton (titration potentiométrique) :  $CC(\text{Cu}) > CC(\text{Zn}) > CC(\text{Pb}) > CC(\text{Cd})$ . Mais c'est le Cd qui présente les constantes de stabilité les plus fortes :  $\log K(\text{Cd}) > \log K(\text{Cu}) > \log K(\text{Pb}) > \log K(\text{Zn})$  (pour les complexes labiles).

La matière organique dissoute présente dans ces échantillons d'eau de sol a de forts potentiels de complexation, voire d'adsorption, pour ces quatre métaux.

### II – 3 – 3 - Modélisation du comportement des métaux traces

Afin de tester la validité de la démarche analytique adoptée et mettre en évidence la compétition entre l'interaction de ces quatre éléments métalliques avec les particules d'Al/Fe/Mg +/- COP et avec la matière organique dissoute, nous avons modélisé leur comportement à l'aide du code de calcul thermodynamique PHREEQC et comparé les résultats obtenus avec ceux obtenus analytiquement. Dans ce code, pour tenir compte des composés organiques dissous réellement présents, nous avons créé de nouvelles espèces chimiques (N1, N2,...) pour chaque élément avec les valeurs de capacité complexante et de constante de stabilité conditionnelle déterminées expérimentalement. Les caractéristiques des particules minérales (concentration de sites de surface et réactivité) sont issues de la littérature. De nombreux travaux ont montré que les ions tels que  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , formaient des complexes de sphère interne avec les sites de surface, tels que sur les oxydes de Fe et d'Al (Davis and Leckie, 1978 ; Dzombak and Morel, 1986, 1990 ; Christl and Kretzschmar, 1999 ; Lassabatere et al., 2007). Seule cette réaction de complexation a été considérée. Les paramètres de surface et les constantes d'équilibre utilisés sont résumés dans le Tableau 4 (Davis et al., 1978 ; Hiemstra et al., 1989 ; Dzombak and Morel, 1990 ; Lofts and Tipping, 1998).

Reactions	log K				References
Surface reaction (iron oxides)					
$\equiv\text{FeOH} = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93				Dzombak and Morel, 1990
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOH}^{2+}$	7.29				Dzombak and Morel, 1990
Surface reaction (aluminium oxides)					
$\equiv\text{AlOH} = \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$	-12.3				Hiemstra et al., 1989
$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{AlOH}^{2+}$	-1.5				Hiemstra et al., 1989
Surface reaction (silica)					
$\equiv\text{SiOH} = \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-6.8				Davis et al., 1978
$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{SiOH}^{2+}$	-5.62				Davis et al., 1978
Intrinsic stability constants					
	Cd	Cu	Pb	Zn	
$\equiv\text{FeOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{FeOMe}^+ + \text{H}^+$	-4.0	-1.8	0.2	-3.8	Lofts and Tipping, 1998
$\equiv\text{AlOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{AlOMe}^+ + \text{H}^+$	-4.6	-1.8	-1.2	-3.4	Lofts and Tipping, 1998
$\equiv\text{SiOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{SiOMe}^+ + \text{H}^+$	-6.6	-5.4	-5.0	-4.4	Lofts and Tipping, 1998

Tableau 4. Constantes d'équilibre utilisées pour le calcul thermodynamique. (Pelfrène and Gassama, 2012)

Pour chaque échantillon étudié, nous avons comparé les concentrations de cation métallique associé aux particules obtenues par le calcul à celles réellement mesurées. Dans le cas idéal, tous les points devraient être alignés le long d'une droite de pente 1 et passant par zéro. Les résultats obtenus pour le Cd, le Pb et le Zn sont satisfaisants (Fig. 21). Le meilleur résultat étant obtenu pour le Pb. Pour le Cu, la concentration de sites d'adsorption potentiels présents dans la matière organique dissoute a été déterminée mais nous n'avons pas assez de solution pour en déterminer les log K. La surestimation de la quantité adsorbée par les particules déterminée par le calcul est due à la part de Cu adsorbé par la MOD et non quantifiée.

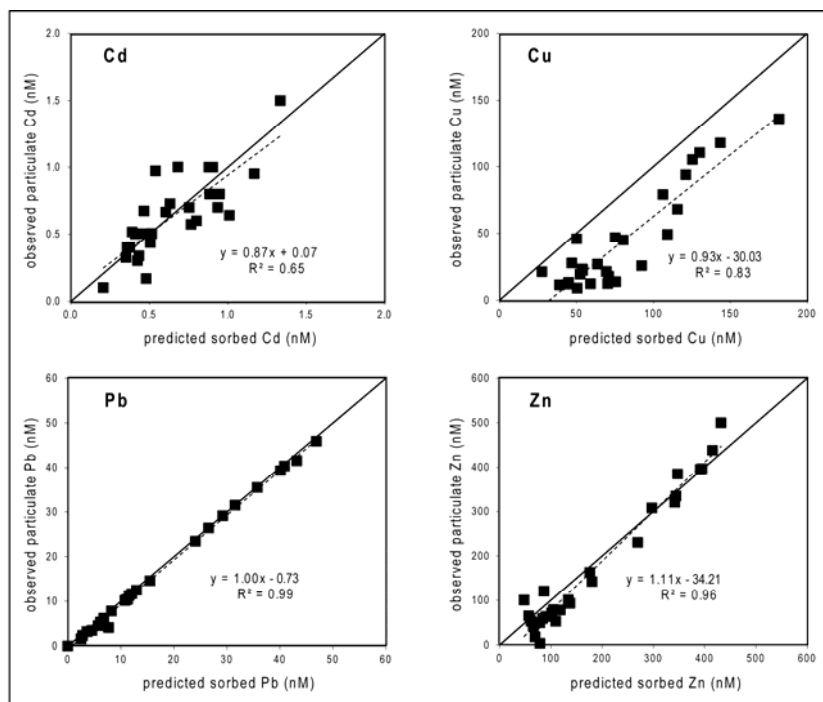


Figure 21. Concentrations observées des métaux traces dans la fraction particulaire en fonction de la valeur prédite de métaux adsorbés sur les oxydes en utilisant PHREEQC, pour chaque échantillon considéré. Le trait plein décrit une égalité parfaite entre les valeurs observées et prédites (1:1). (Pelfrène and Gassama, 2012)

## II – 4 - Compétition particules minérales/composés organiques dissous

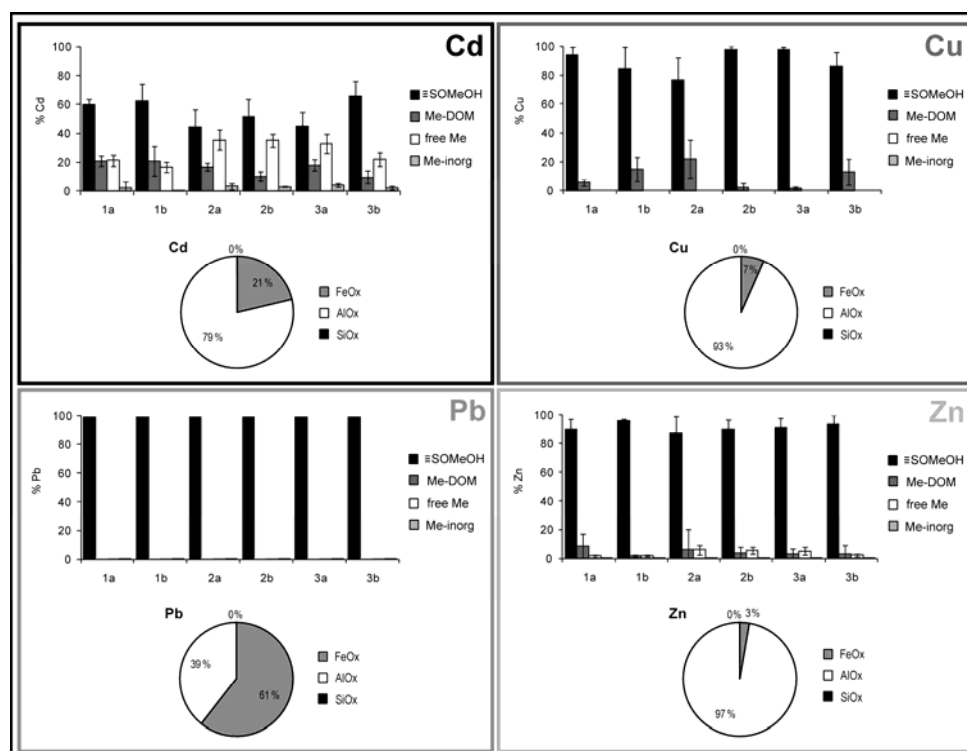


Figure 22. Distribution de Cd, Cu, Pb et Zn pour chaque piézomètre calculée avec PHREEQC ( $\equiv\text{SOMeOH}$  : métal lié aux sites de surface [ $\equiv\text{FeOH} + \equiv\text{AlOH} + \equiv\text{SiOH}$ ], Me-DOM : métal lié à la matière organique dissoute, Me-inorg : métal lié aux composés inorganiques dissous). Distributions sur les surfaces d'oxydes calculées pour toutes les stations et toutes les dates (FeOx: oxyde de fer, AlOx: oxyde d'aluminium, SiOx: silice). (Pelfrène and Gassama, 2012)

Dans l'ensemble des échantillons étudiés, bien que la MOD ait de fortes affinités pour le Pb, la présence du Pb est principalement contrôlée par les réactions d'adsorption sur les oxydes de Fe et d'Al (Fig. 22). Ce résultat montre que le Pb a plus d'affinité pour les surfaces d'oxydes mobiles que pour la MOD, comme précédemment observé par McKenzie (1980) et Weng et al. (2001). Celle du Cu et du Zn est principalement contrôlée par l'adsorption sur les oxydes d'Al. Pour le Zn, cette affinité pourrait s'expliquer par la possibilité de former des hydroxydes doubles lamellaires de Zn-Al (ou hydrotalcite) dans les sols à pH proches de la neutralité (Boclair and Braterman, 1999 ; Voegelin et al., 2002 ; Juillot et al., 2003 ; Jacquat et al., 2009). Seul le Cd montre un comportement à la fois contrôlé par les oxydes (de Fe et d'Al) et par la MOD. Ce résultat est peu cohérent avec la faible capacité complexante de la MOD mesurée pour ce cation (Tableau 3) comparée au Cu, Pb et Zn. Il pourrait s'agir d'une compétition entre les quatre cations métalliques pour les sites de surface d'oxydes (Milberg et al., 1978).

Ces résultats plutôt en faveur des oxyhydroxydes ne sont pas observés pour tous les types de sols (Cancès et al., 2003 ; Pédrot, 2009). La spéciation des cations métalliques dépend de la nature des sols considérés (Citeau et al., 2003).

## II – 5 – Spéciation dans les solutions de sols

### *II – 5 – 1 - Manque d'uniformisation des approches*

Tout comme pour la détermination de la spéciation dans les eaux libres, la diversité des protocoles utilisés aboutit à l'observation d'objets proches mais pas identiques : les solutions de sols sont obtenues différemment et le traitement de ces solutions (notamment la séparation des fractions) est effectué différemment. La comparaison des résultats est donc délicate. Peut-on comparer les résultats de spéciation observés selon les différents protocoles suivants :

- centrifugation d'échantillons de sols ;
- circulation d'une eau de concentration constante, à débit constant, sans activité végétale, à potentiel redox et pH constants, sur colonne de sol ;
- collecte par lysimètre « zéro-tension » + filtration à 5  $\mu\text{m}$  + centrifugation ;
- collecte par piézomètre + digestion douce.

La deuxième remarque que l'on peut faire à la lecture de ces travaux (Cf. références § II-1) est qu'ils portent principalement et de loin sur la phase dissoute (< 0,45  $\mu\text{m}$  : dissous vrai + colloïdes fins). Peu de travaux portent sur la phase particulaire mobile (Citeau, 2004 ; Perdrual, 2007). Or celle-ci a potentiellement un fort impact sur la spéciation des éléments traces métalliques.

### *II – 5 – 2 - Dynamique d'écoulement du milieu dans la spéciation des ETM*

Lors de l'étude des eaux de sols, l'état de saturation du sol et la dynamique de l'écoulement des eaux sont deux paramètres importants intervenant dans la distribution des espèces chimiques. Dans le sol étudié, il apparaît que, sur une épaisseur de plusieurs dizaines de centimètres, la nature de l'horizon influe peu sur la qualité des eaux. Il semble que l'origine des eaux et la dynamique d'écoulement soient plus déterminantes. Plus les écoulements sont lents, plus les colloïdes sont riches en aluminium, plus ils sont rapides, plus la teneur en fer augmente. Ceci se voit nettement lors de la mise en eau (novembre 2004) et lors de l'assèchement du sol (mai 2004 et mai 2006). Un écoulement lent en milieu saturé permet un meilleur taux de dissolution des minéraux ainsi qu'une meilleure organisation des phases particulières. A l'inverse, un écoulement rapide en milieu saturé favorisera la formation d'un grand nombre de nucléus de

phases secondaires, phases secondaires moins bien organisées, et un contact eaux/minéraux plus faible.

La dynamique du milieu influe aussi sur la qualité de la MO organique transportée. En période de pluies intenses, des composés moins facilement biodégradables et potentiellement plus réactifs vis-à-vis des cations métalliques transitent dans les sols (Kaiser and Guggenberger, 2005). Les périodes de pluie fine favorisent l'infiltration de composés plus facilement oxydables et présentant moins de sites potentiels pour les ETM. Néanmoins, les conséquences sur la spéciation des métaux de cette différence de régime dépendent grandement de la nature des sols, comme la possibilité de mettre de la MO en solution en réponse, la modification de l'activité biologique, ou la modification des circuits d'eau (Boissier et Fontvieille, 1995).

Cette dynamique est liée, entre autre, à la perméabilité des horizons et à la présence d'un niveau imperméable sous-jacent. Dans le sol étudié, la présence d'un niveau graveleux, présentant donc une forte perméabilité, a permis le dépôt d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse à la surface des graviers de quartz.

### *II – 5 – 3 - Caractérisation de la MO et des phases hydroxylées comportant Fe, Al, Mn*

Bien que de nombreux paramètres interviennent dans la spéciation des éléments traces métalliques, il semble que ce soient principalement la matière organique et les oxydes/hydroxydes de Fe, d'Al ou de Mn qui la régulent. Que ces espèces soient liées à la matrice du sol ou soient dans la fraction mobile. La compétition entre ces deux ensembles dépend de leurs caractéristiques. Pour aller plus loin dans la connaissance des mécanismes régulant la spéciation des ETM dans les sols, nous avons besoin d'améliorer nos connaissances sur ces deux ensembles.

#### **Caractérisation de la Matière Organique des sols**

La matière organique présente dans les sols est extrêmement variée car d'origine variée et issues de stades de dégradation variés. On considère généralement cette matière organique comme pouvant être regroupée sous le terme de substances humiques, elles-mêmes différenciées en acides humiques et fulviques en fonction de leur solubilité dans des solutions acido-basiques. Cette classification, qui avait son utilité au moment de son élaboration, est aujourd'hui peu satisfaisante car faiblement informative. Toujours utilisée par habitude, une nouvelle classification pourrait émerger profitablement (Hayes and Clapp, 2001).

Les substances humiques se caractérisent par la présence d'un grand nombre de groupements fonctionnels variés. On considère généralement que les groupements carboxyliques et phénoliques sont les principaux groupements réactifs vis-à-vis des métaux traces, mais ne sont pas les seuls. De nombreuses études portant sur la structure des substances humiques ont été réalisées à l'aide de techniques extrêmement variées (e.g. Leenheer et al., 1995 ; Schulten and Gleixner, 1999 ; Kim et al., 2003 ; Pédrot et al., 2010 ; Nebbioso and Piccolo, 2012). Celle-ci peut correspondre à une macromolécule linéaire polyélectrolytique pouvant former des agrégats en fonction des conditions réactionnelles du milieu (Buffle and Leppard, 1995a, 1995b ; Wilkinson et al., 1999 ; Senesi, 1999), ou à un assemblage supramoléculaire de petites molécules, sans caractère macromoléculaire, associées entre elles par des forces d'attraction faibles (Fig. 23) (Piccolo et al., 1996, 2001 ; Simpson et al., 2001), ces différentes structures pouvant s'observer simultanément (Baigorri et al., 2007). Ces structures ne sont pas figées. Elles dépendent des



conditions physicochimiques régulées par les processus abiotiques mais aussi par l'activité végétale (Cozzolino et al., 2001) et par l'activité bactérienne (Park and Matzner, 2003).

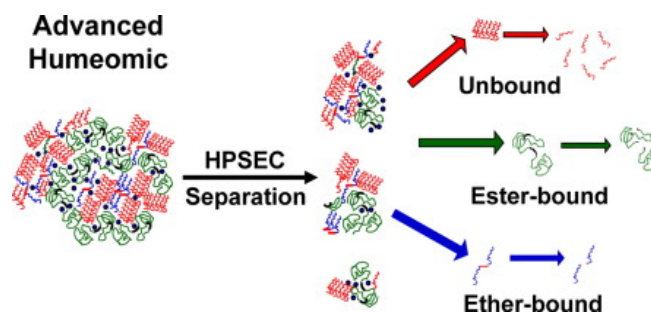


Figure 23. Structure des substances humiques (Nebbioso and Piccolo, 2012).

Malgré ces nombreux travaux, une synthèse des caractéristiques des MO observées dans différents milieux est peu envisageable à court terme (structure, stabilité de conformation, réactivité vis-à-vis des ETM et des phases solides hydroxylées,..). On peut aussi observer que les méthodes analytiques nécessaires à ces études sont lourdes de mises en œuvre et demandent beaucoup de travail, sans parler de la quantité d'échantillon nécessaire, souvent loin de ce qui est possible en condition naturelle et encore moins en condition *in situ*.

De nouvelles méthodes analytiques (ex : identification des composants moléculaires individuels de la matière organique dissoute par chromatographie d'interaction hydrophile (HILIC) associée à un spectromètre de résonance magnétique (NMR), Woods et al., 2011) et de nouvelles techniques d'échantillonnages (par échantillonneur passif, Lam and Simpson, 2006) devraient permettre d'avancer notablement sur ce sujet.

### **Nature des phases hydroxylées contenant le Fe, l'Al et le Mn**

Plusieurs types de phases hydroxylées ont été identifiés comme porteuses des ETM dans les sols. En fonction des conditions physicochimiques, des conditions hydrodynamiques et de l'activité biologique, on observe des formes cristallines ou pseudo-cristallines.

Pour les formes cristallines, le fer s'observe principalement sous forme de goethite et d'hématite, sous forme colloïdale ou en dépôt sur des grains de quartz ou autre minéral détritique (formation de nodules) (e.g. Palumbo et al., 2001 ; Cornu et al., 2005), ou associé à de la matière organique (Pédrot, 2009). La ferrihydrite est le principal minéral pseudo-cristallin observé mais le fer peut aussi se trouver dans des oxydes de manganèse de type birnessite (Manceau et al., 2007), et des formes plus instables telles que de la fougérite ou autres hydroxydes doubles lamellaires (e.g. Génin et al., 2001 ; Randall et al., 2001 ; Feder et al., 2005 ; Ruby et al., 2010). Plusieurs cations métalliques peuvent coprécipiter avec le Fe pour former des hydroxydes, en substitution de Fe(III) ou en adsorption de surface (Al, Mn, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, mais aussi Si) (e.g. Cismasu et al., 2011). Dans la ferrihydrite, Al peut occuper jusqu'à 25% des sites (Bazilevskaya et al., 2011), jusqu'à 33% dans la goethite (Cornell and Schwertmann, 2003), le Mn(III) peut représenter jusqu'à 47% des cations dans la goethite (Cornell and Schwertmann, 2003), les métaux traces représentent moins de 10% des sites. Tout comme le fer, l'aluminium peut s'observer sous forme cristalline, telle que la gibbsite ou la boehmite, sous forme colloïdale ou en dépôt sur du matériel détritique, ou encore associé à des molécules organiques. Les formes pseudo-cristallines peuvent comprendre d'autres cations métalliques (substitution et adsorption de l'Al sur de la ferrihydrite, par exemple). Les hydroxydes doubles lamellaires contenant de l'Al semblent représenter un ensemble important de phases contrôlant la spéciation des métaux traces dans les sols (e.g. Juillot

et al., 2003 ; Jacquat et al., 2009). L'avancement de la cristallinité des hydroxydes dépend de la présence de la matière organique qui tend à maintenir stables les formes peu cristallines (e.g. Cismasu et al., 2011), de l'hétérogénéité de la composition cationique (e.g. Alvarez et al., 2005 ; Cismasu et al., 2011 ; Hansel et al., 2011 ; Masue-Slowey et al., 2011), et de l'alternance des conditions redox du milieu (Thompson et al., 2006).

Des argiles interstratifiées, formant une solution solide de composition comprise entre un pôle vermiculite/smectite et un pôle chlorite (Meunier, 2007), peuvent présenter des couches intercalées d'hydroxydes métalliques (Al, Fe voire Mg, mais ce dernier est peu sûr) associées ou non à des molécules organiques (e.g. Skiba et al., 2011, ainsi que les références qui y sont citées). L'aluminium pourrait enfin se trouver sous forme d'hydroxyaluminosilicates (HAS : coprécipitation d'Al et de  $\text{Si(OH)}_4$ ) dans les sols acides et faiblement acide (Doucet et al., 2001), mais tous les auteurs ne sont pas d'accord sur la possibilité de leur formation en milieu naturel (Gérard et al., 2001).

Les oxydes de manganèse des environnements de surface sont des oxydes lamellaires de type pyrolusite ou de la famille des birnessites. On distingue deux ensembles (voir la synthèse présentée dans Grangeon, 2008).

Les tectomanganates – ce sont des oxydes de manganèse à « structure tunnel » : pyrolusite et ramsdellite, tectomanganate stoechiométrique ( $\text{MnO}_2$ ).

Et les phylломanganates - deux sous ensembles : les phylломanganates lamellaires, où le seul cation des feuillet est le manganèse (birnessite, ranciéite, vernadite), et les phylломanganates à structure « sandwich » où l'on observe une alternance d'un feuillet d'oxyde de manganèse et d'un feuillet de composition  $\text{MO}_2$ , où M peut être Li, Al, Ni, Mg, Co ou Zn.

## *II – 5 – 4 – Conclusion sur la spéciation des ETM dans les sols*

Tout comme pour l'étude de la spéciation à l'échelle de la membrane, les études de spéciation dans les sols fournissent des résultats de moins en moins généralisables, liés à un site et à un protocole d'échantillonnage et d'analyse. L'absence de consensus sur ces protocoles ainsi que la diversité des acteurs (pédologues, agronomes, géochimistes) limitent l'exploitation ultérieure des travaux, sauf au sein d'une même « équipe ». Ce résultat est frustrant au vu de la quantité de travail réalisé sur le sujet.

Cela étant ce caractère de plus en plus opérationnel des données est peut-être inhérent à une étude de plus en plus précise d'un objet. Plus on augmente la précision de l'observation, plus on observera des facteurs propres à l'objet et propres au mode d'observation. De ce fait, il sera plus difficile de passer des données observées sur un site à ce que l'on pourra observer sur d'autres sites.

Néanmoins, là encore, la détermination de « standards » (pour la collecte et le traitement des échantillons) permettrait d'avancer réellement sur le sujet.

## **III – Spéciation à l'échelle d'un lac – lac de barrage, influence des courants**

Tout comme dans les sols, le comportement des éléments traces dans les systèmes aquatiques dépend principalement du comportement biogéochimique du fer (Sigg, 1985; Balistrieri et al., 1992; Viollier et al., 1995; Hamilton-Taylor et al., 2005). Certains éléments peuvent être piégés par les oxyhydroxydes de fer sous forme colloïdale ou particulaire. Une partie

sera enfouie dans les sédiments et sera stockée et/ou relarguée suivant les conditions physicochimiques établies à l'interface eau-sédiments. Dans les lacs naturels, les apports de matière organique, par les tributaires et par la production de biomasse autochtone, couplés à la stratification thermique régulent les conditions redox de la colonne d'eau. Ces conditions contrôlent le comportement du fer. Dans les lacs de barrage, l'importance du flux entrant (Han et al., 2000) et du flux sortant (Fontane et al., 1981; Casamitjana et al., 2003) ainsi que la position de la vanne de soutirage perturbent la mise en place de la stratification de la colonne d'eau et donc des équilibres biogéochimiques s'y déroulant (Casamitjana et al., 2003; Rueda et al., 2007). Aussi peut-on penser que le cycle du fer et, par conséquence, le comportement des éléments traces seront différents dans un lac de barrage et dans un lac naturel, du fait des mouvements d'eaux.

Le lac de Bicaz (lac de barrage) reçoit les eaux du bassin versant de la Bistrița (Carpatés orientales, Roumanie) qui est un district minier (principaux gisements : sulfures polymétalliques et manganèse). Le bassin versant se compose de roches cristallines mais le lac repose sur des roches carbonatées (flysch). Peu de traitement des minerais s'est effectué sur site et les activités d'extraction ont cessé depuis plusieurs années. Cependant, du minerais et des stériles sont toujours exposés à l'altération. En plus du bruit de fond naturel, les activités minières ont pu augmenter la charge en ETM des cours d'eau (augmentation de la circulation des eaux au sein des roches et mise en contact de l'air). Pour des raisons sanitaires, il est important de déterminer si ce lac joue le rôle d'un puits vis-à-vis des éléments traces (Becker et al., 2001; Holmström and Öhlander, 2001; Moncur et al., 2006), un puits permanent ou périodiquement une source suivant les conditions physicochimiques établies dans la colonne d'eau (Munk and Faure, 2004; Sánchez España et al., 2008).

Une stratification estivale et une hivernale y sont régulièrement observées (Apopei, 1983). Quatre campagnes de prélèvement, réparties selon les mélanges présumés des eaux, furent réalisées de juillet 2005 à juin 2006. Trois sites d'échantillonnage, répartis d'amont en aval (Fig. 24), ont été choisis à cause de la forme très allongée du lac (31 km de long).

Les résultats sur les composés majeurs et quelques traces ont permis de déterminer les conditions de mélange des eaux (voir Partie 2, § II - 3). Deux couches d'eaux spécifiques ont été identifiées : une couche d'intrusion liée aux eaux de rivières et une couche à la profondeur de la vanne de soutirage (courant de vitesse). Le temps de transit de l'eau variera considérablement en fonction de la profondeur et de la saison : certaines eaux pourront transiter rapidement (au niveau du courant profond) et d'autres beaucoup plus lentement (sous le courant profond). De plus, selon le contraste de densité et de vitesse des eaux, le mélange sera plus ou moins efficace. Ces mouvements contrastés des eaux auront potentiellement un impact important sur les processus biogéochimiques (Casamitjana et al., 2003; Rueda et al., 2007). Le but est ici de déterminer la qualité des eaux du lac vis-à-vis des ETM, de déterminer les conditions redox de la colonne d'eau et enfin d'estimer l'impact des courants dans le transport et la spéciation de certains éléments traces au sein du lac. Les résultats sur les sédiments ne seront pas présentés dans ce mémoire.

### III – 1 – Collecte des échantillons

La colonne d'eau fut échantillonnée à 0, 5, 10, 15, 20 puis tous les 10 m jusqu'à environ 2 m du fond. Les profondeurs maximales au droit de chaque site ont été estimées à l'aide d'un échosondeur, au moment du prélèvement. La concentration en éléments majeurs, mineurs et traces a été déterminée dans la phase dissoute (filtration à 0,45 µm, filtres acétate de cellulose) et dans la phase particulaire acido-soluble (acide nitrique à pH = 2) à partir d'un échantillon d'eau brute. Les minéraux silicatés et les sulfures stables ne sont donc pas comptabilisés.

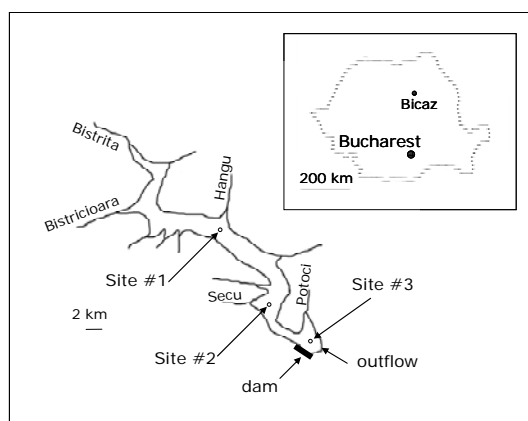


Figure 24. Sites d'échantillonnage du lac de Bicăz.

La collecte des matières en suspension de la colonne d'eau peut aussi s'effectuer à l'aide de trappes à sédiments disposées à des profondeurs données. Ce mode de collecte est particulièrement usité en océanographie (e.g. Burns et al., 2003 ; Seki et al., 2007 ; Hernández-Almeida et al., 2011) mais aussi dans les estuaires (e.g. Sigleo and Shultz, 1993 ; Wilson et al., 2007), les lacs (e.g. Eadie, 1997 ; Urban, et al. 2004), voire les grandes rivières (e.g. Fitzgerald et al., 2001). L'avantage de ces dispositifs est d'intégrer une concentration moyenne dans le temps et donc d'obtenir des valeurs plus pertinentes dans le cadre de l'estimation de flux vers le sédiment. L'inconvénient principal est l'établissement de conditions confinées au sein des trappes permettant la mise en place d'un certain nombre de réactions chimiques et biochimiques, indépendantes du reste de la masse d'eau. Pour limiter l'impact de ces processus intra-trappes, certains auteurs préconisent de les relever au plus tard après 2 jours (Sigleo and Shultz, 1993 ; Wilson et al., 2007) voire une semaine (Pohl et al., 2004 ; Lamborg et al., 2008). Nous avons choisi de travailler avec de l'eau brute afin de conserver l'information des phases les plus amorphes, l'immobilisation des MES dans les trappes tendant à faire perdre des éléments traces (Violler et al., 1997 ; Lamborg et al., 2008) du fait de l'avancement de la cristallisation des oxyhydroxydes de Fe et/ou Mn, notamment.

### III – 2 – Comportement des métaux traces dans la colonne d'eau

#### III – 2 – 1 – Conditions redox

Pour des raisons pratiques, la teneur en oxygène dissous n'a pu être mesurée. Les conditions redox sont estimées à partir des proportions particulaire/dissous du fer et du manganèse. En raison des cinétiques respectives de la réduction du Mn(+IV) et du Fe(+III), il est plus judicieux de se baser sur les valeurs de  $p_e$  déterminées à partir de l'équilibre solide forme oxydée/espèce réduite du Mn. En octobre 2005 (Fig. 25), on observe des conditions faiblement réductrices pour le site #1 à partir de 30 m de profondeur, et pour les sites #2 et 3 entre 20 et 50 m de profondeur (calculs de  $p_e$  effectués au pH mesuré, et en considérant la pyrolusite comme phase solide oxydée du Mn, données Wateq4F). Les conditions réductrices des sites #2 et 3 enregistrées par le Mn sont confirmées par le Fe. En avril 2006 les eaux des sites #1 et 2 sont réductrices ainsi que le haut et le bas de la colonne d'eau du site #3. Néanmoins ces conditions ne sont pas suffisantes pour que le fer soit présent à plus de 10% sous forme dissoute. En juin 2006, les résultats sont moins clairs (brassage des eaux plus aléatoire ?) : pour les 3 sites le haut et le bas de la colonne d'eau sont légèrement réducteurs. Trois points se distinguent pour Mn et Fe, site #1 à 15 m, site #2 à 5m, site #3 à 40 m, réducteurs pour ces deux éléments.

En octobre 2005, les eaux réductrices enregistrées entre 20 et 50 m de profondeur correspondent au courant profond alimenté par le courant d'intrusion des eaux de rivière. En avril 2006, les résultats sur les majeurs ont montré que les eaux de rivières se mélangeaient, en grande partie (disparition de leur signature), avant le site # 3, mais les éléments traces montrent encore une légère influence à ce site, jusqu'à 15 m de profondeur. A cette saison aussi, ce sont les eaux de rivières qui sont réductrices. On peut poser que les conditions légèrement réductrices du bas de colonne (fenêtre redox très faible car Fe uniquement sous forme particulaire) sont dues à des réactions d'oxydation à la surface du sédiment. En juin 2006, l'interprétation est plus délicate. Néanmoins, il semblerait que, là encore, ce sont les eaux de rivières qui seraient porteuses de consommateurs d'oxydants (excepté pour le bas de colonne d'eau). La fenêtre redox est petite puisque le Fe est majoritairement sous forme particulaire sauf aux trois points particuliers.

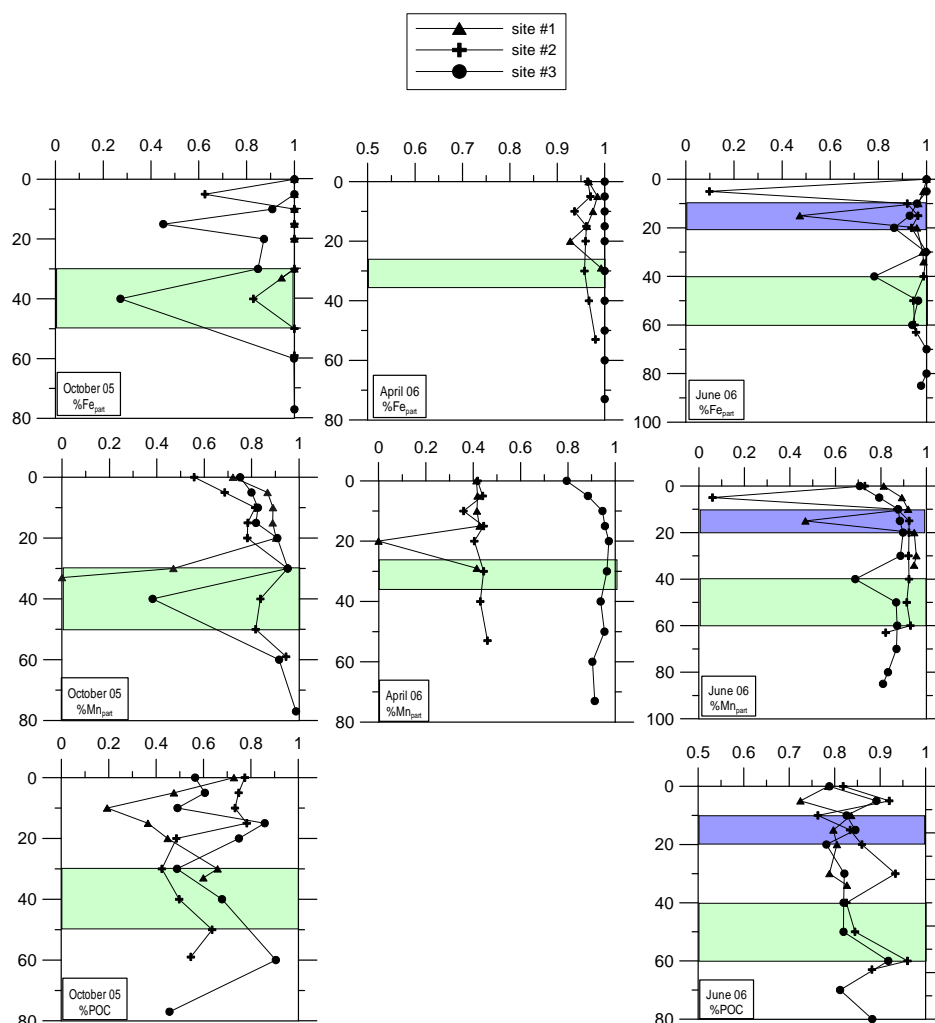


Figure 25. Proportion de la phase particulaire acido-soluble (concentration particulaire/concentration totale) pour le fer, le manganèse et le carbone organique, dans la colonne d'eau.

La proportion de carbone organique particulaire ne montre pas d'évolution particulière au cours du mélange entre les eaux de rivières et les eaux du lac.

La variation des conditions redox le long de la colonne d'eau n'est pas liée à la mise en place d'une thermocline mais à un mélange avec des eaux de rivières. Aussi, la stabilité des conditions réductrices dépend du débit des rivières, du remplissage du lac, de la différence de densité entre les eaux de rivières et celles du lac, et du soutirage de la vanne.

## III – 2 – 2 – Al, Fe et Mn

L'Al, le Fe et la Mn sont principalement présents sous forme particulaire (Tableau 5), sauf au niveau du courant profond en octobre et aux sites #1 et 2 en avril. Les calculs de corrélation linéaire (Tableau 6) montrent un rapport Al/Fe très stable, entre 0,8 et 1,5, dans ces phases acido-solubles. Cette stabilité enregistrée à chacun des sites et chacune des saisons suggère que Al et Fe se trouvent dans la même phase, et que leur teneur respective est contrôlée par un rapport stœchiométrique ce qui implique l'existence d'une phase minérale spécifique. A l'opposé, la variabilité du rapport Fe/Mn suggère qu'ils sont présents dans des phases minérales différentes et/ou adsorbés sur des particules.

	Si	Al	Fe	Mn	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	Ca	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Sb	Th	U	Corg
A-July 05																							
min-max	0-8	15-81	93-100	21-96	0-23	0-10		0-5	0-12	0-8	7-54	37-100	3-45	1-81	6-44	1-75	21-70	49-92	0-10	16-65	50-100	0-10	
mean	2%	45%	98%	64%	8%	3%		2%	5%	3%	30%	76%	31%	28%	26%	28%	47%	78%	2%	36%	88%	2%	
median	1%	43%	100%	65%	7%	2%		1%	5%	2%	34%	80%	34%	26%	24%	20%	48%	84%	0%	36%	100%	0%	
B-October 05																							
min-max	0-10	31-89	27-100	0-99	0-17	0-11	0-86	0-25	0-22	0-10	28-100	100-100	3-70	2-51	1-46	3-47	0-100	10-97	0-34	0-54	0-100	0-11	19-91
mean	4%	57%	91%	77%	4%	4%	61%	3%	4%	5%	84%	100%	37%	27%	12%	16%	63%	69%	8%	16%	64%	2%	60%
median	3%	54%	100%	82%	3%	2%	67%	1%	1%	4%	100%	100%	39%	25%	12%	14%	71%	79%	4%	17%	89%	0%	60%
C-April 06																							
min-max	0-25	70-98	93-100	0-97	0-34	0-39	0-100	0-18	0-28	0-16	36-87	34-100	1-78	11-100	3-88	13-76	0-100	86-100	0-58	1-22	74-100	0-7	
mean	7%	91%	98%	61%	12%	18%	83%	6%	15%	4%	66%	80%	65%	37%	41%	42%	60%	98%	30%	10%	94%	4%	
median	5%	92%	98%	44%	12%	18%	88%	6%	15%	3%	68%	91%	71%	33%	43%	47%	62%	100%	41%	8%	95%	5%	
D-June 06																							
min-max	0-20	4-93	10-100	6-96	0-37	0-38	0-92	0-11	0-30	0-9	28-89	16-100	2-87	7-92	3-37	3-70	6-100	4-100	1-37	3-28	29-100	0-11	72-96
mean	7%	70%	92%	83%	11%	14%	70%	4%	13%	4%	57%	90%	57%	63%	21%	27%	84%	94%	18%	12%	74%	3%	84%
median	6%	75%	96%	88%	11%	12%	79%	4%	14%	5%	58%	100%	62%	68%	20%	25%	100%	100%	17%	11%	78%	2%	83%
1 year																							
min-max	0-25	4-98	10-100	0-99	0-37	0-39	0-100	0-25	0-30	0-16	7-100	16-100	1-87	1-100	1-88	1-76	0-100	4-100	0-58	0-65	0-100	0-11	
mean	5%	70%	94%	73%	9%	11%	71%	4%	10%	4%	62%	86%	51%	43%	26%	29%	66%	86%	16%	15%	79%	3%	
median	4%	75%	99%	83%	7%	9%	79%	3%	11%	3%	65%	100%	49%	35%	21%	25%	68%	96%	12%	12%	89%	1%	

Tableau 5. Pour chaque élément, proportion présente dans les matières en suspension (phase acido-soluble) comparée à la concentration totale dans l'eau brute, pour chaque saison, et pour une année.

Dans les lacs, les oxyhydroxydes de fer contiennent du Fe ( $\geq 30\%$  en poids) et de faibles quantités de P, Ca, N, Mn, Si, S, Mg and C (Davison and De Vitre, 1992). La proportion de cations autres que Fe dépend des conditions physico-chimiques établies dans le lac, de l'origine des particules (pédogènes/aquagènes) et de la production de matière organique aquagène (Tipping et al., 1981; Buffle et al., 1989; Perret et al., 2000). La nature de la matière organique influence aussi la forme des particules (Perret et al., 2000). Les conditions redox enregistrées dans le lac de Bicaz suggèrent que la production de matière organique autochtone est faible ; les eaux réductrices sont issues du mélange avec les eaux de rivières.

Les particules échantillonnées proviennent principalement de l'altération des sols et des roches, et ont été modifiées par le transport dans les rivières avant d'entrer dans le lac. La matière organique pédogène comprend principalement des acides humiques et fulviques, alors que la matière organique aquagène est essentiellement aliphatique avec une importante proportion de fibrilles de polysaccharides (Zumstein and Buffle, 1989; Perret et al., 2000). Les oxyhydroxydes métalliques existent sous forme de minéraux cristallins, ou faiblement cristallisés voire amorphes, pouvant être en dépôt sur des argiles ou de la matière organique. Les hydroxydes amorphes et cristallisés de l'Al ont globalement les mêmes caractéristiques chimiques, et diffèrent uniquement par la taille des particules, la cristallinité et la réactivité (Hsu, 1989). Sous forme pure, les particules d'Al amorphes ne sont pas stables mais la présence d'agents chélatants les stabilisent (Violante et al., 2002). Les précipités d'Al organisés à faible échelle et les espèces d'Al-OH solubles peuvent se retrouver sous forme interfoliaire dans les vermiculites ou les smectites (Violante et al., 2002; Skiba et al., 2011 et les références sus-citées). La nature des oxydes de Fe dans les sols

dépend de la teneur en Fe de la roche-mère et des conditions environnementales (saturation en eau du sol, température, teneur en composés organiques). De nombreux travaux relatent la coprécipitation de l'Al dans les oxyhydroxydes de Fe (Cornell and Schwertmann, 2003 et les références sus-citées). L'aluminium peut être incorporé dans la ferrihydrite, la goethite et l'hématite mais il semble que deux phases se séparent (un oxyde de Fe et un oxyde d'Al) quand plus de 30% d'Al est ajouté (Bazilevskaya et al., 2011 ; Hofmann et al., submitted). La phase alumineuse est alors de la gibbsite et celle du fer dépend de l'avancement de la cristallisation (vieillessement). Dans le lac de Bicaz, la proportion d'Al est très supérieure à ce qui a pu être déterminé expérimentalement (Bazilevskaya et al., 2011). Cette apparente contradiction pourrait être liée à la présence de matière organique qui à la fois inhibe la cristallisation des oxydes et stabilise les formes amorphes. Les différents rapports Al/Fe enregistrés entre octobre et avril ( $\approx 1$ ) et juin (1,5) pourraient être liés à un vieillissement des particules, qui correspond à une perte d'Al, et/ou à la nature de la matière organique présente (matière organique « fraîche »/mature).

Al/Fe in the dissolved phase		Al/Fe in particles	
		A3 (30 m)	[Al] = 1.2 [Fe] + 2 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.752
		B1	[Al] = 0.8 [Fe] + 5 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.772
		B2	[Al] = 1.2 [Fe] + 4 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.845
		B3	[Al] = 1.1 [Fe] + 4 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.796
C1 (0 m)	[Al] = 0.8 [Fe] + 6 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.870	C1	[Al] = 1.1 [Fe] - 5 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.963
C2	[Al] = 0.9 [Fe] + 5 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.732	C2	[Al] = 1.0 [Fe] + 1 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.944
		C3	[Al] = 1.2 [Fe] + 2 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.997
		D1	[Al] = 1.5 [Fe] - 6 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.967
		D2	[Al] = 1.5 [Fe] + 1 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.994
		D3	[Al] = 1.5 [Fe] - 9 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.970
Al/Mn in the dissolved phase		Al/Mn in particles	
		B2 (30 & 40 m)	[Al] = 9 [Mn] + 4 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.994
C2	[Al] = 1 [Mn] - 1 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.954	C3	[Al] = 9 [Mn] - 7 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.810
D1	[Al] = 24 [Mn] + 1 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.973	D1	[Al] = 31 [Mn] - 2 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.865
		D2 (bottom)	[Al] = 31 [Mn] - 4 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.976
		D3 (bottom)	[Al] = 30 [Mn] - 7 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.825
Fe/Mn in particles		Fe/Si in particles	
C1	[Fe] = 9 [Mn] + 5 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.793	C1	[Fe] = 0.5 [Si] + 8 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.925
C3	[Fe] = 8 [Mn] - 8 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.819		
D1	[Fe] = 20 [Mn] - 4 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.860	D1	[Fe] = 0.4 [Si] + 3 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.930
D2	[Fe] = 18 [Mn] - 1 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.840		
D3 (bottom)	[Fe] = 20 [Mn] + 1 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.849		
Al/Si in the dissolved phase		Al/Si in particles	
A3	[Al] = -0.01 [Si] + 3 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.718		
B2	[Al] = -0.03 [Si] + 4 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.793		
		C1	[Al] = 0.6 [Si] + 8 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.964
C2	[Al] = 0.03 [Si] - 2 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.769	D1	[Al] = 0.6 [Si] + 4 · 10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.977
Mn/Si in the dissolved phase		Mn/Si in particles	
C2	[Mn] = 0.02 [Si] - 6 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.796	C2 (30 m)	[Mn] = 0.03 [Si] + 9 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.864
		D1	[Mn] = 0.02 [Si] + 2 · 10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.863

Tableau 6. Corrélations calculées entre Al, Fe, Mn et Si dans les phases dissoute et particulaire (acido-solubles) (concentrations en mol/L). Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses.

### III – 2 – 3 – Métaux traces dans la colonne d'eau

Les éléments traces étudiés peuvent être séparés en deux groupes : un groupe comprenant les alcalins (Li, Rb, Cs) et les alcalino-terreux (Sr, Ba), et un second comprenant les éléments de transition ainsi que As, Sn, Sb, Pb, Th et U. Les éléments du premier groupe sont très mobiles et

existent sous un seul degré d'oxydation. Ceux du second existent sous plusieurs degrés d'oxydation et leur solubilité dépend principalement des conditions redox de la solution.

Les éléments du groupe 1 sont principalement sous forme dissoute (Tableau 5) sauf le Cs. Le plus soluble est le Sr. Ces résultats permettent de classer ces éléments en fonction de leur affinité pour la phase particulaire acido-soluble : Cs > Ba, Rb, Li > Sr. Cette séquence est en accord avec des études précédentes (Kinniburgh and Jackson, 1981). La fraction particulaire la plus importante a été enregistrée en avril. Plusieurs éléments du groupe 2 (Tableau 5) apparaissent principalement associés aux formes particulières acido-solubles (V, Cr, Cd, Pb, Th), certains principalement sous forme dissoute (As, Sb et U), d'autres sont ubiquistes (Co, Ni, Cu, Zn). Pour les deux groupes, ces formes particulières sont souvent associées au fer ou au manganèse particulaire acido-soluble (Tableaux 7 & 8). En juin, les corrélations entre le fer et les éléments traces sont les plus nombreuses.

		Fe - particules		Fe - dissolved phase		Fe - particules
<b>Li</b>	C2	[Fe] = 42 [Li] + 1·10 <sup>-3</sup> R <sup>2</sup> = 0.815	<b>Co</b>	D1 [Fe] = 1651 [Co] - 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.897	C1	[Fe] = 1140 [Co] + 4·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.810
	D1	[Fe] = 52 [Li] + 5·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.710			C2	[Fe] = 1828 [Co] - 3·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.879
<b>Rb</b>	B3	[Fe] = 500 [Rb] + 6·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.738	<b>Ni</b>	D1 [Fe] = 1651 [Co] - 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.897	C3	[Fe] = 1140 [Co] - 1·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.932
	C1	[Fe] = 2141 [Rb] + 8·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.976			D1	[Fe] = 1763 [Co] + 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.984
	C3	[Fe] = 1307 [Rb] + 9·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.781			D2	[Fe] = 1732 [Co] - 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.957
	D1	[Fe] = 1958 [Rb] + 2·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.917			D3	[Fe] = 1332 [Co] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.874
	D2	[Fe] = 2641 [Rb] + 5·10 <sup>-8</sup> R <sup>2</sup> = 0.818			D1	[Fe] = 479 [Ni] + 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.898
<b>Sr</b>	C1	[Fe] = -59 [Sr] + 2·10 <sup>-5</sup> R <sup>2</sup> = 0.798	D2	[Fe] = 381 [Ni] + 7·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.858		
<b>Ba</b>	C1	[Fe] = 208 [Ba] + 4·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.890	<b>Cu</b>	C2 (10 m)	C1	[Fe] = 171 [Cu] + 8·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.921
	D1	[Fe] = 240 [Ba] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.912			D1	[Fe] = 713 [Cu] - 3·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.848
<b>Cs</b>	B2	[Fe] = 24368 [Cs] + 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.703	<b>Zn</b>	D3 [Fe] = 25 [Zn] - 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.847	D1	[Fe] = 351 [Cu] + 5·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.761
	C1	[Fe] = 59279 [Cs] + 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.823			D2	[Fe] = 467 [Cu] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.823
	C2	[Fe] = 57378 [Cs] + 2·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.815			D3	[Fe] = 321 [Cu] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.735
	C3	[Fe] = 38676 [Cs] + 5·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.788			C1	[Fe] = 171 [Zn] - 6·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.887
	D1	[Fe] = 42697 [Cs] + 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.882			C2	[Fe] = 127 [Zn] + 3·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.724
	D2	[Fe] = 38885 [Cs] - 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.899			C3 (60 m)	[Fe] = 128 [Zn] - 4·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.716
	D3	[Fe] = 38317 [Cs] + 9·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.823			D1	[Fe] = 166 [Zn] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.818
<b>V</b>	C1	[Fe] = 824 [V] + 3·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.986	D2 (40 m)	[Fe] = 176 [Zn] + 1·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.733		
	D1	[Fe] = 864 [V] + 9·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.974	<b>Cd</b>	C1	[Fe] = 35236 [Cd] + 8·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.903	
	D2	[Fe] = 571 [V] + 8·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.816		<b>Pb</b>	C2	[Fe] = 2143 [Pb] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.777
	D3	[Fe] = 663 [V] + 3·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.830			D2	[Fe] = 1710 [Pb] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.862
<b>Cr</b>	C3 (50m)	[Fe] = 514 [Cr] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.755			D3	[Fe] = 1063 [Pb] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.730
	D1	[Fe] = 1035 [Cr] + 3·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.926	<b>Th</b>		B2	[Fe] = 65718 [Th] + 8·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.727
	D2	[Fe] = 1059 [Cr] + 7·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.780		C1	[Fe] = 50579 [Th] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.955	
		C2		[Fe] = 44330 [Th] + 1·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.791		
		C3		[Fe] = 44458 [Th] + 9·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.838		
		D1		[Fe] = 23139 [Th] + 4·10 <sup>-6</sup> R <sup>2</sup> = 0.713		
		D2	[Fe] = 40520 [Th] + 1·10 <sup>-7</sup> R <sup>2</sup> = 0.878			

Tableau 7. Corrélations calculées entre les métaux traces et le fer dans les phases dissoute et particulières acido-solubles. Les concentrations sont exprimées en mol/L. Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses.

Dans les milieux aquatiques, le Cs est souvent associé à des minéraux argileux (Loring, 1991; N'guessan et al., 2009) et peut être lié à des sites d'échange ou interfoliaires (Evans et al., 1983). La présence du Cs dans la solution dépendra de la stabilité des particules argileuses (particules détritiques) et de sa localisation dans le minéral (échangeable ou non). Le lien apparent entre les particules d'Al-Fe et le Cs (Tableaux 7 et 8) semble confirmer une association des oxyhydroxydes d'Al-Fe avec des argiles, sauf que nous n'avons pas dégradé les argiles. L'augmentation du rapport Cs/Fe le long du parcours dans le lac indiquerait une persistance de Cs dans les phases argileuses (position échangeable) alors que le Fe précipite (pente diminue de l'amont vers l'aval).

Ces résultats nous permettent de distinguer trois catégories d'éléments traces (Tableau 9) :

- les éléments peu solubles et fortement (Cs, Th) ou modérément (Cr, Pb) associés aux oxyhydroxydes de Fe ;



- les éléments solubles et indépendants des oxyhydroxydes de Fe (As, Sb, U) ;
- les éléments solubles modérément (Li, Ba) ou fortement (Rb, Cu, Zn) associés aux oxyhydroxydes de Fe ;
- les éléments moyennement solubles et modérément (V, Ni, Cd) ou fortement (Co) associés aux oxyhydroxydes de Fe.

L'anti-corrélation observée entre Fe et Sr (Tableau 7) correspond à un effet de dilution des phases porteuses de Fe par des phases carbonatées. La différence de concentration en Ca entre la phase dissoute et la phase particulaire acido-soluble est trop faible pour être quantifiée ( $\text{Ca}^{2+}$  est le cation dominant dans ces eaux).

	Al - dissolved phase		Mn - particles	
<b>Li</b>	B1	[Al] = 9 [Li] - $3 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.852$		
	C1	[Al] = -5 [Li] + $3 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.845$		
	C2	[Al] = -3 [Li] + $2 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.751$		
<b>Rb</b>	D2 (5 m)	[Al] = -556 [Rb] + $8 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.851$	D1	[Mn] = 94 [Rb] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.969$
			D2	[Mn] = 133 [Rb] + $3 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.809$
<b>Sr</b>	B3 (40 m)	[Al] = 3 [Sr] - $4 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.934$	B2	[Mn] = 6 [Sr] - $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.931$
			C1	[Mn] = -6 [Sr] + $2 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.779$
<b>Ba</b>	B1	[Al] = 19 [Ba] - $3 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.923$	B2	[Mn] = 13 [Ba] - $4 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.769$
	B3	[Al] = 22 [Ba] - $4 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.841$	C1	[Mn] = 9 [Ba] + $9 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.708$
	D2 (5 m)	[Al] = -12 [Ba] + $3 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.738$	D1	[Mn] = 11 [Ba] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.888$
<b>Cs</b>	D1	[Al] = 75731 [Cs] - $5 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.966$	C3	[Mn] = 4646 [Cs] + $2 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.796$
			D1	[Mn] = 1988 [Cs] + $7 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.884$
			D2	[Mn] = 1938 [Cs] + $2 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.871$
<b>V</b>	A3	[Al] = 435 [V] - $3 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.787$	C1	[Mn] = 71 [V] + $8 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.766$
	B3 (40 m)	[Al] = 109 [V] + $4 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.879$	D1	[Mn] = 36 [V] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.804$
	D1	[Al] = 953 [V] - $2 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.808$		
<b>Cr</b>	C2	[Al] = 82 [Cr] + $8 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.900$	B2	[Mn] = 56 [Cr] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.754$
			D1	[Mn] = 44 [Cr] + $2 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.759$
<b>Co</b>	B2 (50&60 m)	[Al] = 1402 [Co] - $6 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.900$	B2	[Mn] = 242 [Co] - $6 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.870$
	C2	[Al] = 250 [Co] + $9 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.806$	C1	[Mn] = 122 [Co] - $3 \cdot 10^{-9} R^2 = 0.974$
	D1	[Al] = 2392 [Co] - $1 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.965$	C3	[Mn] = 132 [Co] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.873$
			D1	[Mn] = 75 [Co] + $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.817$
			D2	[Mn] = 81 [Co] + $3 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.807$
<b>Ni</b>			D1	[Mn] = 21 [Ni] + $2 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.780$
			D2	[Mn] = 18 [Ni] + $8 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.708$
<b>Cu</b>	B3	[Al] = 50 [Cu] - $5 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.874$	D1	[Mn] = 18 [Cu] + $3 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.943$
	C2	[Al] = 57 [Cu] - $7 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.747$		
<b>Zn</b>			C1	[Mn] = 15 [Zn] - $7 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.729$
<b>Cd</b>	A3 (0&5 m)	[Al] = 2395 [Cd] + $5 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.872$	C1	[Mn] = 3335 [Cd] + $5 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.848$
<b>Pb</b>	C2	[Al] = 697 [Pb] + $8 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.735$		
<b>Th</b>			A3 (20&60 m)	[Mn] = 4302 [Th] - $7 \cdot 10^{-9} R^2 = 0.967$
			C1	[Mn] = 4852 [Th] - $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.922$
			C2	[Mn] = 1471 [Th] + $7 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.709$
			C3	[Mn] = 8113 [Th] + $2 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.944$
			D2	[Mn] = 1886 [Th] + $5 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.741$
<b>U</b>	B1	[Al] = 1803 [U] - $4 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.925$		
	B3	[Al] = 1144 [U] - $2 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.984$		
	D2	[Al] = -858 [U] + $3 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.835$		
<b>As</b>			C1	[Mn] = 83 [As] + $3 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.944$
<b>Sb</b>	B1	[Al] = 2394 [Sb] - $1 \cdot 10^{-7} R^2 = 0.749$		
	B3	[Al] = 1574 [Sb] - $9 \cdot 10^{-8} R^2 = 0.707$		
	C1	[Al] = -2649 [Sb] + $4 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.736$		
	D2 (5 m)	[Al] = -4304 [Sb] + $5 \cdot 10^{-6} R^2 = 0.821$		

Tableau 8. Corrélations calculées entre les éléments traces et l'aluminium dans la phase dissoute, et le manganèse dans les phases particulaires acido-solubles. Les concentrations sont exprimées en mol/L. Les échantillons non considérés sont indiqués entre parenthèses.

De nombreuses études portant sur des lacs saisonnièrement anoxiques ont montré que la spéciation des éléments traces était souvent spécifique au site d'étude, particulièrement pour les éléments ayant des affinités pour les oxydes de Fe et de Mn, les sulfures et la matière organique

(Hamilton-Taylor et al., 2005 ; Viollier, 1995). Ici, la précipitation des sulfures n'a pu être mise en évidence du fait des conditions peu réductrices de la colonne d'eau. Aussi les principaux paramètres agissant sont : les conditions redox, la complexation avec la matière organique, la coprécipitation ou l'adsorption sur les oxydes de Fe et/ou de Mn.

% part/total	> 70%	< 30%	30-70%
Groupe 1	Cs	Li, Rb, Sr, Ba	-
Groupe 2	Cr, Pb, Th	Cu, Zn, As, Sb, U	V, Co, Ni, Cd
<b>Associé à Fe<sub>part</sub>*</b>	<b>Fortement</b>	<b>Indépendant</b>	<b>Intermédiaire</b>
	<b>(plus de 5/10 profils)</b>	<b>(aucune corrélation)</b>	<b>(1 à 5/10 profils)</b>
Groupe 1	Rb, Cs	Sr	Li, Ba
Groupe 2	Co, Cu, Zn, Th	Sn, As, Sb, U	V, Cr, Ni, Cd, Pb

\* Selon le nombre de corrélations observées (voir Tableau 6).

Tableau 9. Solubilité des éléments traces et leur association avec les oxyhydroxydes de fer.

Dans ces conditions, on peut poser que Cu, Zn, Ni, Cd et Pb sont contrôlés par leur association avec les oxydes de Fe et la complexation avec la matière organique. Dans les eaux oxygénées, le Cr se trouve sous forme Cr(IV), une espèce soluble, mais Cr(III) est lentement oxydé par l'oxygène dissous et les oxydes de Mn (Eary et al., 1987; Saleh et al., 1989). Si l'on pose que les eaux de rivières transportent le Cr sous forme Cr(III), les résultats tendraient à montrer que le temps de transit des eaux de rivières dans le lac n'est pas suffisant pour que tout le Cr (III) soit oxydé et libéré des oxydes de Fe. Le vanadium aussi est soluble sous sa forme la plus oxydée, V(V), et son oxydation, par l'oxygène dissous ou les oxydes métalliques, est rapide mais peut être retardée par la formation de chélates (Wehrli and Stumm, 1989). Le V(IV) pourrait être la forme associée aux oxydes d'Al-Fe (Breit and Wanty, 1991). Aussi, le vanadium serait présent sous forme V(IV) et V(V). Le Th est contrôlé par une association avec les oxydes d'Al-Fe, association stable qui pourrait correspondre à une position interne dans les oxydes (Quigley et al., 1996). A l'opposé, As, Sb, et U, qui sont principalement présents sous forme d'oxyanions, restent dans la phase soluble et sont peu affectés par la présence des oxydes comme l'avait enregistré Brandenberger et al. (2004). Si le contrôle de la solubilité du Ba par une association avec les oxydes de Fe était déjà répertorié (e.g. Viollier et al., 1995; 1997), l'association de Li et Rb avec les oxydes d'Al-Fe est un résultat intéressant, peu reporté dans la littérature (pour Rb : Pichler and Veizer, 1999), bien qu'observé expérimentalement (Kinniburgh et al., 1975 ; van Beinum et al., 2005).

### III – 3 - Spéciation des métaux dans les lacs

Le lien observé entre l'Al et le Fe dans les particules acido-solubles du lac de Bicaz s'observe aussi dans celles des eaux de sols de Chassignolles, si l'on ne considère que les échantillons correspondants à des périodes de saturation continue du sol (Fig. 26 et Tableau 10). De même, on retrouve les liens Fe-Ba, Fe-Rb et Fe-U. Dans les eaux de sols, il semble qu'il y ait un lien entre la vitesse d'écoulement des eaux et la richesse en Al de ces particules (Tableau 10, perméabilité de l'horizon graveleux supérieure à celle de l'horizon supérieur, et hiver 2006 plus humide que l'hiver 2005).

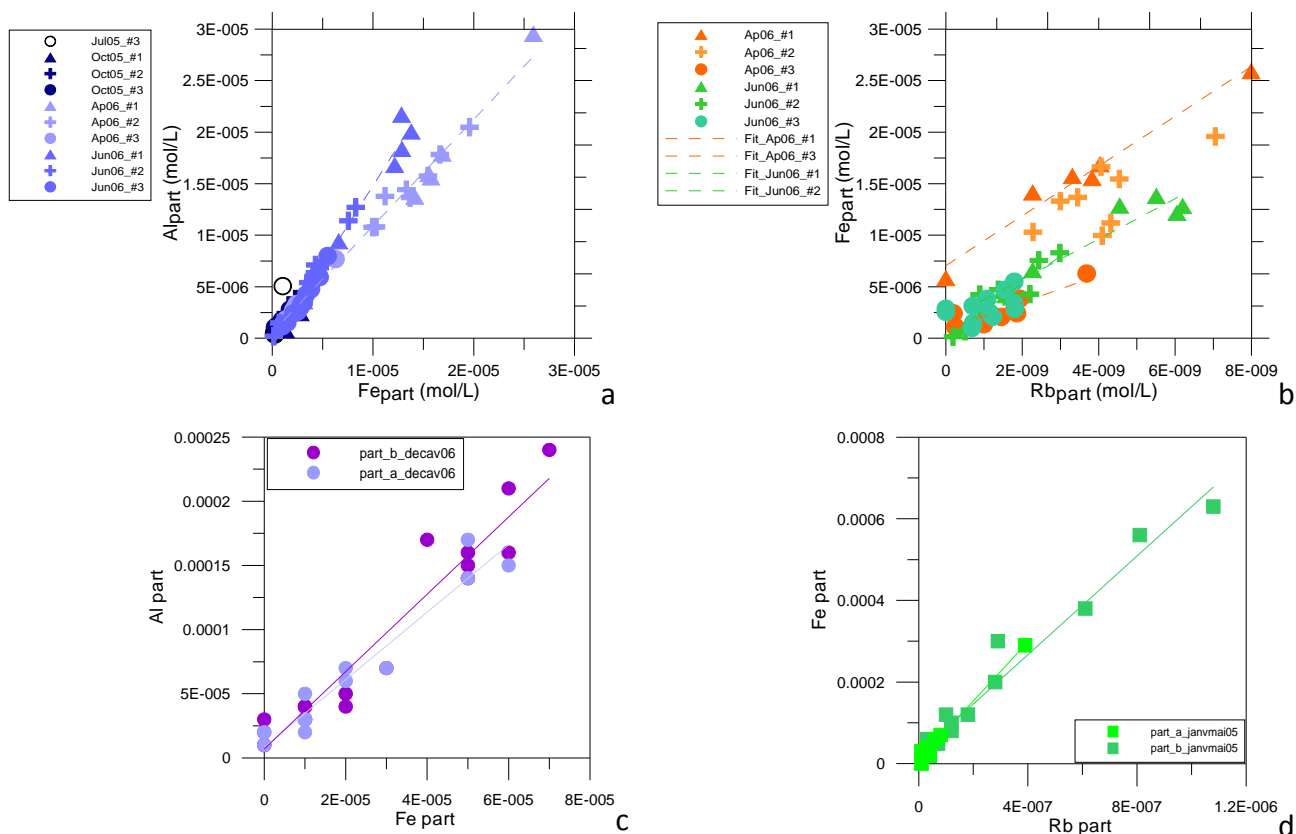


Figure 26. Variation de la concentration en Al versus Fe et en Fe versus Rb dans les particules acido-solubles a) et b) des MES du lac de Bicaz ; c) et d) des MES des eaux de sols (Thèse Aurélie Pelfrêne : a, horizon supérieur ; b, horizon graveleux).

	Janvier-Mai 2005	Décembre-Avril 2006
global	$[Al]_{part} = 2,8 [Fe]_{part} - 6.10^{-5} R^2 = 0.956$	$[Al]_{part} = 2,9 [Fe]_{part} + 7.10^{-6} R^2 = 0.931$
horizon supérieur	$[Al]_{part} = 1,8 [Fe]_{part} + 1.10^{-5} R^2 = 0.983$	$[Al]_{part} = 2,6 [Fe]_{part} + 8.10^{-6} R^2 = 0.938$
horizon graveleux	$[Al]_{part} = 2,9 [Fe]_{part} - 1.10^{-4} R^2 = 0.964$	$[Al]_{part} = 3,0 [Fe]_{part} + 7.10^{-6} R^2 = 0.934$
global	$[Fe]_{part} = 604 [Rb]_{part} + 2.10^{-5} R^2 = 0.965$	$[Fe]_{part} = 400 [Rb]_{part} + 4.10^{-6} R^2 = 0.787$
horizon supérieur	$[Fe]_{part} = 723 [Rb]_{part} - 9.10^{-6} R^2 = 0.985$	$[Fe]_{part} = 617 [Rb]_{part} + 2.10^{-6} R^2 = 0.630$
horizon graveleux	$[Fe]_{part} = 605 [Rb]_{part} + 2.10^{-5} R^2 = 0.965$	$[Fe]_{part} = 401 [Rb]_{part} + 1.10^{-6} R^2 = 0.935$
global	$[Fe]_{part} = 208 [Ba]_{part} + 2.10^{-5} R^2 = 0.962$	$[Fe]_{part} = 145 [Ba]_{part} - 6.10^{-7} R^2 = 0.932$
horizon supérieur	$[Fe]_{part} = 377 [Ba]_{part} - 2.10^{-5} R^2 = 0.974$	$[Fe]_{part} = 143 [Ba]_{part} + 6.10^{-7} R^2 = 0.951$
horizon graveleux	$[Fe]_{part} = 208 [Ba]_{part} + 2.10^{-5} R^2 = 0.976$	$[Fe]_{part} = 147 [Ba]_{part} - 2.10^{-6} R^2 = 0.924$
global	$[Fe]_{part} = 52187 [U]_{part} + 3.10^{-5} R^2 = 0.921$	$[Fe]_{part} = 39933 [U]_{part} - 2.10^{-7} R^2 = 0.916$
horizon supérieur	$[Fe]_{part} = 117247 [U]_{part} - 1.10^{-5} R^2 = 0.947$	$[Fe]_{part} = 37122 [U]_{part} + 2.10^{-6} R^2 = 0.906$
horizon graveleux	$[Fe]_{part} = 50796 [U]_{part} + 3.10^{-5} R^2 = 0.939$	$[Fe]_{part} = 41848 [U]_{part} - 1.10^{-6} R^2 = 0.923$

Tableau 10. Corrélations calculées entre l'Al, le Rb, le Ba, l'U et le Fe dans les phases particulières acido-solubles de sols (Thèse Aurélie Pelfrêne), pour les deux périodes de saturation continue.

Ces phases amorphes, associant Al et Fe en rapports stœchiométriques, et permettant le transport d'éléments autres que des métaux de transition et autres métaux et semi-métaux connus pour leurs affinités pour les oxyhydroxydes de Fe, semblent se transformer « rapidement » sous des formes de solides contenant une moins grande variété d'éléments chimiques. Le lien Al et Fe ne s'observe plus dans des phases plus évoluées (matière en suspension de lac stockée plusieurs semaines dans une trappe à sédiment, carotte de sédiments de lac ; Fig. 27).

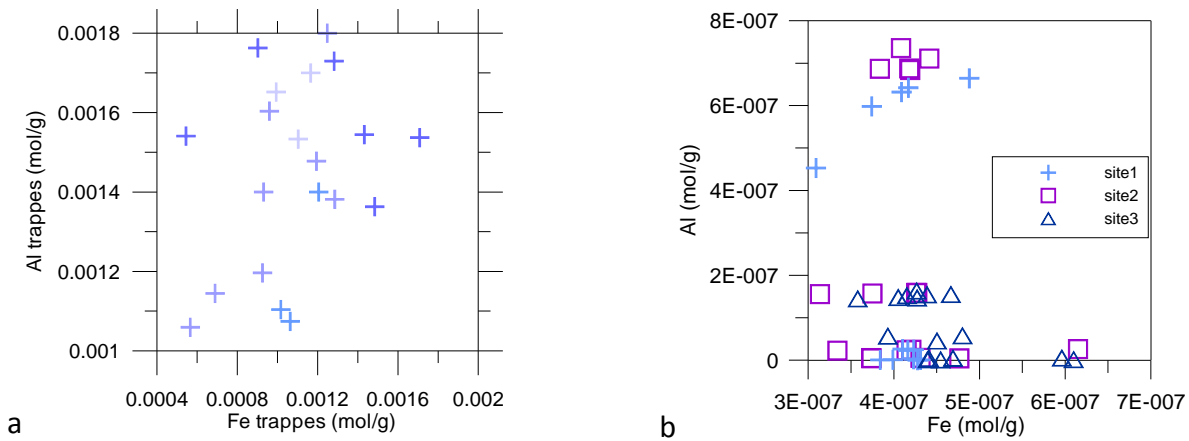


Figure 27. Relation Al/Fe dans les particules évoluées de lacs a) composition totale mesurée dans des trappes à sédiments laissées plus de 4 semaines en place (Ogier, 1999), b) Lac de Bicaz, digestion douce ( $\text{HNO}_3$  pH=2, à 25°C) des sédiments prélevés aux 3 sites d'étude.

Comme dans les sols et dans les autres milieux aquatiques, les formes peu cristallisées du fer et du manganèse observées dans les lacs sont, respectivement, la ferrihydrite (Fig. 28) et la birnessite (Fig. 29). Au vu des résultats sur le lac de Bicaz, on peut se poser la question de la formation d'autres phases minérales, phases moins organisées que la ferrihydrite et la birnessite et pouvant contenir une plus grande variété de cations voire des oxyanions (e.g. As, U, V).

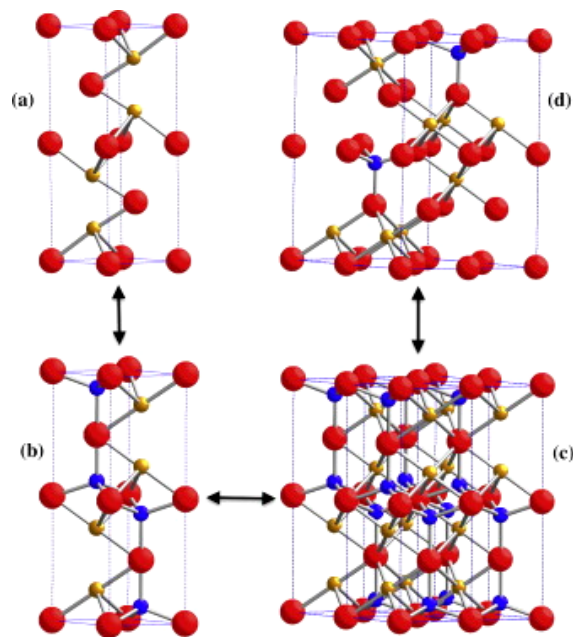


Figure 28. Schéma comparatif de la cellule unitaire sans défaut du modèle de Drits et de celle du modèle de Michel. Les atomes d'oxygène sont en rouge, le fer octaédrique en jaune, le fer tétraédrique en bleu. Pour plus de clarté, les sites octaédriques et tétraédriques sont représentés non déformés, et les sites partiellement occupés sont représentés comme pleinement occupés. (a) Cellule unitaire sans défaut du modèle de Drits (Drits et al., 1993). (d) Cellule unitaire du modèle de Michel (Michel et al., 2007). En permettant l'occupation des sites tétraédriques (a et b), et en fixant la position des atomes de fer plutôt que d'utiliser partiellement l'ensemble des sites (c et d), il est possible de passer d'une phase sans défaut du modèle de Drits à un arrangement local de type modèle de Michel (d'après Maillot et al., 2011).

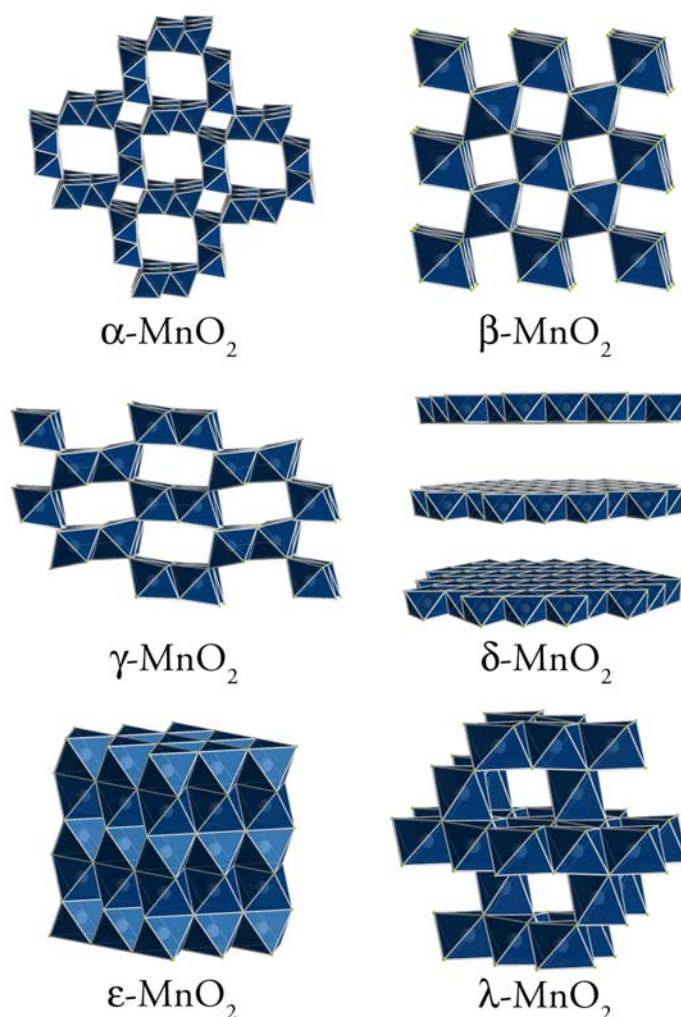
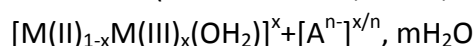


Figure 29. Les principales « familles » d'oxyde de Mn(IV). En bleu sont représentés les polyèdres de coordination du manganèse (sphères blanches), dont les sommets sont des atomes d'oxygène (petites sphères vertes). Les cations compensateurs et les molécules d'eau ont été volontairement omis. Les modèles de structure de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  et  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> employés sont la hollandite, la pyrolusite, la ramsdellite, la birnessite, l'akhtenskite et la forme spinelle lacunaire (sans nom), d'après Post et al. (1982); Wyckoff (1963); Post et Heaney (2004); Silvester et al. (1997); Kondrashev et Zaslavskii (1951) et Thackeray et al. (1993), respectivement. (D'après Grangeon, 2008)

### **Formation de solides peu cristallisés – hydroxydes doubles lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH : Layered double hydroxides), connus aussi sous le nom de matériaux/composés de type hydrotalcite (HTLC : hydrotalcite like compound), ou d'argiles anioniques, sont des solides de structures en feuillets comprenant une couche hydroxylée chargée positivement contrebalancée par une couche comprenant des anions hydratés, en position inter-foliaire. La couche hydroxylée est chargée positivement à cause de la substitution d'un cation métallique bivalent par un trivalent. La formule chimique générale de ces composés s'exprime comme (Giannelis et al., 1987 ; Kopka et al., 1988 ; Meyn et al., 1990) :



où A<sup>n-</sup> est un anion inter-foliaire échangeable (Crepaldi and Valim, 1998). La structure de ces solides s'apparente à celle de la brucite (Fig. 30). La distance entre les couches est variable, selon le remplissage de la zone inter-foliaire et notamment l'insertion de nouvelles molécules (Lerf, 2004 ; Lv et al., 2007, 2009 ; Miyata, 1983 ; Orthman et al, 2003 ; Parker et al., 1995). Ces

composés sont largement étudiés expérimentalement pour leur application en catalyse, comme adsorbant, ou échangeur ionique, mais aussi en galénique (e.g. Li et al., 2004 ; San Román et al., 2012). De nouvelles applications industrielles se développent comme la préparation de polymères bactéricides (Bugatti et al., 2011), ou leur utilisation pour le traitement d'effluents notamment par l'adsorption des oxyanions (Se : You et al., 2001 ; As : Grover et al., 2009 ; P : Koilraj and Kannan, 2010).

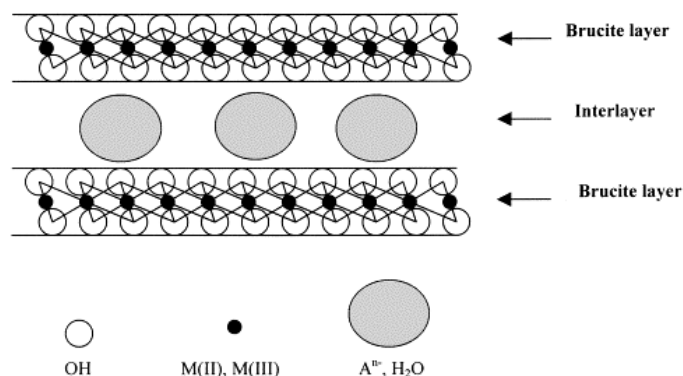


Figure 30. Structure en feuillets des hydroxydes doubles lamellaires : M(II) =  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; M(III) =  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ;  $\text{A}^{n-}$  =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . (You et al., 2001)

Expérimentalement, des Zn/Al-HTLC peuvent être produites dans les conditions de la surface, à pH = 7, jusqu'à des rapports Zn/Al de 3 (Ali Ahmed et al., 2012) voire de 4,8 (Rojas Delgado et al., 2008), l'intercalation de molécules d'eau permettant d'augmenter ce rapport.

Il serait intéressant de tester la présence de ces phases dans les rivières et dans la colonne d'eau des lacs car, si elles existaient, leur potentiel de transport des éléments traces serait extrêmement important.

#### IV – Perspective d'études

Tout comme en mécanique quantique (« Principe d'indétermination » ou « Inégalités de Heisenberg »), les mesures effectuées par l'opérateur modifient la spéciation des espèces chimiques en solution. De plus, l'extrême hétérogénéité des milieux naturels implique la difficulté d'appliquer un modèle prédictif sur un site non préalablement étudié. Ces constats tendent à organiser des travaux de recherche expérimentaux couplés à des observations *in situ* afin d'identifier et quantifier les acteurs contrôlant la spéciation des espèces chimiques.

Suite aux travaux initiés au cours de la thèse de Christelle Jaffré, une étude sur la spéciation des nutriments en Loire moyenne a été entamée depuis novembre 2011 en collaboration de travaux d'hydrologie (collaboration : Florentina Moatar et Florence Curie, thèse de Camille Minaudo). Il s'agit d'étudier la spéciation de l'azote et du phosphore dans des échantillons collectés tous les trois jours, et ce sur deux années. En complément de ces mesures, une étude expérimentale sur la disponibilité de ces formes (biodisponibilité directe et rapidité de la dégradation des composés organiques les comportant) est envisagée.

Concernant la mise en évidence de la présence d'hydroxydes doubles lamellaires dans les lacs, voire les rivières, des contacts avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), UMR7564 CNRS-Nancy Université, devraient être pris prochainement pour convenir d'une collaboration.

Articles liés à cette thématique<sup>11</sup>

- A4 - Parthasarathy N., Buffle J., Gassama N. and Cuenod F., 1999. Speciation of trace metals in waters: direct selective separation and preconcentration of free metal ion by supported liquid membrane. *Chemical Analysis (Warsaw)* 44, 455-470.
- A6 - Pelfrène A., Gassama N. and Grimaud D., 2008. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. *Electroanalysis* 20 (8), 841-850.
- A7 - Pelfrène A., Gassama N. and Grimaud D., 2009. Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: distribution and controlling factors. *Applied Geochemistry* 24, 96-105.
- A10 – Pelfrène A. and Gassama N., 2012. Competition between particles and dissolved organic matter for trace metals binding in unpolluted soil solutions: monitoring and thermodynamic approaches. *Bulletin de la Société Géologique de France* 183 (3), 189-201.

---

<sup>11</sup> La numérotation des articles renvoie à la liste des « Titres et travaux ».

## Références bibliographiques de cette thématique

- Achyuthan K.E., Arango D.C., Carles E.L., Cutler C.E., Meyer L.A., Brozik S.M., 2009. Luminescent investigations of terbium(III) biosorption as a surrogate for heavy metals and radionuclides. *Mol. Cell Biochem.* **327**, 87-92.
- Albéric P., Vennink A., Cornu S., Bourennane H., Bruand A., 2009. A snapshot of soil water composition as an indicator of contrasted redox environments in a hedged farmland plot. *Sci. Total Environ.* **407**, 5719-5725.
- Ali Ahmed A. A., Abidin Talib Z., bin Hussein M. Z., 2012. Thermal, optical and dielectric properties of Zn–Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science* **56**, 68-76.
- Allen H.E., Hall R.H., Brisbin T.D., 1980. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.* **14**, 441.
- Allen H.E., Matson W.R., Mancy K.H., 1970. Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry. *Journal Water Pollution Control Federation* **42**, 573-581.
- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: version 3.0 user's Manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA.
- Alloway B.J., 1990. Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*, Blackie, Glasgow and London, UK, pp. 7-28.
- Alvarez M., Sileo E.E., Rueda E.H., 2005. Effect of Mn(II) incorporation on the transformation of ferrihydrite to goethite. *Chem. Geol.* **216**, 89-97.
- Apopei V., 1983. Caracterizarea hidrologica a zonei lacului. *In: Lacul de acumulare Izvorul Muntelui – Bicaz. Monografie limnologica.* Editura Academiei RSR, Bucuresti, 44-62.
- Apte S.C., Batley G.E., 1995. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters: Non-electrochemical methods. *In: Metal speciation and bioavailability in aquatic systems.* Eds: A. Tessier and D.R. Turner, IUPAC, John Wiley & Sons, 259-306.
- Apte S.C., Gardner M.J., Ravenscroft J.E., 1988. An evaluation of voltammetric titration procedures for the determination of trace metal complexation in natural waters by use of computer simulation. *Anal. Chim. Acta* **212**, 1-21.
- Audunsson G., 1986. Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system. *Anal. Chem.* **58**, 2714-2723.
- Baigorri R., Fuentes M., González-Gaitano G., García-Mina J. M., 2007. Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects* **302** (1–3), 301-306.
- Baize D., 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA, Paris, 408 pp.
- Balistrieri L.S., Murray J.W., Paul B., 1992. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 529-548.
- Ball J.W., Nordstrom D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters: U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183, 189 p.
- Bates SS, Tessier A., Campbell P.G.C., Buffle J., 1982. Zinc adsorption and transport by *Chlamydomonas variabilis* and *Scenedesmus subspicatus* (Chlorophyceae) grown in semicontinuous culture. *J. Phycol.* **18**, 521.
- Batley G.E., 1989. Physicochemical separation methods for trace element speciation in aquatic samples. In: *Trace element speciation: Analytical methods and problems.* Eds: G.E. Batley, CRC Press, Boca Raton, FL, p43.
- Bayen S., Gunkel-Grillon P., Worms I., Martin M., Buffle J., 2009. Influence of inorganic complexes on transport of trace metals through permeation liquid membrane. *Anal. Chim. Acta* **646**, 104-110.
- Bazilevskaya E., Archibald D.D., Aryanpour M., Kubicki J.D., Martinez C.E., 2011. Aluminium coprecipitates with Fe(hydr)oxides: does isomorphous substitution of Al<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in goethite occur? *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4667-4683.
- Becker A., Klöck W., Friese K., Schreck P., Treutler H.-C., Spettel B., Duff M.C., 2001. Lake Süßer See as a natural sink for heavy metals from copper mining. *J. Geochem. Explor.* **74**, 205-217.
- Belmont-Hébert C., Tercier M.-L., Buffle J., Fiaccabrino G., Koudelka-Hep M., 1998. Gel-integrated microelectrode arrays for direct voltammetric measurements of heavy metals in natural waters and other complex media. *Anal. Chem.* **70**, 2949-2956.



- Berthon G., 1995. Handbbook of metal-ligand interactions in biological fluids. Bioinorganic chemistry, Volume 2. Marcel Dekker, New York, 1299p.
- Bocclair J.W., Braterman P.S., 1999. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. *Chem. Mater.* **11**, 298-302.
- Boissier J.M., Fontvieille D., 1995. Biological characteristics of forest soils and seepage waters during simulated rainfalls of high intensity. *Soil Biology and Biochemistry* **27**(2), 139-145
- Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., Simoes Gonçalves M.L.S., 2002. Copper complexation with soluble and surface freshwaters ligands. *Electroanal.* **14**, 1713-1721.
- Boudot J.-P., Maitat O., Merlet D., Rouiller J., 2000. Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France : interpretation in terms of Al impact and nutrient imbalance. *Chemosphere* **41**, 1419-1429.
- Brandenberger J., Louchouart P., Herbert B., Tissot P., 2004. Geochemical and hydrodynamic controls on arsenic and trace metal cycling in a seasonally stratified US sub-tropical reservoir. *Appl. Geochem.* **19**, 1601-1623.
- Braun J.J., Ndam Ngoupayou J.R., Viers J., Dupré B., Bedimo J.P., Boeglin J.L., Robain H., Nyeck B., Freydier R., Sigha Nkamdjou L., Rouiller J., Muller J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 357-387.
- Braungardt C. B., Achterberg E. P., Axelsson B., Buffle J., Graziottin F., Howell K. A., Illuminati S., Scarponi G., Tappin A. D., Tercier-Waeber M.-L., Turner D., 2009. Analysis of dissolved metal fractions in coastal waters: An inter-comparison of five voltammetric *in situ* profiling (VIP) systems. *Marine Chemistry* **114** (1–2), 47-55.
- Breit G.N., Wanty R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* **91**, 83-97.
- Bruland K. W., Franks R. P., Knauer G. A., Martin J. H., 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta* **105**, 233-245.
- Bryjak M., Wieczorek P., Kafarski P., Lejczak B., 1991. Transport of amino acids and their phosphonic acid analogues through supported liquid membranes containing macrocyclic carriers. Experimental parameters. *J. Membrane Sci.* **56**, 167-180.
- Buffle J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. Chichester: Ellis Horwood.
- Buffle J., Altmann R.S., Filella M., 1990. Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part II. Buffering action and role of their background sites. *Anal. Chim. Acta* **232**, 225-237.
- Buffle J., De Vitre R.R., Perret D., Leppard G.G., 1989. Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 399-408.
- Buffle J., Greter F.-L., 1979. Voltammetric study of humic and fulvic substances: Part II. Mechanism of reaction of the Pb-fulvic complexes on the mercury electrode. *J. Electroanal. Chem.* **101**(2), 231-251
- Buffle J., Leppard G. G., 1995a. Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environ. Sci. Technol.* **29** (9), 2169–2175.
- Buffle J., Leppard G. G., 1995b. Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environ. Sci. Technol.* **29** (9), 2176–2184.
- Buffle J., Vuilleumier J.J., Tercier M.L., Parthasarathy N., 1987. Voltammetric study of humic and fulvic substances V. Interpretation of metal ion complexation measured by anodic stripping voltammetric methods. *Sci. Total Environ.* **60**, 75-96.
- Bugatti V., Gorrasi G., Montanari F., Nocchetti M., Tammara L., Vittoria V., 2011. Modified layered double hydroxides in polycaprolactone as a tunable delivery system: in vitro release of antimicrobial benzoate derivatives. *Applied Clay Science* **52** (1–2), 34-40.
- Burns K. A., Volkman J. K., Cavanagh J.-A., Brinkman D., 2003. Lipids as biomarkers for carbon cycling on the Northwest Shelf of Australia: results from a sediment trap study. *Marine Chemistry* **80** (2–3), 103-128
- Camilleri C., Markich S. J., Noller B. N., Turley C. J., Parker G., van Dam R. A., 2003. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). *Chemosphere* **50** (3), 355-364.
- Campos M. L. A. M., van den Berg C. M. G., 1994. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicyldoxime. *Anal. Chim. Acta* **284**, 481-496.
- Cancès B., Ponthieu M., Castrec-Rouelle M., Aubry E., Benedetti M.F., 2003. Metal ion speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* **113**, 341-355.

- Capodaglio G., Coale K., Bruland K.W., 1990. Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. *Marine Chemistry* **29**, 221-233.
- Casamitjana X., Serra T., Colomer J., Baserba C., Pérez-Losada J., 2003. Effects of the water withdrawal in the stratification patterns of a reservoir. *Hydrobiologia* **504**, 21-28.
- Chakrabarti C. L., Yanjia Lu, Jianguo Cheng, Bach M. H., Schroeder W. H., 1993. Studies on metal speciation in natural environment. *Anal. Chim. Acta* **267**, 47-64.
- Chau Y.K., Lum-Shue-Chan K., 1974. The determination of labile and strongly bound metals in lake water. *Journal Water Research* **8**, 383-388.
- Chen D., Gregan F., Holy A., Sigel H., 1993. Solvent-dependent metal ion-adenine recognition. Quantification of intramolecular equilibria between various isomers of the Cu<sup>2+</sup> complexes formed in water-Dioxane mixtures with the anions of the antiviral 9-(2-(Phosphonomethoxy)ethyl)adenine (PMEA), an Adenosine Monophosphate (AMP) analogue. *Inorg. Chem.* **32**, 5377-5384.
- Christl I., Kretzschmar R., 1999. Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2929-2938.
- Cismasu A.C., Michel F.M., Tcaciuc A.P., Tyliszczak T., Brown Jr G.E., 2011. Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *C.R. Geoscience* **343**, 210-218.
- Citeau L., 2004. Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse, INA-PG, 237p.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F., 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **217**, 11-19.
- Colombo C., van den Berg C. M.G., 1997. Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Anal. Chim. Acta* **337**, 29-40.
- Coombs T.L., George S.G., 1978. Mechanisms of immobilization and detoxication of metals in marine organisms. *In: Physiology and Behavior of Marine Organisms*. Mc Lusky D.S. and Berry A., Eds. Pp179-187.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH, Weinheim, Germany.
- Cornu J.Y., Parat C., Scneider A., Authier L., Dauthieu M., Sappin-Didier V., Denaix L., 2009. Cadmium speciation assessed by voltammetry, ion exchange and geochemical calculation in soil solutions collected after soil rewetting. *Chemosphere* **76**, 502-508.
- Cornu S., Deschatrettes V., Salvador-Blanes S., Clozel B., Hardy M., Branchut S., Le Forestier L., 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* **125**, 11-24.
- Cox J. A., Bhatnagar A., 1990. Analytical utility of coupled transport across a supported liquid membrane. Selective preconcentration of zinc. *Talanta* **37**(11), 1037-1041.
- Cozzolino A., Conte P., Piccolo A., 2001. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. *Soil Biology and Biochemistry* **33** (4-5), 563-571
- Crepaldi E.L., Valim J.B., 1998. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. *Quimica Nova* **21** (3), 300-311
- Daly H.R., Campbell I.C., Hart B.T., 1990. Copper toxicity to *Paratyta australiensis*. I. Influence of nitrilotriacetic acid and glycine. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 997-1006.
- Danesi P. R., Chiarizia R., Castagnola A., 1983. Transfer rate and separation of Cd(II) and Zn(II) chloride species by a trilaurylammonium chloride-triethyl-benzene supported liquid membrane. *J. Membrane Sci.* **14**, 161-174.
- Danesi P. R., Reichley-Yinger L., 1986. A composite supported liquid membrane for ultraclean Co-Ni separations. *J. Membrane Sci.* **27**, 339-347.
- Daniele S., Baldo M.-A, Ugo P., Mazzocchin A., 1989. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. Part 2. Application to rain and sea waters. *Anal. Chim. Acta* **219**, 19-26.
- Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S., 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta* **98**, 47-57.
- Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **63** (3), 480-499.

- Davis J.A., Leckie J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 90-107.
- Davison W., De Vitre R., 1992. Iron particles in freshwater. *In Environmental Particles*, vol. 1. Buffle J., van Leeuwen H.P., Eds. 315-355.
- De Haro C., Berbel F., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M., 1999. Voltammetric metal speciation in mixtures of inert and labile macromolecular complexes at any ligand-to-metal ratio: differential pulse polarographic study of the Zn(II)-nitriloacetate-polymethacrylate system. *J. Electroanal. Chem.* **462**, 157-173.
- DeNovio N.M., Saiers J.E., Ryan J.N., 2004. Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. *Vadose Zone Journal* **3**, 338-351.
- Dingman J. F. Jr, Gloss K. M., Milano E. A., Siggia S., 1974. Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbamate resins. *Anal. Chem.* **46**(6), 774-775.
- Dmitriev B., Toukach F., Ehlers S., 2005. Towards a comprehensive view of the bacterial cell wall. *Trends Microbiol.* **13**, 569-547.
- Donat J.R., Lao K.A., Bruland K.W., 1994. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Anal. Chim. Acta* **284**, 547.
- Doucet F.J., Schneider C., Bones S. J., Kretchmer A., Moss I., Tekely P., Exley C., 2001. The formation of hydroxylaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (15), 2461-2467.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A., 1993. Structural model for ferrihydrite. *Clay Miner.* **28**, 185-207.
- Dudal Y., Gérard F., 2004. Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth Science Reviews* **66**, 199-216.
- Dzombak D.A., Fish W., Morel F.M.M., 1986. Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 669-675.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1986. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics and modelling. *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 588-598.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling – hydrous ferric oxide*. John Wiley, New York.
- Eadie B.J., 1997. Probing particle processes in Lake Michigan using sediment traps. *Water, Air and Soil Pollution* **99**, 133-139.
- Eary L.E., Rai D., 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1187-1193.
- Evans D.W., Alberts J.J., Clark III R.A., 1983. Reversible ion-exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**(6), 1041-1049.
- Evans L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1046-1056.
- Feder F., Trolard F., Klingelhöfer G., Bourrié G., 2005. In situ Mössbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (18), 4463-4483.
- Filella M., Buffle J., Van Leeuwen H.P., 1990. Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes. *Anal. Chim. Acta* **232**, 209-223.
- Fish W., Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1986. Metal-humate interactions. 2. Application and comparison of models. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 676-683.
- Fitzgerald S. A., Klump J. V., Swarzenski P. W., Mackenzie R. A., Richards K. D., 2001. Beryllium-7 as a Tracer of Short-Term Sediment Deposition and Resuspension in the Fox River, Wisconsin. *Environ. Sci. Technol.* **35** (2), 300-305
- Fontane D.G., Labadie J.W., Loftis B.O., 1981. Optimal control of reservoir discharge quality through selective withdrawal. *Wat. Resour. Res.* **17**(6), 1594-1604.
- Garnier C., Pizeta I., Mounier S., Benaïm J.-Y., Branica M., 2004. Influence of the type of titration and of data treatment methods on metal complexing parameters determination of single and multi-ligand systems measured by stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **505**, 263-275.
- Génin J.-M. R., Refait P., Bourrié G., Abdelmoula M., Trolard F., 2001. Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust « fougerite » mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions. *Appl. Geochem.* **16**, 559-570.
- Gérard F., Boudot J.-P., Ranger J., 2001. Consideration on the occurrence of the Al<sub>13</sub> polycation in natural soil solutions and surface waters. *Appl. Geochem.* **16** (5), 513-529.

- Giannelis E.P., Nocera D.G., Pinnavaia T.J., 1987. Anionic photocatalysts support in layered double hydroxides: Intercalation and photophysical properties of a ruthenium complex anion in synthetic hydrotalcite. *Inorg. Chem.* **26**, 203–205
- Giesy J.P., Newell A., Laversee G.J., 1983. Copper speciation in soft, acid, humic waters: effects on copper bioaccumulation and toxicity to *Simocephalus serrulatus* (Daphnidae). *Sci. Tot. Environ.* **28**, 23.
- Ginn B., Fein J.B., 2009. Temperature dependence of Cd and Pb binding onto bacterial cells. *Chem. Geol.* **259**, 99-106.
- Grangeon S., 2008. Cristallochimie des phyllo-manganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques. Thèse, Université Joseph Fourier – Grenoble, 178p.
- Grover K., Komarneni S., Katsuki H., 2009. Uptake of arsenite by synthetic layered double hydroxydes. *Water Res.* **43**, 3884-3890.
- Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P., 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxydes reduction ? *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 490-501.
- Gunn S.A., Gould T.C., 1970. Cadmium and other minerals. *In: The testes, volume III: influencing factors.* Johnson A.D., Gomes W.R., Vandemark N.L., Eds. Academic Press New York, 377-481.
- Gunn S.A., Gould T.C., Anderson W.A., 1961. Zinc protection against cadmium injury to the testis. *Arch. Pathol.* **71**, 274-281.
- Hamilton-Taylor J., Smith E.J., Davison W., Sugiyama M., 2005. Resolving and modelling the effects of Fe and Mn redox cycling on trace metal behaviour in a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (8), 1947-1960.
- Han B.-P., Armengol J., Garcia J.C., Comeerma M., Roura M., Dolz J., Straskraba M., 2000. The thermal structure of Sau Reservoir (NE: Spain): a simulation approach. *Ecol. Model.* **125**, 109-122.
- Hanck K.W., Dillard J.W., 1977. Determination of the complexing capacity of natural water by cobalt(III) complexation. *Analytical Chemistry* **49**, 404-409.
- Hansel C.M., Learman D.R., Lentini C.J., Ekstrom E.B., 2011. Effect of adsorbed and substitute Al on Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4653-4666.
- Haraldsson C., Lyven B., Pollak M., Skoog A., 1993. Multi-element speciation of trace metals in fresh water adapted to plasma source mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **284**, 327-335.
- Hayes M.H.B., Clapp C.E., 2001. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science* **166** (11), 723-737.
- Hem J.D., Roberson C.E., Lind C.J., 1985. Thermodynamic stability of CoOOH and its coprecipitation with manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 801-810.
- Hernández-Almeida I., Bárcena M.A., Flores J.A., Sierro F.J., Sanchez-Vidal A., Calafat A., 2011. Microplankton response to environmental conditions in the Alboran Sea (Western Mediterranean): One year sediment trap record. *Marine Micropaleontology* **78** (1–2), 14-24.
- Hernandez-Soriano M.C., Jimenez-Lopez J.C., 2012. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Sci. Tot. Environ.* **423**, 55-61.
- Hiemstra T., De Wit J.C.M., van Riemmsdijk W.H., 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **133**, 105-117.
- Hofmann A., Vantelon D., Villain F., Montargès-Pelletier M., Gardoll O., submitted. Interaction of Fe(III) and Al(III) during hydroxylation by forced hydrolysis : the nature of Al-Fe oxyhydroxy co-precipitates. *Clay Minerals*.
- Holmström H., Öhlander B., 2001. Layers rich in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *J. Geochem. Explor.* **74**, 189-203.
- Hsu P.H., 1989. Aluminium hydroxides and oxyhydroxides. *In Minerals in Soil Environments*, ed. Dixon J.B. and Weed S.B., 2<sup>nd</sup> edition, Soil Sciences Society of America, Book Ser.n°1, Madison, WI, 331p.
- Izatt, R. M., Lindh, G. C., Bruening, R. L., Huszthy, P., McDaniel, C. W., Bradshaw, J. S., Christensen, J. J., 1988. Separation of silver from other metal cations using pyridone and triazole macrocycles in liquid membrane systems. *Anal. Chem.* **60**, 1694-1699.
- Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R., 2009. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5256-5272.

- Jenne E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *In*: R.F. Gould, Ed, Trace inorganics in water. – Advances in Chemistry of Washington Series **73**, 337-387.
- Jönsson, J. Å., Mathiasson, L., Lindegård, B., Trocewicz, J., Olsson, A.-M., 1994. Automated system for the trace analysis of organic compounds with supported liquid membranes for sample enrichment. *J. Chromatography- A* **665**(2), 259-268.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T.P., Benedetti M., Galois L., Calas G., Brown Jr G.E., 2003. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineralogist* **88**, 509-526.
- Kaiser K., Guggenberger G., 2005. Storm flow flushing in a structured soil changes the composition of dissolved organic matter leached into the subsoil. *Geoderma* **127**, 177-187.
- Kalis E.J.J., Weng L., Temminghoff E.J.M., van Riemsdijk W.H., 2007. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the Donnan Membrane technique. *Anal. Chem.* **79**, 1555-1563.
- Kandwal P., Ansari S.A., Mohapatra P.K., 2011. Transport of cesium using hollow fiber supported liquid membrane containing calix[4]arene-bis(2,3-naphtho)crown-6 as the carrier extractant: Part II. Recovery from simulated high level waste and mass transfer modeling. *Journal of Membrane Science* **384** (1–2), 37-43.
- Keiser M.G., van Riemsdijk W.H., 2002. Ecosat: a computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Kim S., Simpson A.J., Kujawinski E.B., Freitas M.A., Hatcher P.G., 2003. High resolution electrospray ionization mass spectrometry and 2D solution NMR for the analysis of DOM extracted by C<sub>18</sub> solid phase disk. *Organic Geochem.* **34**, 1325-1335.
- Kinniburgh D.G., Jackson M.L., 1981. Cation adsorption to hydrous metal oxides and clays. *In*: M.A. Anderson and A.J. Rubin (Eds), Adsorption of Inorganics at solid-liquid interface. Ann Arbor Sci. Publi., Ann Arbor, Mich., 91-160.
- Kinniburgh D.G., Skyers J.K., Jackson M.L., 1975. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Amer. Proc.* **39**, 464-470.
- Knauer G.A., Martin J.H., Gordon R.M., 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature* **297**, 49-51.
- Knoth de Zaruk K., Scholer G., Dudal Y., 2007. Fluorescence fingerprints and Cu<sup>2+</sup>-complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM. *Chemosphere* **69**, 540-548.
- Koilraj P., Kannan S., 2010. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 289-297.
- Kopka H., Beneke K., Lagaly G., 1988. Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *J. Colloid Interface Sci.* **123**, 427-436.
- Laegreid M., Alstad J., Klaveness D., Seip H.M., 1983. Seasonal variation of cadmium toxicity toward the alga *Selenastrum capricornutum* Printz in two lakes with different humus content. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 357.
- Lam B., Simpson A.J., 2006. Passive sampler for dissolved organic matter in freshwater environments. *Anal. Chem.* **78**, 8194-8199.
- Lamborg C.H., Buesseler K.O., Lam P.J., 2008. Sinking fluxes of minor and trace elements in the North Pacific Ocean measured during the VERIGO program. *Deep-Sea Research II* **55**, 1564-1577.
- Landberg T., Jensén P., Greger M., 2011. Strategies of cadmium and zinc resistance in willow by regulation of net accumulation. *Biologia Plantarum* **55**(1), 133-140.
- Lassabatere L., Spadini L., Delolme C., Février L., Cloutier R., Winiarski T., 2007. Concomitant Zn-Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both static and dynamic conditions. *Chemosphere* **69**, 1499-1508.
- Leenheer J.A., Wershaw R.L., Reddy M.M., 1995. Strong-acid, carboxylic-group structures in fulvic acid from the Suwannee river, Georgia. 1. Minor structures. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 393-398.
- Lerf A., 2004. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2–3), 553–563
- Li B., He J., Evans D. G., Duan X., 2004. Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—intercalation and in vitro release of fenbufen. *Clay Science* **27** (3–4), 199-207.
- Li W., Zhao H., Teasdale P.R., John R., Wang F., 2005. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films techniques with different binding phases. *Anal. Chim. Acta* **533**, 193-202.

- Lienemann C.-P., Taillefert M., Perret D., Gaillard J.-F., 1997. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: chemical and microscopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1437-1446.
- Lofts S., Tipping E., 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2609-2625.
- Loring D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. Mar. Sci.* **48**, 101-115.
- Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., Zhou Z., 2007. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies. *Water Research* **41**, 1534-1542.
- Lv L., Sun P., Gu Z., Du H., Pang X., Tao X., Xu R., Xu L., 2009. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 1444-1449
- McCarthy J.F., McKay L.D., 2004. Colloid transport in the subsurface: past, present, and future challenges. *Vadose Zone Journal* **3**, 326-337.
- McCarthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L., 1998. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3901-3906.
- McKenzie R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* **18**, 61-73.
- Maillet F., Morin G., Wang Y., Bonnin D., Ildefonse P., Chaneac C., Calas G., 2011. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* **75** (10), 2708-2720.
- Manceau A., Lanson M., Geoffroy N., 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 95-128.
- Masue-Slowey Y., Loeppert R.H., Fendorf S., 2011. Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: implications for As retention. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 870-886.
- Martell A. E., Smith R. M., 1977. Critical stability constants, vol.3. Plenum Press, New York, p.306.
- Means, J.L., Crerar, D.A., Borcsik, M.P., Duguid, J.O., 1978. Absorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1763-1773.
- Meers E., Unamuno V.R., Du Laing G., Vangronsveld J., Vanbroekhoven K., Samson R., Diels L., Geebelen W., Ruttens A., Vandegehuchte M., Tack F.M.G., 2006. Zn in the soil solution of unpolluted and polluted soils as affected by soil characteristics. *Geoderma* **136**, 107-119.
- Meunier A., 2007. Soil hydroxyl-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals* **55** (4), 380-388.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G., 1990. Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* **29**, 5201-5207.
- Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Phillips B.L., Parise J.B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* **316**, 1726-1729.
- Milberg R.P., Brower D.L., Lagerwerff J.V., 1978. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with calcium and sodium: A reappraisal. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 892-894.
- Miller L.A., Bruland K.W., 1997. Competitive equilibration techniques for determining transition metal speciation in natural waters: Evaluation using model data. *Anal. Chim. Acta* **343**, 161-181.
- Mishra B., Boyanov M., Bunker B.A., Kelly S.D., Kemner K.M., Fein J.B., 2010. High- and low- affinity binding sites for Cd on the bacterial cell walls of *Bacillus subtilis* and *Shewanella oneidensis*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4219-4233.
- Miyata S., 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals* **31** (4), 305-311.
- Moncur M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W., Jambor J.L., 2006. Spatial variations in water composition at the northern Canadian lake impacted by mine drainage. *Appl. Geochem.* **21**, 1799-1817.
- Mota A.M., Correia Dos Santos M.M., 1995. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters: Electrochemical methods. *In: Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Eds: A. Tessier and D.R. Turner, IUPAC, John Wiley & Sons, 205-257.
- Muhammad I., Puschenreiter M., Wenzel W.W., 2012. Cadmium and Zn availability as affected by pH manipulation and its assessment by soil extraction, DGT and indicator plants. *Science of the Total Environment* **416**, 490-500.

- Munk L.A., Faure G., 2004. Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. *App. Geochem.* **19**, 1065-1074.
- Nebbioso A., Piccolo A., 2012. Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. *Analytica Chimica Acta* **720**, 77-90.
- Neubecker T.A., Allen H.E., 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.* **17**, 1-14.
- Neufeld D.S., Cameron J.N., 1993. Transepithelial movement of calcium in crustaceans. *J. Experimental Biology* **184**, 1-16.
- N'guessan Y.M., Probst J.-L., Bur T., Probst A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Sci. Total Environ.* **407**, 2939-2952.
- Nordberg G.F., 1971. Effects of acute and chronic cadmium exposure on the testicles of mice; with special reference to protective effects of metallothionein. *Environ. Physiol.* **1**, 171-187.
- Ogier S., 1999. Diagenèse précoce en domaine lacustre : étude des composés minéraux et organiques des sédiments récents du lac d'Aydat (Puy de Dôme, France). Thèse de l'Université d'Orléans, 245p.
- Orthman J., Zhu H.Y., Lu G.Q., 2003. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **31** (1), 53-59.
- Palumbo B., Bellanca A., Neri R., Roe M.J., 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chem. Geol.* **173**, 257-269.
- Papantoni M., Djane N.-K., Ndung'u K., Jönsson J. Å., Mathiasson L., 1995. Trace enrichment of metals using a supported liquid membrane technique. *Analyst* **120**, 1471-1477.
- Parat C., Cornu J.Y., Schneider A., Authier L., Sappin-Didier V., Denaix L., Potin-Gauthier M., 2009. Comparison of two experimental speciation methods with a theoretical approach to monitor free and labile Cd fractions in soil solutions. *Anal. Chim. Acta* **648**, 157-161.
- Pardo R., Barrado E., Vega M., Deran L., Tascon M.L., 1994. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. *Water Res.* **28**, 2139-2146.
- Parizek J., 1957. The destructive effect of cadmium ion on testicular tissue and its prevention by zinc. *J. Endocrinol.* **15**, 56-63.
- Park J.-H., Matzner E., 2003. Controls on the release of dissolved organic carbon and nitrogen from a deciduous forest floor investigated by manipulations of aboveground litter inputs and water flux. *Biogeochem.* **66**, 265-286.
- Parker L.M., Milestone N.B., Newman R.H., 1995. The use of hydrotalcite as an anion absorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34**, 1196-1202.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- Part P., Svanberg O., Kiessling A., 1985. The availability of cadmium to perfused rainbow trout gills in different waters qualities. *Water Res.* **19**, 427.
- Parthasarathy N., Buffle J., 1991a. Supported liquid membrane for analytical separation of transition metal ions. Part I. Complexation properties of 1,10-didecyl-1,10-diaza-18-crown-6. *Anal. Chim. Acta* **254**, 1-7.
- Parthasarathy N., Buffle J., 1991b. Supported liquid membrane for analytical separation of transition metal ions. Part II. Appraisal of lipophilic 1,10-didecyl-1,10-diaza-18-crown-6 as metal ion carrier in the membrane. *Anal. Chim. Acta* **254**, 9-19.
- Parthasarathy N., Buffle J., 1994. Capabilities of supported liquid membranes for metal speciation in natural waters: application to copper speciation. *Anal. Chim. Acta* **284**, 649-659.
- Pedersen T.V., Bjerregaard P., 1995. Calcium and cadmium fluxes across the gills of the shore crab, *Carcinus maenas*. *Marine Pollution Bull.* **31**, 73-77.
- Pédrot M., 2009. Colloïdes et compositions élémentaires des solutions de sols. Thèse, Université de Rennes 1, 179p.
- Pédrot M., Dia A., Davranche M., 2010. Dynamic structure of humic substances : rare earth elements as a fingerprint. *J. Coll. Interface Sci.* **345**, 206-213.
- Pei J., Tercier-Waeber M.-L., Buffle J., 2000. Simultaneous determination and speciation of zinc, cadmium, lead and copper in natural water with minimum handling and artifacts, by voltammetry on a gel-integrated microelectrode array. *Anal. Chem.* **72**, 161-171.

- Pelfrène A., 2008. Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un Planosol non pollué (Massif Central, France). Thèse, Université François Rabelais - Tours, 190p.
- Pelfrène A., Gassama N., Grimaud D., 2008. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. *Electroanalysis* **20** (8), 841-850.
- Pelfrène A., Gassama N., Grimaud D., 2009. Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: distribution and controlling factors. *Applied Geochemistry* **24**, 96-105.
- Pelfrène A., Gassama N., 2012. Competition between particles and dissolved organic matter for trace metals binding in unpolluted soil solutions: monitoring and thermodynamic approaches. *Bull. Soc. Géol. France* **183** (3), 189-201.
- Peng L., Yi L., Zhaxue L., Juncheng Z., Jiabin D., Daiwen P., Ping S., Songsheng Q., 2004. Study of the biological effect of  $\text{La}^{3+}$  on *Escherichia coli* by atomic force microscopy. *J. Inorg. Biochem.* **98**, 68-72.
- Perdrial N., 2007. Nature et rôle des matières solides en suspension dans la dynamique du transfert des éléments polluants. Thèse, Université Louis Pasteur – Strasbourg, 248p.
- Perret D., Gaillard J.-F., Dominik J., Atteia O., 2000. The diversity of natural hydrous iron oxides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 354-3546.
- Perrin D. D., 1979. Stability constants of metal ion complexes. Part B. Organic ligands. IUPAC chemical data series, n° 22, Pergamon Press, Oxford.
- Piccolo A., Conte P., Cozzolino A., 2001. Chromatographic and Spectrophotometric Properties of Dissolved Humic Substances Compared With Macromolecular Polymers. *Soil Sci.* **166**(3), 174-185.
- Piccolo A., Nardi S., Concheri G., 1996. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *European J. Soil Sci.* **47** (3), 319–328.
- Pichler T., Veizer J., 1999. Precipitation of Fe(III) oxyhydroxide deposits from shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua New Guinea. *Chem; geol.* **162**, 15-31.
- Pinheiro J.P., Mota A.M., Benedetti M.F., 2000. Effect of aluminium competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5137-5143.
- Pinheiro J.P., van Leeuwen H.P., 2001. Metal speciation dynamics and bioavailability: radial diffusion effects in the microorganism range. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 894-900.
- Pohl C., Löffler A., Hennings U., 2004. A sediment trap flux study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19.20'N; 20°03.00'E). *Mar. Chem.* **84**, 143-160.
- Porquet A., Filella M., 2007. Structural evidence of the similarity of  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  and  $\text{As}(\text{OH})_3$  with glycerol : Implications for their uptake. *Chem. Res. Toxicol.* **20**, 1269-1276.
- Pourret O., Gruau G., Dia A., Davranche M., Molénat J., 2010. Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Aquat. Geochem.* **16**, 31-59.
- Probst G.S., Bousquet W.F., Miya T.S., 1977. Correlation of hepatic metallothionein concentrations with acute cadmium toxicity in the mouse. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **39**, 51-60.
- Quigley M.S., Honeyman B.D., Santchi P.H., 1996. Thorium sorption in the marine environment: equilibrium partitioning at the hematite/water interface, sorption/desorption kinetics and particle tracing. *Aquatic Geochemistry* **1**, 277-301.
- Rainbow P.S., 1997. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **44**, 169-175.
- Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., 2001. Sorption of As(V) on green rust ( $\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ): surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(7), 1015-1023.
- Rojas Delgado R., De Pauli C.P., Barriga Carrasco C., Avena M.J., 2008. Influence of MII/MIII ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **40** (1–4), 27-37.
- Ruby C., Usman M., Naille S., Hanna K., Carteret C., Mullet M., François M., Abdelmoula M., 2010. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides. *Appl. Clay Science* **48**, 195-202.
- Rueda F.J., Fleenor W.E., de Vicente I., 2007. Pathways of river nutrients towards the euphotic zone in a deep-reservoir of small size: Uncertainty analysis. *Ecol. Model.* **202**, 345-361.
- Ruming Z., Yi L., Zhixiong X., Ping S., Songsheng Q., 2002. Microcalorimetric study of the action of  $\text{Ce}^{3+}$  ions on the growth of *E. coli*. *Biol. Trace Elem. Res.* **86**, 165-175.



- Ružić I., 1982. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Anal. Chim. Acta* **140**, 99-113.
- Ružić I., 1996. Trace metal complexation at heterogeneous binding sites in aquatic systems. *Mar. Chem.* **53**, 1-15.
- Saleh F.Y., Parkerton T.F., Lewis R.V., Huang J. H., Dickinson K.L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Sci. Total Environ.* **86**, 25-41.
- Salvador-Blanes S., 2002. Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (Plateau d'Aigurande, nord du Massif Central, France). Ph.D. thesis, University of Tours, France.
- Sánchez España J., López Pamo E., Santofimia Pastor E., Díez Ercilla M., 2008. The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. *Appl. Geochem.* **23**, 1260-1287.
- San Román M.S., Holgado M.J., Salinas B., Rives V., 2012. Characterisation of Diclofenac, Ketoprofen or Chloramphenicol Succinate encapsulated in layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure. *Appl. Clay Science* **55**, 158-163.
- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**(7), 1125-1131.
- Schecher W.D., McAvoy D.C., 1992. MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modelling. *Computers Environ. Urban Syst.* **16**, 65-76
- Schecher W., Westall J., 1989, 1991. MINEQL+ version 2.1. Environmental Research Software, Procter and Gamble Co.
- Schulten H.-R, Gleixner G., 1999. Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. *Water Research* **33** (11), 2489-2498.
- Seki O., Nakatsuka T., Kawamura K., Saitoh S.-I., Wakatsuchi M., 2007. Time-series sediment trap record of alkenones from the western Sea of Okhotsk. *Marine Chemistry* **104** (3-4), 253-265
- Sen T.K., Khilar K.C., 2006. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* **119**, 71-96.
- Senesi N., 1999. Aggregation Patterns and Macromolecular Morphology of Humic Substances: A Fractal Approach. *Soil Sci.* **164** (11), 841-856.
- Shaw T.J., Gieskes J.M., Jahnke R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1233-1246.
- Shelley R.N., Umberger C. J., 1959. Behavior of acidic organic compounds in nonaqueous media of ion exchange resins. *Anal. Chem.* **31**(4), 593-595.
- Sigg L., 1985. Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles. *In: Stumm W (ed.). Chemical processes in Lakes.* Wiley, New York, 283-310.
- Sigg L., Black F., Buffle J., Cao J., et al., 2006. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1934-1941.
- Sigleo A. C., Shultz D. J., 1993. Amino acid composition of suspended particles, sediment-trap material, and benthic sediment in the Potomac Estuary. *Estuaries* **16** (3A), 405-415.
- Sillén L.G., Martell A.-E., 1971. Stability constants of metal-ion complexes - supplement n°1 - Special Publication n°25, The Chemical Society, London.
- Simpson A. J., Kingery W. L., Shaw D. R., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P., 2001. The Application of <sup>1</sup>H HR-MAS NMR Spectroscopy for the Study of Structures and Associations of Organic Components at the Solid-Aqueous Interface of a Whole Soil. *Environm. Sci. Technol.* **35** (16), 3321-3325.
- Skiba M., Szczerba M., Skiba S., Bish D.L., Grybos M., 2011. The nature of interlayering in clays from a podzol (Spodosol) from the Tatra Mountains, Poland. *Geoderma* **160**, 425-433.
- Slaveykova V.I., Parthasarathy N., Buffle J., Wilkinson K.J., 2004. Permeation liquid membrane as a tool for monitoring bioavailable Pb in natural waters. *Sci. Total Environ.* **328**, 55-68.
- Song J., Zhao F.-J., Luo Y.-M., McGrath S.P., Zhang H., 2004. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. *Environ. Poll.* **128**, 307-315.
- Sposito G., 1989. The chemistry of soils. Edition Oxford University Press, 277 pp.
- Stefansson A., Arnorsson S., Sveinbjörnsdóttir A.E., 2005. Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology* **221**, 289-311.

- Stephan C.H., Courchesne F., Hendershot W.H., Mc Grath S.P., Chaudri A.M., Sappin-Didier V., Sauvé S., 2008. Speciation of zinc in contaminated soils. *Environ. Poll.* **155**, 208-216.
- Sunderman F.W., 1979. Carcinogenicity and anticarcinogenicity of metal compounds. *In: Environmental carcinogenesis*. Emmelot P., Kriek E., Eds. Elsevier, North-Holland Biochemical Press, Amsterdam. 165-192.
- Sverjenski D.A., Sahai N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3773-3797.
- Taguchi S., Nakayama K, Hata N., Kasahara I, Goto K., 1994. Membrane filters for concentration of trace elements in water: distribution of 2-(2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol between the membrane filter and the aqueous phases. *Analyst* **119**, 135-139.
- Taillefert M., Lienemann C.-P., Gaillard J.-F., Perret D., 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(2), 169-183.
- Tercier M.-L, Buffle J., 1993. *In situ* voltammetric measurements in natural waters: future prospects and challenges. *Electroanalysis* **5**, 187-200.
- Tercier M.-L., Parthasarathy N., Buffle J., 1994. Reproducible, reliable and rugged Hg-plated Ir-based microelectrode for *in situ* measurements in natural waters. *Electroanalysis* **7**(1), 55-63.
- Tessier A., Buffle J., Campbell P.G.C., 1994. Uptake of trace metals by aquatic organisms. *In: Chemical and biological regulation of aquatic systems*. Chapter 6. Eds: Jacques Buffle et Richard R. De Vitre ; Lewis Publishers. p 199-232.
- Thompson A., Chadwick O.A., Rancourt D.G., Chorover J., 2006. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1710-1727.
- Tipping E., 1994. WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* **20**, 973-1023.
- Tipping E., 1998. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* **4**, 3-48.
- Tipping E., Woof C., Cooke D., 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**(9), 1411-1419.
- Town R.M., Filella M., 2000. A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquat. Sci.* **62**, 252-295.
- Turner D.R., Varney M.S., Whitfield M., Mantoura R.F.C., Riley J.P., 1986. Electrochemical studies of copper and lead complexation by fulvic acid. I. Potentiometric measurements and a critical comparison of metal binding models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**(2), 289-297.
- Umemura T., Usami Y., Aizawa S.-i., Tsunoda K.-i., Satake K.-i., 2003. Seasonal change in the level and the chemical forms of aluminium in soil solution under Japanese cedar forest. *Sci. Tot. Environ.* **317**, 149-157.
- Urban N. R., Lu X., Chai Y., Apul D. S., 2004. Sediment Trap Studies in Lake Superior: Insights into Resuspension, Cross-margin Transport, and Carbon Cycling. *Journal of Great Lakes Research* **30** (Supp. 1), 147-161.
- Valenta P., 1983. Voltammetric studies on trace metal speciation in natural waters. *In: Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*. G.G. Leppard, Ed, Plenum Press, New York.
- van Beinum W., Hofmann A., Meeussen J.C.L., Kretschmar R., 2005. Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates. I. The Donnan diffusion model. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 18-28.
- van den Berg C.M.G., 1991. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **250**, 265-276.
- van den Berg C.M.G., Donat J.R., 1992. Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows. *Anal. Chim. Acta* **257**, 281-291.
- van Hees P.A.W., Tipping E., Lundström U.S., 2001. Aluminium speciation in forest soil solution – modelling the contribution of low molecular weight organic acids. *Sci. Tot. Environ.* **278**, 215-229.
- van Leeuwen H.P., 1987. Voltammetric titrations involving metal complexes: Effect of kinetics and diffusion coefficients. *Science of the Total Environment* **60**, 45-55.
- van Leeuwen H.P., Cleven R., Buffle J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media: role of the size of macromolecular ligand and dissociation kinetics of complexes. *Pure and Applied Chemistry* **61**, 255-274.

- van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K., Blaakmeer J., 1986. Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *J. Colloid Interf. Sci.* **109**, 219-228.
- Vasconcelos M.T.S.D., Leal M.F., 2001. Antagonistic interactions of Pb and Cd on Cu uptake, growth inhibition and chelator release in the marine algae *Emiliania huxleyi*. *Mar. Chem.* **75**, 123-129.
- Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F., 2010. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2), 449-468.
- Violante A., Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., 2002. Impact of organic substances on the formation and transformation of metal oxides in soil environments. *In Interactions between Soil Particles and Microorganisms*, Ed. Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N., John Wiley and Sons, 134-188.
- Viollier E., 1995. Géochimie des éléments traces en milieu lacustre. Thèse de l'Université Denis Diderot-Paris 7, 306p.
- Viollier E., Jezequel D., Michard G., Pepe M., Sarazin G., Alberic P., 1995. Geochemical study of a crater lake (Pavin lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion. *Chem. Geol.* **125**, 61-72.
- Viollier E., Michard G., Jezequel D., Pepe M., Sarazin G., 1997. Geochemical study of a crater lake: Pavin lake, puy de Dome, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake. *Chem. Geol.* **142**, 225-241.
- Voegelin A., Scheinost A. C., Buhlmann K., Barmettler K., Kretzschmar R., 2002. Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column-transport and XAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3749-3754.
- Waalkes M.P., Perantoni A., 1988. In vitro assessment of target cell specificity in cadmium carcinogenesis: interactions of cadmium and zinc with isolated interstitial cells of the rat testes. *In Vitro Cellular & Developmental Biology* **24**(6), 558-565.
- Waiwood K.G., Beamish F.W.H., 1978. Effects of copper, pH and hardness on the critical swimming performance of rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson). *Water Res.* **12**, 611.
- Wang N.-X., Zhang X.-Y., Wu J., Xiao L., Yin Y., Miao A.-J., Ji R., Yang L.-Y., 2012. Effects of microcystin-LR on the metal bioaccumulation and toxicity in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Water Research* **46** (2), 369-377.
- Wang W-X, Fisher N.S., 1999. Effects of calcium and metabolic inhibitors on trace element uptake in two marine bivalves. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **236**, 149-164.
- Wehrli B., Stumm W., 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 69-77.
- Wen L.-S, Jiann K.-T., Santschi P. H., 2006. Physicochemical speciation of bioactive trace metals (Cd, Cu, Fe, Ni) in the oligotrophic South China Sea. *Marine Chemistry* **101** (1-2), 104-129.
- Weng L., Temminghoff E.J.M., Lofts S., Tipping E., van Riemsdijk W.H., 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4804-4810.
- Weng L., Temminghoff E.J.M., van Riemsdijk W.H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4436-4443.
- Westall J.C., 1986. Reactions at the oxide-solution interface: chemical and electrostatic models. *In: J.A. Davis, K.F. Hayes, Eds, Geochemical Processes at Mineral Surface* **323**, 54-78.
- Wilkinson K. J, Balnois E., Leppard G. G, Buffle J., 1999. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects* **155** (2-3), 287-310.
- Wilkinson K.J., Buffle J., 2004. Critical evaluation of physicochemical parameters and processes for modelling the biological uptake of trace metals in environmental (aquatic) systems. *In: Physicochemical Kinetics and Transport at Biointerfaces*. Chapter 10. Eds: H.P. van Leeuwen and W. Köster, John Wiley and sons, Ltd. p 445-533.
- Wilson C.G., Matisoff G., Whiting P. J., 2007. The use of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> to differentiate fine suspended sediment sources in South Slough, Oregon. *Estuaries and Coasts* **30** (2), 348-358.
- Wonisch H., Gérard F., Dietzel M., Jaffrain J., Nestroy O., Boudot J.-P., 2008. Occurrence of polymerized silicic acid and aluminium species in two forest soil solutions with different acidity. *Geoderma* **144**, 435-445.
- Woods G. C., Simpson M. J., Koerner P. J., Napoli A., Simpson A. J., 2011. HILIC-NMR: Toward the Identification of Individual Molecular Components in Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **45** (9), 3880-3886
- Yee N., Fein J., 2001. Cd adsorption onto bacterial surfaces: A universal adsorption edge? *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(13), 2037-2042.

- You Y., Vance G. F., Zhao H., 2001. Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **20**(1–2), 13-25.
- Zangi R., Filella M., 2012. Transport routes of metalloids into and out of the cell: A review of the current knowledge. *Chemico-Biological Interactions* **197** (1), 47-57.
- Zhang H., Davison W., Knight B., Mc Grath S., 1998. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 704-710.
- Zhang H., Davison W., Miller S., W. Tych, 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4181-4192.
- Zumstein J., Buffle J., 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Wat. Res.* **23**, 229-239.

<http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/elements1/apprendre/gcb.eld.fa.101.a2/content/accs.htm>

## Partie II

### Utilisation des composés chimiques comme traceurs des mécanismes

L'un des objectifs de la géochimie est d'étudier **les mélanges**, que ce soit des mélanges de magmas ou des mélanges d'eaux. Il s'agit d'identifier **des pôles**, de les caractériser et de déterminer les proportions du mélange que l'on observe.

La composition chimique d'une eau résulte de différents mécanismes, à la fois naturels et d'origine anthropique. Si l'on excepte les apports anthropiques, il s'agit des **apports atmosphériques** (secs et humides), de **l'altération des roches**, des interactions avec **les sols**, de **l'activité biologique** dans la masse d'eau, de l'impact de **l'activité de la végétation** (on pourra supposer que l'impact des animaux influe principalement le fonctionnement des sols), et des mélanges entre **différentes masses d'eau**, le tout dépendant des conditions de température, d'écoulement des eaux, du temps d'interaction, et de la chimie des eaux.

Parmi les **eaux de surface**, plusieurs types se distinguent. Certaines eaux ont séjourné peu de temps dans la roche et/ou dans les sols, et sont principalement influencées par les apports atmosphériques, par l'altération des sols et l'activité biologique, d'autres par les apports de nappes. Dans les **lacs**, les eaux stagnent. Les équilibres chimiques qui s'y établissent dépendent essentiellement de l'activité biologique (fonctionnement de type oligotrophe / mésotrophe / eutrophe), le tout étant lié à un processus physique saisonnier de stratification des couches d'eau (en milieu tempéré). Un lac est caractérisé à la fois par sa colonne d'eau et par ses sédiments. La vitesse de sédimentation et la nature des sédiments dépendent des activités biologiques et de minéralisation. Dans les eaux de rivières, du fait de la vitesse d'écoulement des eaux, l'impact des sédiments est faible en regard des autres compartiments, excepté en zone estuarienne.

Les **eaux de moyennes profondeurs** sont des solutions intermédiaires entre des eaux de lessivage (eaux de surface) et des eaux équilibrées. Leur stationnement prolongé dans l'encaissant permet un avancement supérieur des processus de régulation de leur composition par l'interaction eau-roche. Cependant, des infiltrations d'eaux de surface peuvent intervenir du fait justement de leur faible profondeur. Ces mélanges pourront ne pas être négligeables. En tant qu'eaux intermédiaires, pour un même aquifère, leur composition pourra énormément varier d'un site à l'autre, voire temporellement.

Les **eaux équilibrées**, sous-entendu avec la formation aquifère-hôte et ses minéraux secondaires, sont des eaux profondes, ayant séjourné plusieurs centaines voire milliers d'années au sein de l'encaissant. Elles peuvent être chaudes ou froides selon l'activité géologique de la zone et la pression des gaz avec lesquels elles sont à l'équilibre (principalement le CO<sub>2</sub>). La dépressurisation au cours de leur remonté peut les conduire à être froides à l'exhaure.

Au cours de mes travaux, j'ai eu à étudier des eaux de divers types et à identifier les principaux mécanismes à l'origine de leur **signature chimique**. Le travail a consisté à trouver des éléments, des composés, des ensembles d'éléments, des rapports élémentaires, etc., permettant de caractériser **un mécanisme** ou **une source**. L'association de plusieurs paramètres permet, de proche en proche, de simplifier l'enregistrement fait par la composition chimique globale de la solution, et donc de pouvoir déterminer **les facteurs de contrôle**.

## I – Eaux de surface : identification des contributions atmosphériques, de l'altération et de la végétation

Les écosystèmes alpins et subalpins sont caractérisés par des versants présentant de fortes pentes, des sols fins, des écoulements torrentiels et une activité biologique de courte durée. En contexte cristallin, le faible pouvoir tampon des roches et des sols rend ces écosystèmes

particulièrement sensibles aux apports atmosphériques acides (Reynolds and Johnson, 1972 ; Driscoll et al., 1989 ; Mast et al., 1990 ; Peters and Leavesley, 1995 ; Bain et al., 2001). Les principales perturbations des potentiels biologiques et chimiques sont liées aux faibles pH des eaux de rivières et des sols, à la perte de nutriments, à un déficit en Ca et/ou Mg, et à une forte mobilisation d'aluminium soluble (Magnuson et al., 1984 ; Frogne, 1990 ; Probst et al., 1990 ; Boudot et al., 2000 ; Löfgren and Cory, 2010). Pour déterminer le potentiel de sensibilité d'un écosystème, il faut pouvoir séparer la contribution de chacun des principaux mécanismes acteurs dans la signature globale de la composition chimique des eaux de rivières.

## I – 1 – Cas d'un massif montagneux à faible impact anthropique local<sup>12</sup>

Le massif du Rila, Bulgarie, est une zone de montagne formée par un pluton granitique fortement fracturé, et est le réservoir d'eau potable de la ville de Sofia. Afin de protéger la qualité des eaux, cette zone fut partiellement interdite d'accès durant 50 ans, ce qui a limité l'extension des villages, l'activité pastorale et le creusement de routes. Cette zone offrait, en 1994-1995, la rare opportunité en Europe, d'étudier un bassin versant de taille moyenne subissant un très faible impact anthropique local. Les résultats présentés portent sur le haut bassin de la rivière Iskar.

La superficie de ce bassin est de 440 km<sup>2</sup>, entre le point culminant, le pic Moussala (2925 m) et la ville de Samokov (880 m). Le climat a un caractère continental, avec des températures moyennes comprises entre - 3,1°C au sommet, et 7,3°C à Samokov. En dessous de 1300-1500 m, la végétation se compose principalement de feuillus et de conifères (hêtres et pins sylvestres) ; entre 1300-1500 et 2000-2100, principalement de conifères (épicéas) ; entre 2000-2100 et 2300-2500, du genévrier et du pin Mugo ; puis de la prairie alpine au-delà de 2300-2500 m. Dans ce type de contexte, l'activité biologique ayant lieu dans les rivières peut être négligée (Worrall et al., 2005 ; Hagedorn and Cartwright, 2010).

Dans les régions montagneuses de l'ouest de la Bulgarie, une augmentation de l'acidité des précipitations fut enregistrée entre 1986 et 1991 (Ignatova, 1994). Le but de ce travail était double, d'une part, séparer les contributions des différents mécanismes dans la composition chimique des eaux de rivières, d'autre part, d'essayer de déterminer si une possible acidification des précipitations était perceptible dans la réponse de l'écosystème (sols et eaux de rivières).

## I – 2 – Précipitations et eaux de rivières

Des eaux de pluies, de neiges et de rivières ont été échantillonnées à chacune des saisons (juillet 1994, avril et octobre 1996), entre 2725 m et 880 m (sortie du haut bassin de l'Iskar) d'altitude. Seule la fraction dissoute a été étudiée.

La composition des eaux de pluies et de neiges présentent bien une signature continentale (Gassama and Violette, 1997, 2012 ; Violette et al., 1997), avec de fortes teneurs en sulfate et nitrate, de faibles teneurs en chlorure et en cations majeurs. Ce sont des solutions acides (pH compris entre 3,87 et 4,86). Les teneurs en silice des eaux de précipitation étant inférieures à la limite de détection, dans les rivières, nous considérerons que celle-ci provient uniquement de l'altération. La neige a été échantillonnée dans des névés (en prélevant des couches internes). Si les données sur la neige ne peuvent servir à déterminer la qualité des eaux de précipitation, à cause de la succession d'épisodes de fusion puis de cristallisation, et d'évaporation, elles peuvent être utilisées pour quantifier les apports atmosphériques. On observe cependant que les teneurs

---

<sup>12</sup> Toutes les illustrations sont issues de Gassama and Violette, 2012.

en Na, Ca, Mg, sulfate, nitrate, Fe et Mn mesurées dans les neiges sont systématiquement inférieures aux valeurs des pluies. Ceci pourrait indiquer une autre origine des masses d'air ou des différences dans la qualité et la quantité des dépôts secs.

Les eaux de rivières présentent de faibles conductivités (11 - 117  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), et un pH proche de la neutralité (6,40 - 8,29).

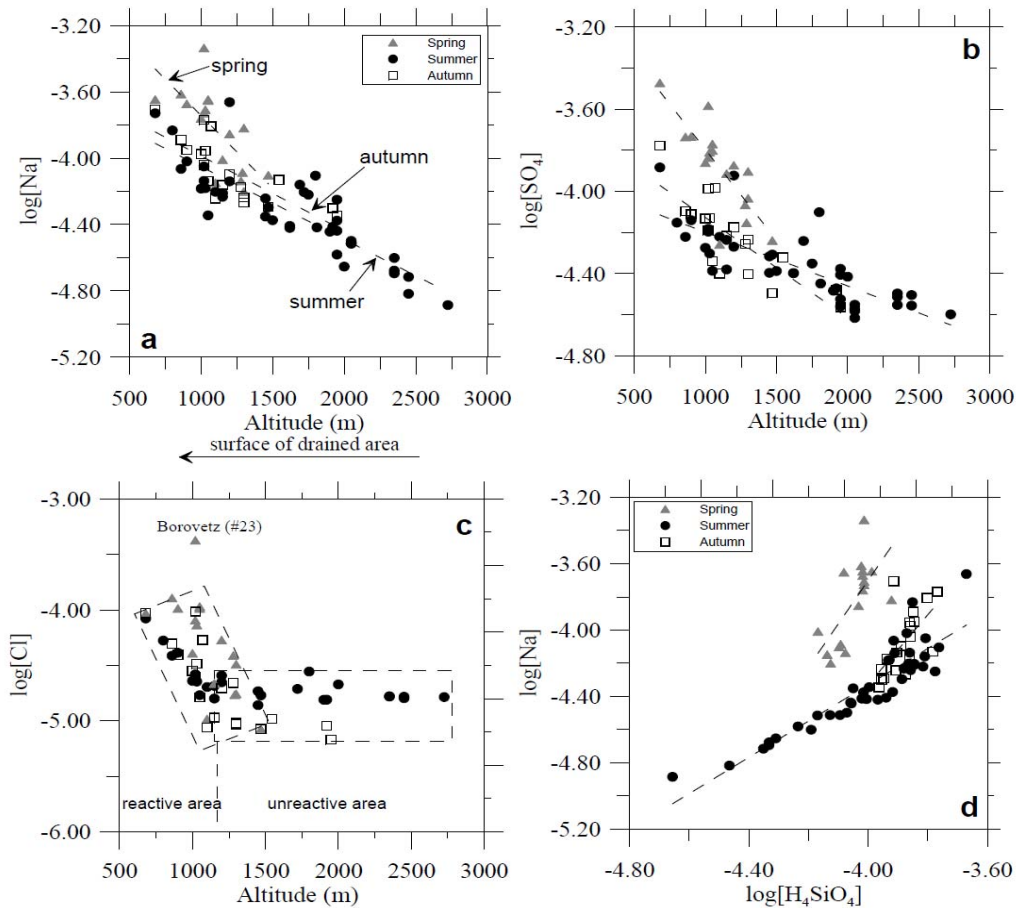


Figure 31. Évolution de la concentration de a) Na<sup>+</sup>, b) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et c) Cl<sup>-</sup> avec l'altitude. d) Variation de la concentration en Na<sup>+</sup> en fonction de celle en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

La surface drainée par les eaux augmentant vers l'aval, on peut regarder l'évolution de la concentration des composés majeurs d'amont en aval, selon l'altitude. On observe que tous ces éléments présentent une évolution similaire (Fig. 31 et Tableau 11), à chaque saison. Les pentes les plus fortes sont observées au printemps, les plus faibles en été. Le signe est négatif car l'altitude diminue quand la superficie augmente. Les plus mauvaises corrélations sont observées pour le K, le Mg et le chlorure. Pour le chlorure, sa concentration est relativement constante dans les parties hautes (Fig. 28c). L'augmentation vers l'aval pourrait être attribuée à la présence des villages, la différence de couvert végétal ou l'évaporation. Les faibles corrélations enregistrées pour le K et le Mg pourraient être liées à la consommation par la végétation et/ou des réactions à la surface des argiles.

Une corrélation linéaire est enregistrée à chaque saison entre le Na et H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Fig. 31d), avec une valeur relative des pentes du même type que les précédentes déterminées avec l'altitude : pente estivale < pente automnale < pente printanière.



	Summer		Spring		Autumn	
	equation	R <sup>2</sup>	equation	R <sup>2</sup>	equation	R <sup>2</sup>
<b>Na<sup>+</sup></b>	logC = -4×10 <sup>-4</sup> alt - 3.6	0.787	logC = -8×10 <sup>-4</sup> alt - 3.0	0.576	logC = -4×10 <sup>-4</sup> alt - 3.5	0.602
<b>K<sup>+</sup></b>	logC = -4×10 <sup>-4</sup> alt - 4.4	0.412	logC = -1×10 <sup>-3</sup> alt - 3.3	0.582	logC = -8×10 <sup>-4</sup> alt - 3.9	0.590
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	logC = -3×10 <sup>-4</sup> alt - 3.5	0.762	logC = -9×10 <sup>-4</sup> alt - 2.8	0.621	logC = -6×10 <sup>-4</sup> alt - 3.2	0.726
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	logC = -3×10 <sup>-4</sup> alt - 5.0	0.036	logC = -1×10 <sup>-3</sup> alt - 2.9	0.587	logC = -9×10 <sup>-4</sup> alt - 3.6	0.618
<b>Cl<sup>-</sup></b>	logC = -2×10 <sup>-4</sup> alt - 4.4	0.388	logC = -1×10 <sup>-3</sup> alt - 2.8	0.556	logC = -8×10 <sup>-4</sup> alt - 3.7	0.565
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	logC = -2×10 <sup>-4</sup> alt - 4.0	0.669	logC = -8×10 <sup>-4</sup> alt - 3.0	0.682	logC = -5×10 <sup>-4</sup> alt - 3.6	0.663

Tableau 11. Corrélations linéaires calculées entre la concentration des éléments majeurs (en mol/L) et l'altitude (m), dans les eaux de rivières, pour chaque saison.

### I – 3 – Identification des contributions

Ces résultats semblent indiquer que la composition des eaux de rivières de ce bassin versant est principalement contrôlée par l'altération des roches et des sols, les apports atmosphériques et l'activité biologique.

#### I – 3 – 1 – Contribution atmosphérique

Pour estimer la contribution atmosphérique dans la signature globale des eaux, il nous faut un traceur des eaux de pluies (au sens large). Le chlorure a souvent été utilisé comme tel (e.g. Meybeck, 1983 ; Jin et al., 2008), en posant que l'altération des roches ne fournit pas de chlorure et qu'il est faiblement utilisé par la végétation. La relative stabilité des teneurs en chlorure dans la partie haute pourrait accréditer cette hypothèse (Fig. 31c). Aussi, en posant que le rapport X/Cl est constant pour une période donnée, la contribution en X de l'atmosphère peut être calculée sans besoin de la quantité de pluie tombée. Cette contribution correspondra à la contribution par les précipitations moins les pertes par évaporation. On peut donc calculer un  $([X]/[Cl^-])_{atm\ moyen}$  dans les précipitation, puis un  $[X]_{atm}$  potentiel pour chaque site. Pour un échantillon de rivière i,  $[X]_{i,atm} = ([X]/[Cl^-])_{atm\ moyen} \times [Cl^-]_i$ . Un  $\Delta X_i$  peut être calculé comme :  $\Delta X_i = [X]_i - [X]_{i,atm}$ . Si  $\Delta X_i > 0$ , X est exporté vers l'exutoire, si  $\Delta X_i < 0$ , X est consommé ou stocké dans le bassin versant, si  $\Delta X_i = 0$ , les processus s'équilibrent ou il n'y a pas de réaction. A partir de ces hypothèses, les rapports X/Cl des différentes périodes ont été calculés (Tableau 12).

X/Cl	Spring	Summer	Autumn
Na/Cl	0.2 +/- 0.3	0.5 +/- 0.3	0.8 +/- 0.5
K/Cl	1.1 +/- 0.4	0.5 +/- 0.2	0.0 +/- 0.0
Ca/Cl	0.0 +/- 0.0	1.6 +/- 0.6	0.0 +/- 0.0
Mg/Cl	0.2 +/- 0.4	0.1 +/- 0.1	0.0 +/- 0.0
SO <sub>4</sub> /Cl	5.0 +/- 4.8	2.5 +/- 0.5	12.7 +/- 7.3
NO <sub>3</sub> /Cl	6.0 +/- 4.3	2.1 +/- 0.4	7.1 +/- 1.2

Tableau 12. Rapports X/Cl moyen (en (mol/L)/(mol/L)) mesurés dans les précipitations (pluies et névés) échantillonnées pour chaque saison.

I – 3 – 2 – Identification des mécanismes

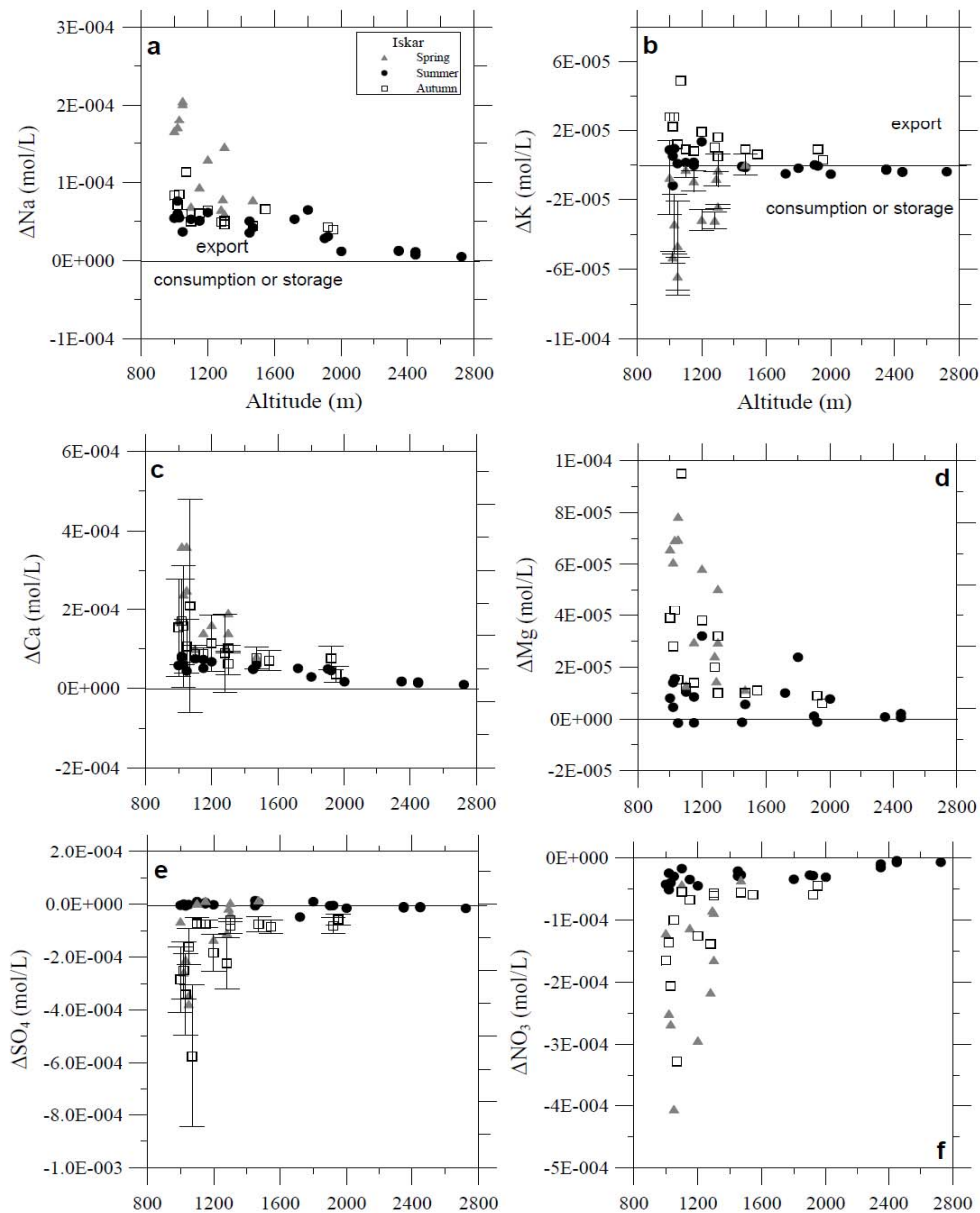


Figure 32. Identification des caractéristiques d'exportation et de stockage/consommation enregistrées pour chaque saison pour a) Na, b) K, c) Ca, d) Mg, e) le sulfate, et pour le f) nitrate. Quelques barres d'erreur ont été représentées, les autres ne le sont pas pour raison de clarté des figures.

Le Na et le Ca montrent une tendance à l'exportation, à toutes les saisons (Fig. 32a et 32c), le Mg au printemps et à l'automne (Fig. 32d), le potassium uniquement à l'automne (Fig. 32b). Le sulfate et le nitrate sont uniquement consommés à l'intérieur du bassin (Fig. 32e et 32f).

Au cours de l'altération des roches de type granitique, le Na provient majoritairement de l'altération des plagioclases et n'est pas réintégré dans un minéral secondaire (pour les eaux de surface). Le taux d'exportation du Na en été et à l'automne est sensiblement le même, mais celui du printemps est plus important (Fig. 32a). On observe aussi que le lien entre le Na et la silice est différent au printemps. A cette saison, l'arrivée en solution du Na semble plus rapide que celle du silicium (Fig. 33a). Cette diminution de vitesse pour le silicium ne peut être attribuée à la température plus faible car celle-ci affecte autant le Na que le Si lors de l'altération des

plagioclases (White et al., 1999a). Le silicium peut provenir d'autres silicates, tels que les micas ou les feldspaths alcalins. Cela étant, les énergies d'activation conduisant au relargage des tétraèdres de Si semblent similaires pour de nombreux silicates (White and Brantley, 1995). Ce ralentissement de l'arrivée en solution du Si correspondrait soit à un mécanisme d'échange ayant lieu dans les sols, soit à la formation de phases secondaires telles que des Ca- ou Mg-argiles (Goddéris et al., 2006).

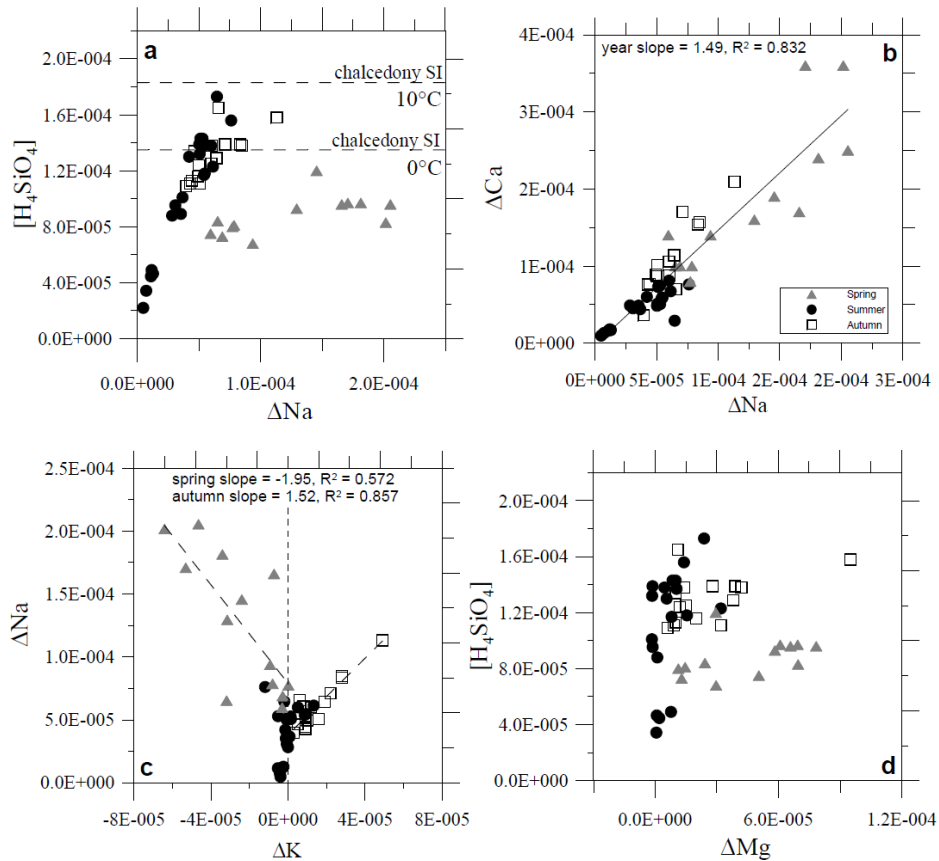


Figure 33. Évolution de a) la concentration en  $H_4SiO_4$  en fonction de  $\Delta Na$ , b)  $\Delta Ca$  en fonction de  $\Delta Na$ , c)  $\Delta Na$  en fonction de  $\Delta K$ , et d)  $H_4SiO_4$  en fonction de  $\Delta Mg$ , pour les trois saisons.

Le calcium provient de l'altération des plagioclases et de la calcite (White et al., 1999b ; Olivia et al., 2004), l'apatite (Blum et al., 2002 ; Goddéris et al., 2006) ou l'allanite (Price et al., 2005) disséminés dans le granite. Il peut aussi résulter de la perte du Ca échangeable dans les sols au cours de l'acidification du bassin versant (Hyman et al., 1998 ; Watmough and Dillon, 2003). Les névés sont un réservoir de stockage temporaire des apports atmosphériques. Durant la fonte des neiges, un important flux d'ions s'observe et peut provoquer une acidification des sols plus prononcée que pendant le reste de l'année (Williams and Melack, 1991 ; Hiltbrunner et al., 2005). Cette acidification entraîne généralement une diminution des teneurs en sulfate des eaux de rivières car la protonation des sites, potentiellement adsorbants, du sol favorise son adsorption (Nodvin et al., 1988 ; Mitchell et al., 1989). Parallèlement, cette perturbation de l'écosystème tend à réduire l'assimilation de l'azote, entraînant un à-coup de concentration en nitrate durant la fonte des neiges, par décharge du nitrate accumulé dans les sols au cours de l'hiver, initialement présent et issu de la nitrification de la matière organique (Kopáček et al., 2005). Les résultats montrent que le Ca est principalement exporté tout au long de l'année et que ce taux d'exportation est relativement stable comparé au Na (Fig. 33b), ce qui n'est pas cohérent avec un

ajout d'espèces acides. Ce résultat est conforté par l'absence d'une décharge de nitrate durant la fonte des neiges ni le reste de l'année (Fig. 32f) mais ne peut l'être par les données sur le sulfate (Fig. 32e).

Le magnésium est libéré au cours de l'altération des silicates mais sa solubilité est rapidement contrôlée par la formation de minéraux secondaires tels que la vermiculite ou la smectite (White et al., 2005). Au printemps et à l'automne, l'altération fournit plus de Mg que ne fixent la formation ou l'adsorption de minéraux secondaires (argiles) (Fig. 32d) ; en été, les apports par l'altération sont contrebalancés par le « stockage » des argiles (Fig. 33d).

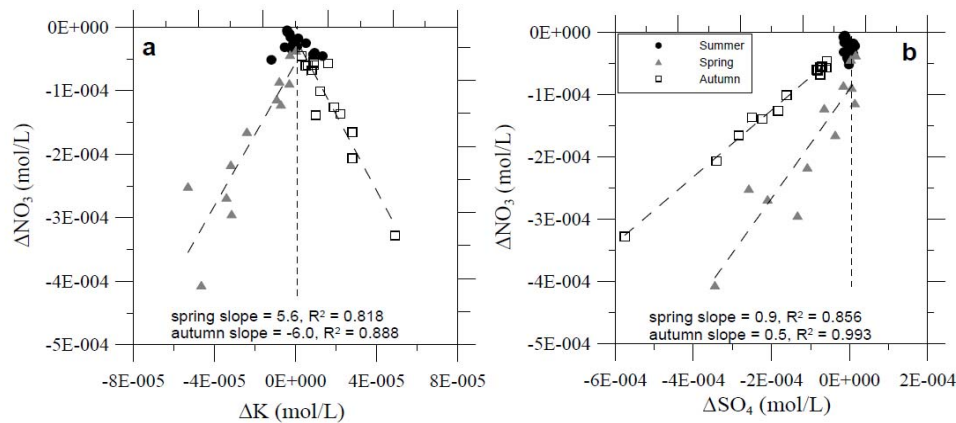


Figure 34. Corrélation linéaire de a) ΔNO<sub>3</sub> en fonction de ΔK, et de b) ΔNO<sub>3</sub> en fonction de ΔSO<sub>4</sub>. Les pentes sont calculées pour une saison.

Le potassium est issu de l'altération des micas et des feldspaths alcalins, et est aussi un nutriment. Au printemps, le K, le nitrate et le sulfate sont consommés (Figs. 32b, 32f, 32e). Vers l'aval, le nitrate décroît plus vite que le K ( $\Delta\text{NO}_3/\Delta\text{K}$ , pente = 5,6, Fig. 34a), alors que le nitrate et le sulfate sont consommés à peu près au même rythme ( $\Delta\text{NO}_3/\Delta\text{SO}_4$ , pente = 0,9, Fig. 34b). En été, le K et le nitrate sont consommés dans les parties hautes (jusqu'à environ 1200 m d'altitude), puis le K est exporté alors que le nitrate continue d'être consommé. Ceci indique que l'exportation du K est plus importante que sa consommation et suggère que le nitrate est un facteur limitant pour cet écosystème. Le budget du sulfate est à l'équilibre. A l'automne, le K est exporté alors que le nitrate ( $\Delta\text{NO}_3/\Delta\text{K}$ , pente = - 6,0, Fig. 34a) et le sulfate sont consommés. Le sulfate décroît plus rapidement que le nitrate ( $\Delta\text{NO}_3/\Delta\text{SO}_4$ , pente = 0,5, Fig. 34b). Au cours de cette période, l'activité de la végétation ralentit et une large quantité de matière organique est en cours de dégradation. Les réactions de consommation impliquées diffèrent de celles observées au printemps. On peut penser que l'activité bactérienne dans les sols est plus intense, ce qui pourrait expliquer une plus forte consommation du sulfate et une plus faible du potassium. On observe qu'en automne, les teneurs en potassium sont corrélées à celles du sodium (Fig. 33c).

Ces données sur le nitrate et le sulfate indiquent qu'ils proviennent principalement de la décomposition de la matière organique produite localement. Ceci conduit à une faible production de biomasse mais aussi à une relative sensibilité de l'écosystème à toute modification du couvert végétal. En cas de coupes massives des forêts, les nutriments seront évacués rapidement du bassin versant.

Quant à la sensibilité de l'écosystème à l'acidification des précipitations, les résultats ne permettent pas de conclure, mais on sait que dans des contextes proches, celle-ci a eu d'importants impacts (Sierra Nevada, Williams and Melack, 1991 ; Vosges, Boudot et al., 2000). D'autant que la longue couverture neigeuse des sols favorise le processus de podzolisation

(Schaetzl and Isard, 1996), et que l'importante pluviométrie (1212 mm/an au pic de Moussala) favorise le lessivage des éléments (Hunckler and Schaetzl, 1997 ; Egli et al., 2006).

#### I – 4 - Signature d'eaux de rivières – séparation des différentes contributions

Le travail sur le Massif du Rila a montré qu'il était possible, sous certaines conditions, de séparer la contribution de plusieurs mécanismes à moyenne échelle. Cette discrimination a été possible pour plusieurs raisons : une relative homogénéité lithologique, de couvert végétal, et surtout un faible impact anthropique local. Ce dernier impact est multiple. Un travail non finalisé sur un bassin versant voisin, présentant un réseau routier plus important (bassin versant de la Rilska reka), et recevant les mêmes précipitations, a montré que les flux d'éléments chimiques liés à l'altération étaient plus importants.

Pour les zones où l'occupation humaine est ancienne, les seuls composés majeurs ne seront pas suffisants pour faire cette identification. Il sera nécessaire d'utiliser des concentrations, des rapports élémentaires, pour les éléments majeurs et les traces, voire des données d'isotopes.

## II – Origine de la salinité des eaux d'un aquifère

De nombreuses études ont été menées sur les anciens plutons granitiques depuis les années 1970-1980, dans le cadre des recherches de sites d'enfouissement des déchets radioactifs. Au cours de ces travaux, des eaux très minéralisées, et surtout très riches en chlorure, ont été observées dans le bouclier fénno-scandinave (Stripa, Nordstrom et al., 1985), dans le bouclier canadien (Yellow knife, Sudbury, Thompson, Bottomley et al., 1994 ; et autres en Ontario et au Québec, Frapé et al., 1984), en Cornouailles (Carmmenellis, Edmunds et al., 1984), mais aussi dans le massif hercynien français, en Vendée (mine du Chardon, Beaucaire et al., 1999) et dans la Vienne (communes de Charroux et de Civray, Casanova et al., 2001), et plus récemment au Japon (Toki granite, Iwatsuki et al., 2005).

Dans ces contextes continentaux, les différentes sources de chlorure sont les suivantes :

- altération des minéraux porteurs de chlorure (principalement la biotite et les amphiboles) ;
- altération des inclusions fluides présentes dans les minéraux ou en position intergrain ;
- mélange avec d'anciennes eaux de mer ;
- mélange avec des saumures (primaires ou secondaires) ;
- reste d'eaux de formation du granite ;
- surconcentration par évaporation (du fait de la chaleur résiduelle du pluton, ce sont souvent des eaux chaudes) ;
- et tous les mélanges possibles entre ces différentes sources.

La difficulté consiste à trouver un ou des traceurs spécifiques d'une source, traceurs non ambigus.

En position côtière et/ou en domaine sédimentaire, d'autres sources de salinité sont identifiées, et les conclusions sont parfois fort différentes. La salinisation peut être issue d'un mécanisme principal ou d'une source, par exemple une intrusion marine liée à un pompage excessif des nappes (Kim *et al.*, 2003; Capaccioni *et al.* 2005), qui est généralement accompagné par un échange cationique sur des argiles (Pulido-Leboeuf, 2004), l'intrusion d'eau de mer actuelle et d'eau de mer ancienne confinée (Sukhija *et al.*, 1996), la dissolution et l'infiltration d'eaux ayant

lessivé des évaporites dans des sables en contexte côtier (Yoon, 1986), la remontée d'eaux salées profondes (Naftz *et al.*, 1997; Vengosh *et al.*, 1999), l'intense évaporation passée ou actuelle (Sukhija *et al.*, 1998; Herczeg *et al.*, 2001), l'intrusion passée ou actuelle d'eaux d'une rivière salée en contexte aride (Faye *et al.*, 2005), etc. Cela étant, dans de nombreux cas, l'augmentation de la salinité des eaux est le résultat de plusieurs processus combinés, tels que une intrusion marine associée à un apport d'eaux minéralisées profondes (Morell *et al.*, 1996; Shavit and Furman, 2001; Sanchez Martos *et al.*, 2002) et des pratiques agricoles (Stigter *et al.*, 2006) ou de l'utilisation des engrais (Oren *et al.*, 2004), ou l'intrusion de l'eau de mer couplée à l'addition d'eaux urbaines plus de l'interaction eau-roche (Park *et al.*, 2005).

La source de la salinisation est parfois difficile à identifier car plusieurs mécanismes peuvent conduire à la même signature géochimique, plus précisément, la même que celle de l'eau de mer. Les halogénures semblent, spontanément, être de bons traceurs des mélanges avec de l'eau de mer ou des saumures. Cependant, ces éléments étant purement mobiles, leur concentration ne fait qu'augmenter au cours de l'interaction eau-roche. Aussi, après un certain degré d'avancement de l'altération, on observera une augmentation concomitante des teneurs en cations et de celles en chlorure selon des droites proportionnelles au rapport stœchiométrique des éléments, pour des raisons de neutralité électrique de la solution (Michard, 1990).

Plusieurs traceurs ont été utilisés tels que les concentrations en B et Li (Sanchez Martos *et al.*, 1999), les associations concentration en B, rapport Br/Cl, et rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (Vengosh *et al.*, 1999), le rapport  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  (Groen *et al.*, 2000), le rapport Br/Cl et les rapports  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  (Herczeg *et al.*, 2001), les rapports Br/Cl et I/Cl,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Kim *et al.*, 2003).

## II – 1 – Eaux riches en chlorure dans des plutons granitiques en position continentale – Cas de la Mine du Chardon<sup>13</sup>, France

La mine du Chardon (Clisson, Vendée) est creusée dans le granite de Mortagne, près de la zone de suture qui passe à quelques kilomètres au nord de Mortagne. C'est un leucogranite issu de la fusion partielle d'un graywacke. Cette mine a été creusée pour l'exploitation des minéralisations d'uranium. Peu de travaux ont été effectués sur les inclusions fluides présentes dans ces roches mais il semble qu'elles contiennent peu de chlorure et une faible  $\text{pCO}_2$ .

Des échantillons d'eau issue de forages subhorizontaux ont été prélevés à différentes profondeurs de la mine : 160, 200, 320 et 400 m de profondeur sous la surface. Les échantillons ont été conditionnés sur place.

### *I – 1 – 1 – Alcalins et alcalino-terreux*

Les teneurs en chlorure permettent de distinguer deux ensembles d'eaux :

- des eaux contenant de 0 à 50 mM de chlorure, de type Na-HCO<sub>3</sub> ou Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, correspondant à des eaux météoriques enregistrant une faible signature de l'interaction eau-roche ;

- des eaux contenant de 50 à 220 mM de chlorure, de pH proche de la neutralité, et de type Na-Cl, à l'équilibre avec une forte  $\text{pCO}_2$ .

---

<sup>13</sup> La mine du Chardon faisait partie des sites d'étude de mon travail de thèse. Néanmoins cet aspect, origine de la salinité des eaux, a été abordé après ma thèse. Un travail sur le  $\delta^{37}\text{Cl}$  a débuté (N. Jendrzewski) mais n'a pas abouti à cause de la fermeture de la mine (ennoiment des galeries). Toutes les figures sont issues de Beaucaire *et al.*, 1999.

Ces eaux sont à l'équilibre avec la calcédoine à environ 40°C (PHREEQE, Parkust et al., 1980), température confirmée par le géothermomètre à silice (Fournier, 1977 ; Fournier and Potter, 1982). Elles sont aussi à l'équilibre avec un feldspath potassique (ou avec la muscovite) mais très insaturée vis-à-vis de l'albite de basse température (données thermodynamiques, Michard, 1983). La forte teneur en carbonate+bicarbonate ( $pCO_2$  d'équilibre entre  $10^{-2,5}$  et  $10^{-2}$  atm) retarde l'apparition de minéraux secondaires contenant Ca et Mg.

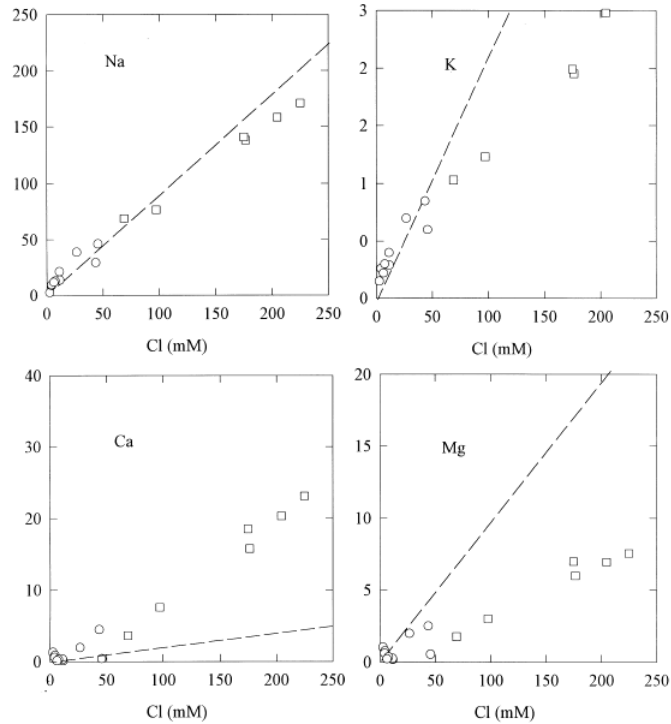


Figure 35. Variation des concentrations en Na, K, Ca et Mg en fonction des concentrations en chlorure. ○ eaux de teneurs en chlorure comprises entre 0 et 50 mM, □ entre 50 et 220 mM.

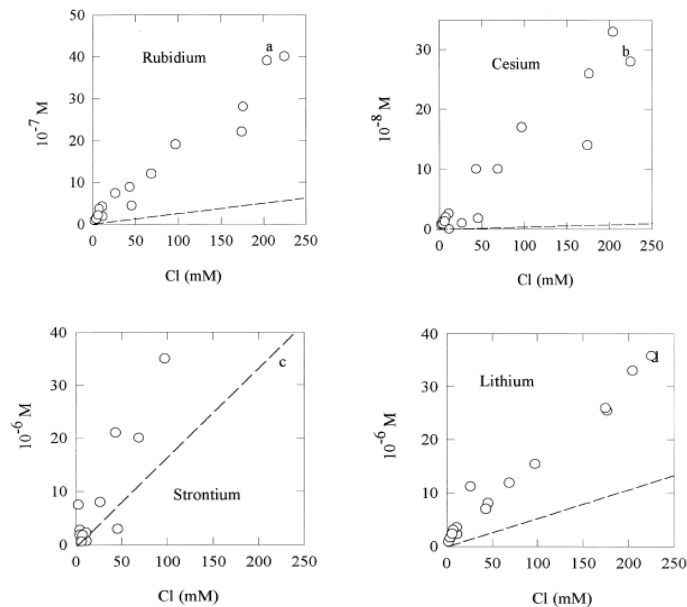


Figure 36. Variation des concentrations en Rb, Cs, Sr et Li en fonction des concentrations en chlorure.

Pour mettre en évidence les possibles contributions, les valeurs observées sont comparées à une distribution de valeurs correspondant à un mélange entre un pôle représenté par les eaux les plus pauvres en chlorure de la mine (pôle eaux météoriques + « faible » interaction eau-roche) et un pôle eau de mer (ligne en pointillés, Figs. 35 et 36). Les résultats obtenus pour les cations majeurs montrent des eaux enrichies en Ca et appauvries en Na, K, et Mg, par rapport à un mélange avec l'eau de mer (Fig. 35). Pour les traces (Li, Rb, Sr et Cs), on observe des solutions enrichies par rapport à un mélange avec de l'eau de mer (Fig. 36).

### I – 1 – 2 – Halogénures et isotopes stables de l'eau

Les résultats sur les halogénures (chlorure et bromure) ainsi que sur les isotopes stables de l'eau indiquent que ces solutions correspondent à un mélange entre des eaux météoriques et une saumure correspondant à une eau de mer évaporée (saumure primaire, Fig. 37). Une contribution d'inclusions fluides (intra- ou inter-grains) ne peut cependant pas être écartée au vu des rapports Cl/Br (Beucaire et al., 2000).

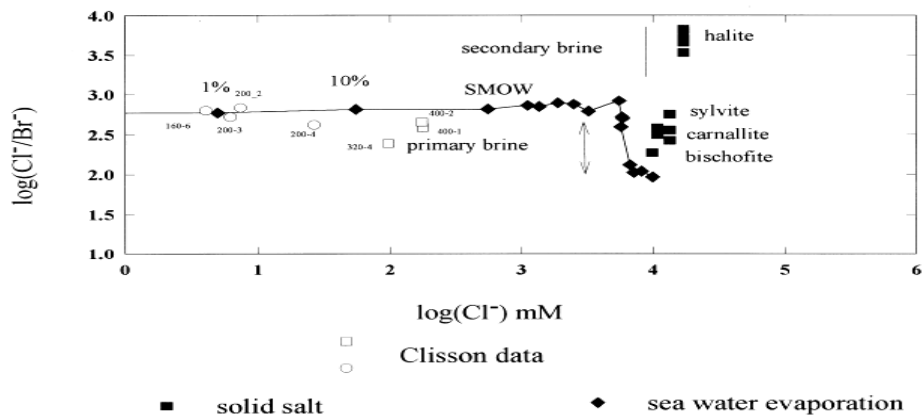


Figure 37. Variation du log du rapport Cl/Br (exprimé en ppm) en fonction du log de la concentration en chlorure dans l'eau de mer au cours de son évaporation et de la précipitation progressive des sels évaporitiques (figurés pleins). Les figurés vides représentent les échantillons d'eau de la mine du Chardon.

### I – 1 – 3 – Isotopes stables du sulfate en solution

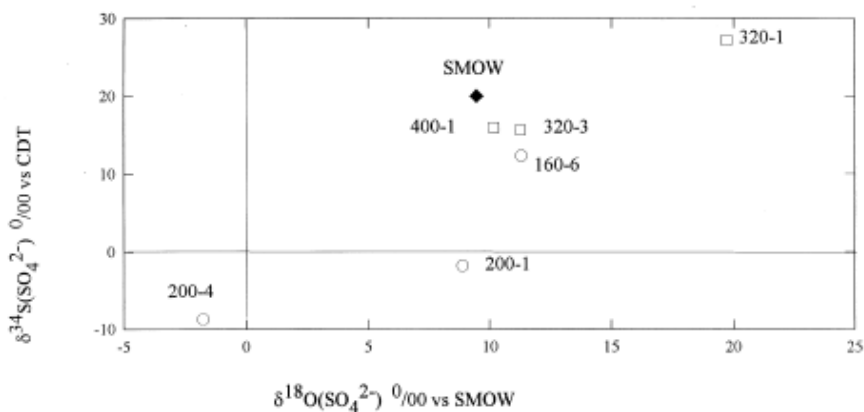


Figure 38. Variation du rapport isotopique du soufre en fonction du rapport isotopique de l'oxygène dans le sulfate dissous. Les étiquettes correspondent à la profondeur d'échantillonnage (160, 200, 320, 400 m).



L'origine du sulfate mesurée dans les échantillons est étudiée à partir des rapports isotopiques en  $^{18}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}$  du sulfate. Deux populations s'observent : des échantillons montrant du sulfate issu de l'altération des sulfures par des eaux météoriques locales (recharge) et des échantillons contenant du sulfate d'origine marine (échantillons enrichis) (Fig. 38).

Finalement, les données sur le sulfate et le chlorure permettent de déterminer un mélange entre deux pôles : des eaux de recharge enrichies en sulfate par oxydation des minéraux sulfurés et des eaux profondes à signature d'eau de mer ancienne (Fig. 39).

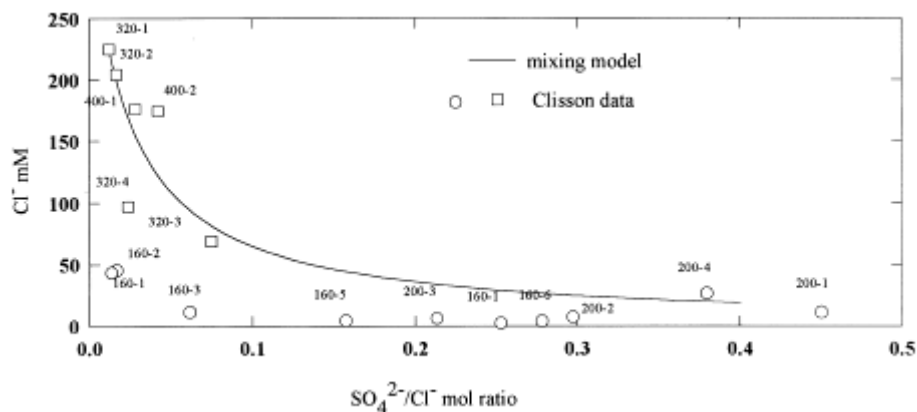


Figure 39. Modèle de mélange entre des eaux de recharge (de type échantillons de 200 m) et un pôle de type ancienne mer (niveaux 320 et 400 m).

### I – 1 – 4 – Origine des fluides

Bien que la distribution des éléments majeurs et traces enregistrent un fort impact de l'altération eau-roche, les résultats sur les halogénures, les rapports isotopiques et le sulfate dissous indiquent qu'une part de la salinité a une origine marine. Une saumure primaire a été identifiée comme l'un des pôles, présentant des rapports Na/Cl, Br/Cl et SO<sub>4</sub>/Cl correspondant à une séquence d'évaporation de l'eau de mer. Les eaux de recharge actuelles sont caractérisées par un enrichissement en sulfate produit par l'altération des minéraux sulfurés et une signature influencée par les aérosols marins, ce qui est attendu en contexte côtier.

On peut noter une similitude entre les résultats observés dans la mine du Chardon et sur le site de Carnmenellis (Edmunds et al., 1984). En revanche, les eaux du Chardon diffèrent des eaux du bouclier canadien ou fénno-scandinave (Bottomley et al., 1994 ; Frapé et al., 1984 ; Nordstrom, 1985) qui sont des eaux équilibrées (calcite, calcédoine, et aluminosilicates de Na, K, Ca, et Mg) ce qui a conduit à un appauvrissement des teneurs en Na vis-à-vis de l'eau de mer et corrélativement un faible rapport Na/Ca.

### II – 2 – Aquifère côtier : intrusion marine, interaction eau/roche de longue durée, retour d'eaux d'irrigation – Cas de l'aquifère du Vanur, Inde

Le bassin versant de Kaluvelly, Tamil Nadu, Inde, ne comprend pas de rivière permanente. Les pratiques agricoles traditionnelles sont basées sur la récolte d'eau de pluie par l'intermédiaire de retenues collinaires (« érys »). Depuis les années 1970, cette source tend à être abandonnée au profit de l'exploitation des eaux souterraines. Plus d'une centaine de puits ont été forés dans la partie sédimentaire, dont le principal aquifère est celui des grès de Vanur (Fig. 40). Une diminution importante du niveau piézométrique a été enregistrée entre 1975 et 2001 : dans le village de

Vanur, le niveau piézométrique est passé de 7 m au-dessus du niveau de la mer en 1975 (Krupanidi et al., 1979), à -17 m en juin 2000, et -35 m en juin 2001 (AWS<sup>14</sup>, cette étude, Fig. 41). Parallèlement, une augmentation de la conductivité électrique des eaux a été enregistrée dans un certain nombre de puits (données AWS). La proximité de la mer fait craindre une entrée d'eau marine dans l'aquifère. De plus, le marais de Kaluvelly (Fig. 40), à la sortie du bassin de drainage, est rempli d'eau saumâtre. Plusieurs sources de salinisation peuvent être envisagées d'autant que le bassin de drainage est entouré d'eaux souterraines fortement minéralisées (Natarajan et al., 2003). L'intensification de l'agriculture (intensification de l'irrigation et de l'utilisation des engrais et des pesticides) peut aussi altérer la qualité des eaux des aquifères via la recharge avec des eaux d'irrigation enrichies en nutriments, pesticides, chlorure, fluorure, arsenic, etc.

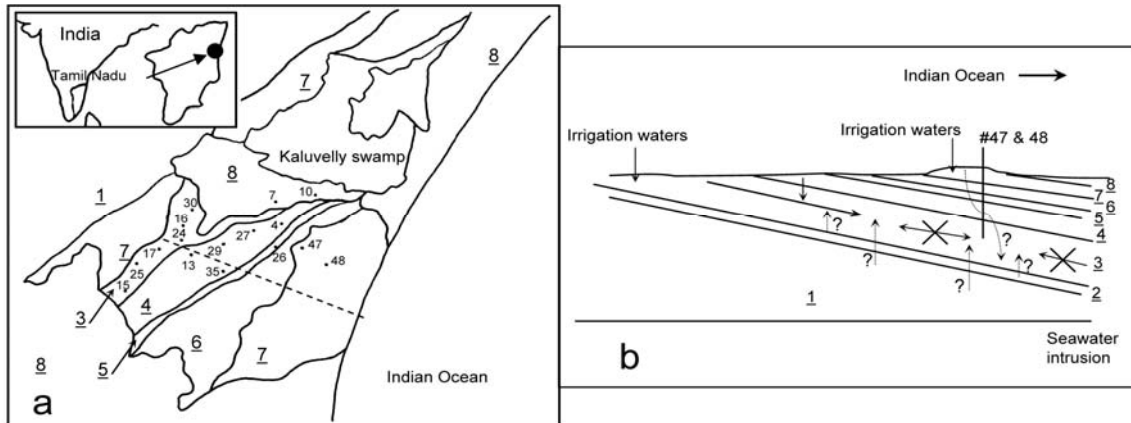


Figure 40. a) Carte géologique simplifiée et position des puits du Vanur. 1) charnockite, 2) grès de Ramanathapuram, 3) grès de Vanur, 4) argiles d'Ottai contenant des lentilles de craie, 5) craie de Kadaperikuppam, 6) argile de Manaveli + craie de Turuvai, 7) grès de Cuddalore, 8) alluvions. b) Ecoulement principal dans l'aquifère de Vanur : contributions identifiées (flèche pleine) et supposées (flèche pointillée). Aucune intrusion marine n'a été identifiée et les puits les plus profonds de la zone ouest semblent déconnectés de ceux de la zone est (#47 and 48) (flèches barrées). (Gassama et al., 2012c)

Pour comprendre l'origine de la signature chimique des eaux et mettre en évidence les éventuelles connections hydrauliques, une étude couplant les outils hydrogéologiques et géochimiques a été entreprise de janvier 1999 à octobre 2001, à l'aide de 5 campagnes de prélèvements et de mesures réparties en fonction des saisons.

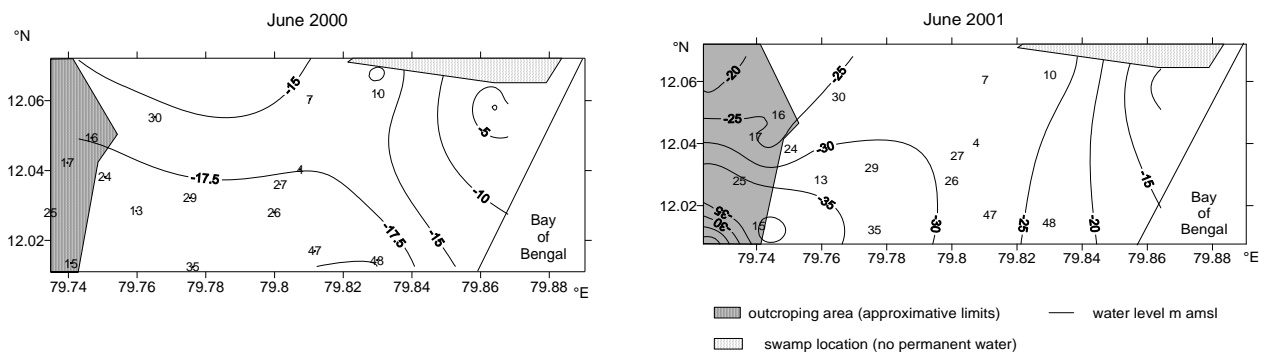


Figure 41. Cartes piézométriques de l'aquifère de Vanur de juin 2000 et juin 2001 (AWS, cette étude) et position des puits. (d'Ozouville et al., 2006 ; Gassama et al., 2012b).

<sup>14</sup> AWS : Auroville Water Service, organisation non gouvernementale.

## *II – 2 – 1 – Contexte climatique et hydrogéologique*

Le climat est de type tropical semi-aride (1290 +/- 381 mm/an). 60% des précipitations sont apportées par la mousson du nord-est (d'octobre à décembre) qui correspond à la période de recharge des aquifères et des érys. La mousson du sud-ouest (juin à août) apporte les pluies restantes. On note un déficit de pluies pour les années 1995-1998.

Le bassin versant de Kaluvelly est constitué d'un socle archéen (principalement des charnockites) affleurant dans la partie ouest (environ 2/3 de la superficie) et recouvert vers l'est par des formations sédimentaires. Elles forment un aquifère multicouche, constitué d'une alternance de grès et d'argiles issus de l'altération du socle ou d'origine biogène. Ces formations sont affectées d'un léger pendage vers l'est où elles plongent sous la mer. Trois principales formations sont exploitées (Jaya Kumar et al., 1984) (Fig. 40) :

- l'aquifère discontinu des charnockites, résultant de la présence de poches d'altérites et de zones fissurées ;
- l'aquifère des grès de Vanur, qui affleure dans le centre du bassin et devient confiné vers l'est, sous les argiles d'Ottai ;
- l'aquifère des grès de Cuddalore, qui affleure en discordance à la fois dans la partie ouest et la partie est du bassin sédimentaire sous forme de plateaux.

L'aquifère du Vanur est rechargé à l'affleurement par les eaux de pluie, les érys et l'irrigation, et une importante quantité d'eau semble avoir été stockée dans ces parties les plus profondes pendant des centaines voire des milliers d'années.

Les puits et forages suivis pour cette étude ont été creusés à des fins agricoles ou domestiques. Nous avons sélectionnés des ouvrages crépinés mais la plupart des ouvrages ne le sont pas ce qui induit des mélanges d'eau par l'intermédiaire des puits.

L'importante dépression piézométrique observée (Fig. 41) implique que l'interface eau douce/eau de mer devrait progresser vers l'intérieur des terres depuis sa position initiale d'équilibre avant l'exploitation des nappes. Un modèle de déplacement en régime transitoire de l'interface eau douce/eau salée a été construit pour l'aquifère du Vanur afin de quantifier son déplacement et de déterminer la durée du phénomène. Quelles que soient les hypothèses de travail, l'intégralité de l'aquifère sera remplie d'eau de mer d'ici à 2030-2050. Sachant que cet aquifère est en contact hydraulique, via les puits non-crépinés, avec des aquifères supérieurs directement en contact avec la mer, cette échéance est une limite « optimiste ».

## *II – 2 – 2 – Composés majeurs*

Les eaux collectées dans les érys servent à déterminer une composition moyenne des eaux de recharge (MEW : Mean Ery Water).

La composition chimique des eaux du Cuddalore (nappe libre) montre des variations saisonnières, avec une minéralisation plus faible après la mousson, en janvier, et une augmentation de concentration de juin à octobre. Dans l'aquifère du Vanur, cette variation est décalée dans le temps et de plus faible amplitude (nappe libre et captive) ce qui correspond au délai d'infiltration des eaux. En revanche, aucune variation saisonnière n'est observée pour l'aquifère des charnockites (nappe libre), dont la minéralisation varie de façon importante d'un puits à l'autre et, pour un puits donné, au cours du temps. La signature chimique des eaux de ces trois aquifères est similaire, similitude liée à une géochimie des roches-hôtes, les grès de Vanur et

de Cuddalore étant formés de matériaux détritiques issus des charnockites. Ces eaux ne peuvent être différenciées dans un diagramme binaire de type  $\text{Na}^+$  versus  $\text{Cl}^-$  (Fig. 40a).

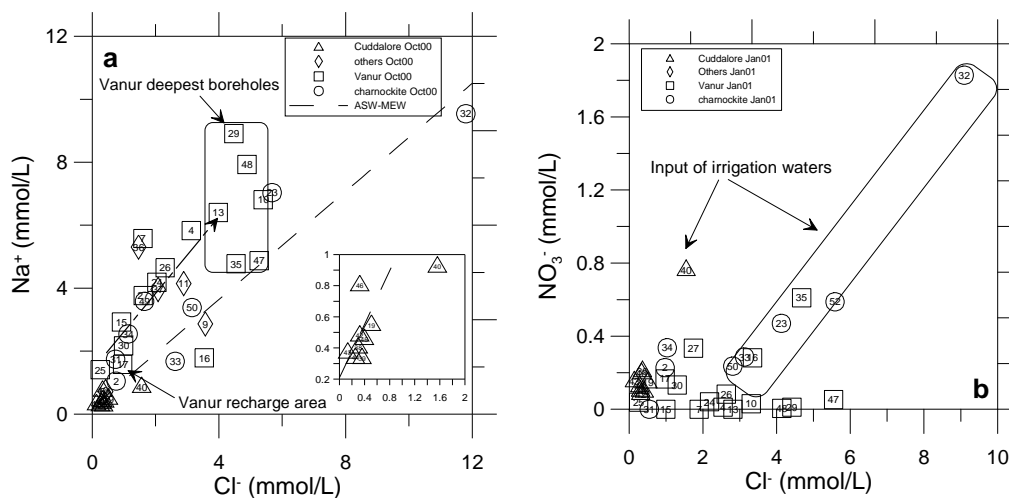


Figure 42. a) Variation de la concentration en  $\text{Na}^+$  en fonction de celle en  $\text{Cl}^-$  dans les eaux échantillonnées en octobre 2000. La ligne pointillée représente la corrélation linéaire pour un mélange entre les eaux de recharge (MEW) et une eau de mer moyenne (ASW ; Berner and Berner, 1996). b) variation de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  en fonction de celle en  $\text{Cl}^-$  dans les échantillons collectés en janvier 2001.

La distribution des concentrations en composés majeurs permet de visualiser une augmentation de la force ionique depuis la zone de recharge jusqu'aux puits internes et/ou profonds du Vanur (Fig. 42a). Après la période de mousson, la distribution des concentrations en nitrate en fonction de celles en chlorure permet de suspecter certains puits de recevoir « rapidement » des eaux d'irrigation enrichies en ces deux composés (Fig. 42b). L'aquifère des charnockites est le principal aquifère altéré. La distribution des rapports élémentaires Ca/Mg en fonction de Mg/K (Fig. 43) montre deux ensembles distincts mais continus formés des eaux du Cuddalore, d'une part, et des eaux du Vanur, d'autre part. Au cours du temps, certains échantillons du Vanur « hors ensemble » rejoignent le domaine, comme si la recharge avait effacé la signature des mélanges autres, petit à petit. Ces apports significatifs d'autres aquifères pourraient correspondre à la période de déficit pluvieux de 1995-1998. Les puits 47 et 48, forés dans la partie est du Vanur (sous le Cuddalore) (Fig. 40b), montrent une signature intermédiaire entre le domaine du Cuddalore et celui du Vanur (Fig. 41). Il semble que ces eaux reçoivent une contribution non négligeable de l'aquifère du Cuddalore, sans doute via le forage lui-même. De façon générale, dans la partie profonde de l'aquifère du Vanur, les eaux montrent une hétérogénéité non-attendue comparée aux autres eaux, particulièrement pour les puits de la zone où la pression hydraulique est la plus faible (#13, 29 et 35). Ils présentent aussi la variation temporelle la plus importante. Ceci pourrait indiquer une faible connectivité de ces puits avec le reste de l'aquifère qui pourrait être liée à a) une perméabilité hétérogène de la formation, b) des connections hydrauliques avec d'autres aquifères (naturelles ou via les forages), ou c) un isolement de certaines parties de l'aquifère lié à l'importance relative des pompages et de la recharge.

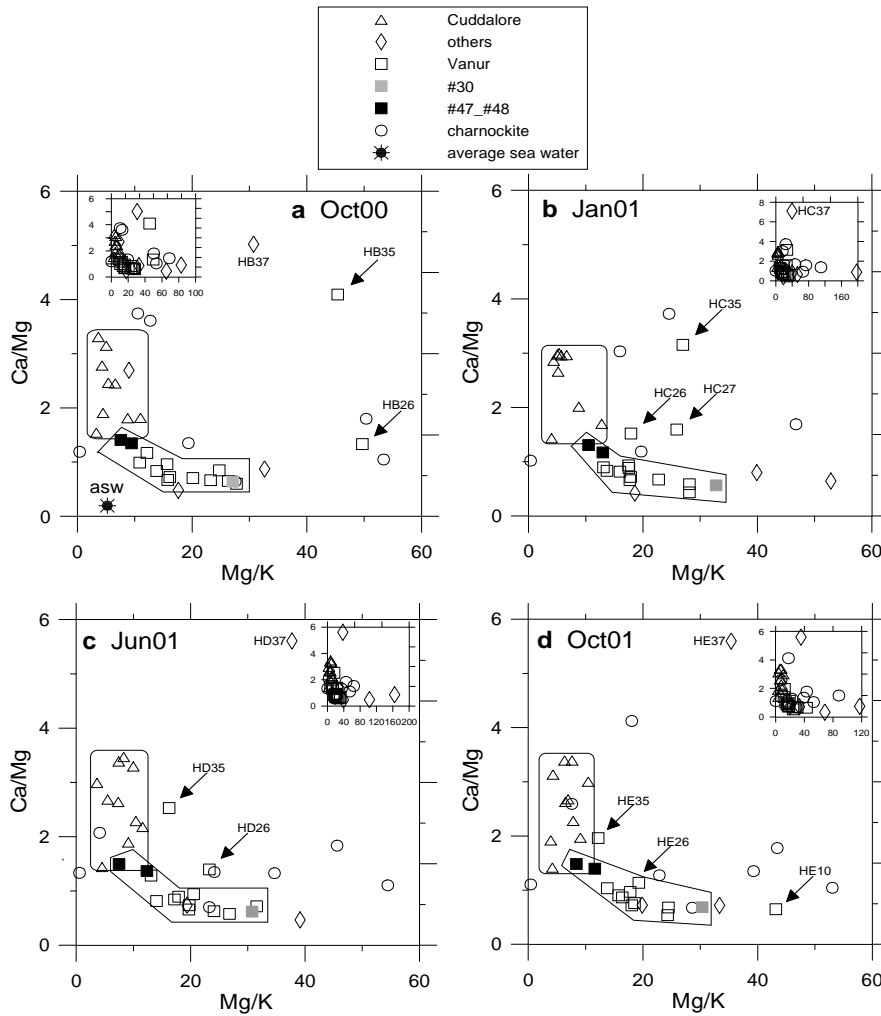


Figure 43. Rapport molaire Ca/Mg versus Mg/K dans les eaux souterraines collectées a) en octobre 2000, b) janvier 2001, c) juin 2001, et d) octobre 2001. ASW : Average Sea Water (Berner and Berner, 1986).

La distribution des concentrations en majeurs montre que l'interaction eau-roche est le principal contrôle de la composition des eaux du Vanur. Ces eaux sont à l'équilibre avec une association minérale comprenant de la silice amorphe ou de la calcédoine à 35°C, de la Na-smectite et de l'albite (basse température) (Fig. 44). Ces équilibres n'expliquent pas le fort rapport  $SO_4/Cl$  mesuré (Fig. 45). Plusieurs sources de sulfate peuvent être envisagées : a) un mélange avec des eaux de l'aquifère d'Ottai (argiles), b) un mélange avec des eaux de l'aquifère de Ramanathapuram dont le grès contient de la lignite, ou c) une source météorique (Fig. 45). La question est de savoir si le rapport  $SO_4/Cl$  des précipitations est resté constant au cours du temps ( $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  le sont restés pour une période importante, § II-2-3).

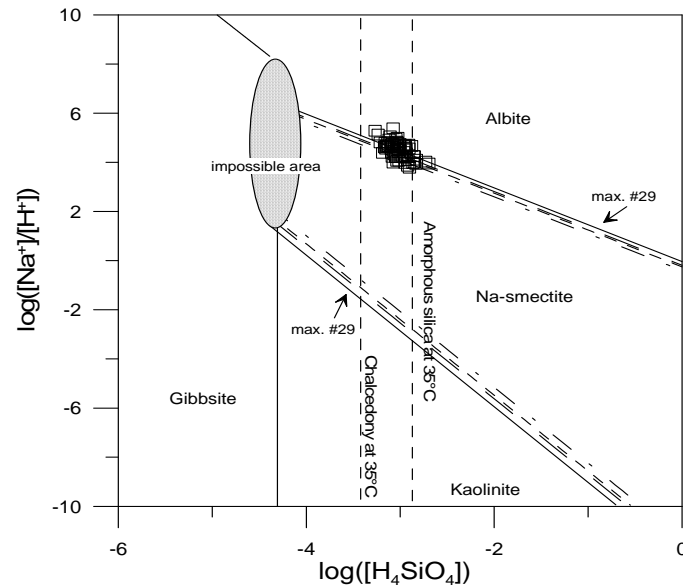


Figure 44. Etat d'équilibre des eaux du Vanur (toutes les saisons) exprimé dans un diagramme des champs de stabilité de la gibbsite/kaolinite/Na-smectite/albite. Les limites du domaine de la Na-smectite dépendent aussi de la teneur en  $Mg^{2+}$  et du pH. Les calculs ont été effectués à 25°C, sauf pour les espèces de la silice (à T échantillon).

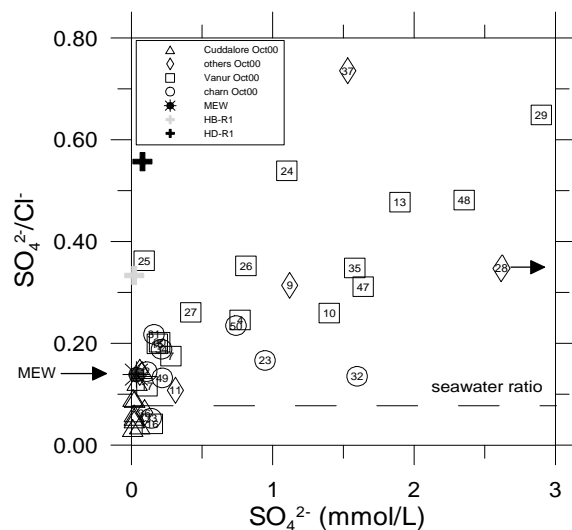


Figure 45. Rapport  $SO_4/Cl$  (en mol/mol) en fonction de la concentration en  $SO_4$  (octobre 2000). La ligne en pointillés représente le rapport de l'eau de mer. MEW correspond au pôle eaux de recharge. R1 sont des eaux de pluie.

### II – 2 – 3 – Isotopes stables de l'eau

Les signatures en  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  ont été utilisées pour déterminer l'importance de l'évaporation et/ou de l'interaction eau-roche (Fig. 46). Les échantillons montrent un très faible enrichissement en  $\delta^{18}O$  lié à l'évaporation (Figs. 46a, b, c) pendant la période étudiée. La distribution des teneurs en chlorure en fonction de  $\delta^{18}O$  permet de distinguer deux groupes de puits profonds dans le Vanur : ceux de la zone est (#47 et 48) de ceux de la zone ouest (#13 et 29). A cause de leur origine mixte (Fig. 46), les eaux du puits #35 apparaissent dans le groupe de l'est (Fig. 46d). La distribution de ces deux paramètres ne montre pas la relation positive observée au cours de l'évaporation d'une eau. Des mélanges entre différentes eaux de recharge (Cuddalore, eaux de recharge du Vanur, eaux issues des érys) et l'eau de mer ont été testés. La distribution des points ne montrent pas une contribution importante de l'eau de mer dans la signature chimique des eaux du Vanur.

Selon l'avancement de l'interaction eau-roche dans les eaux du Vanur (Fig. 44), on peut observer que la signature isotopique des eaux de recharge n'a pas variée depuis plusieurs centaines voire milliers d'années (Figs. 46a, b, c).

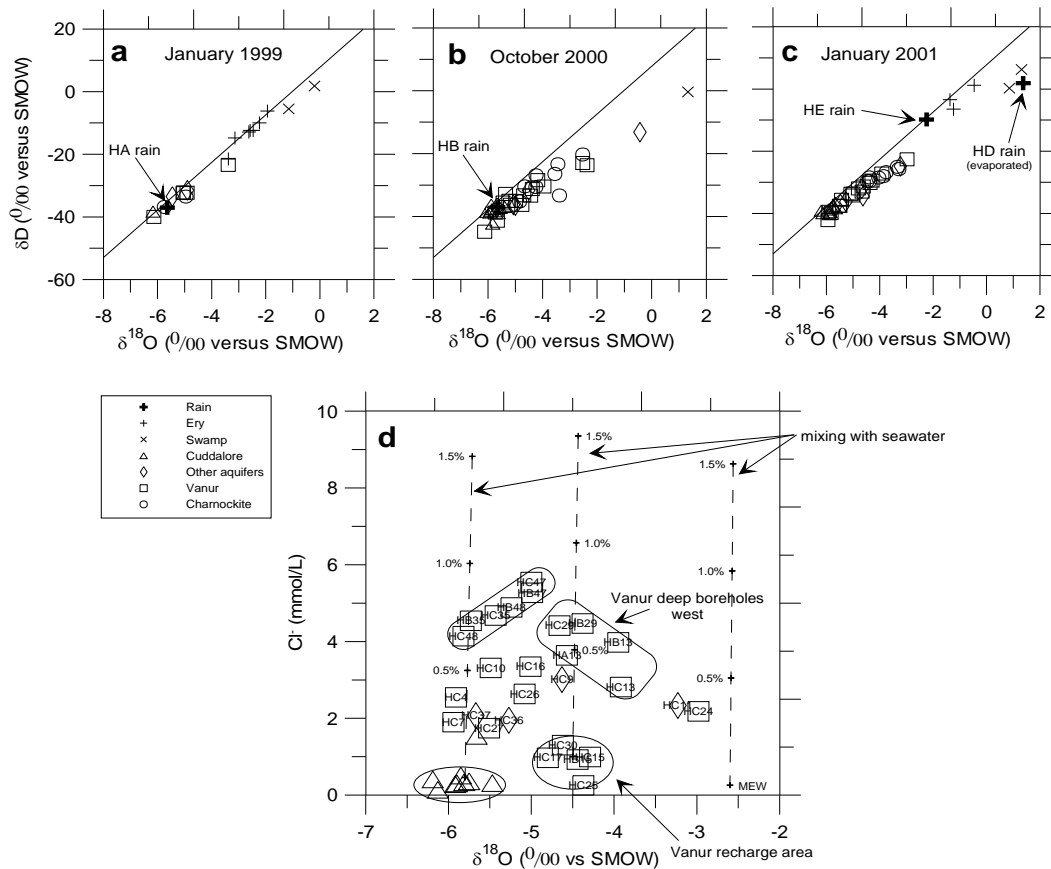


Figure 46. Distribution de  $\delta^{18}O$  en fonction de  $\delta D$  exprimés en ‰ par rapport au SMOW. a) janvier 1999, b) octobre 2000, et c) janvier 2001. La ligne droite représente la droite météorique locale. Les flèches aident à localiser les points des eaux de pluie. d) Variation de la concentration en  $Cl^-$  en fonction de  $\delta^{18}O$  (octobre 2000 et janvier 2001). Les lignes en pointillés représentent un mélange entre eau de mer et 1) eaux de Cuddalore, 2) eaux de recharge de Vanur, 3) MEW. Les nombres correspondent au pourcentage d'eau de mer dans le mélange.

## II – 2 – 4 – Rapport isotopique du Sr

Les eaux de surface étudiées (Fig. 47) ont une faible teneur en Sr et un rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  proche de l'eau de mer (bien que légèrement supérieur) correspondant à une signature marine des eaux de pluie. L'enrichissement en  $^{87}Sr$  par rapport à l'eau de mer peut être dû à une interaction des eaux de pluie avec des aérosols présentant une signature plus radiogénique ou à une contamination anthropique. Une analyse de différents engrais couramment utilisés dans la zone montre une large gamme de valeurs de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  pouvant atteindre 0,722003. Cette forte valeur peut expliquer les enregistrements observés dans les érys mais surtout dans la zone de recharge du Vanur (Fig. 48). Les eaux du Vanur montrent une progression correspondant à une augmentation de l'interaction eau-roche entre les eaux de recharge et les eaux profondes, à l'équilibre avec un rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de type #29. Comme pour les teneurs en composés majeurs et en  $\delta^{18}O$ , les échantillons #47 et 48 montrent une signature différentes (ici avec un rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  bien plus faible, peut-être de type « charnockite noire ») (Fig. 48).

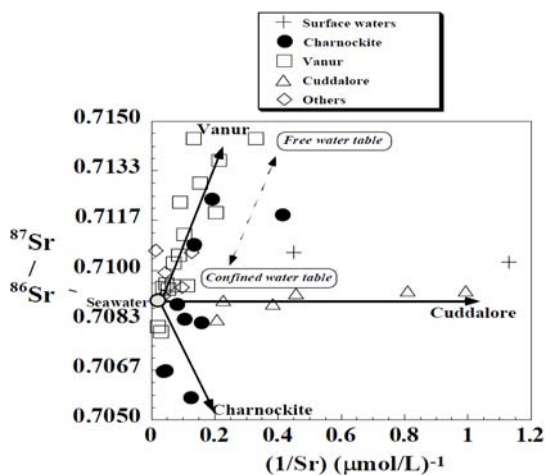


Figure 47. Rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction de  $1/\text{Sr}$  mesuré dans les eaux (octobre 2000 et janvier 2001) (d'Ozouville et al., 2006).

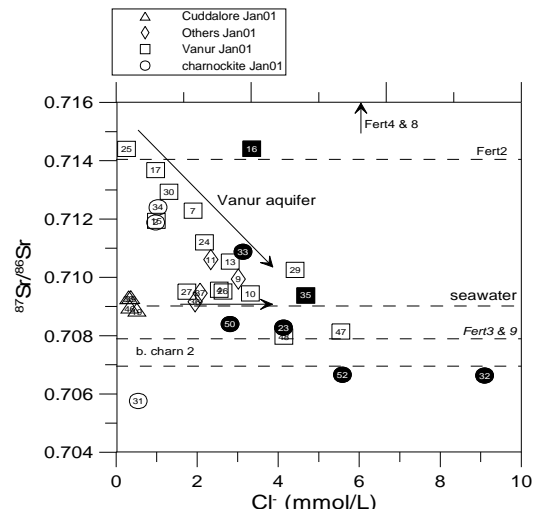


Figure 48. Rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction de la teneur en  $\text{Cl}^-$  (janvier 2001). Les échantillons suspectés d'être mélangés à des eaux d'irrigation riches en  $\text{NO}_3$  et en  $\text{Cl}^-$  sont représentés en noir. Les lignes pointillées représentent les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  enregistrés dans la mer et les engrais échantillonnés (Fert#). Fert3 et Fert9 ne contiennent pas de  $\text{Cl}^-$ . (Gassama et al., 2012b).

### II – 2 – 5 – Origine de la salinité

Dans les eaux du Vanur, pour la période janvier 1999-octobre 2001, la signature géochimique correspond à des eaux de recharge de signature marine enrichies en sulfate plus un fort degré d'avancement de l'interaction eau-roche (composés majeurs, isotopes de l'eau et du strontium). Les données sur les isotopes de l'eau et le chlorure montrent que l'évaporation n'est pas un paramètre important tout comme le mélange avec de l'eau de mer. Les isotopes du strontium mettent en évidence les apports d'eaux de retour d'irrigation chargées en chlorure et/ou en nitrate par le biais de la signature des engrais. Quatre puits se distinguent. Les puits #7 et 10 (Fig. 40a), dans la partie nord de l'aquifère, semblent recevoir des apports du marais de Kaluvelly (eaux saumâtres) et les puits #47 et 48 semblent en connexion avec l'aquifère du Cuddalore.

### II – 3 – Origine des fluides

Plusieurs interprétations (Bottomley et al., 1994 ; Casanova et al., 2001 ; Iwatsuki et al., 2005) tendent à converger vers un même type d'origine de ces fluides chargés en chlorure dans les roches de type granitique : une intrusion marine lors de la dernière transgression plus des apports d'éléments via l'interaction eau-roche (Tableau 13). Cette hypothèse me semble peu réaliste connaissant les conditions de formation d'un granite. Un pluton granitique cristallise à des profondeurs de 30 à 40 km. Dans les cas canadiens, japonais ou limousin, les transgressions citées correspondent à une période où la couverture sédimentaire était peu ou pas altérée. Il faudrait donc imaginer une pénétration de l'eau de mer à travers un réseau de failles très profond.

Les inclusions fluides peuvent avoir des signatures en rapports d'halogénures ( $\text{Br}/\text{Cl}$ ,  $\text{I}/\text{Cl}$  ; Böhlke and Irwin, 1992 ; Gleeson et al., 2001) et en  $\delta^{37}\text{Cl}$  (Banks et al., 2000a, 2000b) similaires à l'eau de mer, ce qui complique la discrimination entre un mélange avec une eau de mer ancienne et l'altération des inclusions fluides présentes dans la roche.



L'expérimentation pose aussi des problèmes pratiques. Pour le granite de Carnmenellis, par exemple, Savage et ses collaborateurs (1985) ont suivi, au laboratoire, l'altération du granite au cours du temps à différentes températures. Contrairement à l'attente, la muscovite s'altérait en premier et non la biotite comme il était nécessaire pour obtenir les fortes teneurs en Li et Cl enregistrées (Edmunds et al., 1984). La raison était un pH de solution trop alcalin pour permettre son altération (Savage et al., 1985). Dans le massif de Carnmenellis, le pH de la solution est tamponné par l'acidité fournie lors de l'oxydation/dissolution des sulfures, ce qui permet d'avoir des conditions réactionnelles favorables à la dissolution de la biotite.

Zone géographique	Origine de la salinité
Bouclier canadien, Précambrien	WRI (Water-Rock Interaction : minéraux porteurs de Cl) + inclusions fluides (1) (2) WRI + Eau de mer du Dévonien inf. (3) WRI + eaux métasédiments voisins (4)
Granite de Stripa, Précambrien, Suède	WRI + Saumure primaire (isotopes stables) (5) WRI + Inclusions fluides (Cl, Br) (6, 7) WRI + eaux métasédiments voisins (8)
Granite de Carnmenellis, Hercynien, Grande Bretagne	WRI (9, 10, 11)
Granite de Vienne, Hercynien, France	WRI + Eau de mer du Jurassique (12)
Granite de Toki, Crétacé, Japon	WRI + Eau de mer du Miocène à 5 Ma (13)

Tableau 13. Origine des eaux riches en chlorure dans des granites de domaine intracontinental. 1. Frape and Fritz, 1982; 2. Frape et al., 1984 ; 3. Bottomley et al., 1994 ; 4. Gascoyne, 2004 ; 5. Fontes et al., 1989 ; 6. Nordstrom, 1983 ; 7. Nordstrom et al., 1989 ; 8. Sie and Frape, 2002 ; 9. Edmunds et al., 1985 ; 10. Savage et al., 1985 ; 11. Edmunds et al., 1987 ; 12. Casanova et al., 2001 ; 13. Iwatsuki et al., 2005

L'interprétation des teneurs en isotopes stables de l'eau est aussi sujette à caution. Elles peuvent être considérées comme conservatives sauf dans le cas où des minéraux secondaires argileux apparaissent. Au cours de leur formation, ces argiles secondaires sont enrichies en  $^{18}\text{O}$  et appauvries en  $^2\text{H}$  par rapport au fluide résiduel (Savin, 1980), ce qui fait passer les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  de celui-ci au-dessus de la droite météorique locale (Fontes et al., 1989).

L'interprétation des teneurs en isotopes stables du sulfate n'est pas plus simple. Dans le cas de l'aquifère du Vanur, nous n'avons pas souhaité tester ce paramètre à cause des différentes sources possibles et donc de la difficulté à interpréter les résultats. Dans ce cas, la signature du sulfate pouvait être liée à la réduction partielle des sulfates dans des zones réductrices, à la dégradation de composés organiques anciens stockés dans les grès de Ramanathapuram qui sont connus pour contenir de la lignite, et à l'utilisation d'engrais sulfatés issus d'anciennes évaporites ou de la synthèse. Dans le cas de la mine du Chardon, son interprétation n'a pas été simple. La distribution des valeurs de certains échantillons de moyenne profondeur peut s'expliquer par une réduction bactérienne partielle du sulfate (Fig. 49). L'étude des isotopes du sulfate a confirmé les données sur les majeurs. Au vu de la force ionique des solutions, les valeurs de pH mesurées ne pouvaient s'expliquer que par l'oxydation de minéraux sulfurés produisant des protons (calculs PHREEQE). La  $p\text{CO}_2$  seule ne suffisait pas. L'étude des isotopes du sulfate a permis de renforcer l'hypothèse d'un mélange avec de vieilles eaux marines.

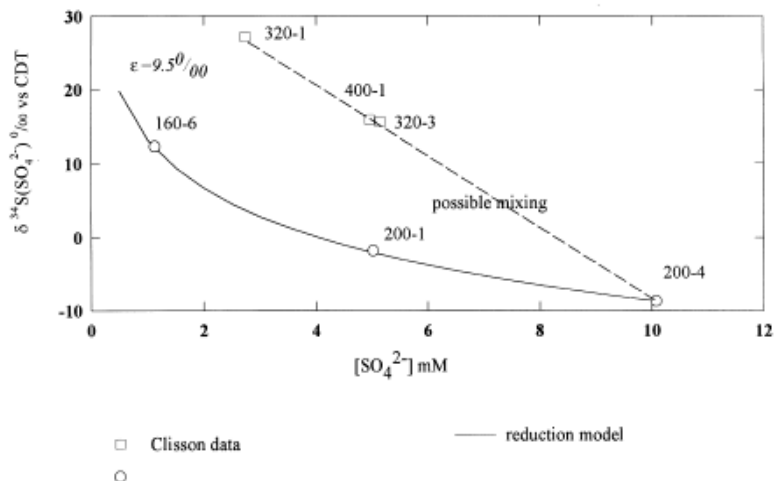


Figure 49. Distribution du rapport isotopique en soufre (dans le sulfate) en fonction de la teneur en sulfate. L'évolution concomitante du rapport isotopique du soufre et de la teneur en sulfate dans les échantillons de moyenne profondeur peuvent s'expliquer par un processus de réduction bactérienne partielle. La ligne en pointillés correspond à un mélange possible avec du sulfate d'origine marine.

La formation des granites a lieu au cours d'une subduction qui entraîne des sédiments marins, riches en eau, vers le manteau. On peut donc imaginer que des poches d'eau de mer, surconcentrées par évaporation (ce processus d'évaporation est souvent mentionné : Fontes et al., 1989 ; Bottomley et al., 1994 ; Sie et Frape, 2002), sont restées piégées dans le massif. Plus simplement, ces plutons sont entourés de métasédiments dans lesquels peuvent circuler des eaux salées, eaux pouvant parvenir à la base du pluton par l'intermédiaire de la fracturation.

Parmi les difficultés de l'interprétation des résultats, il faut imaginer que la circulation des eaux dans l'encaissant a pu être activée récemment soit naturellement, par l'intermédiaire de nouvelles fractures, soit artificiellement, par le creusement de puits voire de galeries. Ces creusements ont pu permettre l'entrée d'eaux météoriques ou provenant de formations aquifères voisines (par exemple les métasédiments entourant un pluton), voire une légère contamination par les solutions injectées au cours des forages, pour refroidir le dispositif, mais aussi l'injection d'oxygène qui perturbe les équilibres liés aux conditions redox.

### III – Caractérisation des masses d'eau, mise en évidence des mélanges

L'utilisation des composés majeurs, mineurs et des éléments traces pour caractériser les masses d'eau est basée sur plusieurs données. Les éléments chimiques sont portés par des minéraux dont la vitesse d'altération diffère. L'arrivée en solution des éléments dépend donc de la nature des minéraux porteurs. Une fois en solution, certains éléments vont rapidement être contrôlés par la précipitation d'une phase secondaire, d'autres auront tendance à s'accumuler dans la solution. La stabilité des phases solides dépend des conditions physico-chimiques de la solution voire de l'activité biologique (principalement bactérienne et végétale). Parmi ces conditions, les caractéristiques redox de la solution contrôlent l'état d'oxydation des éléments. Certains éléments seront plus ou moins solubles en fonction de ces conditions, soit directement, soit parce qu'ils ont des affinités pour des phases solides apparaissant selon les caractéristiques redox de la solution. Les éléments impliqués dans des réactions lentes permettront de conserver l'information d'une condition passée (par rapport au moment du prélèvement de l'échantillon) alors que ceux subissant des réactions de cinétique rapide ne le permettront pas. Ainsi, de proche

en proche, on peut acquérir des informations sur les conditions de la solution à l'aide d'un panel d'éléments.

### III – 1 - Discrimination entre plusieurs aquifères de même origine géologique<sup>15</sup>

Dans la recherche de l'identification voire de la quantification des mélanges entre divers aquifères, la question est de trouver des paramètres « propres » à chacun. Si les roches-hôtes sont de nature lithologique différente, les traceurs peuvent être « facilement » identifiables. Dans le cas où leur nature lithologique est proche, la démarche est plus délicate.

Dans le bassin versant de Kaluvelly, les trois principales formations aquifères de la zone sédimentaire, l'aquifère des charnockites, des grès de Vanur et de Cuddalore, ont des compositions géochimiques similaires car les deux grès sont formés des produits détritiques des charnockites. La signature géochimique des nappes en éléments majeurs est faiblement contrastée ce qui limite la différenciation des masses d'eaux. La forte variabilité du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesuré dans les charnockites ainsi que la signature  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des engrais (recharge du Vanur) compliquent l'utilisation de ce traceur.

En complément des majeurs, les données isotopiques d'éléments tels que O, H, Sr et S, sont utilisées pour identifier les pôles de mélange impliqués dans la signature des eaux souterraines (e.g. Armstrong et al., 1998 ; Gosselin et al., 2004 ; Brenot et al., 2008 ; Raiber et al., 2009). La composition élémentaire et isotopique du B (e.g. Vengosh et al., 1999 ; Sánchez-Martos et al., 2002) et du Cl (e. g. Kaufmann et al., 1993 ; Lavastre et al., 2005) servent à identifier l'origine de la salinité. Les éléments traces sont peu utilisés que ce soit pour identifier les masses d'eau ou pour tracer leur écoulement. L'utilisation d'éléments tels que le Re, Mo, U (Hodge et al., 1996) voire l'As ou d'autres éléments traces formant des oxyanions (Vinson et al., 2011) est limitée aux eaux oxygénées à cause de leur solubilité. Les lanthanides peuvent être utilisés comme traceurs (Stetzenbach et al., 2001) mais rarement à cause du lien direct entre l'eau et la roche-hôte (Banks et al. 1999).

Ici, nous avons testé l'utilisation des éléments traces, en les mesurant dans les eaux et dans les formations des trois principaux aquifères, afin de déterminer s'ils pouvaient être utilisés pour identifier les masses d'eau. Pour vérifier la spécificité de ces traceurs potentiels, des échantillons de trois aquifères secondaires, appartenant au même aquifère multicouche, ont aussi été étudiés. Les grès de Vanur et de Cuddalore étant formés des matériaux détritiques des charnockites, les éléments traces proviendront des mêmes minéraux. Aussi, pour un élément, les conditions de dissolution des minéraux-hôtes seront les mêmes pour les trois aquifères, pour des conditions physico-chimiques données.

#### *III – 1 – 1 - Signature des roches-hôtes*

Les charnockites de la zone considérée sont issues de différents protolites ayant subi plusieurs épisodes métamorphiques, aussi peuvent-elles présenter des compositions minéralogique, chimique et isotopique variées (Gassama et al., 2012b et c). La composition minéralogique et chimique (Tableau 14) des charnockites échantillonnées à l'affleurement (feldspath alcalin, quartz, plagioclase, biotite, pyroxène, hornblende verte, épidote, rutile, oxydes de fer hydratés et apatite) montre des compositions de type dioritique (#1) et granitique (#2). Le grès de Vanur comprend principalement des éléments silicatés arrondis (quartz, feldspath,

---

<sup>15</sup> Les illustrations sont issues de Gassama et al., 2012c.

muscovite, biotite, zircon, épidote, grenat, disthène, tourmaline et hornblende verte) consolidés par un ciment carbonaté. Les surfaces affleurantes du grès de Cuddalore ont été affectées par un processus de latérisation et sont couvertes d'un encroûtement ferrugineux sur environ 50 cm (Bourgeon, 1988). Les éléments sont recouverts d'un dépôt d'oxydes de fer (goethite, hématite, magnétite) et la matrice est riche en Fe(III) et en kaolinite (Achyuthan, 1996). Ce grès comprend des grains mono- (principalement du quartz métamorphisé mais aussi du feldspath) ou polycristallins aussi bien grossiers et arrondis que fins et anguleux. Du rutile, sphène, zircon, pyroxène et disthène sont aussi observés.

Le matériel-parent du grès de Vanur a subi un épisode principal d'altération. Pour le Cuddalore, la latérisation a modifié la distribution chimique et minéralogique issue de la formation du grès.

### Évolution chimique au cours de l'altération

Les deux grès sont appauvris en Al, Ca et Na comparé aux charnockites (Tableau 14) ce qui peut être attribué à l'altération des silicates ferromagnésiens et des plagioclases. Al étant très peu solubles, la forte diminution en Al peut être attribuée par une significative perte de matière. L'altération provoque une diminution des teneurs en K, élément très soluble, et une augmentation de celles en Ti, élément peu soluble se trouvant dans des minéraux eux-mêmes peu solubles. La variation des teneurs en K et Ti suggèrent que les grès sont issus de la charnockite de type 2 (Tableau 14). On observe un gradient chimique attendu depuis la charnockite 2, le Vanur puis le Cuddalore.

mg/g	charnockite 1	charnockite 2	Vanur sandstone	Cuddalore sandstone	Vanur/charn1	Vanur/charn2	Cudd/charn1	Cudd/charn2
SiO <sub>2</sub>	52.13	73.19	84.2	72.66	1.62	1.15	1.39	0.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.07	13.54	4.03	2.83	0.29	0.30	0.20	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.17	1.99	3.09	15.33	0.22	1.55	1.08	7.70
MgO	5.29	0.64	1.06	0.1	0.20	1.66	0.02	0.16
CaO	9.76	2.67	1.16	0.05	0.12	0.43	0.01	0.02
Na <sub>2</sub> O	2.37	3.69	0.33	0.08	0.14	0.09	0.03	0.02
K <sub>2</sub> O	0.81	2.39	1.72	0.03	2.12	0.72	0.04	0.01
TiO <sub>2</sub>	1.26	0.23	0.84	3.61	0.67	3.65	2.87	15.70
MnO	0.19	0.03	0.07	0.08	0.37	2.33	0.42	2.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	<0.03	<0.03	0.07				
LOI	0.24	0.71	1.86	3.49				
<b>Total</b>	<b>100.45</b>	<b>99.11</b>	<b>98.39</b>	<b>98.33</b>				

enrichi par rapport aux charnockites  
appauvri par rapport aux charnockites

Tableau 14. Composition en éléments majeurs des roches-hôtes (charnockite, grès de Vanur et Cuddalore), et composition normée à la roche-mère.

### Alcalins et alcalino-terreux

Les charnockites contiennent la concentration la plus élevées en Ba (Tableau 15) Le Vanur est enrichi en Mg (Tableau 14), Li, Rb et Cs (Tableau 15) par rapport à la roche-mère. Ceci pourrait être lié à un piégeage de ces éléments dans les argiles (Nesbitt et al., 1980) car, étant très solubles, leurs teneurs auraient dû diminuer. Cette évolution n'est pas observée pour le Cuddalore, en accord avec une altération plus avancée après la phase de consolidation. Le Vanur est appauvri en Be, Sr et Ba, par rapport à la roche-mère ; le Cuddalore est appauvri en tous les éléments de ce groupe.

### Éléments de transition plus Ga, Ge, As, Se

Les deux grès sont appauvris en Cu et Ga, et enrichis en Fe et Mn (Tableau 14), V, Cr, Pb, Ge, As et Se (Tableau 15), par rapport à la charnockite 2. Cette enrichissement est plus important pour

le Cuddalore qui est aussi enrichi en Co, Ni et Zn. Les éléments de ce groupe ont une faible mobilité en conditions oxydantes, exceptés le V, le Cr et l'As, et tous ont de fortes affinités pour les oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Buffle et De Vitre, 1994). La différence entre les deux grès est certainement liée au processus de latérisation.

µg/g	charnockite 1	charnockite 2	Vanur sandstone	Cuddalore sandstone	Vanur charn1	Vanur/charn2	Cudd/charn1	Cudd/charn2
Li	11.5	10.2	14.3	1.8	1.2	1.4	0.2	0.2
Be	0.5	0.8	0.0	0.4	0.0	0.0	0.8	0.5
Rb	27.5	28.9	42.6	0.7	1.5	1.5	0.0	0.0
Sr	132.7	419.0	85.5	4.0	0.6	0.2	0.0	0.0
Cs	1.0	0.1	0.2	0.1	0.2	2.0	0.1	1.0
Ba	242.7	1066.3	549.2	116.3	2.3	0.5	0.5	0.1
V	351.3	26.9	41.2	170.7	0.1	1.5	0.5	6.3
Cr	112.9	8.3	34.5	439.5	0.3	4.2	3.9	53.0
Co	47.9	5.7	4.9	19.1	0.1	0.9	0.4	3.4
Ni	77.1	8.6	3.2	51.0	0.0	0.4	0.7	6.0
Cu	180.1	57.0	6.4	50.7	0.0	0.1	0.3	0.9
Zn	133.4	48.3	41.5	96.4	0.3	0.9	0.7	2.0
Pb	3.72	10.51	10.13	92.77	2.7	1.0	24.9	8.8
Ga	19.0	16.9	4.2	10.8	0.2	0.2	0.6	0.6
Ge	0.1	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	5.0	5.0
As	1.4	2.0	1.8	6.2	1.3	0.9	4.5	3.1
Se	3.3	0.3	0.6	6.4	0.2	1.8	2.0	19.7
Y	25.1	1.1	13.9	23.9	0.6	12.6	1.0	21.7
La	10.0	16.0	15.2	183.3	1.5	1.0	18.3	11.5
Ce	22.7	22.9	36.0	974.7	1.6	1.6	42.9	42.6
Pr	2.8	1.8	3.0	42.7	1.1	1.7	15.0	23.2
Nd	12.5	5.6	10.8	153.1	0.9	1.9	12.2	27.3
Sm	3.16	0.55	1.93	22.84	0.6	3.5	7.2	41.3
Eu	1.03	0.79	0.34	1.54	0.3	0.4	1.5	1.9
Gd	4.03	0.31	2.13	14.84	0.5	6.9	3.7	48.0
Tb	0.69	0.05	0.38	1.78	0.6	7.6	2.6	35.6
Dy	4.63	0.19	2.45	7.31	0.5	12.9	1.6	38.5
Ho	1.04	0.05	0.53	1.15	0.5	10.6	1.1	23.0
Er	3.01	0.12	1.58	2.55	0.5	13.2	0.8	21.3
Tm	0.46	0.03	0.24	0.33	0.5	8.0	0.7	11.0
Yb	2.96	0.15	1.60	2.20	0.5	10.7	0.7	14.7
Lu	0.45	0.03	0.24	0.31	0.5	8.0	0.7	10.3
Th	1.97	0.38	7.21	103.10	3.7	18.8	52.3	268.8
U	0.51	0.17	0.51	3.23	1.0	2.9	6.3	18.6
Zr	84.3	61.9	79.2	303.9	0.9	1.3	3.6	4.9
Nb	3.9	2.4	11.4	55.4	2.9	4.8	14.2	23.3
Hf	2.45	1.87	2.12	7.96	0.9	1.1	3.2	4.3
Ta	0.36	0.34	0.37	2.24	1.0	1.1	6.2	6.6

enrichi par rapport aux charnockites  
 appauvri par rapport aux charnockites

Tableau 15. Composition en éléments traces des roches-hôtes (charnockite, grès de Vanur et Cuddalore), et composition normée à la roche-mère. Les éléments sont classés selon leurs propriétés chimiques et leur numéro atomique.

### Lanthanides, Y, Th, U et HFSE<sup>16</sup>

Ces éléments étant très peu solubles (sauf l'U en conditions oxydantes), leur concentration augmente dans le matériel solide résiduel au cours de l'altération. Tous les éléments de ce groupe sont enrichis dans les deux grès par rapport à la charnockite 2 (Tableau 15), enrichissement plus fort pour le Cuddalore, comme attendu. Cette évolution peut être liée à la stabilité chimique des phases porteuses habituelles de ces éléments (tels que zircon et rutile), mais la précipitation des carbonates et des oxyhydroxydes de fer peut aussi être invoquée dans l'accumulation des lanthanides (Brookins, 1989 ; Sholkovitz et al., 1992 ; de Carlo et al., 1997), Y, Th et l'U dans le grès de Vanur (carbonate) et dans celui de Cuddalore (oxyhydroxydes de Fe). L'appauvrissement en Eu, habituellement enrichi dans les plagioclases, est attribuable à l'altération de ceux-ci.

<sup>16</sup> HFSE : High Field Strength Elements, *sensu stricto*, Zr, Nb, Hf, et Ta.

### Signature élémentaire des roches-hôtes

On posera que les charnockites de type 2 sont représentatives des charnockites locales.

A partir de ces résultats, les traceurs spécifiques des charnockites sont potentiellement le Be, Sr, Ba, Cu et la Ga. Le Fe, Mn, Ti, V, Cr, Pb, Se, Y, lanthanides, Th, U et les HFSE peuvent être des traceurs spécifiques des grès. Pour distinguer les deux grès, le Vanur est enrichi en Li, Rb et Cs, mais appauvri en Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As et Eu.

### *III – 1 - 2 – Eaux de nappes*

Dans des eaux circulant au sein d'une association de minéraux de type granitique, l'évolution de la teneur en sodium permet de caractériser l'avancement de la réaction eau-roche (Fig. 50a). On peut ainsi classer les échantillons : les eaux du Cuddalore représentent le pôle le plus faible, suivies des eaux de la zone de recharge du Vanur, le pôle le plus riche comprend les puits du Vanur les plus profonds ainsi que les eaux de charnockites les plus minéralisées. On observe une évolution régulière entre ces deux pôles confirmant l'altération de minéraux de composition proche en éléments majeurs.

### Alcalins et alcalino-terreux (Li, Sr, Rb, Ba, Be)

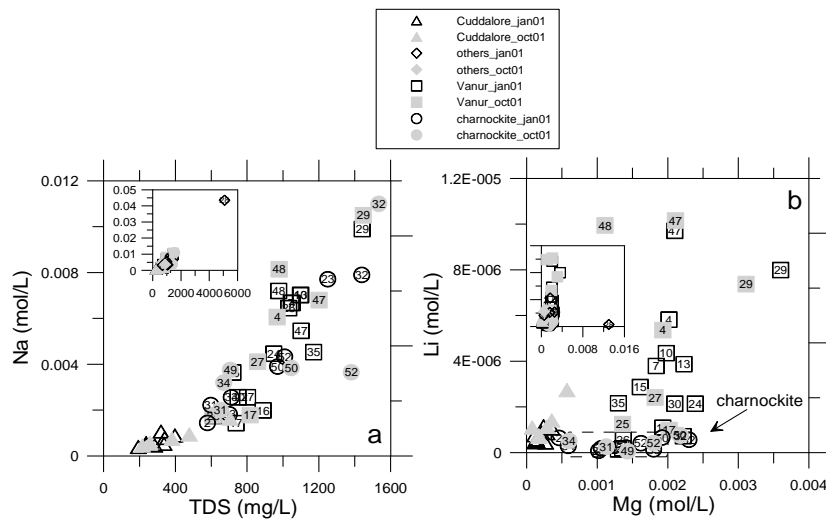


Figure 50. Distribution de a) Na versus TDS, b) Li versus Mg dans les échantillons d'eau.

Le Li peut provenir de micas et de pyroxènes (Teng et al., 2008) où il peut substituer Mg ou Fe(II). Quand Li est issu des biotites, on observe une corrélation entre Mg et Li (Beucaire and Michard, 1982). Pour le Vanur, la distribution du Li suit l'évolution de l'interaction eau-roche (Fig. 50b) et ces eaux sont plus riches en Li que les charnockites, en accord avec les données sur la roche. En revanche, la distribution du Li dans le Cuddalore n'est pas en accord avec les données sur les roches. Les eaux du Cuddalore présentent la même gamme de concentrations que celles de la zone de recharge du Vanur. Cela pourrait être lié au faible temps d'interaction eau-roche des eaux du Cuddalore. Les puits #47 et 48 sont très enrichis en Li par rapport aux autres eaux du Vanur. La relation Mg-Li n'est pas observée dans les charnockites (Fig. 50b) et l'est faiblement pour l'ensemble Cuddalore-Vanur, ce qui pourrait s'expliquer par la présence de plusieurs minéraux-sources.

Le Sr peut substituer le Ca dans les plagioclases, la hornblende et les minéraux carbonatés. Ca et Sr peuvent aussi substituer le K dans les micas et les feldspaths alcalins. Dans les charnockites, le Sr provient probablement de l'altération des plagioclases (Bau et al., 2004). Dans

le grès de Vanur, il peut provenir de l'altération des plagioclases et des feldspaths alcalins ainsi que du ciment carbonaté. La distribution du Sr suggère que les minéraux porteurs du Sr dans le Vanur sont plus riches en Sr que ceux des charnockites (Fig. 51a). A cause de l'incorporation du Sr au cours de la précipitation de la calcite (e.g. Tang et al., 2008) et de ces propriétés structurales (Lucas-Girot et al., 2007), ce minéral enrichi du Vanur pourrait être le ciment carbonaté. La mauvaise corrélation Ca-Sr pourrait être due à des minéraux-sources différents. Bien que les roches comportent des teneurs en Sr très différentes, sa concentration dans les eaux ne permet pas de distinguer les eaux de Vanur de celles des charnockites.

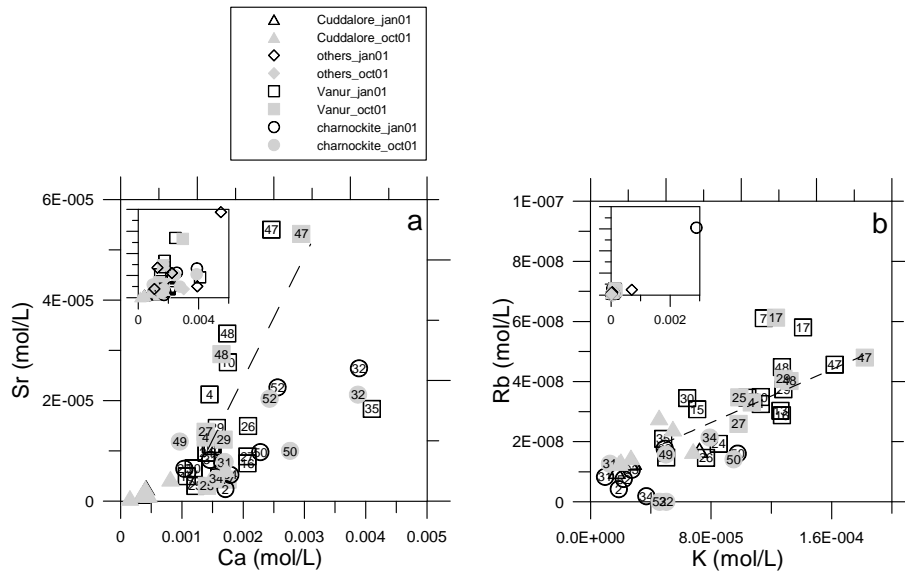


Figure 51. Distribution de a) Sr versus Ca, b) Rb versus K dans les échantillons d'eau.

Le Rb substitue le K dans les biotites et les feldspaths potassiques. La relation K-Rb est relativement bien observée (Fig. 51b). Les deux puits les plus riches en Rb, #7 et 17, sont suspectés d'être contaminés par des apports d'engrais de type KCl.

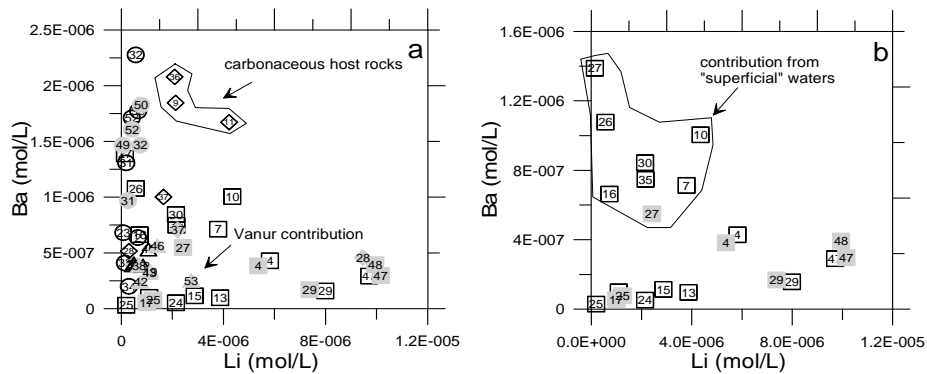


Figure 52. Distribution de a) Ba versus Li dans les échantillons d'eau, b) Ba versus Li dans l'aquifère de Vanur.

Les sites potentiellement accessibles au Ba dans les minéraux sont les mêmes que ceux du Sr. Comme dans les roches, les eaux des charnockites sont enrichies en Ba par rapport aux deux grès (Fig. 52a). Néanmoins, on note que les eaux des aquifères carbonatés présentent aussi de fortes teneurs en Ba (Fig. 52a). On pourra séparer les différentes eaux dans un diagramme Ba-Li. Cette représentation permet de mettre en évidence des apports d'eaux des aquifères superficiels ou des eaux du marais (Fig. 52b) dans l'aquifère du Vanur.

Contrairement aux résultats sur les roches, les eaux de nappes ne présentent pas de différence notable en Be (Gassama et al., 2012c). Les concentrations sont très faibles et dans la

même gamme. Cette différence pourrait s'expliquer par les propriétés de cet élément qui, bien que dans la colonne des alcalino-terreux, a un comportement plus proche de celui de l'Al (Greenwood and Earnshaw, 1997).

### Éléments de transition plus Ga, Ge, As, Se

Ce groupe comprend des éléments présents sous divers degrés d'oxydation et dont la solubilité dépend des conditions redox de la solution. En fonction des conditions d'écoulement et de confinement de l'aquifère, certaines zones peuvent être anoxiques. Le fer et le manganèse sont les plus abondants de ce groupe et contrôlent la solubilité de nombreux métaux traces (e.g. Jenne, 1968; Salomons and Forstner, 1984; Dzombak and Morel, 1990; Ponthieu et al., 2006). Ces deux éléments sont présents dans une large gamme de concentrations. Aucune différence n'est observée entre les différents aquifères. Contrairement à ce qui s'observe généralement dans les eaux de surface, aucune corrélation n'est enregistrée entre ces éléments et un quelconque élément trace. Cette absence de corrélation pourrait être attribuée à une modification des conditions redox de la solution au moment du pompage, quand des bulles d'air sont incorporées permettant l'oxydation de la solution dans le corps de pompe puis dans la colonne du forage.

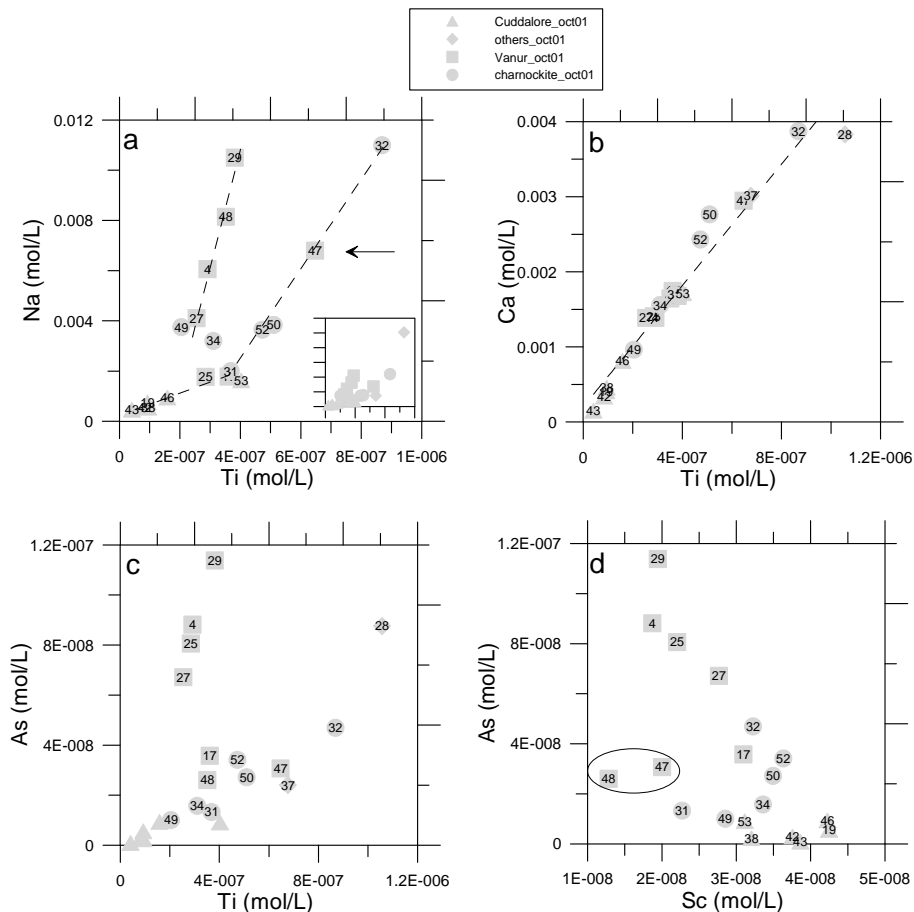


Figure 53. Distribution de a) Na versus Ti, b) Ca versus Ti, c) As versus Ti, et d) As versus Sc dans les échantillons d'eau d'octobre 2001.

Dans ce groupe, seuls le Ti, l'As et le Sc présentent un comportement intéressant (Fig. 53). A l'aide du Na et du Ti, trois types d'eaux se distinguent (Fig. 53a) : 1) des eaux de recharge (Cuddalore, Vanur, charnockites de faible force ionique), 2) Vanur, 3) eaux des charnockites de forte force ionique. Le puits #47 semble recevoir des apports d'autres aquifères. A l'échelle des trois aquifères, on observe une corrélation entre Ca et Ti (Fig. 53b).



Ti étant un élément très peu soluble, sa mise en solution est plus contrôlée par la solubilité des minéraux-sources que par le stock disponible. C'est pourquoi il n'y a pas de lien entre les teneurs mesurées dans les eaux et celles des roches (Tableau 14, Fig. 53b). La différence entre le rapport Na-Li mesuré dans le Vanur et celui mesuré dans les charnockites (Fig. 53a) peut être attribuée à la nature des feldspaths altérés. Les feldspaths riches en Ca sont plus facilement altérables que ceux riches en Na. Au cours de la formation des grès, la part des feldspaths calciques a diminué au profit des sodiques (et potassiques). Or dans les charnockites, des cristaux de rutiles ont été observés sur les plans de clivage des plagioclases. A cause des différentes sources possibles de Na, les deux aquifères présentent des teneurs comparables en sodium, mais l'aquifère des charnockite est plus riche en Ti.

Parmi les éléments sensibles aux conditions redox, seul l'As semble enregistrer les conditions redox des aquifères (Figs. 53c et d) avec des puits profonds présentant les concentrations les plus fortes. En comparant les teneurs en As à celles en Sc, on peut mettre en évidence que les puits #47 et 48 sont mélangés à des eaux oxydantes (Fig. 53d) ou à faibles teneurs en As.

L'apparent comportement « conservatif » de l'As a déjà été enregistrée dans des aquifères profonds et de moyennes profondeurs (Dhar et al., 2008), où la distribution des teneurs en Fe et Mn variaient de façon aléatoire au cours du temps, alors que l'As montrait une évolution saisonnière. L'oxydation de l'As (III) par l'O<sub>2</sub> est lente (Eary and Schramke, 1990; Kuhn and Sigg, 1993). Une demi-vie de l'ordre de 4-9 jours dans une eau saturée en air (réaction de *pseudo* premier ordre), en présence d'une faible teneur en Fe et d'un pH compris entre 7,6 et 8,5 a été mesurée (Kim and Nriagu, 2000). Cette demi-vie dépend de la teneur en fer à cause de la fixation de l'arsenic par adsorption sur Fe(OH)<sub>3</sub> durant l'oxydation.

#### Lanthanides, Y, Th, U et HFSE

Les éléments de ce groupe sont particulièrement peu solubles, excepté l'uranium. Aucune distribution particulière n'a été enregistrée. Malheureusement, les différences marquées des roches ne sont pas enregistrées par les eaux.

### III – 2 - Identification des mélanges d'eau dans un lac de barrage<sup>17</sup>

Dans les lacs naturels, la stratification thermique de la colonne d'eau conduit à la formation de couches d'eau (Wetzel, 1983) permettant le développement de conditions chimiques stables. Dans les lacs de barrage, la stratification thermique et chimique de la colonne d'eau est influencée par le flux entrant des tributaires (Han et al., 2000) et le flux sortant de la vanne de soutirage (Fontane et al., 1981; Casamitjana et al., 2003). L'impact de ce flux entrant dépend de son volume et de sa profondeur de pénétration. Celle-ci est contrôlée par la différence de densité entre les eaux de rivière et celles du lac (température, charge en composés dissous et particuliers), par la géométrie des berges et par la pente du réservoir à l'embouchure du lac. Les conditions atmosphériques (température, vent, pluie) influenceront sur la dispersion horizontale et le mélange du flux entrant. Ce flux entrant pourra former un courant de densité jusqu'à une profondeur d'équilibre hydrostatique. A la sortie du lac, le soutirage crée un courant à la profondeur de la vanne dont l'intensité varie en fonction de la demande électrique. Aussi, deux couches particulières sont susceptibles de se développer, une, entrant en amont dans la partie supérieure de la colonne d'eau, et une, dans le bas de la colonne, à la profondeur de la vanne. La présence de ces couches d'eau et leur impact sur la stratification contrôlent les conditions écologiques et

<sup>17</sup> Les illustrations sont issues de Gassama et al., 2012a.

géochimiques des lacs de barrage (Søballe and Kimmel, 1987 ; Hamilton and Schladow, 1997 ; Bonnet and Poulin, 2002, 2004 ; Rueda et al., 2007 ; Lopes et al., 2010).

Le lac de Bicaz, Carpates orientales, est formé par un barrage hydroélectrique. Son principal tributaire, la rivière Bistrița, circule dans un district minier. Au cours des saisons, l'apport des tributaires varie énormément tant en volume qu'en qualité. Les volumes d'eau sont faibles en hiver (précipitation principalement sous forme de neige) et importants au début du printemps (fonte des neiges et augmentation des pluies). En hiver, les apports de matière sont faibles, alors qu'au printemps les eaux charrient de fortes charges en matériel dissous et surtout particulaire. Une étude géochimique des eaux et des sédiments a été entreprise afin de déterminer le comportement des éléments traces issus du bassin versant (cf. III de la partie 1). Tout d'abord, il a été nécessaire de déterminer les mélanges d'eau au sein du lac.

La détermination du fonctionnement hydrodynamique d'un lac de barrage est basée sur l'utilisation d'un grand nombre de données météorologiques, de débits entrant et sortant, et nécessite l'utilisation de modèles mathématiques élaborés (Imberger and Patterson, 1981; Herczeg and Imboden, 1988; Cole and Buchak, 1995; Samolyubov et al., 2000; Boegman et al., 2001). Pour simuler la stratification et le transport, ces modèles sont généralement couplés à des mesures de température (e.g. Bonnet et al., 2000; Rueda et al., 2006), des données isotopiques (e.g. Brigault et al., 1998; Bergonzini et al., 2001) ou la simulation numérique d'un traceur (Hocking and Patterson, 1994; Rueda et al., 2006). La présence d'un élément chimique dans la colonne d'eau dépend de sa source et des mélanges ayant lieu dans le lac. De plus, selon les propriétés de l'élément, sa spéciation dépend des conditions chimiques du milieu. En étudiant la répartition de la température, des composés majeurs et de certains éléments traces, le but de ce travail est de déterminer la position et l'étendue d'éventuelles couches d'eau ainsi que les caractéristiques de la stratification du lac. Trois sites répartis d'amont en aval (#1, 2 et 3) ont été suivis sur une année hydrologique.

### *III – 2 – 1 – Température et conductivité*

Les données de température indiquent que la mise en place de la stratification thermique débute fin juin-début juillet (Figs. 54a et e) et est stable en octobre (Fig. 54b). Cette mise en place semble perturbée par une couche d'intrusion (Figs. 54a et e). Au début du printemps, les rivières amènent des eaux plus chaudes que celles du lac (Fig. 54c) mais celles-ci n'atteignent pas le point le plus aval (Fig. 54d). Les données de conductivité mettent en évidence des couches d'eau de composition différente en haut de colonne en début d'été (Figs. 54a et e), ce que la température n'enregistre pas. Une couche particulière, à la profondeur de la vanne, est enregistrée par ces deux paramètres (Fig. 54e) à cette saison.

En octobre, ces paramètres n'enregistrent pas de couches particulières, on observe uniquement un épi- et un hypolimnion (Fig. 54b). On peut noter que la thermocline se situe à la profondeur de la vanne. Au début du printemps, la couche d'intrusion positionnée en surface (Fig. 54c) s'est déjà enfoncée entre le site 1 et le site 2.

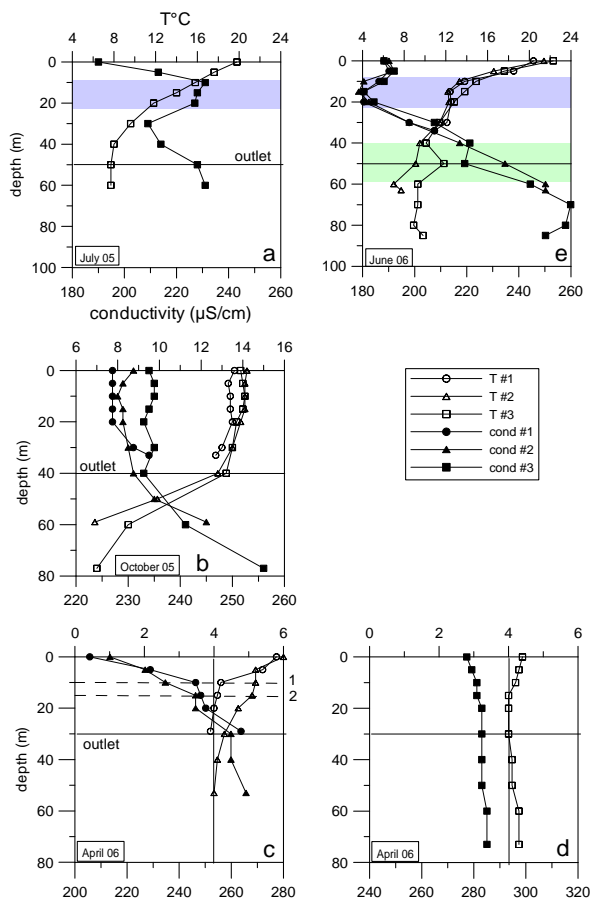


Figure 54. Profils de température et de conductivité électrique mesurés aux trois sites, a) juillet 2005, b) octobre 2005, c) avril 2006 aux sites #1 et #2, d) avril 2006 au site #3, e) juin 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne de soutirage. Couche d'intrusion : mauve ; courant profond : vert.

### III – 2 – 2 – Composés majeurs, Fe et Mn

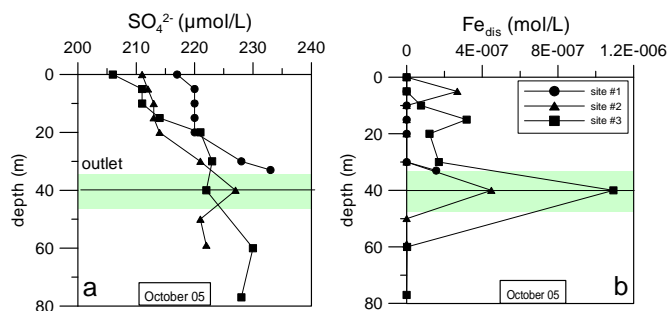


Figure 55. Profils du a) sulfate et du b) Fe dissous, aux trois sites en octobre 2005. La ligne noire indique la profondeur de la vanne.

Pour toutes les saisons, les profils des composés majeurs confirment les interprétations issues de la température et de la conductivité. En octobre 2005, les données du sulfate, du fer et du manganèse indiquent la présence d'une couche profonde, à la profondeur de la vanne (Fig. 55). Cette couche a une forte concentration en sulfate qui s'estompe vers l'aval (Fig. 55a). Sa teneur en  $Fe_{diss}$  (et en  $Mn_{diss}$ , données non présentées) est plus de trois fois plus forte que dans le reste de la colonne d'eau (Fig. 55b). Cette couche d'eau « anoxique » est issue d'un mélange avec les eaux de rivières chargées en matière organique. Leur oxydation conduit à la mise en solution du fer (et du

manganèse) et a une légère consommation du sulfate (par réduction). On a donc une couche « anoxique » à l'interface entre l'épi- et l'hypolimnion.

A cette période, bien que la composition de la Bistrița soit différente de celle du lac, le faible débit de la rivière empêche l'utilisation de la conductivité électrique et de la composition en majeurs pour mettre en évidence leur présence. La couche d'intrusion n'est identifiable qu'avec le sulfate et les éléments sensibles aux conditions redox.

### III – 2 – 3 – Éléments traces

En avril, la température, la conductivité électrique et les composés majeurs indiquent une entrée d'eaux de rivière diluées et « tièdes », signature qui s'estompe et disparaît au point aval (Figs. 54c et d). Les éléments traces, dont le Ba et le Rb, montrent la pénétration des eaux de rivière jusqu'au point aval (Fig. 56). Ils sont apportés sous forme dissoute et particulaire acido-soluble. Ici, les eaux de rivière sont plus pauvres en  $Ba_{diss}$  que le lac mais plus riches en  $Ba_{part}$  ; elles sont plus riches en  $Rb_{diss}$  et  $Rb_{part}$  que le lac. A cette période, il semblerait que la profondeur de la vanne limite les échanges et donc le mélange des eaux. On peut observer qu'un mécanisme (précipitation ou adsorption sur particules) limite la concentration en  $Rb_{diss}$  dans le bas de la colonne d'eau (Figs. 56b et d).

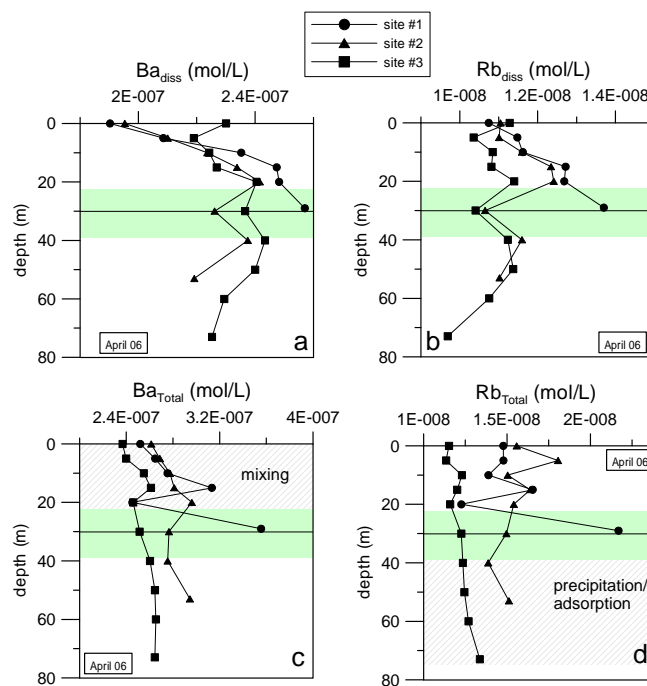


Figure 56. Profils du a) Ba dissous, b) Rb dissous, c) Ba total, d) Rb total, mesurés aux trois sites en avril 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne.

### III – 2 – 4 – Circulation des eaux

Ces résultats ont permis d'établir les conditions de mélange du lac (Fig. 57) :

- octobre 2005 : plongement rapide des eaux de rivières qui forment un courant profond à la hauteur de la vanne, confondu avec la thermocline ;
- avril 2006 : une couche d'intrusion qui s'estompe avant le site aval et un faible courant profond, qui limite les échanges entre le haut et le bas de la colonne d'eau ;

- juin 2006 : une couche d'intrusion stable jusqu'au site aval et un courant profond.

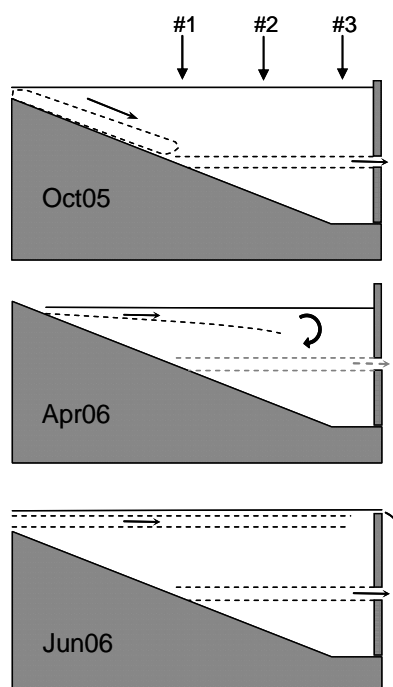


Figure 57. Croquis de la position des couches particulières. En octobre 2005 : un plongement rapide des eaux de rivières qui forment un courant profond à la hauteur de la vanne, confondu avec la thermocline. En avril 2006 : une couche d'intrusion qui s'estompe avant le site aval et un faible courant profond qui limite les échanges entre le haut et le bas de la colonne d'eau. En juin 2006 : une couche d'intrusion stable jusqu'au site aval et un courant profond.

### III – 3 - Traçage des eaux

#### III – 3 – 1 – Traceurs systématiques – traceurs aléatoires

Les alcalins et les alcalino-terreux (Be excepté) sont des éléments très solubles, présents sous un seul état d'oxydation. Leur arrivée en solution dépend principalement du stock disponible dans la roche et du temps d'interaction eau-roche. La vitesse de libération varie selon la vitesse d'altération du minéral-source. Ce sont donc, potentiellement, de bons traceurs.

Les éléments dont la solubilité dépend des conditions redox sont, à l'inverse, de mauvais traceurs potentiels, notamment à cause des modifications des conditions redox dans la zone du prélèvement. Cela étant, ponctuellement, ils peuvent être utilisables, en fonction des conditions redox de la solution, des conditions de prélèvement, et de la cinétique des réactions.

Les éléments de transition tels que Ti, les lanthanides, Y, Th, et les HFSE pourraient être potentiellement de bons traceurs, car la signature des roches est souvent fortement contrastée. Malheureusement leurs très faibles solubilités limitent leur utilisation. Pour le Ti, il semblerait que le rutile présent sur les plans de clivage des plagioclases soit plus instable que celui présent dans la matrice.

Tout comme pour les études de spéciation (voir la partie 1), l'utilisation des éléments chimiques comme traceurs finit par être liée à l'objet étudié. Dans le cas du titane, il est clair que cet élément ne pourra être utilisé systématiquement. Néanmoins, il y a d'autres formations géologiques contenant du rutile associé à des plagioclases.

### III – 3 – 2 – Travail avec des puits agricoles et/ou domestiques

Le travail avec des puits existants, puits agricoles et/ou d'utilisation domestique, est le plus simple, le plus rapide et le moins coûteux. Il est donc le mieux adapté à des études à faible budget. En revanche, les données de ce type de forage sont souvent incomplètes (profondeur de forage, profondeur d'arrivée(s) d'eau, log du forage, profondeur de la crépine, etc..) et il est donc difficile de bien identifier l'eau échantillonnée. Au cours du pompage, de fines bulles d'air sont intimement mélangées aux solutions permettant le démarrage de réactions d'oxydation qui vont modifier la distribution des éléments sensibles, directement ou indirectement, aux conditions redox des eaux. Dans ce cas, seuls les éléments de cinétique lente pourront être utilisés, si tant est qu'ils ne coprécipitent pas avec des formes de cinétique rapide.

### III – 3 – 3 – Changement de « statut géochimique » des éléments : le titane

Le Ti a été jusqu'ici utilisé, par les sédimentologues, les pédologues et les géochimistes, comme un élément « insoluble » servant de référence pour estimer la part éliminée par altération. Cet exemple montre que l'amélioration des techniques analytiques permet de donner un autre statut au titane et de s'en servir comme marqueur de l'altération des plagioclases dans les eaux, cette fois, et non dans le solide résiduel. Des éléments plus lourds, fractionnant encore plus au cours de l'altération tels que le Sm ou le Th, feront certainement de bons traceurs quand nous serons capables de les mesurer dans les eaux.

### III – 3 – 4 – Mélanges d'eau dans un lac

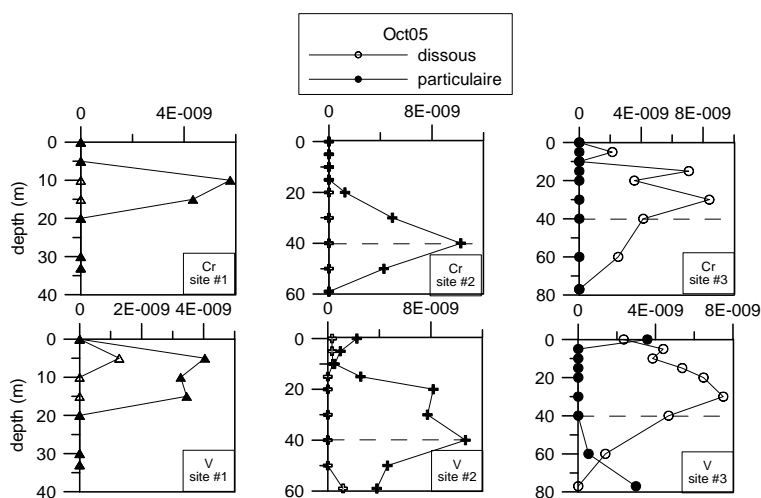


Figure 58. Distribution des teneurs en Cr et en V (particulaire = particules acido-solubles) dans la colonne d'eau du réservoir de Bicaz en octobre 2005.

Dans un lac, le mélange des eaux est dû à la somme de phénomènes physiques, convection, advection et diffusion, auxquels s'additionnent des réactions chimiques. La différence de densité des eaux, liée à la différence de température et de charge dissoute et solide, est le moteur de ces mécanismes physiques. La diffusion thermique et la diffusion individuelle de chaque composé chimique sont différentes, aussi ces paramètres enregistrent-ils différentes informations. Néanmoins, il n'est pas toujours aisé d'interpréter un profil. En octobre 2005, la distribution du Cr dissous et du V dissous est-elle due à la diffusion depuis une profondeur d'apparition à la surface du courant profond (Fig. 58) ? La surimposition de produits issus de réactions chimiques ou de l'activité biologique peut estomper la trace de mélange d'eaux, comme on peut le voir avec le pH

(Fig. 59) qui n'enregistre aucune variation en octobre et enregistre principalement l'activité biologique en juin.

Cette démarche est un complément du suivi thermique et conductimétrique des masses d'eaux.

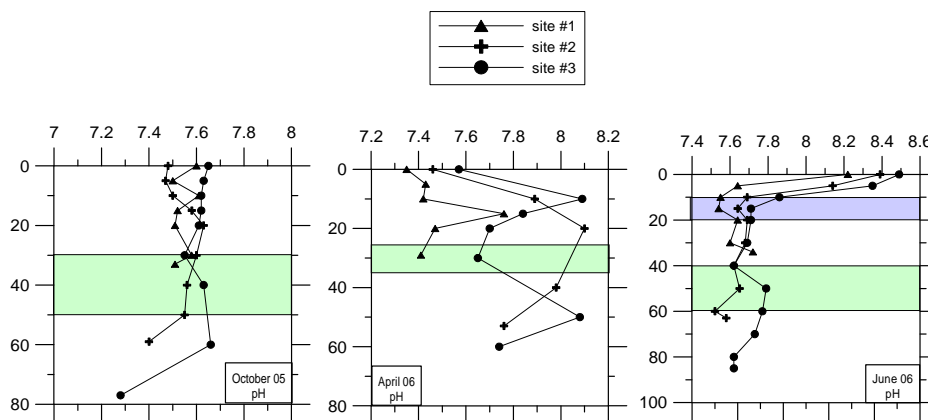


Figure 59. Variation pH mesurés dans la colonne d'eau du réservoir de Bicaz.

#### IV – Perspective d'études

Pour ma part, le travail de traçage est un outil permettant l'étude des processus et non une fin en soit. Je ne souhaite pas développer de nouveaux outils de traçage. Néanmoins, les travaux effectués en Bulgarie, Inde et Roumanie ont confirmé l'intérêt des composés majeurs, mineurs et des éléments traces dans la caractérisation des masses d'eau et l'identification des mécanismes. Il me semble donc pertinent de continuer à utiliser ces outils même si, dans de nombreux cas, l'appui des données isotopiques (isotopes stables de l'eau, strontium, autres) est indispensable pour trancher.

Le développement de l'utilisation de marqueurs biologiques devrait permettre de mieux identifier certaines sources. Un grand nombre de molécules organiques ayant de fortes affinités pour les particules, il est possible de retrouver les moins facilement dégradables dans les sédiments et ainsi déterminer les couverts végétaux passés (e.g. Simoneit, 2005 ; Pancost and Boot, 2004 ; Jacob et al., 2005 ; Eglinton and Eglinton, 2008). D'autres marqueurs biologiques, comme l'ADN microbien (e.g. Scott et al., 2002 ; Jiang, 2006) ou les stérols fécaux (Gilpin et al., 2002) permettent de tracer l'origine de la matière organique des eaux de rivières (cf. l'article de synthèse Gilpin et al., 2008). On peut imaginer que ces traceurs de la matière organique sont amenés à se développer.

Un travail sur le lac de Villerest (Loire) est envisagé, portant sur la spéciation des éléments traces dans la colonne d'eau et l'importance des courants et de l'activité des cyanobactéries sur leur répartition. Un travail fouillé sur les phases porteuses cristallisées et amorphes (voir les perspectives de la partie 1) compléterait la caractérisation des conditions biogéochimiques du lac. Dans cette étude, l'identification des mélanges d'eau serait nécessaire, tout comme dans le cas du lac de Bicaz.

L'identification des mécanismes réactionnels va continuer. Une étude de 25 sources minérales de Roumanie débutera dans les mois qui viennent (échantillons prélevés et analyses des majeurs et des traces effectuées). Il s'agira de déterminer l'état d'équilibre de ces eaux, les

associations minérales correspondantes, identifier d'éventuels mélanges, et déterminer les facteurs de contrôle de la présence des éléments traces.

#### Articles liés à cette thématique

- A2 - Gassama N. and Violette S., 1997. Geochemical study of surface waters of mountain granitic area. The Iskar upper watershed: Massif of Rila, Bulgaria. *Water Research* 31(4), 767-776.
- A3 - Beaucaire C., Gassama N., Tresonne N. and Louvat D., 1999. Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. *Applied Geochemistry* 14, 67-84.
- A5 - d'Ozouville N., Violette S., Gassama N., Dia A. and Jendrzewski N., 2006. Origin and modelling of water salinization in a coastal aquifer of the Bay of Bengal: The Kaluvelly watershed, Tamil Nadu, India. *Bulletin de la Société Géologique de France* 177(6), 333-345.
- A8 – Gassama N., Dia A. and Violette S., 2012. Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability. *Hydrological Processes* 26, 168-188.
- A9 – Gassama N. and Violette S., 2012. Assessment of weathering and biological activity in the regulation of stream water chemistry in a subalpine area. *Hydrological Sciences Journal* 57 (3), 535-546.
- A11 – Gassama N., Cocirta C. and Kasper H.U., 2012. Use of major and selected trace elements to describe mixing processes in a water reservoir. *Comptes-Rendus Géoscience* 344, 25-32.
- A12 – Gassama N., Kasper H.U., Dia A., Cocirta C. and Bouhnik-LeCoz M., 2012. Discrimination between different water bodies from a multi-layered aquifer (Kaluvelly watershed, India): trace element signature. *Applied Geochemistry* 27, 715-728.
- 
- B1 - Violette S., Gassama N. and Espinosa L., 1997. Hydrochimie des eaux de surface en zone de montagne sur socle cristallin, Massif du Rila (Bulgarie). *IAHS-Red Book Series Publ. n° 244*, 325-333.
- B2 - Gassama N., Violette S., d'Ozouville N., Dia A. & Jendrzewski N., 2003. Multiple origin of water salinization in a coastal aquifer, Bay of Bengal. *IAHS Publ. no. 278*, 471–476
- B3 - Gassama N., Cocirta C., Kasper H. U., 2009. Hydrodynamics of the Bicaz lake. Considerations based on selected major and trace elements. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" Iasi, geologie, Tomul LV (1)*, 39-64.



## Références bibliographiques pour cette thématique

- Achyuthan H., 1996. Geomorphic evolution and genesis of laterites around the east coast of Madras, Tamil Nadu, India. *Geomorphology* **16**, 71-76.
- Armstrong S. C., Sturchio N. C., Hendry M.J., 1998. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Appl. Geochem.* **13** (4), 463-475.
- Bain D.C., Roe M.J., Duthie D.M.L., Thomson C.M., 2001. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Appl. Geochem.* **16** (7-8), 931-937.
- Banks D.A., Gleeson S.A., Green R., 2000a. Determination of the origin of salinity in granite-related fluids: evidence from chlorine isotopes in fluid inclusions. *J. Geochem. Exploration* **69-70**, 309-312.
- Banks D.A., Green R., Cliff R.A., Yardley B.W.D., 2000b. Chlorine isotopes in fluid inclusions: determination of the origins of salinity in magmatic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(10), 1785-1789.
- Banks D., Hall G., Reimann C., Siewers U., 1999. Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway. *Appl. Geochem.* **14**, 27-39.
- Bau M., Alexander B., Chesley J.T., Dulski P., Brantley, S., 2004. Mineral dissolution in the Cape Cod aquifer, Massachusetts, USA: I. Reaction stoichiometry and impact of accessory feldspar and glauconite on strontium isotopes, solute concentrations, and REY distribution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (6), 1199-1216.
- Beaucaire C., Gassama N., Tresonne N. and Louvat D., 1999. Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. *Appl. Geochem.* **14**, 67-84.
- Beaucaire C., Michard G., 1982. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochemical J.* **16**, 247-258.
- Beaucaire C., Pitsch H., Toulhoat P., Motellier S., Louvat D., 2000. Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Appl. Geochem.* **15**, 667-686
- Bergonzini L., Gibert E., Winckel A., Merdaci O., 2001. Bilans hydrologiques et isotopiques ( $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ ) du lac Massoko, Tanzanie. Quantification des échanges lac-eaux souterraines. *C.R. Acad. Sci.* **333**, 617-623.
- Berner E.K., Berner R.A., 1996. Global environment: water, air, and geochemical cycles. The Prentice-Hall Inc., Upper Saddle river, pp312-363.
- Blum J.D., Klaue A., Nezat C.A., Driscoll C.T., Johnson C.E., Siccama T.G., Eagar C., Fahey T.J., Likens G.E., 2002. Micorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature* **417**, 729-731.
- Böhlke J.K., Irwin J.J., 1992. Laser microprobe analyses of Cl, Br, I, and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 203-225.
- Boegman L., Loewen M.R., Hamblin P.F., Culver D.A., 2001. Application of a two-dimensional hydrodynamic reservoir model to Lake Erie. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **58**, 858-869.
- Bonnet M.-P., Poulin M., 2002. Numerical modelling of the planktonic succession in a nutrient-rich reservoir: environmental and physiological factors leading to *Microcystis aeruginosa* dominance. *Ecol. Model.* **156**, 93-112.
- Bonnet M.-P., Poulin M., 2004. DYLEM-1D: a 1D physical and biochemical model for planktonic succession, nutrients and oxygen cycling. Application to a hyper-eutrophic reservoir. *Ecol. Model.* **180**(2-3), 317-344.
- Bonnet, M.P., Poulin, M., Devaux, J., 2000. Numerical modeling of thermal stratification in a lake reservoir. *Methodology and case study. Aquat. Sci.* **62**, 105-124.
- Bottomley D.J., Gregoire D.C., Raven K.G., 1994. Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield: geochemical and isotopic evidence for a residual evaporate brine component. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1483-1498.
- Boudot J.-P., Maitat O., Merlet D., Rouiller J., 2000. Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acidic deposition, Vosges mountains, N.E. France: interpretation in terms of Al impact and nutrient imbalance. *Chemosphere* **41**, 1419-1429.
- Bourgeon G., 1988. Esquisse sur les grandes zones de sols du Sud de l'Inde. *Cahier de l'ORSTOM, série Pédologie* **XXIV** (4), 303-328.

- Brenot A., Baran N., Petelet-Giraud E., Négrel P., 2008. Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Brévilles, France): Tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratios. *Appl. Geochem.* **23** (1), 58-75.
- Brigault S., Sacchi E., Gonfiantini R., Zuppi G.M., 1998. Fonctionnement d'une retenue hydroélectrique française. Approche isotopique. *C.R. Acad. Sci. Paris, Earth & Planetary Sciences* **327**, 397-403.
- Brookins D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Rev. Miner.* **21**, 201-225.
- Buffle J., De Vitre R.R., 1994. Chemical and biological regulation of aquatic systems. Lewis Publishers, CRC Press, Inc, p 393.
- Caboi R., Cidu R., Fanfani L., Zuddas P., Zanzari A.R., 1993. Geochemistry of the high-pCO<sub>2</sub> waters in Logudoro, Sardinia, Italy. *Appl. Geochem.* **8**, 153-160.
- Capaccioni B., Didero M., Paletta C., Didero L., 2005. Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *J. Hydrol.* **307**, 1-16.
- Casamitjana X., Serra T., Colomer J., Baserba C., Pérez-Losada J., 2003. Effects of the water withdrawal in the stratification patterns of a reservoir. *Hydrobiologia* **504**, 21-28.
- Casanova J., Négrel P., Kloppmann W., Aranyossy J.F., 2001. Origin of deep saline groundwaters in the Vienne granitic rocks (France): constraints inferred from boron and strontium isotopes. *Geofluids* **1**, 91-102.
- Cole T.M., Buchak E.M., 1995. CE-QUAL-W2: a two-dimensional, laterally averaged, hydrodynamic and water quality model, version 2.0: user manual. Instruction Rep. EL-95-1 of the U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss., U.S.A.
- de Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., 1997. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquatic Geochem.* **3**, 357-389.
- Dhar R.K., Zheng Y., Stute M., van Geen A., Cheng Z., Shanewaz M., Shamsudduha M., Hoque M.A., Rahman M.W., Ahmad K.M., 2008. Temporal variability of groundwater chemistry in shallow and deep aquifers of Araihaaz, Bangladesh. *J. Contam. Hydrol.* **99**, 97-111.
- Driscoll C.T., Likens G.E., Hedin L.O., Eaton J.S., Bormann F.H., 1989. Changes in the chemistry of surface waters—25-year results at the Hubbard Brook Experimental Forest, NH. *Environ. Sci. Technol.* **23** (2), 137-143.
- d'Ozouville N., Violette S., Gassama N., Dia A. and Jendrzewski N., 2006. Origin and modelling of water salinization in a coastal aquifer of the Bay of Bengal: The Kaluvelly watershed, Tamil Nadu, India. *Bulletin de la Société Géologique de France* **177**(6), 333-345.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990. Surface complexation modelling – hydrous ferric oxide. John Wiley, New York.
- Eary L.E., Schramke J.A., 1990. *In* Chemical Modeling of Aqueous Systems II; Melchoir D.C., Bassett R.L., Eds; ACS Symposium Series 416; American Chemical Society : Washnigton, DC, pp379-396.
- Edmunds W.M., Andrews J.N., Burgess W.G., Kay R.L.F., Lee D.J., 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. *Mineral. Mag.* **48**, 407-424.
- Edmunds W.M., Kay R.L.F., McCartney R.A., 1985. Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis Granite (Cornwall, England): Natural processes and reaction during Hot Dry Rock reservoir circulation. *Chem. Geol.* **49** (1-3), 287-301.
- Edmunds W.M., Kay R.L.F., Miles D.L., Cook J.M., 1987. The origin of saline groundwaters in the Carnmenellis granite, Cornwall (U.K.): Further evidence from minor and trace elements. *In*: Saline water and gases in crystalline rocks. Fritz P. and Frape S.K. (Eds). Geological Association of Canada, Special Paper 33, 127-143.
- Edmunds W.M., Smedley P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Appl. Geochem.* **15**, 737-752.
- Egli M, Mirabella A., Sartori G., Zanelli R., Bischof S., 2006. Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in alpine soils. *Catena* **67**, 155-174.
- Eglinton T.I., Eglinton G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters* **275**, 1-16.
- Faye S., Maloszewski P., Stichler W., Trimborn P., Cissé Faye S., Bécaye Gaye C., 2005. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Sci. Total Environ.* **343**, 243-259.
- Fontane D.G., Labadie J.W., Loftis B.O., 1981. Optimal control of reservoir discharge quality through selective withdrawal. *Wat. Resour. Res.* **17**(6), 1594-1604.

- Fontes J.-C., Louvat D. and Michelot J.L., 1989. Some constraints on geochemistry and environmental isotopes for the study of low fracture flows in crystalline rocks. *In: Isotopes techniques in the study of the hydrology of fractured and fissured rocks. International Atomic Energy Agency-AG-329.2/4*, 29-67.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* **5**, 41-50.
- Fournier, R.O., Potter, R.W., 1982. An equation calculating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C and at pressures up to 10000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1969-1974.
- Frape S.K., Fritz P., 1982. The chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sudbury basin, Ontario. *Canadian J. Earth Sciences* **19**, 645–661.
- Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H., 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian shield. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1617-1627.
- Frogne T., 1990. The effect of acid deposition on cation fluxes in artificially acidified catchments in western Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (3), 769–780.
- Gascoyne M., 2004. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Appl. Geochem.* **19**, 519-560.
- Gassama N., Cocirta C., Kasper H.U., 2012a. Use of major and selected trace elements to describe mixing processes in a water reservoir. *Comptes-Rendus Géoscience* **344**, 25-32.
- Gassama N., Dia A., Violette S., 2012b. Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability. *Hydrological Processes* **26**, 168-188.
- Gassama N., Kasper H.U., Dia A., Cocirta C., Bouhnik-LeCoz M., 2012c. Discrimination between different water bodies from a multi-layered aquifer (Kaluvelly watershed, India): trace element signature. *Applied Geochemistry* **27**, 715-728.
- Gassama N., Violette S., 1997. Geochemical study of surface waters of mountain granitic area. The Iskar upper watershed: Massif of Rila, Bulgaria. *Water Res.* **31**(4), 767–776.
- Gassama N., Violette S., 2012. Assessment of weathering and biological activity in the regulation of stream water chemistry in a subalpine area. *Hydrol. Sci. J.* **57** (3), 535-546.
- Gilpin B.J., Gregor J.E., Savill M.G., 2002. Identification of the source of faecal pollution in contaminated rivers. *Water Sci. Technol.* **46**, 9-15.
- Gilpin B., Sinton L., Devane M., 2008. Where's it coming from ? Faecal source tracking – the current state of play. *The NZWA Journal* March 2008, 49-53.
- Gleeson S.A., Wilkinson J.J., Stuart F.M., Banks D.A., 2001. The origin and evolution of base metal mineralising brines and hydrothermal fluids, South Cornwall, UK. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(13), 2067-2079.
- Goddéris Y., François L.M., Probst A., Schott J., Moncoulon D., Labat D., Viville D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1128–1147.
- Gosselin D. C., Harvey F. E., Frost C., Stotler R., Macfarlane P. A., 2004. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Appl. Geochem.* **19** (3), 359-377.
- Greenwood N.N., Earnshaw A., 1997. *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> edition. Butterworth Heinemann, Oxford.
- Grimaud D., Beaucaire C., Michard G., 1990. Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden. *Appl. Geochem.* **5** (4), 515-525.
- Groen J., Velstra J. and Meesters A.G.C.A., 2000. Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname: evidence from  $\delta^{37}\text{Cl}$  analysis and diffusion modelling. *J. Hydrol.* **234**, 1-20.
- Hagedorn B., Cartwright I., 2010. The CO<sub>2</sub> system in rivers of the Australian Victorian Alps: CO<sub>2</sub> evasion in relation to system metabolism and rock weathering on multi-annual time scales. *Appl. Geochem.* **25**, 881–899.
- Hamilton D.P., Schladow S.G., 1997. Prediction of water quality in lakes and reservoirs. Part I – Model description. *Ecol. Model.* **96**, 91-110.
- Han B.-P., Armengol J., Garcia J.C., Comeerma M., Roura M., Dolz J., Straskraba M., 2000. The thermal structure of Sau Reservoir (NE: Spain): a simulation approach. *Ecol. Model.* **125**, 109-122.
- Herczeg A.L., Dogramaci S.S., Leaney W.J., 2001. Origin of dissolved salts in a large, semi-arid groundwater system: Murray Basin, Australia. *Mar. Freshwater Res.* **52**, 41-52.
- Herczeg A.L., Imboden D.M., 1988. Tritium hydrologic studies in four closed-basin lakes in the Great Basin, U.S.A. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 157-173.

- Hiltbrunner E., Schwikowski M., Korner C., 2005. Inorganic nitrogen storage in alpine snow pack in the Central Alps (Switzerland). *Atmospheric Environ.* **39**, 2249–2259.
- Hocking G.C., Patterson J.C., 1994. Modelling tracer dispersal and residence time in a reservoir. *Ecol. Model.* **74**, 63-75.
- Hodge V.F., Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., 1996. Rhenium, molybdenum, and uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: Evidence for conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (17), 3197-3214.
- Hunckler R.V., Schaetzl R.J., 1997. Spodosol development as affected by geomorphic aspect, Baraga County, Michigan. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 1105-1115.
- Hyman M.E., Bailey S.W., April R.H., Hornbeck J.W., 1998. Chemical weathering and cation loss in a base-poor watershed. *Geol. Soc. Am. Bull.* **110**, 85–95.
- Ignatova N., 1994. Augmentation récente du dépôt de polluants atmosphériques par les précipitations dans deux régions forestières de Bulgarie. *Sci. Total Environ.* **151**, 167–179.
- Imberger J., Patterson J.C., 1981. A dynamic reservoir simulation model: DYRESM 5. In: Fisher H.B. (Ed.), *Transport Models of Inland and Coastal Waters*. Academic Press, pp. 310-361.
- Iwatsuki T., Furue R., Mie H., Ioka S., Mizuno T., 2005. Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami underground research laboratory (MIU). *Appl. Geochem.* **20**, 2283-2302.
- Jacob J., Disnar J.-R., Boussafir M., Spadano Albuquerque A.L., Sifedine A., Turcq B., 2005. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa de Caçó, Brazil). *Org. Chem.* **36**, 449-461.
- Jaya Kumar B., Chandra P.C., Veeranjanyulu D., Adil Md., Narayana Raju V., Tata S.N., 1984. Hydrological conditions in Auroville. Government of India, Central Ground Water Board, Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Southern region, Hyderabad, May 1984, Report, 124p.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.), *Trace inorganics in water*. *Advances in Chemistry of Washington*.
- Jiang S.C., 2006. Human adenoviruses in water: occurrence and health implications: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7132-7140.
- Jin L., Williams E.L., Szramek K.J., Walter L.M., Hamilton S.K., 2008. Silicate and carbonate mineral weathering in soil profiles developed on Pleistocene glacial drift (Michigan, USA): Mass balances based on soil water geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1027–1042.
- Kaufmann R.S., Frapet S.K., McNutt R., Eastoe C., 1993. Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters. *Appl. Geochem.* **8**, 403-407.
- Kim M.J., Nriagu J., 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total Environ.* **247**, 71-79.
- Kim Y., Lee K.-S., Koh D.-C., Lee D.-H., Lee S.-G., Park W.-B., Koh G.-W., Woo N.-C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *J. Hydrol.* **270**, 282-294.
- Kopáček J., Stuchlík E., Wright R.F., 2005. Long-term trends and spatial variability in nitrate leaching from alpine catchment-lake ecosystems in the Tatra Mountains (Slovakia – Poland). *Environ. Poll.* **136**, 89-101.
- Krupanidhi K.V.J.R., Sankaran M., Natarajan P., 1979. Report on the scope for further groundwater development in Pondicherry region, Union Territory of Pondicherry, field season 1973-1976. Government of India, Central Ground Water Board, Ministry of Agriculture and Irrigation, department of Agriculture, Southern region, Hyderabad, November 1979, 40p.
- Kuhn A., Sigg L., 1993. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland: Influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* **38** (5), 1052-1059.
- Lavastre V., Jendrzewski N., Agrinier P., Javoy M., Evrard M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (21), 4949-4961.
- Löfgren S., Cory N., 2010. Groundwater Al dynamics in boreal hillslopes at three integrated monitoring sites along a sulphur deposition gradient in Sweden. *J. Hydrol.* **380** (3–4), 289–297.
- Lopes F., Michard G., Poulin M., Roué A., Prévot F., Jézéquel D., Viollier E., 2010. Biogeochemical modelling of a seasonally anoxic lake: calibration of successive and competitive pathways and processes in Lake Aydat, France. *Aquatic Geochem.* **16**, 587-610.
- Lucas-Girot A., Hernandez O., Oudadesse H., 2007. Re-examination of the structural properties of solid solutions Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1061-1068.

- Magnuson J.J., Baker J.P., Rahel E.J., 1984. A critical assessment of effects of acidification on fisheries in North America. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B: Biological Sciences* **305**, 501–516.
- Mast M.A., Drever J.I., Baron J., 1990. Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resour. Res.* **26** (12), 2971–2978.
- Meybeck M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In: B.W.Webb, ed., *Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships*. Wallingford, UK: IAHS Press, IAHS Publ. **141**, 173–192 [Available at: [http://iahs.info/redbooks/a141/iahs\\_141\\_0173.pdf](http://iahs.info/redbooks/a141/iahs_141_0173.pdf)].
- Michard, G., 1983. Recueil des données thermodynamiques concernant les équilibres minéraux-solution dans les réservoirs hydrothermaux. EUR 8490 FR, 156 p.
- Michard G., 1990. La composition chimique des eaux thermominérales et géothermales. *Hydrogéologie* **4**, 253-266.
- Michard G., Pearson Jr F.J., Gautschi A., 1996. Chemical evolution of waters during long term interaction with granitic rocks in northern Switzerland. *Appl. Geochem.* **11**, 757-774.
- Mitchell M.J., Driscoll C.T., Fuller R.D., David M.B., Likens G.E., 1989. Effect of whole-tree harvesting on the sulphur dynamics of a forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 933–940.
- Morell I., Giménez E., Esteller M.V. 1996. Application of principal components analysis to the study of salinization on the Castellon Plain (Spain). *Sci. Total Environ.* **177**, 161-171.
- Murphy, A., 1990. Effect of insoluble particles on meltwater in the snowpack at Mammoth Mountain, California. Santa Barbara: University of California.
- Naftz D. L., Peterman Z. E., Spangler L. E., 1997. Using  $^{87}\text{Sr}$  values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth Oil Field, Utah, USA. *Chem. Geol.* **141**(3-4), 195-209.
- Natarajan P.M., Kallollikar S., Ambalavanan P.M.N., 2003. Remote sensing and geographic information system approaches for the identification and monitoring the poor quality groundwater regions of Tamil Nadu. 2<sup>nd</sup> International Conference on 'Water Quality Management', 13-15 February 2003, New Delhi, India. Ed: G.N. Mathur and Dr A.S. Chawla, III-65-III-76.
- Nesbitt H.W., Markovics G., Price R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1659-1666.
- Nodvin S.C., Driscoll C.T., Likens G.E., 1988. Soil processes and sulphate loss at the Hubbard Brook Experimental Forest. *Biogeochemistry* **5**, 185–199.
- Nordstrom D. K., 1983. Hydrogeochemical investigations at the Stripa test site. KBS Report on the Stripa Project, 83-OI, Stockholm, Sweden, 37-54.
- Nordstrom D.K., Andrews J.N., Carlsson L., Fontes J.-C., Fritz P., Moser H., Olsson T., 1985. Hydrogeological and hydrogeochemical investigations in boreholes-Final report of phase 1 Geochemical Investigations of the Stripa groundwaters. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, SKB Technical Report 85-06.
- Nordstrom D.K., Ball J.W., Donahoe R.J., Whittemore D., 1989. Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1727-1740.
- Olivia P., Dupré B., Martin F., Viers J., 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (10), 2223–2244.
- Oren O., Yechieli Y., Böhlke J. K., Dody A., 2004. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *J. Hydrol.* **290** (3-4), 312-328.
- Pancost R.D., Boot C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Mar. Chem.* **92**, 239-261.
- Park S.-C., Yun S.-T., Chae G.-T., Yoo I.-S., Shin K.-S., Heo C.-H., Lee S.-K., 2005. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *J. Hydrol.* **313**, 182-194.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L. N. 1980. PHREEQE: a computer program for geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. Water Research Invest.*, 80-96.
- Pauwels H., Fouillac C., Criaud A., 1992. Water-rock interactions during experiments within the geothermal hot dry rock borehole GPK1, Soultz-sous-Forêts, Alsace, France. *Appl. Geochem.* **7**, 243-255.
- Peters N.E., Leavesley G.H., 1995. Biotic and abiotic processes controlling water chemistry during snowmelt at Rabbit Ears Pass, Rocky Mountains, Colorado, U.S.A.. *Water Air Soil Poll.* **79**, 171–190.

- Ponthieu M., Juillot F., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Benedetti M.F., 2006. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2679-2698.
- Price J.R., Velbel M.A., Patino L.C., 2005. Rates and timescales of clay-mineral formation by weathering in saprolitic regoliths of the southern Appalachians from geochemical mass balance. *Geol. Soc. Am. Bull.* **117**, 783-794.
- Probst A., Dambrine E., Viville E., Fritz B., 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif France). *J. Hydrol.* **116**, 101-124.
- Pulido-Leboeuf P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Appl. Geochem.* **19**(10), 1517-1527.
- Raiber M., Webb J. A., Bennetts D. A., 2009. Strontium isotopes as tracers to delineate aquifer interactions and the influence of rainfall in the basalt plains of southeastern Australia. *J. Hydrol.* **367** (3-4), 188-199
- Reynolds R.C. Jr, Johnson N.M., 1972. Chemical weathering in the temperate glacial environment of the Northern Cascade Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 537-554.
- Rueda F.J., Fleenor W.E., de Vicente I., 2007. Pathways of river nutrients towards the euphotic zone in a deep-reservoir of small size: Uncertainty analysis. *Ecol. Model.* **202**, 345-361.
- Rueda F., Moreno-Ostos E., Armengol J., 2006. The residence time of river water in reservoirs. *Ecol. Model.* **191**, 260-274.
- Salomons W., Forstner V., 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Samolyubov B.I., Zyryanov V.N., Sluev M.V., Kirpichnikova N.V., 2000. The structure of flows in the Ivan'kovo Reservoir. *Water Res.* **27**(6), 604-610.
- Sanchez Martos F., Pulido Bosch A. and Calaforra J.M., 1999. Hydrogeochemical processes in an arid region of Europe (Almeria, SE Spain). *Appl. Geochem.* **14**, 735-745.
- Sanchez Martos F., Pulido Bosch A., Molina Sanchez L., Vallejos-Izquierdo A., 2002. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). *Sci. Total Environ.* **297**, 43-58.
- Savage D., Cave M.R., Milodowski A.E., 1985. The origin of saline groundwaters in granitic rocks: evidence from hydrothermal experiments. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium: Scientific basis for nuclear waste management*, sept. 1985, Stockholm, Sweden, 121-128.
- Savin S.M., 1980. Oxygen and hydrogen isotope effects in low-temperature mineral water interactions. *In: Handbook of environmental isotope geochemistry*; vol. 1. Eds: Fritz P. and Fontes J.-C.. Elsevier, Amsterdam, 283-328.
- Schaetzl R.J., Isard S.A., 1996. Region-scale relationships between climate and strength of podzolization in the Great Lakes Region, North America. *Catena* **28**, 47-69.
- Scott T.M., Rose J.B., Jenkins T.M., Farrah S.R., Lukasik J., 2002. Microbial source tracking: current methodology and future directions. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 5796-5803.
- Shavit U., Furman A., 2001. The location of deep salinity sources in the Israeli Coastal aquifer. *J. Hydrol.* **250** (1-4), 67-77.
- Sholkovitz E.R., Shaw T.J., Schneider D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of the Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3389-3402.
- Sie P.M.J., Frappe S.K., 2002. Evaluation of the groundwaters from the Stripa mine using stable chlorine isotopes. *Chem. Geol.* **182**, 565-582.
- Simoneit B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidation. *Mass Spectrometry Review* **24**, 719-765.
- Søballe D.M. and Kimmel B.L., 1987. A large-scale comparison of factors influencing phytoplankton abundance in rivers, lakes, and impoundments. *Ecology* **68**, 1943-1954.
- Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Guo C., Franham I.M., Johannesson K.H., 2001. Geochemical and statistical evidence of deep carbonate groundwater within overlying volcanic rock aquifer/aquifers of southern Nevada, USA. *J. Hydrol.* **243**, 254-271.
- Stigter T.Y., Ribeiro L., Carvalho Dill A.M.M., 2006. Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. *Hydrogeol. J.* **14**, 79-99.

- Sukhija B.S., Varma V.N., Nagabhushanam P., Reddy D.V., 1996. Differentiation of palaeomarine and modern seawater intruded salinities in coastal groundwaters (of Karaikal and Tanjavur, India) based on inorganic chemistry, organic biomarker fingerprints and radiocarbon dating. *J. Hydrol.* **174**, 173-201.
- Sukhija B.S., Reddy D.V., Nagabhushanam P., 1998. Isotopic fingerprints of paleoclimates during the last 30,000 years in deep confined groundwaters of southern India. *Quaternary Research* **50**, 252-260.
- Tang J., Köhler S.J., Dietzel M., 2008.  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3718-3732.
- Teng F.-Z., Rudnick R.L., McDonough W.F., Gao S., Tomascak P.B., Liu Y., 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chem. Geol.* **255**, 47-59.
- Vengosh A., Spivack A.J., Artzi Y., Ayalon A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resour. Res.* **35** (6), 1877-1894.
- Vinson D.S., McIntosh J.C., Dwyer G.S., Vengosh A., 2011. Arsenic and other oxyanion-forming trace elements in an alluvial basin aquifer: Evaluating sources and mobilization by isotopic tracers (Sr, B, S, O, H, Ra). *Appl. Geochem.* **26**, 1364-1376.
- Violette S., Gassama N., Espinosa L., 1997. Hydrochimie des eaux de surface en zone de montagne sur socle cristallin, Massif du Rila (Bulgarie). In: N.E. Peters and A. Coudrain-Ribstein, eds., *Hydrochemistry*. Wallingford, UK: IAHS Press, IAHS Publ. **244**, 325-333. [Available at: [http://iahs.info/redbooks/a244/iahs\\_244\\_0325.pdf](http://iahs.info/redbooks/a244/iahs_244_0325.pdf)].
- Watmough S.A., Dillon P.J., 2003. Base cations and nitrogen budgets for seven forested catchments in central Ontario, 1983-1999. *Forestry Ecological Management* **177**, 155-177.
- Wetzel, R.G., 1983. *Limnology*. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- White A.F., Blum A.E., Bullen T.D., Vivit D.V., Schulz M., Fitzpatrick J., 1999a. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (19-20), 3277-3291.
- White, A.F., Bullen T.D., Vivit D.V., Schulz M.S., Clow D.W., 1999b. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (13-14), 1939-1999.
- White A.F., Brantley S.L., 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals. In: A.F. White and S.L. Brantley, eds., *Reviews in mineralogy*, vol. **31**. Mineralogical Society of America.
- White A.F., Schulz M.S., Vivit D.V., Blum A.E., Stonestrom D.A., Harden J.W., 2005. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: III. Hydrochemical evolution and contemporary solute fluxes and rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (8), 1975-1996.
- Williams, M.W. and Melack, J.M., 1991. Precipitation chemistry in and ionic loading to an alpine basin, Sierra Nevada. *Water Resour. Res.* **27** (7), 1563-1574.
- Worrall F., Swank W.T., Burt T., 2005. Fluxes of inorganic carbon from two forested catchments in the Appalachian Mountains. *Hydrol. Processes* **19**, 3021-3035.
- Yoon, J.S., 1986. The factors of saline groundwater in the east area of Cheju Island. *Chejudo Research* **3**, 43-53. (in Korean with an English abstract).





## Curriculum vitae

### État civil

Nom : GASSAMA                      Prénoms : Nathalie, Yvonne, Monique  
Née le : 18-03-67                      à Levallois-Perret, Hauts de Seine (92)    nationalité : française  
Maître de conférences à l'Université François Rabelais depuis le 01-09-96, titularisée au 1<sup>er</sup> septembre 1998, 6<sup>ème</sup> échelon au 01/01/2010.

### Formation académique

1985 - bac de technicien chimiste (F6), Ecole Nationale de Chimie, Physique et Biologie de Paris.

Ensemble de la formation universitaire suivie à l'Université de Paris 7 – Denis Diderot.

1985-1987 - DEUG Sciences de la Nature et de la Vie option Sciences de la Terre

1987-1988 - licence de Géochimie et Géophysique

1988-1989 - maîtrise de Géochimie et Géophysique option géochimie

stage – Spectrométrie d'absorption atomique en four/Polarographie impulsionnelle à redissolution anodique.

Application au dosage du Cu et du Cd dans une eau thermale et une eau de lac. Stage réalisé au laboratoire de Géochimie des Eaux, Paris 7-IPG Paris, dirigé par le Pr. Gil MICHARD.

1989-1990 - DEA de Géochimie Fondamentale

stage – Adaptation d'une méthode d'extraction liquide/liquide pour le dosage des métaux de transition traces dans les eaux naturelles. Laboratoire de Géochimie des Eaux, Paris 7-IPG Paris, Pr Gil MICHARD.

1990-1993 - Doctorat de Géochimie Fondamentale à l'Université de Paris 7. Thèse soutenue le 2 novembre 1993. Titre : Comportement du nickel et du cobalt dans des eaux au cours de leur évolution vers l'équilibre eau-roche (zone granitique). Laboratoire de Géochimie des Eaux, Paris 7-IPG Paris, thèse dirigée par le Pr. Gil MICHARD.

### Stage post-doctoral

1994-1996 - Assistante de professeur à l'Université de Genève, Suisse, Département de Chimie Minérale Analytique et Appliquée, Groupe Chimie Analytique et Biophysico-chimie de l'Environnement (CABE) dirigé par le Pr. Jacques BUFFLE. Etude des possibilités d'une méthode SLM (Supported Liquid Membrane) se proposant de séparer et pré-concentrer les formes libres et labiles de métaux traces dans des eaux douces (Cd, Cu, Pb, Zn).

### Connaissances en techniques de chimie analytique

Spectrométrie d'absorption/émission atomique en flamme (GBC, VARIAN), en four (HITACHI, PERKIN ELMER), duo flamme/four (THERMO ELECTRON CORP.), d'absorption moléculaire (PERKIN ELMER, SHIMADZU, THERMO ELECTRON CORP.) - voltamétrie (EGG PARC, METROHM) - chromatographie ionique (METROHM), en phase gazeuse (THERMO ELECTRON CORP.) – analyseur carbone et azote en solution et en phase solide (SHIMADZU).

### Connaissances informatiques

Langages de programmation : BASIC, QBASIC, FORTRAN.

Programmes de calcul de spéciation utilisés : MINEQL+, PHREEQC (US Geological Survey). Elaboration d'un programme de calcul de spéciation à température variable sous QBASIC durant la thèse.

## Projets réalisés

### 1990-1993 - Thèse.

Thème - Étude du comportement du nickel et du cobalt (phase inorganique dissoute) dans des eaux représentant divers degrés d'évolution vers l'équilibre eau-roche, en domaine granitique. Le dosage de Co et Ni a été réalisé par voltamétrie à vagues carrées avec une électrode de mercure à goutte pendante en présence de diméthylglyoxime.

Financement : bourse MRT et travaux financés par l'ANDRA.

Collaboration : Catherine BEAUCAIRE, LCASH du CEN de Fontenay-aux-Roses.

Valorisation : A1<sup>18</sup>, A3, R1, R2.

### 1994-1996 - Stage post-doctoral.

Thème - Utilisation d'une membrane poreuse inerte imprégnée d'un solvant organique hydrophobe (Supported Liquid Membrane), contenant un ligand spécifique, pour la séparation et pré-concentration de métaux traces.

Financement : Fond National Suisse pour la Recherche et Etat de Genève.

Collaboration : Nalini PARTHASARATHY et Jacques BUFFLE (CABE, Université de Genève).

Valorisation : A4, R3.

### 1994-1997 - OM2 programme.

Thème - Étude géochimique des rivières du massif du Rila : impact de l'érosion et de la végétation sur la composition des eaux de surface, au cours des saisons (haut bassin de l'Iskar reka).

Financement : Programme " OM2 ", Observatoire des Montagnes de Moussala, Bulgarie, soutenu par la CEE, le MAE, le CNRS et l'ADEME. Directeur français : Prof. Jean-Pierre CARBONNEL (CNRS – UMR Sisyphé - DR1) ; directeur bulgare : Prof. Jordan STAMENOV (Institut de Recherche Nucléaire et d'Energie Nucléaire, Acad. Sciences Bulgares, Sofia - Directeur de l'institut).

Collaboration : Sophie VIOLETTE (UMR 7619 SISYPHE, P6).

Valorisation : A2, A9, B1, C1, C2, R4, R5.

### 1999-2002 – Transfert des nutriments et des métaux traces dans une zone humide.

Thème - Quantification et modélisation de l'impact d'une zone de rétention sur un cours d'eau dans le transfert de nutriments et de micropolluants métalliques en zone agricole, milieu carbonaté : le Marais de Taligny, Indre et Loire, France.

Financement : bourse de thèse Région Centre, travaux financés par contrats lucratifs (EDF).

Collaboration : thèse de Christelle JAFFRÉ, codirection de thèse avec Daniel GRIMAUD (EA2100 GÉEAC<sup>19</sup>).

Valorisation : R7, R8.

### 1999-2002 – Salinisation d'un aquifère multicouche côtier

Thème - Origine de la minéralisation d'un aquifère côtier : bassin de Kaluvelly, Tamil Nadu, Inde.

Financement : Programme ACI « Eau et Environnement » - coordinateur : Jean-Claude MARÉCHAL (BRGM) + contrats lucratifs (EDF)

Collaboration : Sophie VIOLETTE (UMR 7619 Sisyphé, P6), Nathalie JENDRZEJEWSKI (UMR 7047, Isotopes stables, IPG Paris), Aline DIA (UMR 6118 Géosciences Rennes), Constantin COCIRTA (EA2100 GÉEAC), H. Uwe KASPER (Institut de minéralogie, Université de Cologne).

Valorisation : A5, A8, A12, B2, R6, R9, R10, R11, R13.

### 2002-2003 - Mécanismes locaux de transfert des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux (MÉTALOÉ).

Thème – identification et quantification des mécanismes de contrôle (MO, Fe, Mn) de la distribution de certains métaux traces dans des eaux de sol, le long d'une ligne d'eaux sur un versant de pré, sol contenant des concrétions d'oxydes de Fe et de Mn.

<sup>18</sup> Références relatives aux publications : A, B ou C, pour article de rang A, B, ou C, et R, pour résumé.

<sup>19</sup> Le laboratoire de Tours s'appellera GÉEAC de 1994 à 2007 et sera équipe d'accueil.

Financement : Programme inter-organisme de la Région Centre : METASPACE-METALOE. Coordinateur : Ary BRUAND (UMR 6113 ISTO, Orléans).

Collaboration : Daniel GRIMAUD (EA2100 GÉEAC) ; Patrick ALBERIC, Lydie LEFORESTIER et Jean-Louis ROBERT (ISTO) ; Sophie CORNU (INRA Orléans).

Valorisation : cf. thèse Aurélie PELFRÈNE.

2004-2007 - Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un planosol non pollué (Massif Central, France).

Thème – Mise en évidence des facteurs de contrôle de la spéciation de ces métaux traces dans des eaux de sols, dans deux horizons, sur une ligne d'écoulement des eaux.

Financement : bourse de thèse MRE, travaux financés par METALOE + contrats lucratifs (EDF)

Collaboration : thèse d'Aurélie PELFRÈNE, codirection avec Daniel GRIMAUD (EA2100 GÉEAC)

Valorisation : A6, A7, A10, R16, R20, R21, R22.

2005-2012 - Mobilisation des éléments traces dans un bassin minier, depuis leur source (mines) jusqu'à l'exutoire (lac de barrage).

Thème - Caractérisation et quantification des transferts de métaux traces en solution depuis leurs sources, exploitations minières, jusqu'au bassin de rétention du barrage de Bicaz, via la rivière Bistrița (Roumanie).

Financement : Erasmus et fonds propres – coordinateur : Nathalie GASSAMA

Collaboration : Constantin COCIRTA, Cécile GROSBOIS (UMR 6113 ISTO équipe de Tours<sup>20</sup>) ; Alexandra COURTIN-NOMADE (Université de Limoges, GRESE EA4330), H. Uwe KASPER (Institut de géochimie et de Minéralogie de l'Université de Cologne, Laboratoire de géochimie).

Valorisation : A11, B3, C4, R12, R15, R17, R18, R19, R23, R24, R25, R26 + 1 A soumis.

2011-2013 – Comportement géochimique des éléments traces dans les sources minérales.

Thème - Etude géochimique de sources minérales (25) d'origine variée (Roumanie) : eaux carbogazeuses liées à une activité volcanique néogène, eaux circulant sur des formations évaporitiques de la molasse péricarpathique. Identification des équilibres contrôlant la composition des solutions et étude de la spéciation de certains éléments traces. Ce travail devrait permettre de déterminer si, quel que soit le contexte géochimique précis, un facteur prédomine dans le contrôle de la spéciation d'éléments traces. Dans ces contextes, la composition en majeurs est fixée par les équilibres eau-roche.

Financement : Erasmus et fonds propres – coordinateur : Nathalie GASSAMA

Collaboration : Constantin COCIRTA (ISTO équipe de Tours), H. Uwe KASPER (Institut de géochimie et de Minéralogie de l'Université de Cologne, Laboratoire de géochimie).

Valorisation : aucune à ce jour, mais toutes les analyses sont faites depuis 2006.

2011-2012 – Remobilisation, transport et écodynamique de micropolluants d'origine urbaine dans la Loire.

Thème – Identification des sources et propagation des métaux traces et des HAP au cours d'événements climatiques. Spéciation dans les phases dissoute et particulaires des métaux traces. Toxicité mesurée sur *C. elegans*.

Financement : INSU EC2CO CYTRIX - coordinateur : Fabrice MULLER (ISTO Orléans).

Collaboration : Fabrice MULLER, Mikael MOTELICA-HEINO, Stéphane BINET, Régis GUEGAN, Mohammed BOUSSAFIR (UMR 6113 ISTO équipe d'Orléans) ; Cécile GROSBOIS (UMR 6113 ISTO équipe de Tours) ; Jean-Marc BONZOM (IRSN-LRE Cadarache).

Valorisation : le travail a été arrêté faute de renouvellement par le CNRS.

2011-2012 – Analyse des flux de nutriments en Loire moyenne.

Thème – Quantification des flux de nutriments et de MES à fin pas de temps (journalier), à Saint Satur (18), Cinq-Mars-la-Pile (37) et Montjean sur Loire (49).

Financement : EDF Chatou, Philippe GOSSE - coordinateur : Florentina MOATAR (EA6293 GÉHCO<sup>21</sup>).

<sup>20</sup> Le laboratoire de Tours sera associé à l'UMR 6113 ISTO de 2008 à 2011.

<sup>21</sup> Le laboratoire de Tours est une équipe d'accueil à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2012, EA6293 GÉHCO.

Collaboration : Henri ETCHEBER (EPOC, Bordeaux), Florentina MOATAR (EA6293 GÉHCO), ainsi que des bénévoles de ces trois communes.

Valorisation : la valorisation se fera dans le cadre de la thèse de Camille MINAUDO.

2012-2015 – Effet du changement climatique et des pressions anthropiques sur l'eutrophisation de la Loire.

Thème – Mise en place d'un modèle, à l'échelle du bassin de la Loire, permettant de comprendre l'évolution de l'eutrophisation du fleuve ces dernières décennies et permettant de développer des scénarii prédictifs en fonction des évolutions thermiques, hydrologiques et des pressions anthropiques.

Financement : Plan Loire - coordinateur : Florentina MOATAR (EA6293 GÉHCO).

Collaboration : thèse de Camille MINAUDO (Bourse du Ministère), Henri ETCHEBER, Pierre ANSCHUTZ et Alexandra COYNEL (EPOC, Bordeaux), Florentina MOATAR, Florence CURIE et Cécile GROBOIS (EA6293 GÉHCO), Philippe GOSSE et Emma GOUZE (EDF Direction Recherche et Développement), Maria LEITAO (Bi-Eau), Gilles BILLEN et Josette GARNIER (UMR Sisyphe).

Valorisation : B4.

## Co-Encadrement de thèse

1999-2003. Christelle JAFFRÉ. Quantification et modélisation de l'impact d'une zone de rétention sur un cours d'eau dans le transfert de nutriments et de micropolluants métalliques en zone agricole, milieu carbonaté : le Marais de Taligny, Indre et Loire, France. Thèse soutenue le 14 mars 2003. Daniel GRIMAUD : 40% ; Nathalie GASSAMA : 60%.

2004-2008. Aurélie PELFRÈNE. Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un planosol non pollué (Massif Central, France). Thèse soutenue le 15 mai 2008. Daniel GRIMAUD : 25% ; Nathalie GASSAMA : 75%.

2012-2015. Camille MINAUDO. Effet du changement climatique et des pressions anthropiques sur l'eutrophisation de la Loire. Directrice : Florentina MOATAR ; codirectrice : Nathalie GASSAMA.

## Projets non pourvus<sup>22</sup>

1997 - INCO – COPERNICUS - Study of nutrient and pollutant compound behaviour at a catchment scale for the planning of water resource management. Chef de projet : Nathalie GASSAMA. Proposal n°: PL971132.

1997 – INCO – COPERNICUS - Research of the migration of the uranium and radium application to determine the future radioactive industrial waste product. Chef de projet : Didier KLEIN.

1999 – CEFIPRA/IFCPA (Indo-French Collaborative Advanced Research) – The origin of salt in coastal aquifers: geochemical, hydrodynamical and modelling approaches. A pilot study in the vicinity of Pondicherry, SE India. Chefs de projet : R.L. DHAR (National Geophysical Research Institute, Hyderabad, India) et Nathalie GASSAMA. Proposal n°2300 – WC. Collaboration : NGRI, UMR Sisyphe, IPG Paris, IRD, Institut Français de Pondichéry.

2000 - CEFIPRA/IFCPA (Indo-French Collaborative Advanced Research) – Origin and transfer of salt in coastal aquifers. Chefs de projet : R.L. DHAR (National Geophysical Research Institute, Hyderabad, India) et Nathalie GASSAMA. Proposal n°2500 – WC. Collaboration : NGRI, UMR Sisyphe, IPG Paris.

2000 – ACI-Jeune chercheur - Spéciation des métaux traces dans les eaux : mise au point d'électrodes spécifiques pour la mesure *in situ* - application à la Loire moyenne. Chef de projet : Nathalie GASSAMA.

2000 - ACI-Jeune chercheur – Développement de la géochimie isotopique du chlore. Cycles profonds et superficiels ; applications environnementales et à la surveillance volcanologique. Chef de projet : Nathalie JENDRZEJSKI. N° d'identification : Dossier 3052 CDR 3

---

<sup>22</sup> Le but de ce paragraphe est uniquement de montrer une certaine dynamique dans la recherche de financement bien que cette « dynamique » n'ait pas été suivie d'effet.

- 2000 – EGIDE – Action Intégrée Maroc – Erosion des sols et sédimentation dans les milieux aquatiques continentaux à l’Holocène au Maroc : impact des facteurs climatiques, tectoniques et anthropiques. Chef de projet : Jean-Jacques MACAIRE.
- 2001 – ACI, Comité de Ressources et Compétences Technologiques – HARENA : mesure à haute résolution du système carbonate dans les eaux naturelles. Chef de projet : Gérard SARAZIN.
- 2002 – Programme ORE - Dynamique des processus biogéochimiques dans un fleuve eutrophe. Evolutions à différentes échelles de temps : journalière, saisonnière et pluriannuelle. Application à la Loire moyenne. Chefs de projet : Florentina MOATAR et Daniel GRIMAUD.
- 2003 - ECODYN - Mobilité des métaux traces dans les sols naturels : quantification des réactions aux interfaces solides/solution et au sein de la solution. Chef de projet : Nathalie GASSAMA. Projet n°18.
- 2005 – ECO-NET - Mobilité des métaux traces et des éléments chimiques associés dans les eaux de surface – Application aux bassins miniers et aux sites industriels. Chef de projet : Nathalie GASSAMA.

Total 11 projets, dont 6 en tant que porteur de projet.

## Conventions

Suivi hydro-écologique de la Loire en amont et aval de la centrale de production d’énergie nucléaire d’Avoine (Indre-et-Loire). Contrat avec EDF.

Macroinvertébrés : Nina RICHARD ; Poissons : Catherine BOISNEAU ; Physico-chimie des eaux : Nathalie GASSAMA

2001 à 2005 - Chef de projet : Daniel GRIMAUD

2006 à 2013 - Chef de projet : Nathalie GASSAMA

Ce suivi annuel donne lieu à la rédaction d’un rapport annuel (responsable : Nathalie GASSAMA) et pluriannuel (responsable : Florentina MOATAR) ainsi que d’une présentation orale annuelle au CNPE.

## Contribution à la vie de la communauté scientifique

### Review d’articles

1994 – 2012. 20 articles pour diverses revues : Water Research, Chemical Geology, Revue des Sciences de l’Eau, Etude et Gestion du Sol, Environmental Science and Pollution Research, CATENA, International Journal of Environment and Sustainability, WRI-14, Hydrological Sciences Journal.

Membre de l’équipe éditoriale de la revue “International Journal of Environment and Sustainability” (ISSN 1927-9566). Pour la période 2012-2014.

### Travaux d’expertise

✓ Expertise pour l’INSU – Appel à propositions ANR 2006 - programme Vulnérabilité : Millieu et climats.

Expertise d’un projet de modélisation des ressources en eaux d’aquifères de socle et de leur sensibilité aux changements climatiques.

✓ Projet life SEMEAU : Application de la Directive Cadre sur l’Eau (DCE) par la mise en œuvre d’un système expert de modélisation totale d’une masse d’eau. Coordination : Patrick LACHASSAGNE, Groupe Danone.

01/01/09 au 31/12/12. Participation au comité scientifique (géochimie des eaux), pour le suivi du projet et pour le colloque qui a clos ce programme. Le contenu du projet est accessible sur : <http://www.life-semeau.eu/>

SEMEAU INTERNATIONAL CONFERENCE – How to combine forest management, local development and protection of surface and groundwater ? 17-19 octobre 2012, Vulcania, Clermont-Ferrand, France.

### Commissions de spécialistes

Université de Tours Suppléante de Constantin COCIRTA de 2001 à 2007.

Université d’Orléans Suppléante de Christian DI-GIOVANNI de 2001 à 2003. Titulaire nommée de 2004 à 2007.

Université de Limoges Suppléante de Cécile GROSBOIS de 2004 à 2006.

### Comité de sélection

Université de Tours – 1 poste MCF en 2010

## Conseil National des Universités (CNU 36<sup>ème</sup> section)

Elue au collège B suite à la démission de Benoît LAIGNEL (promu professeur des universités) en octobre 2004, mandat 2004-2007.

Elue au collège B (maîtres de conférences) pour le mandat 2008-2011.

## Tâches collectives au sein du laboratoire et du département

### Page web

A l'initiative et en charge de la page web du GÉEAC de 2003 (création) à 2008.

### Développement et gestion de la plateforme d'analyses de chimie des eaux<sup>23</sup>

Depuis mon arrivée à Tours, je suis en charge de l'optimisation analytique, de la gestion et de la maintenance du parc d'appareils de mesure de chimie analytique pour l'enseignement et pour la Recherche. Au cours de ces 16 années, nous avons acquis un certain nombre de matériels nous permettant d'être autonome pour les prélèvements et conditionnement d'échantillons d'eau, et pour les analyses courantes : cations et anions majeurs, nutriments, carbone organique dissous et particulaire, cations mineurs (GFAAS). L'acquisition de ces matériels a été possible grâce à des dons d'autres laboratoires, des financements de la Région Centre, des contrats lucratifs.

Parallèlement, la surface de travail s'est agrandie. D'une salle, nous avons actuellement deux salles pour la préparation et l'analyse des échantillons, plus une salle de TP dans laquelle nous avons le spectromètre d'absorption atomique et le chromatographe en phase gazeuse.

### Responsabilité au sein du Département Géosciences-Environnement

Responsable de la 3<sup>ème</sup> année de la licence de sciences de la Terre et de l'Environnement depuis le 1<sup>er</sup> décembre 2012

## Publications et Communications scientifiques

### Articles<sup>24</sup>

#### Rang A

- A1 - **GASSAMA N.**, SARAZIN G. and EVRARD M., 1994. The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake: an application of a square-wave voltammetry method. *Chemical Geology* 118, 221-233.
- A2 - **GASSAMA N.** and VIOLETTE S., 1997. Geochemical study of surface waters of mountain granitic area. The Iskar upper watershed: Massif of Rila, Bulgaria. *Water Research* 31(4), 767-776.
- A3 - BEAUCAIRE C., **GASSAMA N.**, TRESONNE N. and LOUVAT D., 1999. Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. *Applied Geochemistry* 14, 67-84.
- A4 - PARTHASARATHY N., BUFFLE J., **GASSAMA N.** and CUENOD F., 1999. Speciation of trace metals in waters: direct selective separation and preconcentration of free metal ion by supported liquid membrane. *Chemical Analysis (Warsaw)* 44, 455-470.
- A5 - d'OZOUVILLE N., VIOLETTE S., **GASSAMA N.**, DIA A. and JENDRZEJEWSKI N., 2006. Origin and modelling of water salinization in a coastal aquifer of the Bay of Bengal: The Kaluvelly watershed, Tamil Nadu, India. *Bulletin de la Société Géologique de France* 177(6), 333-345.
- A6 - PELFRÈNE A., **GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2008. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. *Electroanalysis* 20 (8), 841-850.
- A7 - PELFRÈNE A., **GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2009. Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: distribution and controlling factors. *Applied Geochemistry* 24, 96-105.
- A8 - **GASSAMA N.**, DIA A. and VIOLETTE S., 2012. Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability. *Hydrological Processes* 26, 168-188.

<sup>23</sup> L'ensemble de l'équipement actuel est présenté sur le site du GÉHCO.

<sup>24</sup> La numérotation des articles et résumés est chronologique.

- A9 – **GASSAMA N.** and VIOLETTE S., 2012. Assessment of weathering and biological activity in the regulation of stream water chemistry in a subalpine area. *Hydrological Sciences Journal* 57 (3), 535-546.
- A10 – PELFRÈNE A. and **GASSAMA N.**, 2012. Competition between particles and dissolved organic matter for trace metals binding in unpolluted soil solutions: monitoring and thermodynamic approaches. *Bulletin de la Société Géologique de France* 183 (3), 189-201.
- A11 – **GASSAMA N.**, COCIRTA C. and KASPER H.U., 2012. Use of major and selected trace elements to describe mixing processes in a water reservoir. *Comptes-Rendus Géoscience* 344, 25-32.
- A12 – **GASSAMA N.**, KASPER H.U., DIA A., COCIRTA C. and BOUHNİK-LECOZ M., 2012. Discrimination between different water bodies from a multi-layered aquifer (Kaluvelly watershed, India): trace element signature. *Applied Geochemistry* 27, 715-728.

#### En cours de rédaction

- GASSAMA N.**, COCIRTA C. and KASPER H.U. . Geochemical and hydrodynamic control on trace element transport in a reservoir: impact of interflow current.

#### Rang B

- B1 - VIOLETTE S., **GASSAMA N.** and ESPINOSA L., 1997. Hydrochimie des eaux de surface en zone de montagne sur socle cristallin, Massif du Rila (Bulgarie). IAHS-Red Book Series Publ. n° 244, 325-333.
- B2 - **GASSAMA N.**, VIOLETTE S., D'OZOUVILLE N., DIA A. & JENDRZEJEWSKI N., 2003. Multiple origin of water salinization in a coastal aquifer, Bay of Bengal. *IAHS Publ.* no. 278, 471–476
- B3 - **GASSAMA N.**, COCIRTA C., KASPER H. U., 2009. Hydrodynamics of the Bicaz lake. Considerations based on selected major and trace elements. *Anale Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" Iasi, geologie, Tomul LV (1)*, 39-64.
- B4 – MINAUDO C., MOATAR F., MEYBECK M., CURIE F., **GASSAMA N.**, LEITAO M., 2013. Loire River eutrophication mitigation (1981-2011) measured by seasonal nutrients and algal biomass cycles. IAHS-Red Book Series Publ. n° XX, XX (to be published).

#### Rang C

- C1 - VIOLETTE S. and **GASSAMA N.**, 1995. Etude hydro-biogéochimique des systèmes aquatiques du Massif du Rila. Institut de Recherche Nucléaire et d'Energie Nucléaire, Projet OM2, fascicule 3, Sofia, 87-102.
- C2 – **GASSAMA N.**, VIOLETTE S. and ESPINOSA L., 1997. Rapport de mission du groupe hydrochimie, avril et octobre 1996, dans le cadre du programme OM2. Institut de Recherche Nucléaire et d'Energie Nucléaire, Projet OM2, fascicule 6, Sofia, 59-62.
- C3 – COCIRTA C., **GASSAMA N.**, 2009. Le plagioclase à structure complexe dans les associations enclaves mafiques - granitoïdes (données nouvelles). *Romanian Journal of Mineralogy* 84,.
- C4 - **GASSAMA N.**, KASPER H. U., COCIRTA C., 2009. Geochemical behaviour of trace elements in a mesotrophic reservoir with disturbed water stratification. *Romanian Journal of Mineralogy* 84, 89-91.

#### Participation à des congrès - Actes de colloques - Résumés

- R1 - **GASSAMA N.**, G. MICHARD, C. BEUCAIRE and G. SARAZIN, 1993. Behaviour of nickel and cobalt in natural waters of granitic areas : a first approach. 3<sup>ème</sup> International Symposium sur la Géochimie de la Surface de la Terre, Penn State, Pennsylvanie, Août 1993. *Chemical Geology* 107, 417-421. Poster
- R2 - BEUCAIRE C., **N. GASSAMA**, N. TRESONNE and D. LOUVAT, 1995. Geochemical evolution of saline waters in crystalline rocks: Chardon mine (France) - Part I: Behaviour of main ions. Proceedings of the 8<sup>th</sup> international symposium on Water-Rock Interaction, Kharaka & Chudaev (Eds), 1995, Balkema, Rotterdam, 433-436.
- R3 - **GASSAMA N.**, PARTHASARATHY N. and BUFFLE J., 1995. Potentialities of supported liquid membrane for metal speciation studies under natural water conditions. 3<sup>ème</sup> conférence internationale sur la Biogéochimie des éléments traces, 15-19 mai 1995, Paris, France. A1
- R4 - **GASSAMA N.** and S. VIOLETTE, 1998. Geochemical study of surface waters in the Rila massif (Bulgaria) – Importance of weathering characteristics and atmospheric inputs. Institut de Recherche Nucléaire et d'Energie Nucléaire, proceedings du symposium Projet OM2, Sofia, 55-64.

- R5 - **GASSAMA N.** and S. VIOLETTE, 1998. Identification and assessment of relative importance of natural processes regulating stream water chemistry in subalpine area. 8th Goldschmidt Conference, Toulouse September 1998. *Mineralogical Magazine*, vol.62A part1, 507-508. Poster
- R6 - **VIOLETTE S., N. GASSAMA** and N. JENDRZEJEWSKI, 2001. Coastal aquifer in the Bay of Bengal – Is water salinization due to seawater intrusion or does it have multiple origins ? Proceedings of the First International Conference on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers. Essaouira, Morocco, April 23-25, 2001. CD-Rom
- R7 - **JAFFRÉ C., GRIMAUD D. et GASSAMA N.**, 2002. Caractérisation et quantification des interactions solution-phases solides dans une zone humide: application aux nutriments et aux micropolluants métalliques dans le bassin versant du Négron (Indre-et-Loire, France). Journées Bassins Versants, Clermont-Ferrand. 12-13 mars 2002. Poster
- R8 - **JAFFRÉ C., D. GRIMAUD** and **N. GASSAMA**, 2002. Caractérisation et quantification des interactions solution-phases solides dans une zone humide : application aux micropolluants métalliques dans le bassin versant du Négron. 19<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Nantes. 9-12 avril 2002. p.142-143.
- R9 - **GASSAMA N.**, S. VIOLETTE, N. D'OZOUVILLE & A. DIA, 2002. Multiple origin of water salinization in a coastal aquifer, south India – Geochemical point of view. Goldschmidt Conference, Davos August 2002. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, A265. Poster
- R10 - **GASSAMA N.**, VIOLETTE S., D'OZOUVILLE N., DIA A., JENDRZEJEWSKI N., 2003. Multiple origin of water salinization in a coastal aquifer in the Bay of Bengal. 2<sup>nd</sup> International Conference on "Water Quality Management", 13-15 February 2003, New Delhi, India. Proceedings, G.N. Mathur and A.S. Chawla editors, CBIP, III-98 – III-105.
- R11 - **GASSAMA N., H. U. KASPER**, A. DIA, N. JENDRZEJEWSKI, C. COCIRTA and S. VIOLETTE, 2005. Characterization of water bodies from aquifers with the same geological origin. International Earth Science Colloquium on the Aegean Regions, IESCA 2005, (October 4-7 2005 Izmir, Turkey), 198-199. Poster.
- R12 - **GASSAMA N.**, COCIRTA C., KASPER H. U., APETRAEI N. A., 2006. Hydrogeochemistry of the Bicaz storage lake, East Carpathians, Romania. 7<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry, ISEG 2006, 24-27 September 2006, Beijing, China. Chinese Journal of Geochemistry, Vol 25 (Suppl.), 157-158, Beijing [Science Press Beijing, China; VSP, Utrecht, The Netherlands Tokyo, Japan (ISSN 1000-9426, CN52-1043/P)]. Poster.
- R13 - **GASSAMA N.**, KASPER H. U., DIA A., JENDRZEJEWSKI N., COCIRTA C., VIOLETTE S., 2006. Chemical characterization of aquifers with the same geological origin. 7<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry, ISEG 2006, 24-27 September 2006, Beijing, China. Chinese Journal of Geochemistry, Vol 25 (Suppl.), 158, Beijing [Science Press Beijing, China; VSP, Utrecht, The Netherlands Tokyo, Japan, (ISSN 1000-9426, CN52-1043/P)]. Poster.
- R14 - **COCIRTA C.** and **GASSAMA N.**, 2006. Evolution thermique des magmas basiques à l'origine des enclaves microgrenues mafiques incluses dans les granitoïdes (présenté en Roumain). Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie, Minéralogie, Pétrologie - de l'Université Al. I Cuza de Iasi, (symposium M. Savul), Roumanie, 28 octobre 2006.
- R15 - **GASSAMA N.**, COCIRTA C., KASPER H.U. AND APETROAIEI N.I. (2006). La géochimie des éléments majeurs et la dynamique du lac de Bicaz – Roumanie. Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie, Minéralogie, Pétrologie - de l'Université Al. I Cuza de Iasi (symposium M. Savul), Roumanie, 28 octobre 2006.
- R16 - **PELFRÈNE A., GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2006. Mobilité des métaux traces dans un sol le long d'une ligne d'écoulement d'eau : spéciation et facteurs de contrôle. RST, Dijon décembre 2006. Résumé p. 172. Présentation orale.
- R17 - **GASSAMA N.**, COCIRTA C. and KASPER H. U., 2007. The Bicaz lake (Romania): Hydrodynamics and trace element behaviour. Goldschmidt Conference Abstracts, Cologne August 2007, GCA, A310. Poster
- R18 - **GASSAMA N.**, COCIRTA C. and KASPER H.U., 2007. Trace metal characteristics of the Bicaz lake (East Carpathians, Roumania). A case study of hydrodynamic impact. Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie, Minéralogie, Pétrologie - de l'Université Al. I Cuza de Iasi (symposium M. Savul), Roumanie, 27 octobre 2007.
- R19 - GROSBOIS C., COURTIN-NOMADE A., **COCIRTA C.** and **N. GASSAMA**, 2007. Phases authigènes et détritiques porteuses de métaux traces dans les sédiments de la rivière Bistrita, Roumanie (présenté en Roumain). Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie, Minéralogie, Pétrologie - de l'Université Al. I Cuza de Iasi (symposium M. Savul), Roumanie, 27 octobre 2007.



- R20 - PELFRÈNE A., **GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2007. Mobility of major- and minor- element and trace metals in soil solutions: distribution, speciation and controlling factors. EGU, Vienna April 2007. Geophysical Research Abstracts, Vol.9, 03611. Poster
- R21 - PELFRÈNE A., **GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2007. Speciation of Cd, Cu and Pb by DPASV in unpolluted soil solutions. Goldschmidt Conference Abstracts, Cologne August 2007, GCA Special Issue, A772. Présentation orale.
- R22 - PELFRÈNE A., **GASSAMA N.** and GRIMAUD D., 2007. Mobility of trace metals in soil solutions: speciation and controlling factors. Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie des métaux lourds dans les sols - de l'Université Al. I Cuza de Iasi, Roumanie, 27 octobre 2007.
- R23 – COCIRTA C., **GASSAMA N.** and KASPER H.U., 2008. Geochemical behaviour of trace elements in a mesotrophic lake with disturbed water stratification. Goldschmidt Conference Abstracts, Vancouver, July 2008; GCA Special Issue, A171. Poster
- R24 – KASPER H.U., **GASSAMA N.** and COCIRTA C., 2008. The dammed lake of Bicaz (Romania) as a sink for trace metals from the Bistrita mining district. 33<sup>th</sup> IGC, Oslo, August 2008. Poster
- R25 - **GASSAMA N.**, KASPER H.U. and COCIRTA C., 2008. Transport des éléments traces par les particules Al-Fe dans le lac de Bicaz. Présentation orale à la Réunion annuelle des Sciences de la Terre – Section Géochimie, Minéralogie, Pétrologie - de l'Université Al. I Cuza de Iasi (symposium M. Savul), Roumanie, 25 octobre 2008.
- R26 - **GASSAMA N.**, KASPER H.U. and COCIRTA C., 2009. Geochemical behaviour of trace elements in a mesotrophic reservoir with disturbed water stratification. *International Symposium Mineralogy and Geodiversity (Dedicated to the 70th anniversary of Prof. Dr. Emil Constantinescu, Bucharest 30-31 october 2009)* in: Romanian Journal of Mineralogy 84, 89-91. Poster

## Rapports pour contrats

Surveillance hydroécologique du CNPE d'Avoine, contrat financé par EDF

De 2002 à 2006. GRIMAUD D., **GASSAMA N.**, RICHARD N., BOISNEAU C., 200n+1. Suivi hydroécologique de la Loire à Avoine pour l'année 200n.

De 2007 à 2012. **GASSAMA N.**, RICHARD N., BOISNEAU C., 200n+1. Suivi hydroécologique de la Loire à Avoine pour l'année 200n.

## Enseignement - Détail des enseignements par année

Le contenu des enseignements ne sera détaillé que lors de leur mise en place, sachant qu'ils seront effectués plusieurs années de suite, bien que des modifications interviennent. Des tableaux synthétiques, présentant la répartition des interventions, cours, travaux dirigés (TD) et travaux pratiques ou de terrain (TP), par niveau, Licence 1, 2, 3, Master 1, 2, permettent un aperçu rapide des charges annuelles (p123).

### Année universitaire 1995-1996

TP de 3<sup>ème</sup> année (équivalent maîtrise dans le cursus français) de Chimie Analytique pour des étudiants en Biochimie et en Chimie à l'Univ. de Genève

Polarographie ordinaire, Polarographie et voltamétrie ordinaire et pulsée, Chromatographie en phase liquide haute-performance, Spectrométrie d'émission atomique.

- Elaboration de deux nouvelles séries de travaux pratiques conjointement avec une autre assistante (Rachel FERRETTI) Une série porte sur l'étude de 3 types d'eaux : eau de zone agricole, eau sur décharge de BTP et eau de lagune (étang de Thau). L'autre porte sur l'étude de 3 types de solides : sol agricole, sol de décharge de BTP, algues de l'étang de Thau.

Co-encadrement d'un stage de terrain pour étudiants en diplôme de l'Environnement (équivalent DEA français) - Etude d'un lac eutrophe au début de l'été.

### Année universitaire 1996-1997

#### Enseignement de Géologie

DEUG SV1-ST1 - 1 séance de TD (2h) de pétrologie ; 2 de TD (2h) de cartographie : systèmes tabulaire et monoclinale

DEUG ST1 et DEUG SV2 - 4 séances de TP (3h) : minéralogie, pétrologie magmatique, métamorphique et sédimentaire

DEUG ST1 – travaux de terrain – Sud Touraine (1 journée).

DEUG ST2 - 1 séance de TD en granulométrie et 1 excursion sur le terrain d'une semaine (sédimentologie, magmatisme et tectonique)

### Autres Enseignements

- Science de l'atmosphère et de l'hydrosphère (SAH) - DEUG ST1

3 séances de TD (2h) en physico-chimie de l'atmosphère : masse, variation de la pression, bilan radiatif, chimie de la basse atmosphère, composés organochlorés.

4 séances de TD (2h) en chimie de l'eau : équilibres acido-basiques (diagrammes  $\log C=f(\text{pH})$ ), notion de réserve alcaline, oxydo-réduction (diagrammes  $\text{pe}=f(\text{pH})$ ), précipitation-dissolution.

3 séances de TP (3h) en chimie de l'eau (Station d'épuration de Tours, Mesure des paramètres physico-chimiques d'un lac, TP-atelier « études comparatives de divers types d'eaux et de solides » en salle)

- Chimie des eaux - MST IMACOF<sup>25</sup> - 1<sup>ère</sup> année

7 séances de TD (2h) : équilibres acido-basiques ( $\log C=f(\text{pH})$ ), notion de réserve alcaline, oxydo-réduction ( $\text{pe}=f(\text{pH})$ ), précipitation-dissolution, complexation, notion de spéciation d'une solution naturelle.

## Année universitaire 1997-1998

### Enseignement de Géologie & Chimie de l'eau

DEUG ST2 - 1 excursion sur le terrain d'un week-end (sédimentologie et paléontologie)

DEUG ST1- SAH

3 séances de TP (3h) en chimie de l'eau (STEP de Tours, Mesure des paramètres physico-chimiques d'un lac, Centrale nucléaire de production d'électricité de Chinon).

### Ouverture de la Maîtrise en Sciences de l'Environnement

- Géochimie de l'Ecosphère

7 séances de 2h de TD : équilibres acido-basiques ( $\log C=f(\text{pH})$ ), notion de réserve alcaline, oxydo-réduction ( $\text{pe}=f(\text{pH})$ ), précipitation-dissolution, complexation, notion de spéciation d'une solution naturelle, cinétique des réactions chimiques.

- Fonctionnement des systèmes aquatiques continentaux – Milieux naturels et anthropisés

10h Cours - 5h TD : relations au sein de l'hydrosphère, les eaux de pluies, les eaux continentales (fleuves, lacs, estuaires, phases soluble - particulaire), profil d'étude des systèmes aquatiques (échantillonnage, identification des processus de régulation), comportement des métaux de transition et des métaux lourds, comportement des nutriments, notion de polluant, étude de cas, restauration des milieux détériorés par les activités humaines.

- TP de Chimie analytique

6 séances de 4h ayant lieu à l'IUT de Tours : spectrométrie AA et EA en flamme, d'absorption moléculaire, complexométrie, dosage acido-basique, électrophorèse capillaire et chromatographie en phase gazeuse ; analyse des échantillons du stage en Brenne. avec Cécile GROSBOIS et Abdel-Kader AHRKA

- Stage de terrain en Brenne (avec Daniel GRIMAUD)

2 jours et ½ . 2 thématiques : eaux de surface, suivi de l'évolution de la chimie d'un cours d'eau d'amont en aval avec deux passages d'étang ; eaux profondes, circulation (mélange d'eaux-eaux isolées). Echantillonnage, analyses sur place et au gîte.

## Année universitaire 1998-1999

- Certificat préparatoire en chimie générale - MST IMACOF - 1<sup>ère</sup> année.

10 séances de 2 h Cours-TD : Atomistique, état de la matière, thermodynamique chimique et cinétique.

- Hydrosphère-atmosphère : fonctionnement interne et relation au sein du système « Terre » - MAÎTRISE BPE<sup>26</sup>.

8 séances de 2h de Cours. Pluies, eaux continentales (rivières, lacs), estuaires, cycles de C, N, et P, comportement des métaux ; océans dynamique et composition ; constitution de l'atmosphère, réactions chimiques radicalaires, ozone, gaz à effet de serre.

## Année universitaire 2000-2001

- Thermodynamique chimique – cours commun à la Licence Sciences de la Terre (LST) et la MST IMACOF – 1<sup>ère</sup> année.

10 séances de 2h Cours : Atomistique, état de la matière, thermodynamique chimique et cinétique.

- Sciences de la Terre : éléments de géologie ; éléments d'hydrogéologie et d'hydrologie – CESA<sup>27</sup> - IUP1.

10 séances de 2h Cours : Formation et structure de la Terre, roches et minéraux, datations, dynamique de l'écorce terrestre, propriétés des roches et terrains, risques naturels et impacts aménagements, bassin versant, nappes et dynamique, rivières et dynamique, risque hydrologique.

- Terrain le Caroux - LST

<sup>25</sup> IMACOF : Ingénierie des Milieux Aquatiques et Corridors Fluviaux.

<sup>26</sup> BPE : Biologie des Populations et Ecologie.

<sup>27</sup> CESA : Centre d'Etudes Supérieures d'Aménagement.

18h TP : Mise en place et contexte du dôme du Caroux, Montagne Noire. Co-encadrement.

### Année universitaire 2001-2002

TP physico-chimie des eaux - MST IMACOF – 1<sup>ère</sup> année

2 séances de 2h de TP : présentation synthétique et critique des différentes techniques analytiques pour l'analyse des eaux ; simulation de l'étude de cas concrets d'eaux et de sols : prélèvement, conditionnement, stockage, analyse (choix des techniques), validité des données.

### Année universitaire 2002-2003

Chimie générale et Thermodynamique chimique, adaptation du cours - IUP1 IMACOF.

Éléments d'Hydrogéologie et Hydrologie - DUT2 Génie de l'environnement

8h de CM : notion de bassin versant, bilan hydrologique, porosité, perméabilité, loi de Darcy, aquifère, nappe libre, nappe captive, nappe perchée, dynamique des nappes, notions d'hydrologie, morphologie des cours d'eau et hiérarchisation, dynamique, chronique hydrologique, notion d'année moyenne.

### Année universitaire 2004-2005

Conférence-cours sur la géochimie des eaux appliquée aux eaux de surface – programme Erasmus, Université de Iasi, Roumanie

3h de cours de présentation de cette spécialité.

### Année universitaire 2005-2006

Réhabilitation des milieux pollués - Licence STU 2<sup>ème</sup> année

4h CM, 4h TD, 8h TP. Notion de polluant, quantification de la pollution, état initial connu, notion de norme, eutrophisation et acidification des milieux aquatiques, restauration des milieux aquatiques. Visite de STEP, visite de carrières en cours et réhabilitées. (en parallèle, un cours est fait sur les sols).

Thermodynamique chimique, cinétique et géochimie – Licence STU 3<sup>ème</sup> année

20h CM et 10 h TD. Propriétés chimiques des éléments, 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup> et 3<sup>ème</sup> principes, équilibre chimique, potentiel chimique, loi d'action de masse, règle des phases, diagramme de phases, loi de partage ; cinétique de la réaction chimique, réactions d'ordre 0, 1, 2, énergie d'activation, catalyseur, inhibiteur ; géochronologie, isotopes radiogéniques, utilisation des géochronomètres.

Ecole de terrain - Eaux - Licence STU 3<sup>ème</sup> année (Couplée à une école de terrain « sols »)

12,5h TP. Etude simplifiée de la chimie d'un cours d'eau : le vieux Cher. Prélèvement et mesures sur le terrain (6 stations), analyses au laboratoire (alcalinité, Ca et Mg par complexométrie, orthophosphates par colorimétrie), interprétation des résultats.

### Année universitaire 2006-2007

Evaluation de la qualité des eaux – Master Gestion des hydrosystèmes 1<sup>ère</sup> année

12h CM et 4 h TD. Méthodes physico-chimiques d'analyses. Choix d'une méthode, mesure et incertitude, techniques classiques, méthodes de quantification d'une réaction chimique (gravimétrie, titrimétrie), méthodes électriques (potentiométrie, conductimétrie, voltamétrie, coulométrie), méthodes optiques (spectrométrie moléculaire UV-visible, IR ; spectrométrie atomique d'émission/d'absorption ; spectrométrie de masse), méthodes de séparation (extraction, chromatographie, électrophorèse capillaire), étude d'échantillons solides (MEB, microsonde électronique et ionique, spectrométrie de diffraction des rayons X, Raman, fluorescence X), mise en solution des solides, applications aux milieux naturels.

Compléments de Géologie - DUT2 Génie de l'environnement

20h CM et 4 h TD. Structure du globe, matériaux de l'écorce terrestre (éléments de cristallographie, minéralogie, reconnaissance macroscopique), roches magmatiques, roches sédimentaires, roches métamorphique, déformation, transferts de chaleur dans le manteau, lithosphère océanique, lithosphère continentale, propriétés des roches et des terrains, géophysiques appliquée à l'étude des terrains (sismique réfraction, résistivité des roches, gravimétrie), séismes et risque sismique.

### Année universitaire 2007-2008

Bio-géochimie de l'environnement II, partie 1 - Master Gestion des hydrosystèmes 1<sup>ère</sup> année

10h CM et 10h TD. Mécanismes impliqués. Les espèces présentes dans l'eau, loi d'action de masse, coefficient d'activité, réactions acido-basiques, diagrammes  $\log C = f(\text{pH})$ , réactions redox, diagrammes pe-pH, réaction de dissolution –précipitation, associations minérales, réactions de complexation, cinétique chimique.

Enveloppes externes de la Terre – Licence SVT1

1,5 h CM. Atmosphère : origine, évolution, composition actuelle, structure verticale, structure horizontale de la troposphère, bilan radiatif. Hydrosphère : répartition entre différents réservoirs, cycle de l'eau, composition des eaux naturelles (eaux de pluies, eaux continentales, océans), circulation des océans.

### Année universitaire 2008-2009

#### Géochimie appliquée à l'Environnement – Licence STU 1<sup>ère</sup> année

4h CM, 4h TD. Altération et minéralisation des eaux, représentation schématique de la composition de l'eau ( $\log c = f(\text{pH})$  ;  $p_e = f(\text{pH})$ ), stabilité des minéraux, taux d'altération, conditions réactionnelles, géothermomètres, isotopes stables, halogénures, métaux de transition.

#### Thermodynamique des magmas – Licence STU 2<sup>ème</sup> année

15h CM, 5h TD et 4h TP. Concepts de base, principes, équilibres chimiques, équilibres physiques, mélanges binaires, loi de Raoult, loi de Henry, notion d'azéotrope, liquides partiellement miscibles, binaires solides/liquide (solides miscibles/liquides miscibles, solides non miscibles/liquides miscibles, solides partiellement miscibles/liquides miscibles, solides non miscibles/liquides partiellement miscibles, formation d'un composé intermédiaire), mélange de phases dans les systèmes géologiques (solution solide, fusion congruente, fusion incongruente), diagramme ternaire solides non-miscibles, équilibre avec 1 solution solide.

### Année universitaire 2011-2012

#### Sciences de la Terre et de l'Univers – Licence STU 1<sup>ère</sup> année

4h TP. 2 séances de TP tutoré. Séance 1—cristallographie : univers 1D, 2D, 3D ; identification des mailles et des éléments de symétrie ; séance 2 – minéralogie (structure des silicates et composition) ; déformation enregistrée dans les roches.

#### L'expérimentation en recherche scientifique – Master2 recherche

3h TD. A partir d'une question scientifique faire établir par les étudiants la démarche expérimentale à appliquer, puis travail sur l'exploitation des données. TD fait à partir d'un article sur la détermination des propriétés d'adsorption d'un solide naturel.

### Année universitaire 2012-2013

Ouverture de la L3 Pro Forêts Gestion et Préservation de la ressource en eau avec le LEGTA des Barres

#### Géochimie des eaux – Licence L3 Pro Forêt

9h CM, 12h TD. Equilibres acido-basiques ( $\log C=f(\text{pH})$ ), notion de réserve alcaline, oxydo-réduction ( $p_e=f(\text{pH})$ ), précipitation-dissolution, complexation, application à des exemples simples ; cycle biogéochimique sous forêt, interaction eau-sol.

#### Pétrologie métamorphique – Licence STU 2<sup>ème</sup> année

10h CM. Les facteurs du métamorphisme, notions d'intensité, faciès, isogrades ; gradients de métamorphisme ; déformation et texture des roches, recristallisation à l'équilibre, métasomatisme ; métamorphisme local (exemples), de contact, dynamique, d'impact, hydrothermal ; métamorphisme régional (exemples), HP-BT, MB-HT, PB-HT ; géobaromètres, géothermomètres.

## Encadrement de stages de Recherche

L1 : 1 ; L2 : 2 ; L3 : 5 ; M1 :9 ; M2 :2. Total : 19 stages.

## Jurys spécifiques

**juin 1997** : jury de baccalauréat – section hôtellerie, Blois, Loir et Cher.

**Juin 2007** : jury de baccalauréat - Amboise

**Juin 2001 à septembre 2006** : jury de DEUG SVT1 et SVT2, puis L2 et L3 Biologie – Institut d'Écologie Appliquée, Université Catholique de l'Ouest, Angers, Maine et Loire.

## Synthèse des interventions en enseignement

En résumé :

année universitaire	DEUG	licence	maîtrise	MST1 (IMACOF)	IUP1 (CESA)	Total en éq. TD
1995-1996	0	0	174			174
1996-1997	198	0	0	12	0	210
1997-1998	160	0	80	0	0	240
1998-1999	141,3	0	90	25	0	256,3
1999-2000	81,3	0	88,5	25	0	194,8
2000-2001	101,33	15*+12	87,67	15*	30	234
2001-2002	79,33	15*+12	87,67	15*+5,33	30	229,33

\* : heures communes.

année universitaire	DEUG	licence	maîtrise	IUP1 (CESA+IMACOF)	EPU1	DUT2	Total en éq. TD
2002-2003	24	15	89,67	60,33	27	12	228
2003-2004	48	15	95,67	60,33	27	12	254

année universitaire	L1	L2	L3	M1	M2	IUP1 (IMACOF)	EPU1 L3 Pro	DUT2	Total en éq. TD
2004-2005	40,00	12	15,00	50,33	-	53,5	9	13	192,83
2005-2006	38,67	17,17	49,33	50,33	-	41,50	0	1	198,00
2006-2007	46,00	12,50	49,33	68,33	-	-	-	46	222,16
2007-2008	26,50	4,00	41,00	90,33	-	-	-	36	197,83
2008-2009	38,50	44,83	10,66	81,33	-	-	-	34	209,33
2009-2010	36,50	37,17	30,00	79,17	5,50	-	-	34	222,33
2010-2011	40,50	39,83	30,00	77,33	-	-	-	34	221,66
2011-2012	52,50	39,83	30,00	79,33	9,75	-	-	34	245,41
2012-2013	37,83	52,33	26,00	62,50	3,67	-	25,5	34	241,83

Proportion en équivalents TD :

année universitaire	cours		TD		TP		Total en éq. TD
1996-1997	0	0%	128	61%	82	39%	210
1997-1998	15	6%	103	43%	122	51%	240
1998-1999	54	21%	91	35,5%	111,3	43,5%	256,3
1999-2000	52,5	27%	61	31%	81,3	42%	194,8
2000-2001	72	31%	84	36%	78	33%	234
2001-2002	72	31%	62	27%	95,33	42%	229,33
2002-2003	126	55%	54	24%	48	21%	228
2003-2004	132	52%	74	29%	48	19%	254
2004-2005	70,5	36%	65	34%	57,33	30%	192,83
2005-2006	69	35%	70	35%	59	30%	198
2006-2007	106,50	48%	70	31,5%	45,67	20,5%	222,16
2007-2008	106,50	54%	52	26%	37,33	19%	197,83
2008-2009	105	50%	49	23%	55,33	26%	209,33
2009-2010	102	46%	51	23%	69,33	31%	222,33
2010-2011	100	45%	49	22%	72,66	33%	221,66
2011-2012	104,25	42%	56,5	23%	84,67	35%	245,41
2012-2013	116,50	48,2%	54	22,33%	61,33	25,4%	241,83
moyenne	77	34%	69	31%	73	32%	227,33

## Choix d'articles personnels



PERGAMON

Applied Geochemistry 14 (1999) 67–84

---

---

**Applied  
Geochemistry**

---

---

# Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin

Catherine Beaucaire<sup>a</sup>, Nathalie Gassama<sup>a, \*</sup>, Nathalie Tresonne<sup>a</sup>, Didier Louvat<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Commissariat à l'Energie Atomique, DESD/SESD, Saclay, France*

<sup>b</sup>*Commissariat à l'Energie Atomique, DESD/SESD, St Paul lez Durance, France*

Received 12 April 1997; accepted 1 December 1997

Editorial handling by A. Appelo

---

## Abstract

In this study, the chemical evolution of high  $\text{Cl}^-$  Chardon mine groundwaters is modelled as a mixing between an oxidising recharge and an old marine component on which the water–rock interaction is superimposed. Chemical and isotopic similarities with saline Carnmenellis mine groundwaters are emphasised and a general comparison with other brines is discussed.

The cation content of deep granitic groundwaters is indicative of the water–rock interaction. In the case of Chardon and Carnmenellis groundwaters, the high Na/Cl ratio can still be related to the contribution of a brine of sedimentary origin to the water salinity. The differences in the hydrochemistry related to their geological context only appears at the trace metals level. On the contrary, brines in plutonic rocks which exhibit a low Na/Cl ratio represent groundwaters having a residence time in the host rock, long enough to equilibrate with secondary aluminosilicates. In that case, the brine origin is difficult to assess if only based on the water cation content. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

---

## 1. Introduction

Geochemical characterisation of deep groundwaters in crystalline rocks is one of the important issues of geological disposal of radioactive waste and of Hot Dry Rock geothermal exploitation. Several pilot studies related to deep geological disposal or to HDR reservoir, and developed either in granitic shield or in individual pluton, have described the average features of water–rock equilibrium evolutionary paths (e.g. for deep geological disposal: Frape et al., 1984; Vovk,

1987; Report on the International Stripa Project, 1989; Pearson et al., 1991—e.g. for HDR reservoir: Richards et al., 1992; Pauwels et al., 1992).

Among the approaches used to evaluate the degree of maturation of water masses and their distance toward water–rock equilibrium, conceptual geothermal models have been applied to deep granitic water to evaluate low temperature equilibrium (Grimaud et al., 1990). This approach actually explains cationic content of the water as a global equilibrium with respect to a rock mineral assemblage (Michard, 1990a). In this type of thermodynamic equilibrium modelling, the mobile anionic content ( $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$ ) is a key parameter to describe the fluid chemical evolution. However, if equilibrium modelling can account for increased  $\text{Cl}^-$  content during the water–rock interaction, in most cases it

---

\* Present address: Laboratoire de Géologie des systèmes sédimentaires. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Tours, France.

cannot explain total salinity of the water because of volumetric considerations (Fontes et al., 1989).

As shown in previous studies (see Fritz and Frapé, 1987; and references cited above), brines in crystalline rocks seldom originate from a single source. The dissolved  $\text{Cl}^-$  content can originate from other sources than the rocks themselves; fluid inclusions or primary or secondary mineral breakdown are possibilities. Waters can be mixed with an old brine component or, in the suture zone, can have been in contact with detached pieces of ancient evaporite napes. The use of conservative ions linked with the environmental isotopes allows Cl origin to be traced in a defined hydrogeological context (Fontes et al., 1989; Bottomley et al., 1994). To refine and optimise water–rock equilibrium modelling as well as the methodology fixing the  $\text{Cl}^-$  input into the model, both have to be applied in different geological contexts. The authors have looked for  $\text{Cl}^-$ -rich waters in granitic areas which have not previously been investigated such as the Chardon mine groundwaters (at Clisson, Vendée, France).

The aim of the present study is two-fold: to use geochemical evidence to determine the origin and the pathway of the groundwater evolution and to compare them with other  $\text{Cl}^-$  groundwaters, particularly those of Carnmenellis (Edmunds et al., 1984). The Carnmenellis granite in Cornwall has a lot of similarities with the Mortagne granite: the ages (the intrusion of the batholiths has been dated to the end of the Variscan orogeny), and their mineralogical compositions are very similar. Mine groundwaters at Carnmenellis are characterised by a high Cl content (up to 335 mM at 690 m depth) and represent the only recorded thermal waters (up to 52°C) in the British granite. Finally, in order to test our methodology, the comparison is enlarged to include other types of  $\text{Cl}^-$  groundwaters in crystalline rocks: saline groundwaters in the Canadian and the Scandinavian shields (Frapé et al., 1984; Report on the International Stripa Project, 1989).

## 2. Geological settings (Cathelineau, 1981)

The Chardon U mine is developed in the Mortagne leucogranite, in the S–E of the Massif Armoricain (Fig. 1). It is an aluminous granite emplaced about 300 to 320 Ma ago by medium crust ultra metamorphism, corresponding to the partial melting of material mainly composed of graywacke. This massif is delimited by E–W and NNW–SSE tectonic contacts. It overthrusts its metamorphic enclosing bed of gneiss and silimanite–cordierite migmatites in the N and N–E. By the N of Clisson, an important gabbroic massif, called the Pallet's gabbro, crosses the metamorphic series. Pieces of various granites, rhyolites and basic rocks lay in the

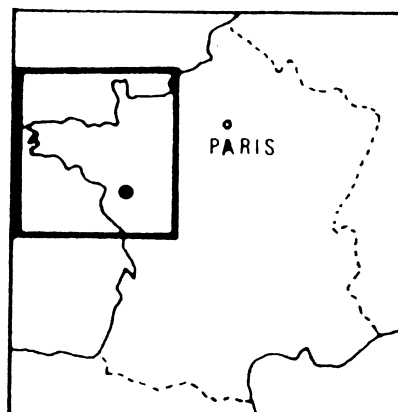


Fig. 1. Location of the Chardon mine in France.

N–E flank of the Mortagne massif. This massif is located in a coastal area, near the suture zone which passes a few km N of Mortagne.

The main representing facies is porphyroid granite containing quartz, microcline, perthitic orthoclase, oligoclase, biotite, muscovite, apatite, uraninite, monazite and zircon. It is close to an albitised granite where muscovite prevails, containing fluorite and pyrite.

The Chardon mine is sunk in an E–W ductile, with lamination and shearing, and a N–S faulting tectonic zone, the last one being at the origin of the mylonites. From the N to the S, there are a series of parallel quasi-planar zones. The evolution resulting from the foliation and the mylonitization appears through an almost total disappearance of ferro–magnesian minerals and development of a sericitic framework.

The U mineralization is dated to about  $260 \pm 5$  Ma. The primary mineralization consists of a filling up of extension fractures and seems to be linked to the tectonic phase responsible for the opening. The fracturation shows characteristics of an hydraulic one (opening and brecciation by pressurised fluid). This mineralization is a series of 3 deposition steps. An initial deposit is made of quartz–pitchblende and sulphide compounds (principally pyrite), then a step with quartz–Fe oxides and one with quartz–melnicovite. The primary mineralization has been altered involving quartz with sulphides, quartz–adulaire–melnicovite and coffinite–quartz–montmorillonite association deposits.

Fluid inclusions in secondary minerals, principally quartz, show small  $\text{Cl}^-$  amounts and low  $\text{CO}_2$  pressures.

## 3. Methodology

Samples were collected from subhorizontal drill holes at different working levels of the mine (160, 200,



320 and 400 m) corresponding to different depths below the surface. Water samples were filtered through 0.45 µm membranes (cellulose acetate) and acidified to pH 1 by addition of Suprapur grade HNO<sub>3</sub> and stored in polycarbonate or in polypropylene bottles. These bottles had been previously washed with a ~10<sup>-2</sup> M HNO<sub>3</sub> solution and rinsed with deionised water. The pH meter was calibrated with classical buffers (for diluted solution use). However, since the ionic strength of these waters is important one has to consider the pH values as approximate. Alkalinity was measured by the Gran method on the sampling day. Major elements (anions and cations) were determined by ion chromatography, Li, Sr, Fe, Mn, Cd and Cu by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), SiO<sub>2</sub> by colorimetry, Nickel and Co by square-wave voltammetry (SWV) (Zhang et al., 1989; Gassama et al., 1994), U by laser induced spectrofluorimetry (Moulin et al., 1990), and the other trace elements by ICP-MS. Results are given in Table 1 except for Ni, Co, Cu and Cd which are presented in Table 2.

To assure representative samples, care was taken in sample handling, reagent quality (Suprapur grade) and in vessel cleanliness for trace measurements. Ni and Co analyses were made in a clean room. The detection limit is about 2.10<sup>-11</sup> M for Co and 4.10<sup>-10</sup> M for nickel. The GFAAS technique does not permit measurement of concentrations below 1.10<sup>-8</sup> M for Cu and 5.10<sup>-9</sup> M for Cd.

For Ni and Co determinations, each sample was measured in triplicate and more when the analytical dispersion is greater than 10%.

Stable isotope ratios in natural waters and other natural compounds were determined by double collector and double inlet system mass spectrometers. The stable isotope variations are expressed in parts per mil (‰) with respect to the isotope ratios of conventional reference standards. The errors on routine determinations of ‰ are usually 1.0‰ for the <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H ratio and 0.1‰ for other isotopic ratios. The reference standard generally adopted is the SMOW (Standard Mean Ocean Water) for H and O isotope ratio variations.

Dissolved SO<sub>4</sub> were precipitated from all solutions at pH = 2 as BaSO<sub>4</sub> by adding 1 M BaCl<sub>2</sub> and filtering on a 0.45 µm filter. The precipitate was then washed and dried and subsequently used for SO<sub>4</sub>-O isotope analyses. For O, CO<sub>2</sub> was prepared from BaSO<sub>4</sub> using the method of Shakur (1982), which involved heating a 1:1 (BaSO<sub>4</sub>: graphite) admixture at 1000°C under vacuum for 30 min to evolve CO and CO<sub>2</sub>. The CO was converted to CO<sub>2</sub> in a high voltage discharge cell. The combined CO<sub>2</sub> was analysed for <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O abundance ratios on a mass spectrometer. In the powder remaining after CO<sub>2</sub> recovery, the S was precipitated as Ag<sub>2</sub>S. SO<sub>2</sub> gas, for mass spectrometric analysis, was prepared by combustion of Ag<sub>2</sub>S with O<sub>2</sub>

at 800°C (Thode et al., 1951, 1961). The standard for reporting S isotopic content variations is troilite (FeS) from the Cañon Diablo Meteorite (CDT).

#### 4. Chemical composition of Chardon groundwaters

The analytical data are presented in Tables 1 and 2.

##### 4.1. Major elements

Chardon groundwaters are characterised by a high Cl<sup>-</sup> content and neutral pH. Cation and Cl<sup>-</sup> concentrations are strongly correlated and tend to increase with depth. Chloride rapidly becomes the major anion and Na the major cation. As these waters are Cl<sup>-</sup> rich, their chemical composition is compared with sea-water characteristics in order to estimate the possibility and the occurrence of a mixing between waters whose composition is determined by water-rock interaction and a sea-water end-member. The chemistry of these solutions should be explained with respect to plots of dissolved species versus Cl concentrations (Fig. 2). For waters with Cl concentration up to 50 mM, the Na/Cl and K/Cl plots show an evolution with ratio close to that of sea-water, instead of saline waters (Cl concentration between 50 and 220 mM) which are slightly depleted (10%) in Na and K relative to sea-water. Conversely, the Ca concentration increases regularly as a function of the Cl concentration indicating a high enrichment relative to sea-water. On the contrary, Mg is regularly depleted relatively to sea-water.

These results allow the discrimination of two groups of groundwaters: one with low Cl content (between 0 and 50 mM) and a second one with high Cl content (from 50 to 220 mM).

The first group can be interpreted as the first step of water-rock interactions occurring in dilute solutions. The solutions are initially predominantly Na-HCO<sub>3</sub> or Na-Ca-HCO<sub>3</sub> waters. Bicarbonate is subsequently replaced by Cl<sup>-</sup> as the major anion. Ca and Mg increase regularly while bicarbonate and pH decrease slightly leading to the formation of the second group neutral Na-Cl groundwaters. The pCO<sub>2</sub> estimated from measured pH and bicarbonate data ranges between 10<sup>-2.5</sup> and 10<sup>-2</sup> atm. In the first group, the observed Na/Cl and K/Cl ratios are close to those of sea-water indicating a possible marine aerosol recharge contribution.

This general trend of cation evolution as a function of Cl enrichment is comparable to the trend in Carnmenellis groundwaters as described by Edmunds et al. (1984) who nonetheless observed Na/Cl and K/Cl ratios lower than in sea-water.

Table 1  
Analytical results for the Chardon mine groundwaters

Samples	T°C	pH	Alkalinity mM	Na mM	K mM	Ca mM	Mg mM	Li mM
160-1	15.4	7.04	4.8	2.65	0.15	1.29	1.03	0.0087
160-2	15.8	7.52	2.82	46.3	0.6	0.41	0.54	0.0809
160-3	15.4	7.32	2.62	13.9	0.29	0.139	0.18	0.0232
160-4	17	7.5	3.06	29.6	0.85	4.44	2.5	0.0702
160-5	16	7.58	4.26	91.7	0.26	0.88	0.76	0.0165
160-6	15.5	8	3.6	9.61	0.26	0.61	0.61	0.0164
200-1	17.1	7.51	3.48	21.5	0.4	0.34	0.26	0.0362
200-2	16.3	7.51	2.65	13.1	0.3	0.3	0.35	0.0314
200-3	16.1	8.15	3.03	11.9	0.22	0.14	0.22	0.0238
200-4	15	6.61	1.72	39	0.7	1.95	1.98	0.112
320-1	25.8	6.93	2.45	171	2.74	23.1	7.56	0.358
320-2	25.4	7	2.46	158	2.48	20.3	6.96	0.33
320-3	22	7.38	1.58	68.9	1.03	3.57	1.75	0.119
320-4	23.1	7.5	2.56	76.7	1.23	7.56	3	0.154
400-1	23.5	7.2	2.9	138	1.95	15.8	6	0.254
400-2	21	7.03	3.04	141	1.99	18.5	6.99	0.259
	SiO <sub>2</sub> mM	Chloride mM	Sulphate mM	Bromide mM	Fluoride mM	Fe μM	Mn μM	U μM
160-1	0.463	2.45	0.62	um.	0.0057	88.2	6.59	0.04
160-2	0.391	45.69	0.77	um.	0.062	2.23	1.63	0.0047
160-3	0.5	11.51	0.71	um.	0.02	7.25	2.31	0.0019
160-4	0.25	43.52	0.59	um.	0.088	3.88	4.55	0.0153
160-5	0.332	4.26	0.67	um.	0.089	4.59	2.62	0.027
160-6	0.36	4.06	1.13	0.0065	0.07	1.56	2.01	0.0019
200-1	0.343	11.15	5.02	um.	0.155	2.28	1.71	0.0047
200-2	0.3	7.43	2.21	0.011	0.13	36.9	3.14	1.93
200-3	0.303	6.23	1.33	0.012	0.17	0.323	0.47	0.0075
200-4	0.427	26.55	10.08	0.064	0.078	27.8	34	0.0235
320-1	0.293	224.9	2.73	um.	0.062	0.4	11	0.559
320-2	0.305	204.39	3.37	um.	0.068	4.71	10.7	0.412
320-3	0.32	68.87	5.14	um.	0.126	0.67	4.02	0.353
320-4	0.32	97.13	2.31	0.4	0.096	3	0.26	0.529
400-1	0.313	176.25	4.95	0.46	0.091	3.46	4.49	8.53
400-2	0.323	174.99	7.34	0.39	0.11	1.2	10.6	70.6
	Rb μM	Cs μM	Sr μM	Ba μM	Ge μM	As μM		
160-1	0.097	0.008	7.91	0.59	0.006	0.018		
160-2	0.45	0.018	3.07	0.65	0.0035	0.27		
160-3	0.19	0.0001	0.665	0.1	0	0.19		
160-4	0.89	0.1	31	1.2	0.0063	0.23		
160-5	0.14	0.013	2.87	0.43	0	0.12		
160-6	0.13	0.009	1.82	0.25	0.0015	0.004		
200-1	0.43	0.026	2.03	0.022	0.0067	0.11		
200-2	0.37	0.02	1.65	0.023	0.0047	0.36		
200-3	0.22	0.013	0.474	0.01	0.0047	0.13		
200-4	0.74	0.01	7.81	0.28	0.0026	0.28		
320-1	4	0.28	162	1.5	0.0047	0.8		
320-2	3.9	0.33	140	1.4	0	0.28		
320-3	1.2	0.1	22.8	0.05	0.006	0.37		
320-4	1.9	0.17	55.7	0.88	0.0045	0.53		
400-1	2.8	0.26	107	0.68	0.0054	0.8		
400-2	2.2	0.14	106	0.65	0.005	0		

um. = unmeasured.

#### 4.2. Alkaline and alkaline-earth trace elements

The evolution of alkaline and alkaline-earth trace element concentrations with respect to the Cl concentration is comparable to that which was observed for the major cations, however the Sr/Cl, Rb/Cl and Li/Cl molar ratios were very different to those expected from a simple mixing with sea-water (Fig. 3). In particular, Li is enriched with respect to sea-water. Lithium is known to be a good indicator of water–rock interactions in crystalline environments since it is not rapidly removed from solution in secondary minerals. Therefore, the Chardon mine groundwaters are likely to be the result of two concomitant processes: mixing between a Cl-rich solution and meteoric waters, and water–rock interaction leading to a cation/Cl ratio different from those observed in sea-water.

#### 4.3. Halogens

Among the halides, Cl and Br are the most conservative in an aqueous phase. They are not involved in precipitation of secondary minerals as is the case with F which is controlled by fluorite saturation. If Cl and Br have a unique origin in a water–rock system, the Cl/Br ratio must remain constant provided that Br does not interact with organic matter (Osichkina, 1978). In Chardon saline waters, Cl/Br ranges from 600 for the most diluted waters (ratio close to that of the sea-water) and 400 for the deep chlorinated waters.

In crystalline environments, the Cl/Br molar ratio is highly variable. In the Scandinavian and Canadian

shields, saline waters exhibit a relatively homogenous Cl/Br of 200 to 400 (see Frape et al., 1984). When this ratio is higher as for some saline waters in Manitoba (Cl/Br around 1200), a sedimentary origin of the salinity is suspected (Gascoyne et al., 1987). At Stripa, granite leaching experiments present similar Cl/Br ratios (200–300) to those of the deep groundwaters (Nordstrom, 1985). From leaching experiments on a Finish granite in a coastal environment, Gaucher et al. (1998) found evidence for a rock-derived salinity evolving from a marine end-member (Cl/Br around 600) present in the inter-granular porosity, up to a fluid inclusion end-member (Cl/Br around 200). At Carnmenellis, different data on Br in biotite and other candidate minerals suggest that mineral Cl/Br ratios (600) are identical with those of mine groundwaters (Edmunds et al., 1984). As pointed out by Fontes et al. (1989), a depleted Cl/Br ratio in crystalline groundwater with respect to sea-water can reflect either water–rock interaction or an allochthonous salinity source such as an evaporative stage of sea-water. The use of the Cl/Br ratio as tracer of salinity origin should thus be complemented by other tracers such as environmental isotopes and placed within the regional geological context (e.g. Bottomley et al., 1994).

Chardon groundwaters are considered with respect to the evolution of sea-water (successive evaporation stages) following the approach used by Fontes and Matray (1993). Fig. 4, whereas the most dilute waters are on the straight line of dilution with sea-water, the more saline waters are characterized by Br enrichment with respect to sea-water.

Table 2

Ni, Co, Cu and Cd concentrations in Chardon mine groundwaters. Results are an average of the number of runs given in the brackets

Sample	Nickel 10 <sup>-9</sup> mol/l	Cobalt 10 <sup>-10</sup> mol/l	Cadmium 10 <sup>-9</sup> mol/l	Copper 10 <sup>-8</sup> mol/l
160-1	3.2 ± 0.1 (2)	0 (2)		
160-2	1.2 ± 0.6 (4)	0.8 ± 0.5 (2)	16.9 ± 0.5	2.2 ± 0.0
160-3	1.7 ± 0.3 (3)	0.9 ± 0.4 (3)		
160-4	1.0 ± 0.5 (3)	0 (3)		2.7 ± 0.3
160-5	1.5 ± 0.5 (3)	0 (2)		
160-6	1.3 ± 0.3 (3)	0 (3)		
200-1	3.3 ± 0.4 (4)	4.6 ± 0.8 (4)		1.3 ± 0.1
200-2	32.3 ± 5.4 (5)	26.4 ± 3.5 (3)		
200-3	1.7 ± 0.5 (3)	0.7 ± 0.2 (2)		
200-4	810 ± 70 (5)	2210 ± 450 (5)		3.2 ± 0.6
320-1	6.3 ± 1.3 (3)	7.1 ± 0.2 (2)	69.3 ± 8.2	7.5 ± 0.7
320-2	4.2 ± 1.7 (4)	3.2 ± 0.8 (4)	78.5 ± 8.3	9.4 ± 1.4
320-3	0.5 ± 0.1 (3)	0 (4)	7.0 ± 2.9	
320-4	7.0 ± 0.3 (3)	4.6 ± 0.8 (3)	13.9 ± 0.4	
400-1	131.8 ± 3.1 (2)	43.3 ± 2.7 (2)	76.7 ± 7.0	8.1 ± 0.5
400-2	not determined	not determined	72.5 ± 7.2	7.2 ± 0.1

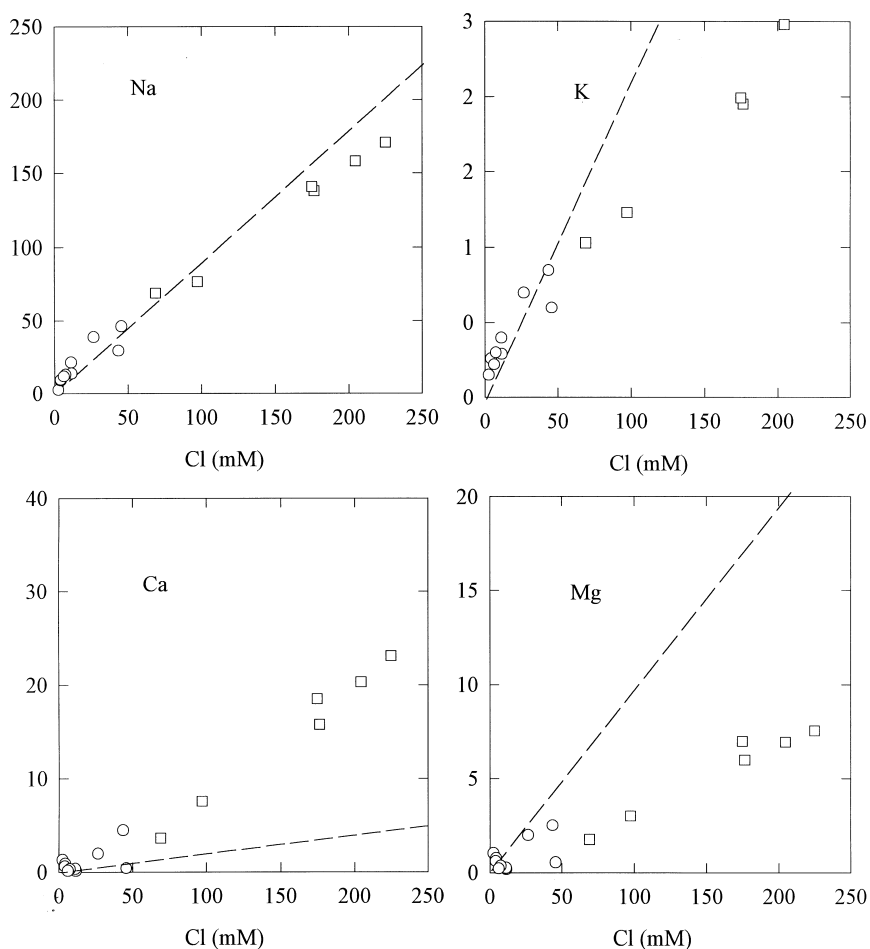


Fig. 2. Na, K, Ca, Mg versus Cl concentrations in Chardon mine groundwaters. Circles represent shallow groundwaters and squares deep saline groundwaters. The dotted lines represent mixing with seawater.

A simple dilution of sea-water cannot account for the low Cl/Br ratio. This Br enrichment could be due to the contribution of a primary brine (liquid relict of sea water evaporation) rather than to a contribution of evaporitic minerals leaching (secondary brine). It could result as well from mineral breakdown, as minerals or water equilibrated with minerals have Cl/Br ranging from 600, as mentioned above, down to 10 in the case of a deep clay environment (Beaucaire et al., 1996).

#### 4.4. Water stable isotopes

The stable-isotopic composition of water can be used as a marker of its origin. In combination with the ionic composition, the isotopic composition can be used to evaluate the origin of the salinity (e.g. Fritz and Fontes, 1980).

At Chardon, only three mine water samples were analysed for their stable isotopic content (Sheppard

and Pagel, 1993). These samples were taken from one of the deepest levels of the Chardon mine (depth of 460 m) and they do not correspond to any of the groundwater samples discussed above. However, the agreement between the chemical data of the 400 m depth samples and the 460 m depth samples shows that it is reasonable to assume that both samples represent the same groundwater type.

If we assume a mean value of  $^{18}\text{O}$  of 7‰ for the present day precipitation (Lécolle, 1985), a plot of the  $^{18}\text{O}$  vs Cl content of the groundwater samples (Fig. 5) shows that we are in an area corresponding to the mixing between fresh water and brines resulting from the sea-water evaporation process.

#### 4.5. Oxygen and sulphur isotopes of dissolved sulphates

The O and S isotopic content of dissolved  $\text{SO}_4$  has been used to complement salinity origin tracer data for

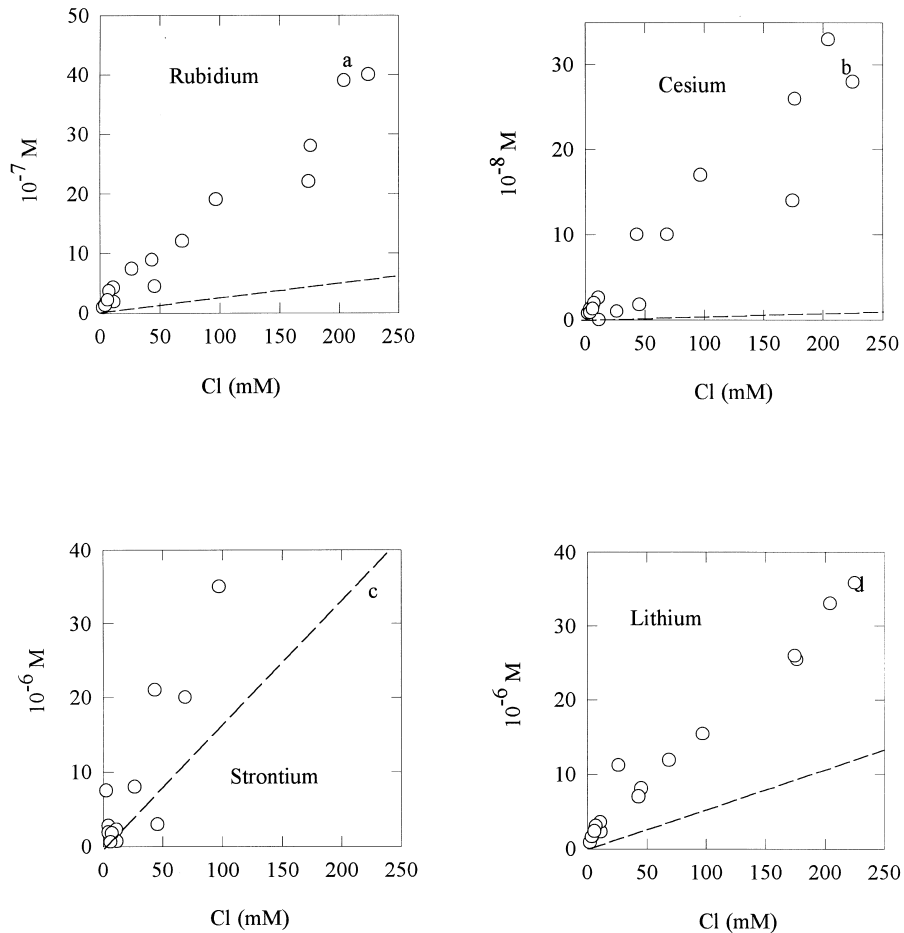


Fig. 3. Rb, Cs, Sr, Li versus Cl concentrations in Chardon mine groundwaters. The dotted lines represent mixing with sea water.

deep crystalline waters (e.g. Fontes et al., 1988; see Fritz et al., 1994 for further discussion).

Dissolved  $\text{SO}_4$  isotopic ratios are higher for the deeper groundwater samples (320 m and 400 m depth) than for the shallow levels (160 m and 200 m depth) (Fig. 6).

According to the theoretical generalisation of Van Everdingen and Krouse (1985) on acid mine drainage studies from Taylor et al. (1984), the most depleted sample (200-4) has an  $^{18}\text{O}$  content representative of rock S oxidation by local meteoric recharge. In that case, the  $^{34}\text{S}$  content of the produced dissolved  $\text{SO}_4$  reflects the  $^{34}\text{S}$  content of the oxidised mineral. The  $^{34}\text{S}$  content of S minerals in ore body environment such as Chardon is highly variable and related to the mineral origin: primary S with narrow values close to the reference standard or secondary minerals with values ranging from  $-43$  up to  $70\%$  (Krouse, 1980). The two other samples from shallow levels (200-1 and 160-6)

have  $^{18}\text{O}$  content too high to be accounted for only by the oxidation of rock S.

The most enriched sample of deep horizons (320-1) has  $\text{SO}_4$  isotopic values representative of derived marine  $\text{SO}_4$ . Apart from Permian sea derived sulphates, marine sulphates have isotopic contents above  $10\%$  both in  $^{18}\text{O}$  and  $^{34}\text{S}$  (Claypool et al., 1980). The precipitation of solid salt during water evaporation will tend to slightly enrich the isotopic content of the remaining dissolved  $\text{SO}_4$  in both isotopes. The two other samples (320-3 and 400-1) have lighter isotopic values, less representative of a marine origin.

The difference in the origin of the dissolved  $\text{SO}_4$  between shallow and deep mine levels can be explained when considering the S isotopic evolution with respect to the water  $\text{SO}_4$  content (Fig. 7). The evolution in the  $\text{SO}_4$  isotopic content of shallow samples (160-6, 200-1 and 200-4) is explained by the partial bacterial reduction of dissolved  $\text{SO}_4$ . This can be due to a natural process within the ore environment or can represent a

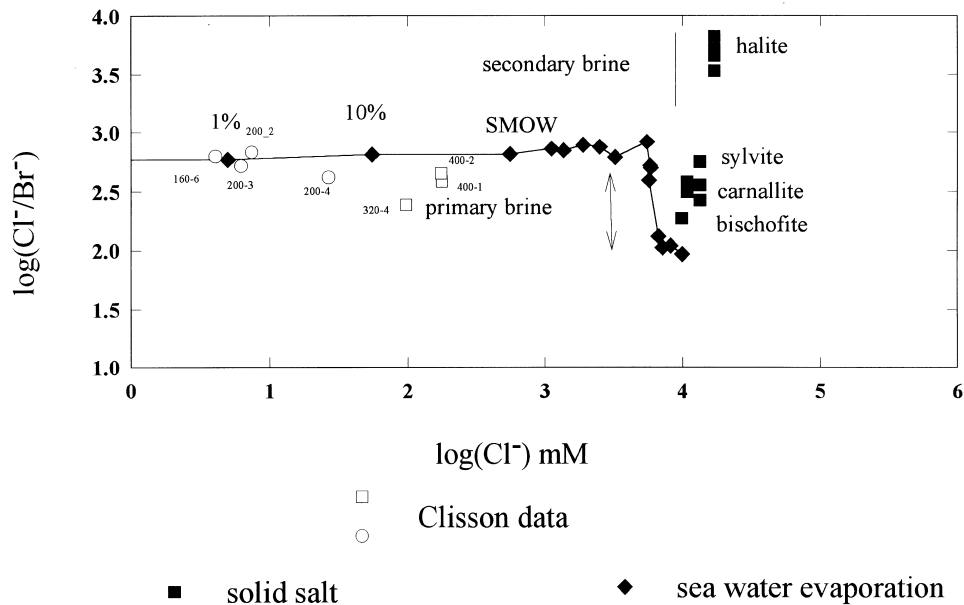


Fig. 4. A log-log plot of Cl/Br (in ppm) ratios against the Cl concentrations in groundwater samples (open symbols), in seawater during progressive evaporation (solid diamonds) and in evaporative salts (solid squares).

sampling artefact. This effect is modelled by a Rayleigh type distillation process. The model is fitted with a kinetic enrichment factor of 9.5‰ which falls into the range of known kinetic enrichment factors, from nearly 0 up to 50‰ (Pearson and Rightmire, 1980). In deeper horizons, the difference in the  $\text{SO}_4$

isotopic content seems to result from different mixing degrees between marine derived  $\text{SO}_4$ , sample 320-1, and rock derived  $\text{SO}_4$ , sample 200-4.

The  $\text{SO}_4$  mixing represents either the oxidation of rock sulphur by a marine derived groundwater or the mixing of two different water masses, a deep marine

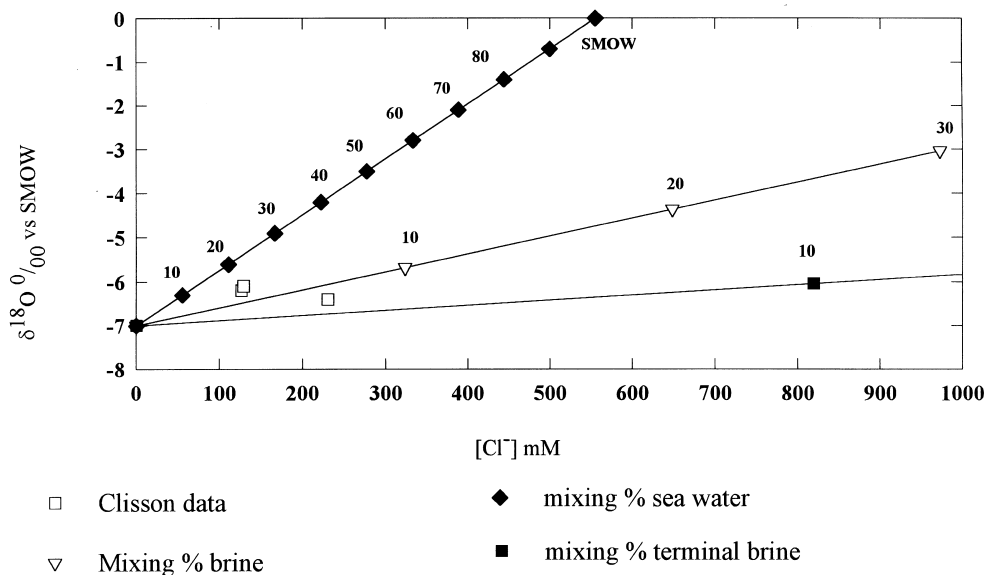


Fig. 5.  $\delta^{18}\text{O}$  values versus Cl concentration in Chardon mine groundwaters and mixing lines between freshwater and seawater or brine, or terminal brine.

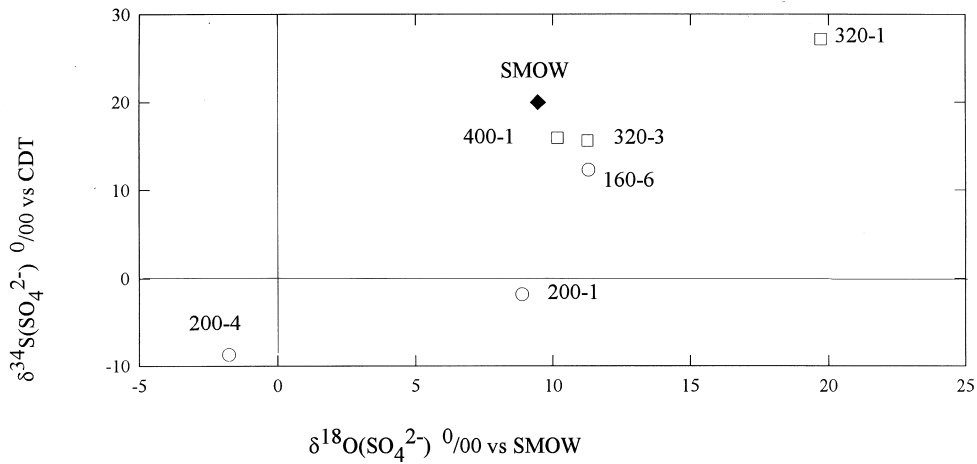


Fig. 6. Sulfur isotopic content versus O isotopic content of dissolved  $\text{SO}_4$ : labels refer to sampling depth (160, 200, 320 or 400 m). Depleted samples are those from shallow horizons, some deep samples being even enriched with respect to present sea water  $\text{SO}_4$  contents.

derived groundwater and an oxidising recharge. In case of water mixing, the  $\text{Cl}^-$  concentration varies. It is thus necessary to normalise the  $\text{SO}_4$  concentration with respect to  $\text{Cl}^-$  concentration to evidence the mixing of water bodies. In a case of a simple mixing with two defined end-members, such mixing is equally represented on an  $\delta^{34}\text{S}$  vs  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  graph and on a  $\text{Cl}$  vs

$\text{SO}_4/\text{Cl}$  graph [e.g. Fontes et al. (1988) for the Carnmenelis data]. In Fig. 8, the complete data set of Chardon is represented on a  $\text{Cl}$  vs  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  graph. The mixing is modelled between a water mass having the mean ionic content of the 200 m level samples and a water mass represented by the deep sample having the highest  $\text{Cl}^-$  content (320-1).

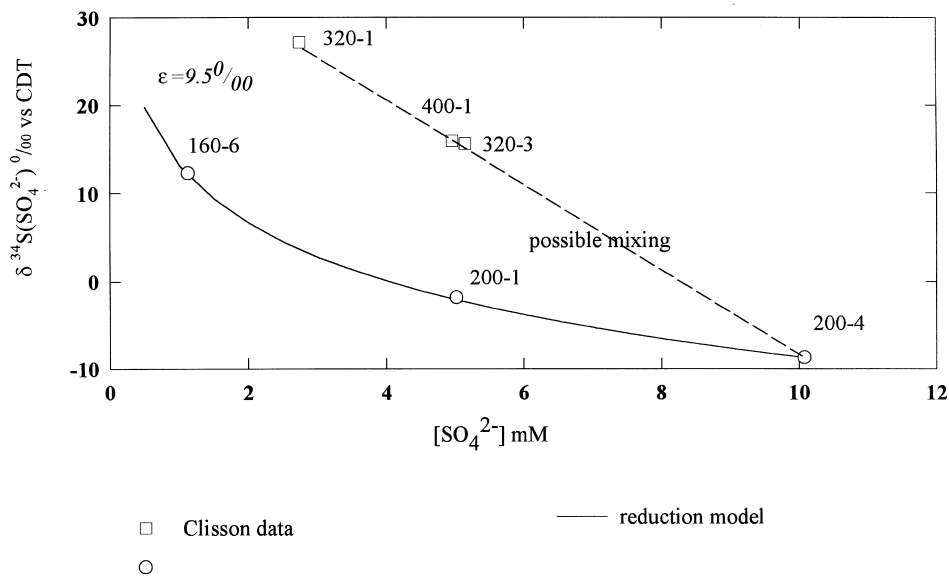


Fig. 7. Sulfur isotopic content versus ionic content of dissolved sulphates: evolution of isotopic and ionic content of shallow samples (160 and 200 m depth) can be explained by bacterial reduction processes (see text). The dotted line represents a possible mixing.

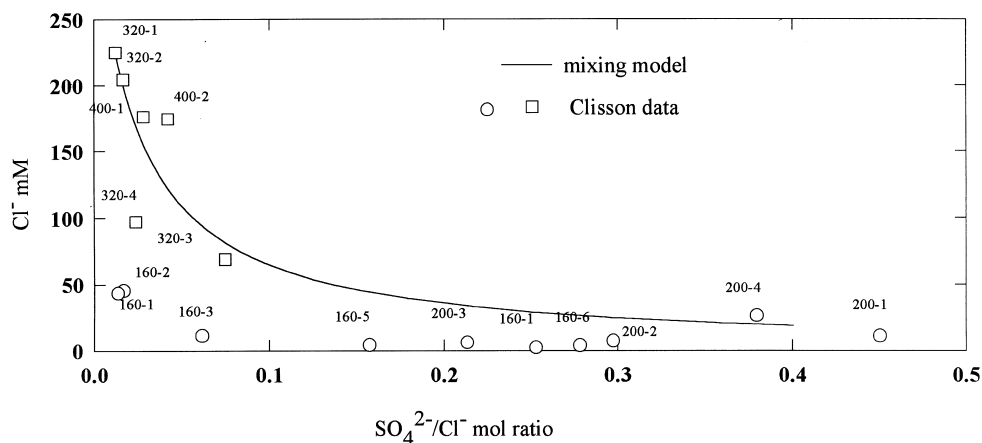


Fig. 8. Mixing model between penetrating recharge (level 200) and old marine derived component (levels 320 and 400).

## 5. Water–rock interaction

Chemical and isotopic descriptions of Chardon groundwaters provide evidence for the mixing between fresh recharge and a  $\text{Cl}^-$ -rich end-member. However, it is likely that the water–rock interaction also influences the groundwater chemistry. The aim here is to evaluate the influence of low-temperature reactions between the water and the rock-forming silicate on the mine hydro-chemistry.

Lithium and Mg are strongly correlated (Fig. 9) indicating that these two elements likely have the same origin. In granite, the main source of Mg and Li is phyllosilicate such as biotite. But the importance of chloritisation would imply a Li enrichment in solution whereas Mg is likely to be incorporated in chlorite. In Stripa and Carnmenellis, where chloritisation was observed, Mg is controlled in solution at a very low level of concentration leading to a low Mg/Li ratio ( $<1$ ). In contrast, in the Chardon mine, Mg/Li is greater than 20 in the more saline waters. This ratio is also typical of biotite (Beaucaire and Michard, 1982) indicating a simultaneous liberation of Mg and Li in solution from the phyllosilicates.

Fig. 9 shows that Sr and Ca are strongly correlated, indicating that these two elements either have the same origin or are simultaneously removed in secondary minerals. Indeed, the observed Ca/Sr ratios in groundwaters (220) are similar to other granitic groundwaters and to estimated values in plagioclases (100–200) (Beaucaire and Michard, 1982; Gassama, 1993), whereas in sedimentary rocks Ca/Sr ranges between 250 and 5000 for carbonates (Veizer and Demovic, 1974) and 300–1500 for gypsum or anhydrite (Uzdowski, 1973).

Likewise, Rb and Cs concentrations are well correlated with the K concentration with major cation/trace

element ratios higher than in sea-water indicative of water–rock interaction. In a granitic context, the K/Rb ratio in surface groundwaters and in leaching experiments generally ranges from 300 to 450, depending on the relative contribution of K-feldspar (K/Rb: 1000) or biotite (K/Rb: 100) during leaching (Beaucaire and Michard, 1982). The K/Rb ratio in Chardon groundwaters (1000) is closer to that of a feldspar phase, indicating a possible removal of these two elements in secondary phases (precipitation or sorption) with a preferential retention of Rb leading to K/Rb ratio higher than a mean leaching ratio (350).

All these observations, tend to demonstrate that alkaline and alkaline-earth element contents of Chardon groundwaters are representative of an interaction with silicates.

### 5.1. Geothermometry

The chemical composition of groundwaters results from the dissolution of the mineral phases which are unstable under the temperature and pressure conditions of the system. The first stage of release of elements in solution is followed by a second stage of concomitant dissolution of primary minerals and precipitation of secondary phases. The first elements to be controlled by mineral solubility are Ca (calcite), Mg (dolomite, silicate), K (silicate) and Si (chalcedony), with Na being the last element to precipitate (silicate).

In hydrothermal waters, the attainment of these different equilibria (Michard and Fouillac, 1980; Giggenbach, 1988; Michard, 1990b) can be used as a guiding principle in the definition of geothermometers. Recently, studies in cold groundwaters (Grimaud et al., 1990) have shown that the applicability of geothermometers could be extended to cold systems. Silica and Na/K are among the different geotherm-



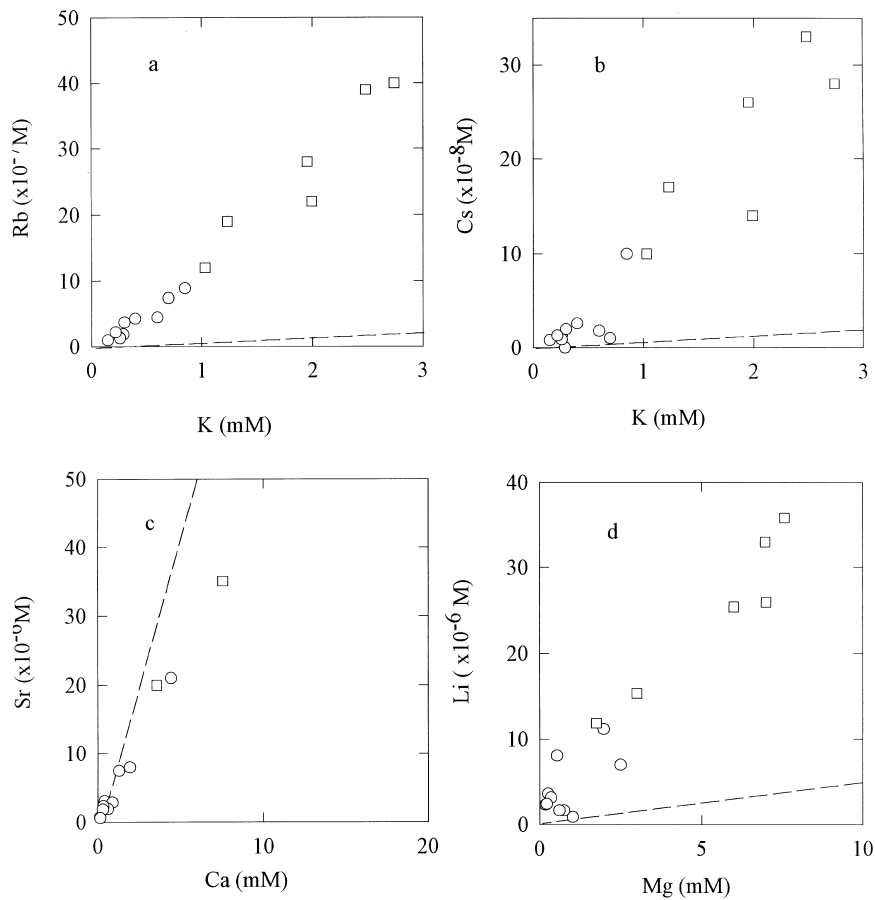


Fig. 9. Rb–K, Cs–K, Sr–Ca and Li–Mg correlations in Chardon mine groundwaters. Circles represent shallow groundwaters and squares deep saline groundwaters. The dotted lines represent mixing with seawater.

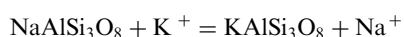
ometers most commonly used. Different thermometric relations can be applied depending on the mineral phases which are involved.

For example, the silica concentration in thermal waters is controlled by quartz or chalcedony solubility (Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1982) according to the following equations:

$$\log(\text{H}_4\text{SiO}_4) = -1306/T + 0.38 \text{ (quartz)} \quad (1)$$

$$\log(\text{H}_4\text{SiO}_4) = -1210/T + 0.35 \text{ (chalcedony)}. \quad (2)$$

It is generally agreed upon that the Na–K geothermometer corresponds to the equilibrium between albite and adularia:



Different equations are used. Giggenbach (1988) derived Eq. (3) from the data of Helgeson et al. (1978). Eq. (4) was calculated from the data of Michard (1990b).

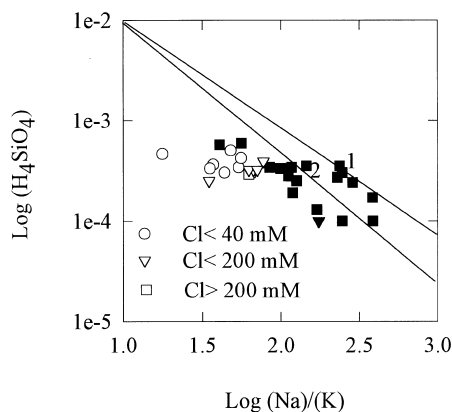
$$\log(\text{Na}^+)/(\text{K}^+) = 1390/T - 1.75 \quad (3)$$

$$\log(\text{Na}^+)/(\text{K}^+) = 1170/T - 1.42 \quad (4)$$

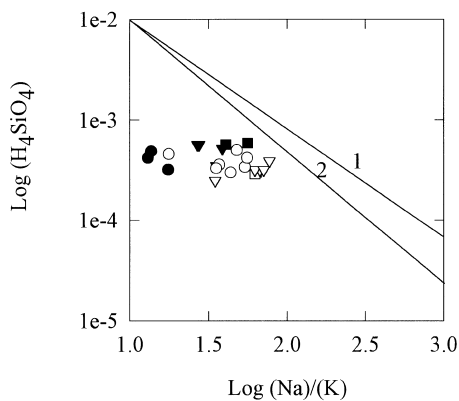
Speciation calculations involving mineral solubility and complex formation (PHREEQE, Parkhurst et al., 1980) show that Chardon groundwaters are close to saturation with respect to chalcedony at about 40°C which is the temperature obtained from the silica geothermometer. This calculated temperature is close to that measured in the deepest samples (26°C) and is very similar to the measured temperature in saline waters at Carnmenellis (50°C). These waters can also be considered at equilibrium with respect to K-feldspar (or muscovite) but are very under-saturated with respect to low albite at the same temperature. We used thermodynamic data from Michard (1983). The fact that full equilibrium with the feldspars is not reached, is confirmed by the calculated temperature from the Na–K geothermometer (130°C) which is in disagreement with that obtained by the silica geothermometer.

### 5.2. Global equilibrium

In order to assess the degree of attainment of fluid–rock equilibrium in hydrothermal fluids, Giggenbach (1988) used diagrams where relative Na, K, Mg and Ca content in thermal fluids are correlated with the temperature evolution. Recently, Michard and Beaucaire (1993) have used and discussed a combination of these different thermometric relations. They conclude that despite the rapid control of K and Mg by secondary phases, the ratio  $Mg/K^2$  (highly variable) is not a good indicator of fluid–rock equilibrium.



COMPARISON Clisson - Canada



COMPARISON Clisson - Carnmenellis

Fig. 10. Comparison of Chardon mine groundwaters (open symbols) with Carnmenellis mine groundwaters and saline groundwaters from Canadian Shield in diagram of  $\log H_4SiO_4$  versus  $\log (Na)/(K)$ . curve 1: Albite–KFeldspar–Chalcedony equilibrium. curve 2: Albite–KFeldspar–Quartz equilibrium.

If one assumes that fluid–rock equilibrium is reached, in a diagram  $\log(Na)/(K)$  vs  $\log(SiO_2)$ , the data points must be close to the theoretical albite/K–feldspar/chalcedony line coexistence (curve 1 in Fig. 10) or to the albite/K–feldspar/quartz line coexistence (curve 2 in Fig. 10). This plot is given for Chardon groundwaters in Fig. 10. According to previous thermometric relations (for quartz, chalcedony with Eq. (4)), coexistence of the minerals occurs at:

$$\text{curve 1 } \log(H_4SiO_4) = -1.03 \log(Na/K) - 1.12, \quad (5)$$

$$\text{curve 2 } \log(H_4SiO_4) = -1.11 \log(Na/K) - 1.20. \quad (6)$$

Observed data points are below the lines of coexistence 1 and 2 with a constant value for  $H_4SiO_4$  which illustrates the absence of full equilibrium. This fact is frequently observed in immature waters. Giggenbach (1988) showed that Na is generally the last element to be controlled while K is rapidly removed in secondary phases. We can consider that equilibrium with respect to silica minerals is generally achieved.

In Fig. 10, Chardon groundwaters are compared with other Cl rich waters such as Carnmenellis, Canadian and Scandinavian shields. Carnmenellis shows the same evolution for a higher equilibrium temperature calculated from chalcedony solubility. On the contrary, data points for Canadian and Scandinavian shields fall on the theoretical line of coexistence suggesting that these groundwaters have reached full equilibrium (Michard, 1990a,b). These shield groundwaters can be considered as close to fluid–rock equilibrium although they are evolved at low temperature. Their residence time at Stripa has been evaluated at more 100 000 years by  $^{36}Cl$  dating (Fontes et al., 1989) and their chemical characteristics are also appreciably different than in Chardon and Carnmenellis waters: more alkaline pH, lower Na/Cl ratio.

Relationships between Ca and Mg are altered by the early formation of  $CaCO_3$  carbonate related to the excess of total C in the system. Calculation of saturation indices shows that the dilute groundwaters (defined as the first group) are very under-saturated with respect to calcite, dolomite and fluorite. On the contrary, the more saline waters (called the second group) are saturated with respect to these minerals. Among the granitic brine waters, Chardon groundwaters have particularly high  $HCO_3^-$  concentration relative to Carnmenellis, Canadian and Scandinavian groundwaters. At Stripa, Grimaud et al. (1990) have shown that the coexistence of calcite and Ca–aluminosilicate (such as laumontite) implies a very low  $pCO_2$  close to  $10^{-5}$  atm. At Clisson the high concentration of bicarbonate relative to the Ca and Mg content prevents the formation of Ca and Mg aluminosilicates.

### 5.3. Trace metal evolution

Among the trace metals, Fe, Mn, Cu, Cd, Co and Ni, have been studied. They are generally assumed to be related to the metal ore bodies, especially in mine sites such as Chardon. In this case, the metal concentration would be related to the  $\text{SO}_4$  concentration resulting from oxidation of sulphide minerals. On the other hand, complexation by Cl can enhance metal release in solution. Solubility limitation of (oxy)hydroxides due to the water redox condition or a control by adsorption with proton exchange should give a relationship between the proton (pH) and metal concentrations. In Chardon groundwaters, one can separate the studied transition metals in to 3 groups according to their relationships with pH, Cl, and  $\text{SO}_4$ .

Calculation of metal speciation has shown that these metals generally exist as the free metal, or are slightly complexed by hydroxyl groups or by carbonates. Only Cu and Cd are assumed to form Cl complexes. It is considered here that measured Fe and Mn concentrations correspond to the soluble Fe(II) and Mn(II) fractions.

Because of the abundance of Fe and Mn and the absence of  $\text{NO}_3$ , it can be said that these waters are reducing enough to have Fe and Mn in their +II oxidation form (soluble forms) and to have consumed the O of  $\text{NO}_3$ . On the other hand, the absence of sulphide and the presence of U imply that these waters are oxidising enough to have S under the S(+VI) form and U under the U(+VI) (soluble form) form. These waters belong in a very narrow redox window in neutral pH conditions.

#### 5.3.1. pH Dependent elements

In Chardon groundwaters, Fe and Mn are generally negatively correlated with pH, with a slope close to 1 (Fig. 11(a)) except for Fe in the more saline waters. These relationships suggest that the metals could be controlled by an adsorption process with proton exchange, leading to the following equation:

$$\log(\text{Me}^{n+}) = \text{pK} + n \text{pH}, \text{ with a value of } n \text{ close to } 1.$$

The lower Fe concentrations, and the lack of correlation between Fe–pH, in the more saline groundwaters can result from late oxidation of these fluids (during sampling). In groundwaters, it is known that Fe is generally more sensitive than Mn to oxidation. But it cannot explain why the more saline (the deepest) groundwaters would be more redox-sensitive than the shallow and more dilute groundwaters.

#### 5.3.2. Chloride dependent elements

Because of the detection limits of the GFAAS Cd and Cu concentrations could not be determined in all

samples. For the same reason, the results have to be considered with some care. These two metals show similar trends in evolution correlated with  $\text{Cl}^-$  activities (Fig. 11(b)). Thus it can be assumed that Cl, Cu and Cd have the same origin or/and that Cu and Cd solubilities depend on  $\text{Cl}^-$  complexation.

Such high metal contents have been observed in brines from the Canadian shield (Frape et al. 1984) and a single chemical process could not account for the high metal concentration in brines. If  $\text{Cl}^-$  complexation can be invoked to explain enhanced concentrations of Cu and Cd in solution, it is certainly not the major control.

#### 5.3.3. Sulphate dependent elements

In all the Chardon mine groundwaters, Ni and Co activities are correlated with  $\text{SO}_4$  activities, with slope close to 2 (Fig. 11(c)). These relationships suggest that these elements are likely issued from the same source, probably sulphide mineral oxidation. On the basis of the available  $\text{SO}_4$  complexation data, it is difficult to explain the metal solubility enhancement by complex formation.

Uranium behaviour is very similar; the highest U concentrations are also found in the  $\text{SO}_4$ -rich groundwaters. In this case, the concomitant release of metal ions is probably due to the leaching of mineral deposits such as uraninite and sulphide minerals which are highly associated at Chardon mine.

In the Chardon mine, oxidation of sulphide minerals and the resulting acidified fluids are certainly important parameters which control metal solubilities. Moreover, the episyenite which is described as a highly broken and destabilized zone is commonly observed in Mortagne granite and constitutes an important part of the mine ore-bodies. It represents also an important source of metals which can be easily released in solution. On the contrary, at Carnmenellis where no episyenite has been identified, the metal behaviour is very different.

## 6. Discussion and conclusion

### 6.1. Origin of fluids

The different correlations made between ions for the dissolved salt content of the Chardon mine waters have shown that the cation content of the groundwater salinity is fixed (imposed) by water–rock interaction. The observed trace-major element ratios are similar to those generally observed in granitic waters and/or constituent minerals of granite leading to the predominance of water–rock interaction. However, it does not explain the global evolution and the chemical composition of these solutions.

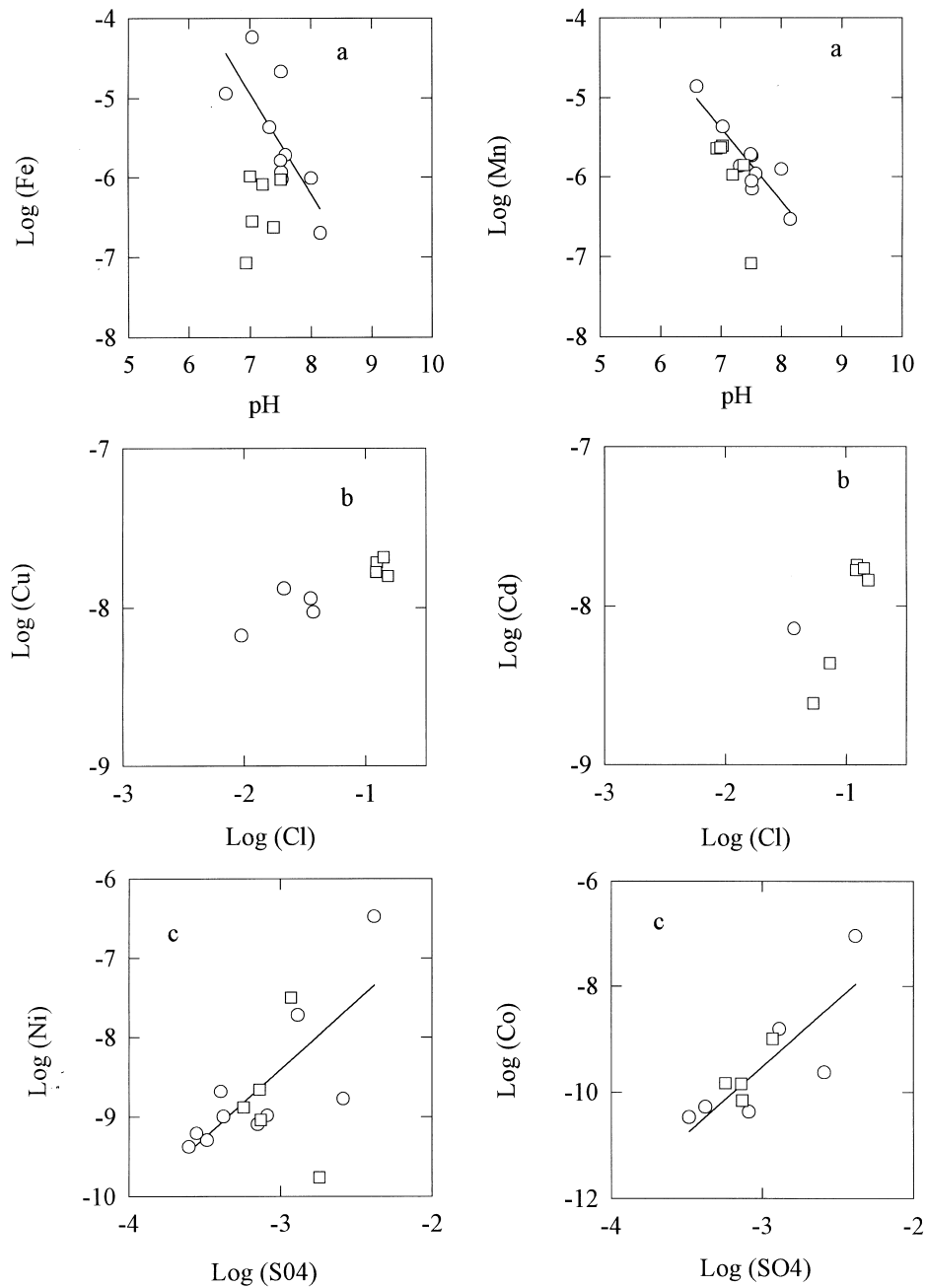


Fig. 11. Influence of pH,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on the solubilities of trace metals in Chardon mine groundwaters. (a) log of Fe and Mn concentrations versus pH. (b) log of Cu and Cd concentrations versus log of Cl concentrations. (c) log of Ni and Co concentrations versus log of  $\text{SO}_4$  concentrations. Concentrations are expressed in mol/l. Circles represent shallow groundwaters and squares represent deep saline groundwaters.

The results for the halogen and isotopic content of water and dissolved  $\text{SO}_4$  indicate that this part of the salinity is of marine origin. A primary brine has been identified as a possible end-member with characteristic

$\text{Na}/\text{Cl}$ ,  $\text{Br}/\text{Cl}$  and  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios corresponding to sequential evaporation of sea-water. In this case, the data points can be interpreted as mixing between a surface end-member and a deep and chlorinated one. The

present recharge end-member is characterised by an enrichment in  $\text{SO}_4$  produced by the oxidation of sulphide minerals and the marine influence of aerosols in the chemical composition, as expected in a coastal area. The deep end-member is characterised by high Cl and  $\text{SO}_4$  concentrations which are issued from the primary brine contribution. It is interesting to note that the sequence of evolution in Chardon mine waters is very similar to that observed in Carnmenellis, suggesting the existence of a similar brine in granitic rocks, the origin and geological history of which are comparable.

### 6.2. Comparison with other brines in the world

In Fig. 12 and Table 3, different data for groundwaters from the Canadian and Scandinavian shields

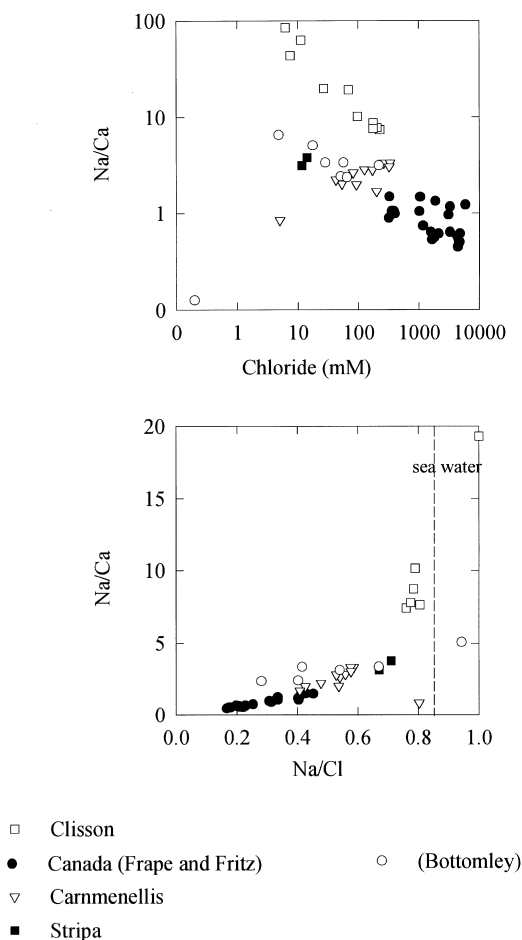


Fig. 12. Diagram of Na/Ca molar ratios versus Cl concentrations and molar ratio Na/Ca versus Na/Cl in different saline groundwaters from granitic areas.

with those from Carnmenellis or Chardon are compared. Two groups can be distinguished:

- the first one is constituted of Chardon and Carnmenellis groundwaters and is characterised by high Na/Ca and Na/Cl ratios. This is particularly important in the case of Chardon, Carnmenellis being intermediate between the first and the second group;
- the second one is constituted of shield groundwaters and is characterised by  $\text{Na/Ca} \leq 1$  and very low Na/Cl ratio.

Previous papers (Michard, 1982; Michard et al., 1989) have shown the importance of  $\text{Cl}^-$  in the evolution of groundwaters. They conclude that in  $\text{Cl}^-$  rich solution, the concentration of elements (Na, Ca, ...) which are controlled by the solubility of mineral phases, are dependent on the concentration of the mobile element (essentially Cl). This dependence is directly related to the charge of the predominant ionic species of each of these elements. When concentrations of controlled element are plotted vs  $\text{Cl}^-$  concentrations on a logarithmic scale, divalent ions such as Ca are correlated with a slope of 2 and monovalent ions such as Na or K with a slope of 1. Michard explains thus how Ca can be predominant in  $\text{Cl}^-$ -rich groundwaters.

The evolution of Na–Cl solution towards a Ca–Na–Cl one is frequently observed in granitic saline groundwaters and has been interpreted by Grimaud et al. (1990) as the result of full equilibrium with the constituent minerals of granite. Modelling of Stripa groundwaters has led to the characterisation of the final step of evolution by the equilibrium with the following mineral assemblage: calcite, chalcedony, K-feldspar and laumontite. In the first step of evolution, calcite precipitates rapidly removing  $\text{CO}_3$  from solution. Then silica and Al are rapidly controlled by chalcedony and kaolinite respectively. In the following steps, to balance the increase of Cl in solution, the cation concentration (Na, K, Ca, Mg) increases steadily while remaining saturated with respect to the rock-forming minerals (Na-, K-feldspar, laumontite, chlorite). This leads to the formation of a Ca rich solution with Na/Ca ratio close to 1.

At Chardon the global equilibrium with respect to Na- and K-feldspar is not reached as illustrated by the low Na/K ratio. Moreover the excess of total C (high bicarbonate concentrations) in the water–rock system rapidly limits Ca at low concentrations leading to a high Na/Ca ratio. At Carnmenellis, the relatively lower bicarbonate concentrations in the system can explain the lower Na/Ca ratio which is intermediate between shield groundwaters and Chardon groundwaters.

The groundwaters exhibiting higher Na/Ca ratios can be considered as solutions which are out of global

Table 3  
Comparative data for chemical composition of some major elements in saline groundwaters in granitic areas

		Na mM	K mM	Ca mM	Cl mM	
<b>CANADA (1)</b>						
Yellowknife	YK9	409.57	2.82	392.5	1014.1	
	YK17	1417.4	12.7	1432.5	401.1	
	YK15	760.9	6.05	570.0	1861.6	
	YK32	1304.3	11.0	1117.5	3248.6	
	YK33	943.5	4.2	982.5	3079.1	
Sudbury	S138	804.3	9.5	1595.0	4695.0	
	S145	310.0	3.1	482.5	1570.6	
	S147	821.7	11.0	1595.0	4596.0	
	S149	733.9	3.1	1625.0	4406.8	
Thompson	T86	119.1	0.82	113.5	355.9	
	T87	127.4	2.4	121.0	387.0	
	T93	1956.5	5.1	1600.0	5847.5	
	T94	739.1	3.2	1157.5	3248.6	
	T95	376.9	1.5	670.0	1802.3	
	T97	439.1	1.57	715.0	2107.3	
	<b>CANADA (2)</b>					
Quebec	Doyon	0.82	0.07	6.5	0.2	
Quebec	Portage	37.8	0.33	11.2	56.5	
Ontario	Geco	20.4	0.07	8.5	50.8	
Ontario	Macassa	7.4	0.017	1.12	4.8	
Quebec	Kiena	16.5	0.35	3.25	17.5	
Ontario	Kidd	11.7	0.05	3.5	28.2	
NW territories	Lupin	117.4	0.95	37.5	217.5	
Ontario	Arthur	18.3	0.09	7.75	65.0	
<b>CARMENELLIS (3)</b>						
South Crofty Mine	SC1	153.0	3.9	45.9	261.0	
	SC2	28.7	0.74	14.3	53.5	
	SC3	44.3	1.25	16.8	82.0	
	SC34	20.2	0.56	9.1	42.3	
	SC36	39.6	1.64	20.0	93.0	
	SC37	81.5	1.38	48.4	200.0	
	SC38	193.0	3.45	58.0	335.0	
	SC39	187.0	4.6	61.6	324.0	
	Wheal Jane	WJ1	4.04	0.31	4.8	5.03
		WJ2	70.4	2.56	24.8	126.0
WJ3		90.9	3.38	32.4	172.0	
<b>STRIPA (4)</b>						
	V2.1	8.7	0.015	2.25	14.5	
	V2.3	11.7	0.022	3.25	18.03	

1: Bottomley et al. (1994).2: Frape et al. (1984).3: Edmunds et al. (1984).4: Nordstrom (1985).

equilibrium with an excess of total C. In this case, the Na/Cl ratio can be assumed to be indicative of the origin of the fluid. If it is assumed that Carnmenellis and Chardon groundwaters have had a similar evolution, suggesting a mixing between primary brine and surface waters, it cannot explain why their respective Na/Cl and the Na/Ca ratios are very different. Edmunds et al. (1984) have suggested that the chlorinity can be

accounted for by the leaching of granite explaining the great depletion in Na relative to sea-water.

Many processes can be involved to explain this discrepancy:

1. Chardon groundwater composition results from recent mixing which hampers the water–rock interaction signature.

2. Chardon mine groundwaters are highly perturbed by tunnelling which can lead for example to a massive oxidation of sulphide minerals. The release of protons resulting from sulphide oxidation can explain the fact that these waters are out of equilibrium.
3. Different brine type end-members can be involved.

On the contrary, Canadian and Scandinavian groundwaters can be considered as having reached global equilibrium (calcite, chalcedony, Na-, K-, Ca-, Mg-aluminosilicates) leading to a high depletion in Na relative to sea-water and low Na/Ca ratio.

Thus it is possible to distinguish groundwaters with high Na/Cl ratios close to the values in sea-water, and groundwaters with high depletion in Na relative to sea-water (low Na/Cl ratio) corresponding to the predominance of water–rock interaction. In this last case, the examination of natural brines in plutonic rocks suggests that the low Na/Cl ratios observed are more representative of equilibration processes with secondary aluminosilicates rather than resulting from mineral leaching. Inversely, in the first case, such as Chardon and Carnmenellis, the contribution of brine is evident and is highly supported by isotopic data on dissolved  $\text{SO}_4$ . Mixing with a brine component, oxidation of sulphide minerals, carbonate precipitation and mining activities likely contribute to retard the attainment of full equilibrium in Chardon groundwaters.

### Acknowledgements

This study was supported by ANDRA, France. We thank COGEMA, France for their co-operation and their help for collecting samples. Isotopic analysis were performed in the Laboratory of hydrology and isotopic geochemistry, University Paris South, France. Constructive review by Prof. Van der Weijden is gratefully acknowledged.

### References

- Beaucaire, C., Michard, G., 1982. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochem. J.* 16, 247–258.
- Beaucaire, C., Toulhoat, P., Pitsch, H., Motellier, S., Louvat, D., 1996. ARCHIMEDE Project: Fluid characterization and regional modelling (in preparation).
- Bottomley, D.J., Gregoire, D.C., Raven, K.G., 1994. Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield: geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1483–1498.
- Cathelineau, M., 1981. Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sudarmoricains et à leur encaissant métamorphique. Thèse de 3ème cycle, Nancy.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulphur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199–260.
- Edmunds, W.M., Andrews, J.N., Burgess, W.G., Kay, R.L.F., Lee, D.J., 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. *Mineral. Mag.* 48, 407–424.
- Fontes, J.-Ch., Matray, J.-M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1 Brines associated with Triassic salts, 2 Saline solutions associated with oil fields. *Chem. Geol.* 109 (1/4), 149–200.
- Fontes, J.-Ch., Louvat, D., Michelot, J.-L., 1989. Some constraints on geochemistry and environmental isotopes for the study of low fracture flows in crystalline rocks—the Stripa case. In *Isotopes techniques in the study of the Hydrology of Fractured and Fissured Rocks*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 29–67.
- Fontes, J.-Ch., Louvat, D., Michelot, J.-L., Soreau, S., 1988. Isotopic content of aqueous sulphate, indicators of the origin of mineralization in crystalline rock groundwaters. In *Proc. IAH Symposium on the Hydrogeology and Safety of Radioactive and Industrial hazardous Waste Disposal*, Doc. BRGM 160, Orléans, 325–341.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5, 41–50.
- Fournier, R.O., Potter, R.W., 1982. An equation calculating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C and at pressures up to 10000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1969–1974.
- Frape, S.K., Fritz, P., McNutt, R.H., 1984. Water–rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian shield. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 48, 1617–1627.
- Fritz, P., Fontes, J.-Ch (Eds.) 1980. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1: The terrestrial environment, Elsevier, Amsterdam.
- Fritz, P., Frape, S.K. (Eds.) 1987. *Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks*. Geological Association of Canada, Special paper 33, 259p.
- Fritz, P., Frape, S. K., Drimmie, R. J., Appleyard, E. C., Hattori, K., 1994. Sulfate in brines in the crystalline rocks of the Canadian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 57–65.
- Gascoyne, M., Davison, C.C., Ross, J.D., Pearson, R. 1987. In: Fritz, P., Frape, S.K. (Eds.) *Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks*, Geological Association of Canada, Special paper 33, 53–69.
- Gassam N. 1993. Comportement du nickel et du cobalt dans les eaux au cours de leur évolution vers l'équilibre eau-roche. Thèse, Université Paris VII, 291p.
- Gassama, N., Sarazin, G., Evrard, M., 1994. The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake: and application of a square-wave voltammetry method. *Chem. Geol.* 118, 221–233.
- Gaucher, E., Michelot, J.-L., Fontes, J.-Ch. 1998. Chlorine and bromine in crystalline rock of Sweden, Finland and France: origin and hydrochemical implications (in preparation).

- Giggenbach, W., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na, K, Ca, Mg geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749–2765.
- Grimaud, D., Beaucaire, C., Michard, G., 1990. Modelling of the evolution of groundwaters in a granitic system at low temperature evolution: the Stripa groundwaters. Sweden. *Appl. Geochem.* 5, 515–525.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., Bird, D., 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Am. J. Sci.* 278, 1–229.
- Krouse, H.R., 1980. Sulfur isotopes in our environment. In: Fritz, P., Fontes, J.-Ch. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, 435–471.
- Lécolle, P., 1985. The oxygen isotope composition of land-nail shells as a climatic indicator: applications to hydrology and paleoclimatology. *Chem. Geol. (Isotopes Geosciences)* 58, 157–181.
- Michard, G., 1982. Rôle des anions mobiles dans le transport des éléments par les solutions hydrothermales. *C. R. Acad. Sc. Paris—série 2*, T295, 451–454.
- Michard, G., 1983. Recueil des données thermodynamiques concernant les équilibres minéraux-solution dans les réservoirs hydrothermaux. EUR 8490 FR, 156 p.
- Michard, G., 1990a. La composition chimique des eaux thermominérales et géothermales. *Hydrologie* 4, 253–266.
- Michard, G., 1990b. Behaviour of major elements and some trace (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.* 89, 117–134.
- Michard, G., Beaucaire, C., 1993. Les eaux thermales des granites de Galice (Espagne): des eaux carbogazeuses aux eaux alcalines. *Chem. Geol.* 110, 345–360.
- Michard, G., Fouillac, C., 1980. Contrôle de la composition chimique des eaux sulfurées sodiques du Sud de la France. In: Tardy, Y. (Ed.), *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. *Eléments Tarbes*, 147–166.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F., Fancelli, R., 1989. Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters in granitic areas. Example of hot springs in Piemonte (Italy). *Geothermics* 18 (5/6), 729–741.
- Moulin, C., Beaucaire, C., Decambox, P., Mauchien, P., 1990. Determination of uranium in solution at the ng l<sup>-1</sup> level by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry: application to geological samples. *Anal. Chim. Acta* 238, 291–296.
- Nordstrom, D.K. 1985. Groundwater chemistry and water-rock interactions. In: Nordstrom, D.K. (Ed.), *Hydrogeological and hydrochemical investigations in boreholes. Final report of phase 1. Geochemical investigations of the Stripa groundwaters. Stripa Project T. R. 85-06*, SKB, Stockholm, 4:1–4:32 and 5:1–5:33.
- Osichkina, R. G., 1978. Characteristics of bromine geochemistry in the Upper Jurassic halide association of South-Central Asia. *Geochem. Int.* 15 (5), 157–162.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L. N. 1980. PHREEQE: a computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Research Invest., 80–96.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Criaud, A., 1992. Water-rock interactions during experiments within the geothermal Hot Dry Rock borehole GPK1, Soultz-sous-Forêts, Alsace, France. *Appl. Geochem.* 7, 243–255.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, T.J., Schmassmann, H., Gautschi, A., 1991. Applied isotope hydrology, a case study in Northern Switzerland. *Studies In Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam, 439p.
- Pearson, F.J., Rightmire, C.T. 1980. Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In: Fritz, P., Fontes, J.-Ch. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, 227–258.
- Report on the International Stripa Project 1989. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (8), 1717–1841.
- Richards, H.G., Savage, D., Andrews, J.N., 1992. Granite-water reactions in an experimental Hot Dry Rock geothermal reservoir, Rosemanovos test site, Cornwall, U. K. *Appl. Geochem.* 7, 193–222.
- Shakur, M.A. 1982. <sup>34</sup>S and <sup>18</sup>O variations in terrestrial sulfates. Ph.D. Thesis, University of Calgary.
- Sheppard, S.G., Pagel, M. 1993. Caractérisation chimique et isotopique des eaux profondes de la mine du Chardon. Unpublished report (CREGU).
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom, D.K., 1984. Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* 308, 538–541.
- Thode, H.G., Kleerekoper, H., McElcheran, D., 1951. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research (London)* 4, 581–598.
- Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B., 1961. Sulfur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 159–174.
- Uzdowski, E., 1973. Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-karbonat und Ca-sulfat Mineralen. *Contr. Mineral. Petrology* 38, 177–195.
- Van Everdingen, R.O., Krouse, H.R., 1985. Isotope composition of sulphates generated by bacterial and biological oxidation. *Nature* 315, 395–396.
- Veizer, J., Demovic, R., 1974. Strontium as a tool in facies analysis. *J. Sedim. Petrol.* 44, 95–115.
- Vovk I.F. (1987) Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform. In: Fritz, P., Frape, S.K. (Eds.), *Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks*. Geological Association of Canada, Special paper 33, 197–210.
- Zhang, H., Wollast, R., Vire, J.-C., Patriarche, G.J., 1989. Simultaneous determination of cobalt and nickel in sea water by adsorptive cathodic stripping square-wave voltammetry. *Analyst* 114, 1597–1602.



# Atmospheric, weathering and biological contributions in the chemical signature of stream water: the upper Iskar Reka watershed, Bulgaria

Nathalie Gassama<sup>1</sup> and Sophie Violette<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU, Université d'Orléans, UMR 6113 ISTO, Parc de Grandmont, F-37200 Tours, France

nathalie.gassama@univ-tours.fr

<sup>2</sup> Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR 7619, Laboratoire de Géologie Appliquée, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

Received 16 June 2009; accepted 8 July 2011; open for discussion until 1 October 2012

Editor Z.W. Kundzewicz

**Citation** Gassama, N. and Violette, S., 2012. Atmospheric, weathering and biological contributions in the chemical signature of stream water: the Upper Iskar Reka watershed, Bulgaria. *Hydrological Sciences Journal*, 57 (3), 1–12.

**Abstract** The chemical signature of stream water is influenced by several factors: atmospheric input, weathering of bedrock and soils, biological uptake, soil storage, and decomposition of organic matter. The importance of weathering and biological activity, according to season, can be assessed by subtracting atmospheric input. In the upper Iskar Reka watershed, Bulgaria, results show that Na and Ca are mainly exported out of the basin (weathering is dominant), while nitrate and sulphate are consumed/stored. The behaviour of K suggests that biological activity is dominated by vegetation uptake in spring and by bacterial activity in autumn. In summer, the weathering load of Mg is compensated by reactions with clays. The low nutrient input from weathering due to low reserves in the soil may lead to a biomass production closely linked to a rapid internal cycle and also to a relative sensitivity of the ecosystem to any change in vegetation cover and atmospheric input.

**Key words** surface waters; geochemical study; subalpine zone; weathering contribution; atmospheric contribution

## Les contributions atmosphériques, érosives et biologiques dans la signature chimique de l'eau des ruisseaux: le bassin versant supérieur de l'Iskar Reka, Bulgarie

**Résumé** Plusieurs facteurs interviennent dans la chimie des eaux de rivières: les apports atmosphériques, l'altération des roches et des sols, la consommation biologique, le stockage dans les sols, la décomposition de la matière organique. La soustraction des apports atmosphériques permet d'estimer l'importance de l'altération et de l'activité biologique. Dans le bassin versant supérieur de l'Iskar Reka, Bulgarie, les résultats montrent que Na et Ca sont surtout exportés du bassin (l'altération domine), alors que nitrates et sulfates sont consommés/stockés. Le comportement du K suggère que l'activité biologique est dominée par la consommation végétale au printemps et par l'activité bactérienne à l'automne. En été, le Mg issu de l'altération est compensé par les réactions avec les argiles. Le faible apport en nutriments par altération des sols, dû aux faibles réserves des sols, peut entraîner une production de biomasse étroitement liée à un cycle interne rapide et aussi une relative sensibilité de l'écosystème à tout changement dans le couvert végétal et les apports atmosphériques.

**Mots clefs** eaux de surface; étude géochimique; zone subalpine; apports par altération; apports atmosphériques

## 1 INTRODUCTION

The chemical composition of stream water records features both natural and anthropogenic processes, and it is difficult to discriminate between their respective contributions in the overall water signature. In order to assess the impact of human activities, it is

therefore necessary to have a reference area where the anthropogenic impact is sufficiently low to be ignored and that records the natural geochemical background conditions. At the catchment level, several mechanisms contribute to the chemical composition of stream water: atmospheric contribution, weathering of rocks and soils, adsorption/desorption in soils,

vegetation, bacterial activity in soils, and biological activity in the stream.

Ecosystems in alpine and subalpine areas are characterized by steep slopes, thin soils, torrential runoff and brief biological activity. In many areas with crystalline bedrocks, negative impacts of atmospheric pollution have been recorded (Reynolds and Johnson 1972, Driscoll *et al.* 1989, Mast *et al.* 1990, Peters and Leavesley 1995, Bain *et al.* 2001). The neutralization of acid atmospheric depositions by weathering of the bedrock and soil minerals, and/or by exchange reactions, results in significant losses of base cations from catchments (Paces 1985). The disturbance of the chemistry and biological potentialities of soils and surface waters is mainly linked to low pH, nutrient imbalance, Ca and/or Mg deficiency, or to the mobilization of soluble Al (Magnuson *et al.* 1984, Frogne 1990, Probst *et al.* 1990, Boudot *et al.* 2000, Löfgren and Cory 2010).

The Rila massif (Fig. 1), Bulgaria, is a mountain range characterized by highly fractured Hercynian granitic pluton. The massif is rich in rivers and lakes and supplies the city of Sofia with water via the Iskar River. In order to preserve water quality, access to this

zone has been partly prohibited for the last 50 years. A national park was created in 1992 (the Rila National Park) comprising the Levi and Beli Iskar sub-basins, amongst others. This area offers a rare possibility of studying the effects of weathering in a medium-sized basin with minimal human impact (Gassama and Violette 1997).

The aim of this study was to assess the relative importance of weathering and biological activity (vegetation uptake and soils) in the regulation of surface water composition. Weathering and biological conditions vary significantly between snowmelt and the first snowfall. We monitored the surface water chemistry of several streams in the Iskar watershed over a period of one year. Rainwater and snow were sampled to estimate the atmospheric input, in order to identify the factors regulating the chemical composition of stream waters. As an increase in acid atmospheric deposition had been recorded in the mountainous regions of western Bulgaria between 1986 and 1991 (Ignatova 1994), we also investigated whether chemical data recorded any disturbance in stream water due to soil acidification.

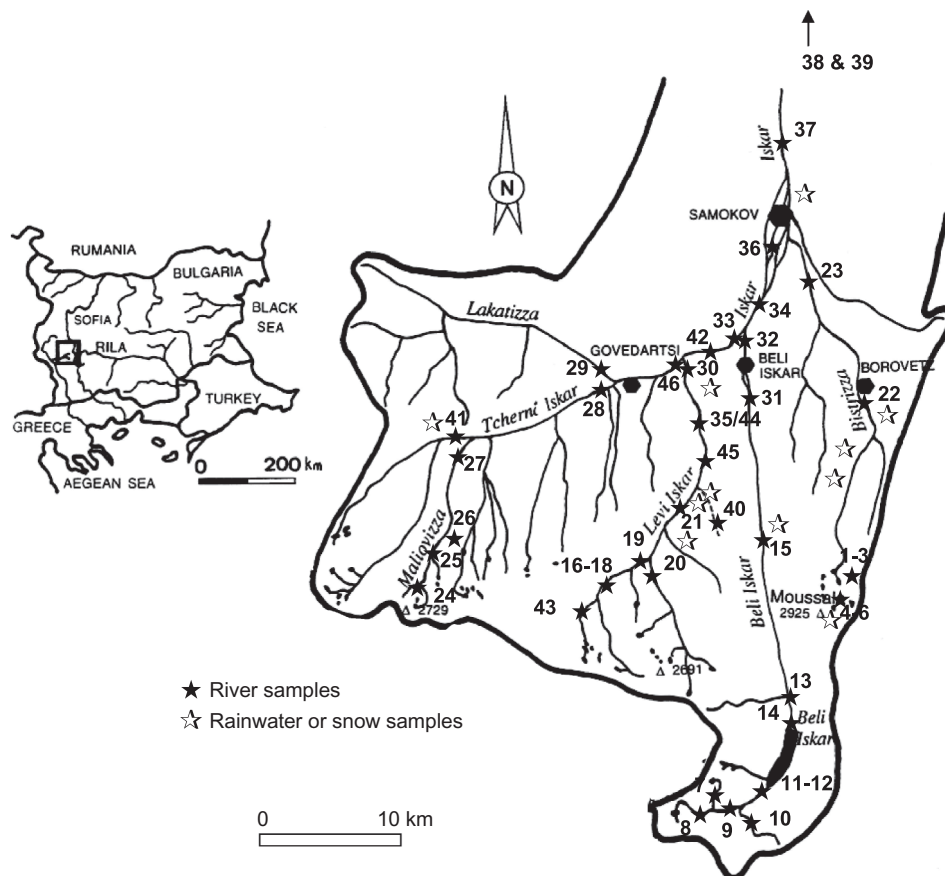


Fig. 1 Map of the upper Iskar watershed and sampling sites.

## 2 STUDY SITE

The Rila massif is mainly composed of granite intersected by numerous syenite dykes and is affected by faulting following tectonic movement (Spiriev 1960). The structure of the river network is the result of high fracturation of the massif. Detailed geological, climatic and hydrological characteristics have been described previously by Gassama and Violette (1997).

The upper Iskar Reka watershed receives air masses from the northwest (which have swept across the plains of Central Europe) and drains northward to the Danube (Fig. 1). It has a surface area of 440 km<sup>2</sup>, and its elevation ranges from 2925 m (Musala peak) to 880 m (Samokov). The climate has continental features with mean annual temperatures ranging from -3.1°C at the top (Musala peak, 2925 m) to 7.3°C at Samokov, and mean annual precipitation ranging from 1212 mm/year (Musala peak) to 632 mm/year (Samokov) (Stoichev and Petrov 1981). The peak flood following snowmelt occurs in May–June.

Soils are thin and well-drained, formed on steep slopes and low reactive bedrock. Ranker soils have been observed under forest cover (80% Norway Spruce and 20% Scots Pine) in the Beli and Levi Iskar sub-basin (Lucot *et al.* 1993), characterized by a weak exchange capacity (CEC) leading to acidic characteristics (pH<sub>H2O</sub> ranging from 3.9 to 5.3; ΔpH from 0.5 to 1.2). Vegetation cover is as follows: deciduous and coniferous forest, mainly beech and Scots Pine, below 1300–1500 m; coniferous forest, mainly Norway Spruce, from 1300–1500 to 2000–2100 m; juniper and Mugo Pine from 2000–2100 to 2300–2500 m; alpine meadow above 2300–2500 m (Peev *et al.* 1994).

Due to the restricted access to these basins during the last 50 years, to the creation of the national park, and to the difficulties of living at high altitudes, there are only a few villages between 1000 and 1300 m, and none higher up, with a total estimated population of 17 340 inhabitants in 1994 (Chimanova and Vatchev 1994). There was no wastewater treatment in the area under investigation, except downstream of the cities of Borovetz and Samokov. We observed only a little scattered mountain pasture. Between 1989 and 1996 agriculture activity was localized in the Tcherni Iskar valley and used traditional, non-mechanized methods. Little tourist activity was recorded during this period.

To assess if waters sampled were purely surface waters or mixed with long-residence time groundwaters (Edmunds and Smedley 2000), Li concentration

has been measured. Lithium is a good indicator of the water–rock interaction progress. This very soluble element is progressively released by weathering of silicates (mainly micas in granitic rocks) and its concentration is not limited by secondary mineral precipitation. In surface waters of granitic areas, Li concentration is always below the theoretical ones estimated with a constant Mg/Li ratio, i.e. with no fractionation during leaching (Beaucaire and Michard 1982). In waters sampled in summer (Gassama and Violette 1997), in spring and autumn, Li concentration is lower than the detection limit, suggesting a surficial origin of waters.

## 3 SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

Sampling was carried out during spring (April 1996), summer (July 1994) and autumn (October 1996). No survey was carried out in winter because there is little running water. We collected waters from streams and lakes (tributaries and outflow only), rainfall and snow.

Waters were filtered in the field, through a membrane with a porosity of 0.45 μm (cellulose acetate). Aliquots intended for cation, silica and orthophosphate analyses were acidified to pH ≈ 2 with Suprapur© grade nitric acid (Merck). Samples were stored in previously washed polypropylene or polyethylene bottles. Temperature, pH, and electrical conductivity were measured in the field. Alkalinity was determined the same evening using the Gran method.

Rain waters were collected during rainfall. Samples were filtered in April and October but not in July because of the small volume collected. Alkalinity could not be determined because of the high acidity of the samples. Snow samples were collected from snow packs (more than 1.5 m thick) using the following method. A hole was dug by hand (wearing plastic gloves) and the first 20 cm were removed. The next 30 cm were mixed and collected in a 1.5-L plastic bottle which was filled to capacity. The snow was allowed to melt gently at room temperature, and the water was then filtered and stored.

Calcium and Mg were determined by flame atomic absorption spectrometry, and Na and K by flame atomic emission spectrometry. Chloride, sulphate and nitrate were measured by ionic chromatography, dissolved silica and orthophosphate by colorimetry, total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) by UV spectrometry after

persulfate oxidation. Iron and Mn analyses were made by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Because of the pH of the samples, we assumed that alkalinity was equal to the  $\text{HCO}_3^-$  concentration.

The results of stream water analysis are given in Gassama and Violette (1997) for summer samples and in Table 1 for spring and autumn samples. For April and October 1996, the charge balances were between 0 and 14% (Table 1). The results for precipitation are given in Gassama and Violette (1997) for summer rain waters, in Violette *et al.* (1997) for spring snow packs, and in Table 2 for autumn rain waters and snow packs.

## 4 RESULTS

### 4.1 Atmospheric input—rain and snow

The composition of rainwater and snow displayed continental features, with sulphate and nitrate as dominant anions; chloride content was often lower than  $1 \times 10^6$  mol/L; concentrations of major components were often below detection limits (Gassama and Violette 1997, Violette *et al.* 1997, Table 2). These solutions were acidic with recorded pH ranging from 3.87 to 4.86. Sampled summer rainfalls had a convective origin (Musala peak meteorological station, personal communication). In April, some local anthropogenic input, caused by the burning of wood for fuel, could account for the recorded concentrations of sulphate, nitrate, cadmium and lead in the samples collected near the Musalensko Lake and in the Tcherni Iskar valley (Violette *et al.* 1997). Data on snow could not be used to determine precipitation quality, due to a succession of melting/freezing and evaporation, but they could be used to quantify the load originating from atmospheric input. However, the concentrations of Na, Ca, Mg, sulphate, nitrate, Fe and Mn measured in snow were lower than those measured in rain. This could be due to the different origins of air masses or to differences in the quality and quantity of dry deposition.

### 4.2 Stream water

Overall, the dominant water types in the samples taken from the Iskar watershed were Ca-SO<sub>4</sub> in summer and Ca-HCO<sub>3</sub> in spring and autumn (Table 1). These waters exhibited low ionic content, with electrical conductivity ranging from 11 (sample #6 and 10) to 96  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (#39, Passarel) in summer (Gassama and Violette 1997), from 34 (#15 and 31) to 183

$\mu\text{S}/\text{cm}$  (#39) in spring, and from 13 (#45) to 117  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (#39) in autumn. Measured pH was close to neutrality, ranging from 6.43 (#17) to 8.29 (#39) in summer (Gassama and Violette 1997), from 6.40 (#31) to 7.50 (#41, 42, 32) in spring, and from 6.89 (#11) to 7.93 (#37, Samokov) in autumn.

Saturation index calculations (WATEQ4F, Ball and Nordstrom, 1991) show that these waters are undersaturated with respect to any secondary minerals.

Three sites experienced local anthropogenic influence and were therefore excluded from our data set: the Lakatizza River in summer (#29, July 1994), and the sites below the villages of Borovetz and Mala Tserkva in spring (#23 and #30, April 1996). The Lakatizza River sample had a much higher ionic content than the others, and its high pH and Fe concentration suggest a redox condition linked to high biological activity. This could originate from a pig farm upstream. However, these differences were smoothed out after the Lakatizza water merges with those of the Tcherni and the Levi Iskar (#33). The sample collected downstream of the village of Borovetz in spring showed high Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> contents and a relatively high pH, an anomaly that could be due to salt on the road and to a malfunction of the Borovetz water treatment plant during very cold weather. The sample collected below Mala Tserkva in the spring exhibited a very high nitrate concentration.

Because the drained area increases downstream, we used graphs representing the log of molar concentration as a function of altitude. Major components (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup>) showed similar trends with elevation in each season (Figs. 2(a) and 2(b), Table 3). For a given period, the same magnitude of linear correlation slopes can be observed. Slopes were  $\leq 4 \times 10^{-4}$  in summer, about  $1 \times 10^{-3}$  in spring, and intermediary in autumn (Table 3). Slope sign was negative, because the drained area increases as altitude decreases.

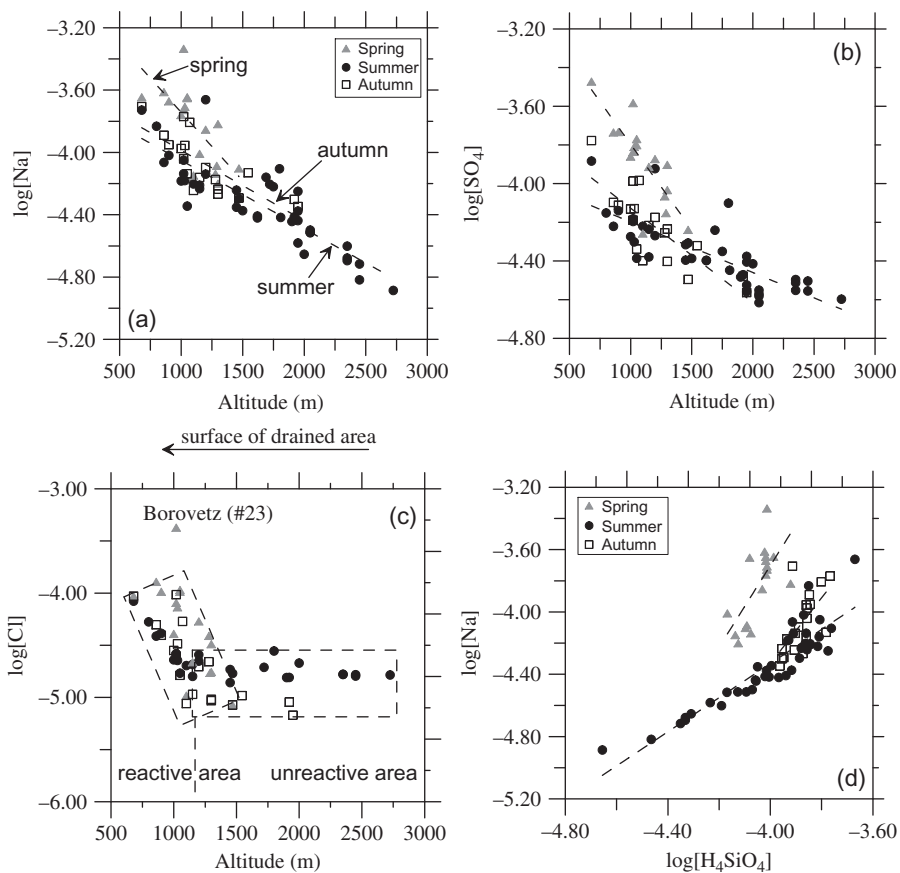
Linear correlations for Mg, Cl and K were weak in summer. Several samples exhibited low concentrations of Mg and/or chloride, but chloride and K concentrations tended to increase below 1300–1500 m, in contrast to Mg. With regard to chloride, it seems from the data set as a whole that there was neither input, nor uptake, nor adsorption in the high part of the watershed (Fig. 2(c)). The downstream increase could be attributed to the presence of villages, the different plant cover, or simply to evaporation. The weak correlation for K and Mg could be linked to plant uptake and/or reaction on clay.

**Table 1** Results of the analysis of the dissolved fraction of stream water samples (April and October 1996). Concentrations of inorganic species are expressed as  $\mu\text{mol/L}$  and  $\text{mg/L}$  for organic compounds. T: temperature; Cond.: conductivity; Alk.: alkalinity; DOC: dissolved organic carbon; IB: ionic balance,  $\text{IB} = 2 \times (\text{cations} - \text{anions}) / (\text{cations} + \text{anions})$ .

River	Altitude	T (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	Alk.	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe	Mn	DOC	IB
<i>April 1996:</i>																	
22 Borovetzka	1300	1.8	7.17	78	375.0	152.0	11.7	190.0	36.0	120.0	32.4	125.0	29.8	0.020	0.010		-11%
23 Borovetzka	1020	2.2	7.74	168.6	484.0	462.0	26.3	370.0	99.0	97.0	424.0	261.0	63.2	0.240	0.033		-5%
41 Tchermi Iskar	1300	2.7	7.5	56.3	285.0	63.0	16.2	140.0	54.0	75.0	17.5	92.6	16.3	0.040	< 0.005		-8%
27 Maliovizza	1280	2.7	6.83	48.9	148.0	73.0	10.9	100.0	32.0	84.0	38.9	86.0	16.9	0.040	< 0.005		-8%
28 Tchermi Iskar	1120	8	7.27	83.5	312.0	140.0	27.3	160.0	69.0	93.0	53.5	134.0	26.9	0.160	0.007		-5%
42 Tchermi Iskar	1050	10.3	7.5	139	369.0	226.0	66.8	250.0	99.0	96.0	103.0	170.0	212.0	0.960	0.152		-3%
33 Tchermi Iskar	1000	9.6	7.3	117.6	331.0	196.0	46.2	240.0	84.0	97.0	73.0	155.0	170.0	0.840	0.141		1%
45 Levi Iskar	1290	7.4	6.8	39.5	126.0	82.0	10.9	100.0	18.0	81.0	17.2	70.4	18.1	0.010	0.008		9%
35 Levi Iskar	1150	7.4	6.94	61.5	222.0	98.0	14.6	140.0	34.0	68.0	21.7	122.0	16.8	0.040	0.015		-9%
30 Levi Iskar	1050	13.5	7.32	158.4	350.0	223.0	53.6	360.0	91.0	83.0	107.0	158.0	474.0	0.150	0.076		-6%
15 Beli Iskar	1460	5.5	6.48	33.8	196.0	79.0	9.5	80.0	13.0	80.0	8.5	57.7	14.2	0.080	0.005		-20%
31 Beli Iskar	1250	5.3	6.4	33.9	149.0	71.0	8.7	100.0	15.0	73.0	10.4	55.2	19.0	0.020	< 0.005		7%
32 Beli Iskar	1020	9.7	7.5	119.7	468.0	187.0	35.8	360.0	77.0	97.0	80.8	146.0	234.0	0.090	0.018		2%
34 Iskar	980	11.9	7.34	100	317.0	174.0	37.4	170.0	74.0	96.0	40.6	138.0	122.0	0.550	0.105		-8%
36 Iskar	900	4.8	7.2	120.4	372.0	213.0	40.7	265.0	89.0	96.0	103.0	185.0	166.0	0.510	0.090		-5%
37 Iskar	860	5.8	7.35	130.8	362.0	244.0	43.7	280.0	90.0	95.0	128.0	184.0	172.0	0.500	0.115		0%
39 Iskar	680	9.1	7.35	183.5	704.0	226.0	49.6	380.0	143.0	103.0	93.5	337.0	58.1	0.360	2.154		-14%
<i>October 1996:</i>																	
22 Borovetzka	1545	2.3	6.91	25.7	97.4	74.0	6.0	70.0	11.0	165.0	10.4	47.7	13.2	0.044	0.013	0.94	11%
23 Borovetzka	1020	3.8	7.24	68.1	287.0	170.0	13.0	188.0	41.0	171.0	96.6	103.0	26.8	0.255	0.042	1.80	4%
41 Tchermi Iskar	1300	3.6	7.02	40.6	197.0	58.0	16.0	101.0	32.0	111.0	9.3	58.2	8.2	0.090	0.019	1.10	3%
27 Maliovizza	1280	3.6	6.94	36.6	139.0	67.0	10.0	89.0	20.0	116.0	22.0	55.7	15.3	0.049	0.009	0.91	3%
28 Tchermi Iskar	1160	5.5	7.32	49.1	225.0	80.0	19.0	114.0	38.0	129.0	19.7	66.9	11.9	0.114	0.013	0.88	3%
46 Tchermi Iskar	1070	7.8	7.6	53.1	407.0	156.0	49.0	209.0	95.0	158.0	53.5	104.0	46.6	0.713	0.072	2.19	13%
33 Tchermi Iskar	1030	7.7	7.45	37.7	288.0	111.0	28.0	157.0	42.0	138.0	32.7	74.3	22.6	0.379	0.056	1.31	9%
45 Levi Iskar	1500	1.8	6.98	13.2	98.0	54.0	5.0	62.0	10.0	134.0	9.6	39.6	6.0	0.074	0.028	1.13	5%
35 Levi Iskar	1150	6.9	7.25	19.8	145.0	69.0	8.0	88.0	14.0	138.0	10.7	60.7	7.1	0.007	0.010	0.74	-1%
30 Levi Iskar	1070	6.8	7.45	22.4	178.0	73.0	12.0	106.0	15.0	125.0	16.3	45.9	13.5	0.209	0.036	1.27	9%
11 Beli Iskar	1950	2.7	6.89	19	87.0	45.0	3.0	36.0	6.0	109.0	6.8	27.3	1.8	0.098	0.019	0.90	-13%
14 Beli Iskar	1880	6.7	7.15	29.8	154.0	50.0	9.0	76.0	9.0	111.0	9.0	33.2	3.6	0.144	0.014	1.22	-2%
15 Beli Iskar	1470	6.6	7.16	29.9	150.0	51.0	9.0	77.0	10.0	113.0	8.5	32.0	2.9	0.161	0.011	1.15	4%
31 Beli Iskar	1180	7.8	7.12	33.3	166.0	57.0	9.0	87.0	12.0	124.0	8.7	39.9	6.1	0.058	0.010	1.20	1%
32 Beli Iskar	1020	8.8	7.6	62.7	296.0	91.0	22.0	170.0	28.0	139.0	24.8	64.7	37.1	0.054	0.015	0.95	4%
34 Iskar	1000	7.2	7.48	63.1	282.0	106.0	28.0	154.0	39.0	139.0	28.2	73.9	32.1	0.273	0.029	1.18	6%
36 Iskar	900	6.3	7.51	58.7	309.0	112.0	26.0	171.0	44.0	143.0	39.4	77.4	29.5	0.398	0.041	1.30	7%
37 Iskar	860	7.4	7.93	62	318.0	129.0	29.0	179.0	44.0	142.0	49.6	80.0	40.2	0.337	0.060	1.66	6%
39 Iskar	680	9.6	6.98	116.8	624.0	197.0	54.0	343.0	123.0	122.0	93.5	167.0	47.1	0.090	0.770	2.40	8%

**Table 2** Results for the analysis of rainwater (RW) and snow pack (SP) samples from October 1996. For snow samples, pH and conductivity were measured on meltwater. Concentrations are expressed as  $\mu\text{mol/L}$ .

Watershed	Altitude (m)	pH	Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	Fe	Mn
<i>October 1996:</i>													
SP13 Borovetzka B.	1545	4.68	8.7	< 2	< 2	< 5	< 1	< 1	1.4	11.3	10.0	0.072	0.017
SP14 Levi Iskar	1650	4.50	17.5	2.0	< 2	< 5	< 1	< 1	0.6	14.2	5.3	0.091	0.033
RW9 Borovetzka B.	1300	4.86	11.4	2.0	< 2	< 5	< 1	< 1	2.3	15.0	12.3	0.044	0.018

**Fig. 2** Distribution of concentration (in mol/L) of: (a) Na, (b)  $\text{SO}_4$ , and (c) Cl according to altitude (m a.m.s.l.). (d) Concentration of Na versus  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .**Table 3** Linear correlation between concentration ( $C$  in mol/L) of major element and altitude (Alt in m) calculated in stream waters.

	Summer		Spring		Autumn	
	Equation	$R^2$	Equation	$R^2$	Equation	$R^2$
$\text{Na}^+$	$\log C = -4 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.6$	0.787	$\log C = -8 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.0$	0.576	$\log C = -4 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.5$	0.602
$\text{K}^+$	$\log C = -4 \times 10^{-4} \text{Alt} - 4.4$	0.412	$\log C = -1 \times 10^{-3} \text{Alt} - 3.3$	0.582	$\log C = -8 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.9$	0.590
$\text{Ca}^{2+}$	$\log C = -3 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.5$	0.762	$\log C = -9 \times 10^{-4} \text{Alt} - 2.8$	0.621	$\log C = -6 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.2$	0.726
$\text{Mg}^{2+}$	$\log C = -3 \times 10^{-4} \text{Alt} - 5.0$	0.036	$\log C = -1 \times 10^{-3} \text{Alt} - 2.9$	0.587	$\log C = -9 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.6$	0.618
$\text{Cl}^-$	$\log C = -2 \times 10^{-4} \text{Alt} - 4.4$	0.388	$\log C = -1 \times 10^{-3} \text{Alt} - 2.8$	0.556	$\log C = -8 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.7$	0.565
$\text{SO}_4^{2-}$	$\log C = -2 \times 10^{-4} \text{Alt} - 4.0$	0.669	$\log C = -8 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.0$	0.682	$\log C = -5 \times 10^{-4} \text{Alt} - 3.6$	0.663

**Table 4** Linear correlation between concentration of sodium and dissolved silica calculated in stream waters in each season. Concentrations are expressed as mol/L.

	Equation	R <sup>2</sup>
Spring	$\log[\text{Na}] = 2.62 \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 0.05$	0.441
Summer	$\log[\text{Na}] = 1.09 \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 6.77$	0.820
Autumn	$\log[\text{Na}] = 2.11 \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 4.12$	0.406

A linear correlation between  $\text{Na}^+$  and  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  was recorded at each season (Fig. 2(d)), although the correlation coefficients were weak in spring and autumn (Table 4). For these relationships, the relative values of the slopes were of a similar order to those determined according to altitude (summer slope < autumn slope < spring slope).

## 5 DISCUSSION

Because biological activity within stream water is negligible (Worrall *et al.* 2005, Hagedorn and Cartwright 2010), it was not taken into account. If we consider the Iskar watershed to be a reference site, we can assume that seasonal chemical distribution in stream water should reflect the following features:

- In winter, there is little running water, surface soils are frozen or snow-covered, and biological activity is low.
- During snowmelt, stream runoff increases sharply due to the sudden input of water, and soils are physically unstable due to water-logging. Weathering is mainly physical. A sharp rise in the concentration of major elements is likely to be observed as the drained area increases.
- In summer, biological activity and plant uptake are maximal. Vegetation makes soils more physically and chemically stable. Stream runoff is more regular. Weathering is both physical and chemical. Little increase in the concentration of major elements is likely as the drained area increases.
- At the first snow, weathering is both physical (autumn rainfall) and chemical. Biological activity slows down. There is low biological uptake but intense organic matter degradation (high bacterial activity). An intermediate increase in the concentration of major elements is likely as the drained area increases.

Major components show the general feature presented above (Figs. 2(a), 2(b) and Table 3). This result indicates that the chemical signature of stream water is not affected by any other factor.

### 5.1 Atmospheric input

Human activity does not appear to have any significant local impact on the stream waters of the Iskar watershed from the top to about 1000 m (Fig.2(c)). To assess the relative importance of export and consumption (i.e. soil storage, bacterial degradation and biological uptake) for a given species during each period, the input–output budget (we did not take into account the occurrence of evapotranspiration export) is necessary. As we do not have any data on water budgets, we need an element that can be assumed to be a tracer of atmospheric input and that allows the atmospheric input to be subtracted from the overall chemical signature of the water.

Chloride has usually been used as a tracer of precipitation (e.g. Meybeck 1983, Jin *et al.* 2008), on the assumption that it is not released by rock weathering and is not taken up by vegetation. The way chloride is distributed in drained areas can be interpreted as follows: from the top to an elevation of about 1000 m, the chloride concentration in stream water is mainly the result of atmospheric input with no reaction with the basin elements (rock, soil, vegetation) (Fig. 2(c)). If this hypothesis is correct, and if we assume that the  $X/\text{Cl}$  precipitation ratio is “constant” for a given period, the  $X$  contribution can be calculated from the atmospheric input with no need of the water budget. This concentration corresponds to the rainfall input minus the loss of water by evaporation. We can calculate  $([X]/[\text{Cl}])_{\text{atm average}}$  in precipitation, and then the potential  $[X]_{\text{atm}}$  for each site. For a sample  $i$ ,  $[X]_{i,\text{atm}} = ([X]/[\text{Cl}])_{\text{atm average}} \times [\text{Cl}]_i$ . We can define a  $\Delta X_i$  as:  $\Delta X_i = [X]_i - [X]_{i,\text{atm}}$ . If  $\Delta X_i > 0$ ,  $X$  is exported to the output; if  $\Delta X_i < 0$ ,  $X$  is consumed or stored in the watershed; and if  $\Delta X_i = 0$ , the processes are in equilibrium or there is no reaction. As we have few data on atmospheric input, precipitation ratios are approximate and the calculated value needs to be treated with caution (Table 5). For the purposes of this study, samples from the Samokov plain to Passarel were not included.

Based on these  $\Delta X$  calculations, the following results were observed (Fig. 3):

- In summer,  $\Delta X_i$  was around 0 with a slight export tendency for Na and Ca.

**Table 5** Average  $X/Cl$  ratio (mol/L)/(mol/L) in precipitation (rainfall and snow pack) collected in each season in the Iskar watershed.

$X/Cl$	Summer	Spring	Autumn
Na/Cl	$0.5 \pm 0.3$	$0.2 \pm 0.3$	$0.8 \pm 0.5$
K/Cl	$0.5 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.4$	$0.0 \pm 0.0$
Ca/Cl	$1.6 \pm 0.6$	$0.0 \pm 0.0$	$0.0 \pm 0.0$
Mg/Cl	$0.1 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.4$	$0.0 \pm 0.0$
SO <sub>4</sub> /Cl	$2.5 \pm 0.5$	$5.0 \pm 4.8$	$12.7 \pm 7.3$
NO <sub>3</sub> /Cl	$2.1 \pm 0.4$	$6.0 \pm 4.3$	$7.1 \pm 1.2$

- In autumn, all cations showed an export trend, whereas anions showed a consumption/storage trend (with or without error bars).
- In spring, Na, Ca and Mg were exported; K, sulphate and nitrate were consumed (or stored).

## 5.2 Identification of the origin of different inputs

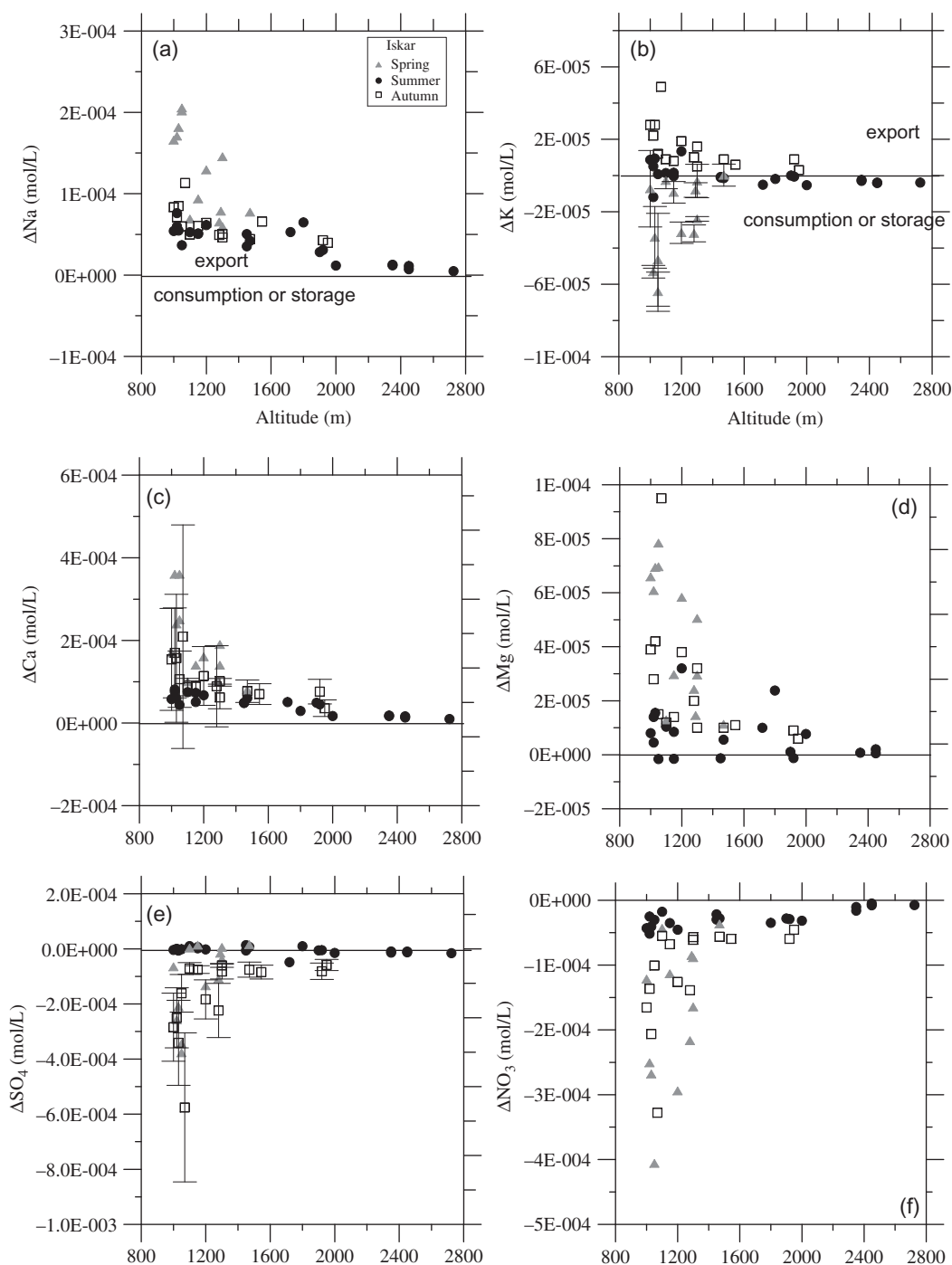
As no dissolved silica is detected in rain or snow (Gassama and Violette 1997, Violette *et al.* 1997, Table 2), we assume that the Si measured in stream water came only from weathering. Sodium and Ca only exhibited an export tendency (Figs. 3(a), 3(c)). Potassium was exported in autumn (Fig. 3(b)), and Mg in spring and autumn (Fig. 3(d)). During weathering of granitoids, Na originates mainly from plagioclase and is not incorporated into secondary minerals. Calculated  $\Delta Na$  (Fig. 3(a)) showed that the Na load had a similar range in summer and autumn and that it increased in spring. This appears to be due to the greater exchange between water and minerals as a result of the waterlogging of soil and weathered rock during snow melt. Stream concentrations of Si and Na were correlated and followed the general trend for altitude (Fig. 2(d)) enhancing the weathering origin of these two elements. Data on  $\Delta Na$  (Fig. 4(a)) recorded two different behaviours: Na and Si seem to be released at the same rate in summer and autumn, whereas the release of Si seems to be reduced in spring. This reduction cannot be ascribed to temperature because temperature affects Si and Na release from plagioclase similarly (White *et al.* 1999a). Silicon could originate from other silicates such as micas or alkali feldspars. However, the activation energies leading to the release of tetrahedral Si seems to be similar for various silicate minerals (White and Brantley 1995). The Si release could also be regulated by equilibrium between secondary phases such as kaolinite and gibbsite, equilibrium depending on water circulation (waterlogging,

precipitation and discharge). The lower rate recorded in spring could thus be linked to an exchange mechanism occurring in soils or to the formation of secondary phases such as Ca- or Mg-clays (Goddéris *et al.* 2006).

In granite, Ca originates from the weathering of plagioclase and disseminated calcite (White *et al.* 1999b, Olivia *et al.* 2004), apatite (Blum *et al.* 2002, Goddéris *et al.* 2006) or allanite (Price *et al.* 2005). Calcium load can also result from loss of exchangeable Ca in soils during watershed acidification (Hyman *et al.* 1998, Watmough and Dillon 2003). Because snow cover acts as storage of atmospheric input, snow melt induces an ionic pulse which may cause a more pronounced acidification of soils than during the rest of the year (Williams and Melack 1991, Hiltbrunner *et al.* 2005). During soil acidification, less sulphate is usually observed in stream waters because the protonation favours its adsorption (Nodvin *et al.* 1988, Mitchell *et al.* 1989). In addition, this ecosystem disturbance tends to reduce the N uptake, inducing an N pulse during snow melt (discharge of N accumulated in soils by nitrification of organic matter during winter) (Kop cek *et al.* 2005). Data show that Ca was mainly exported and that the rate of exportation was stable throughout the year compared to Na (Fig. 4(b)), which is not in line with the input of acidic species. This result is confirmed by the absence of nitrate release during snowmelt or indeed at any other time of the year (Fig. 3(f)) but cannot be confirmed by data on sulphate (Fig. 3(e)).

Potassium is released from micas and alkali-feldspars during weathering, and it is also a nutrient. In spring, K, NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> were consumed (Figs. 3(b), (f), (e)): downstream, nitrate decreased more quickly than K ( $\Delta NO_3/\Delta K$  slope = 5.6, Fig. 5(a)), while sulphate and nitrate were consumed at nearly the same rate ( $\Delta NO_3/\Delta SO_4$  slope = 0.9, Fig. 5(b)). In summer, K and NO<sub>3</sub> were consumed from the top to an elevation of about 1200 m, below which K was exported but NO<sub>3</sub> continued to be consumed. This indicates that K export was greater than consumption and suggests that NO<sub>3</sub> was a limiting factor in this ecosystem. The sulphate budget was balanced. In autumn, K was exported, whereas NO<sub>3</sub> ( $\Delta NO_3/\Delta K$  slope = -6.0, Fig. 5(a)) and SO<sub>4</sub> were consumed. Sulphate decreased more rapidly than nitrate ( $\Delta NO_3/\Delta SO_4$  slope = 0.5, Fig. 5(b)). During this period, vegetation activity slowed down and a large quantity of authigenic organic matter was degraded. Consumption reactions may differ in autumn and spring. For example, bacterial activity



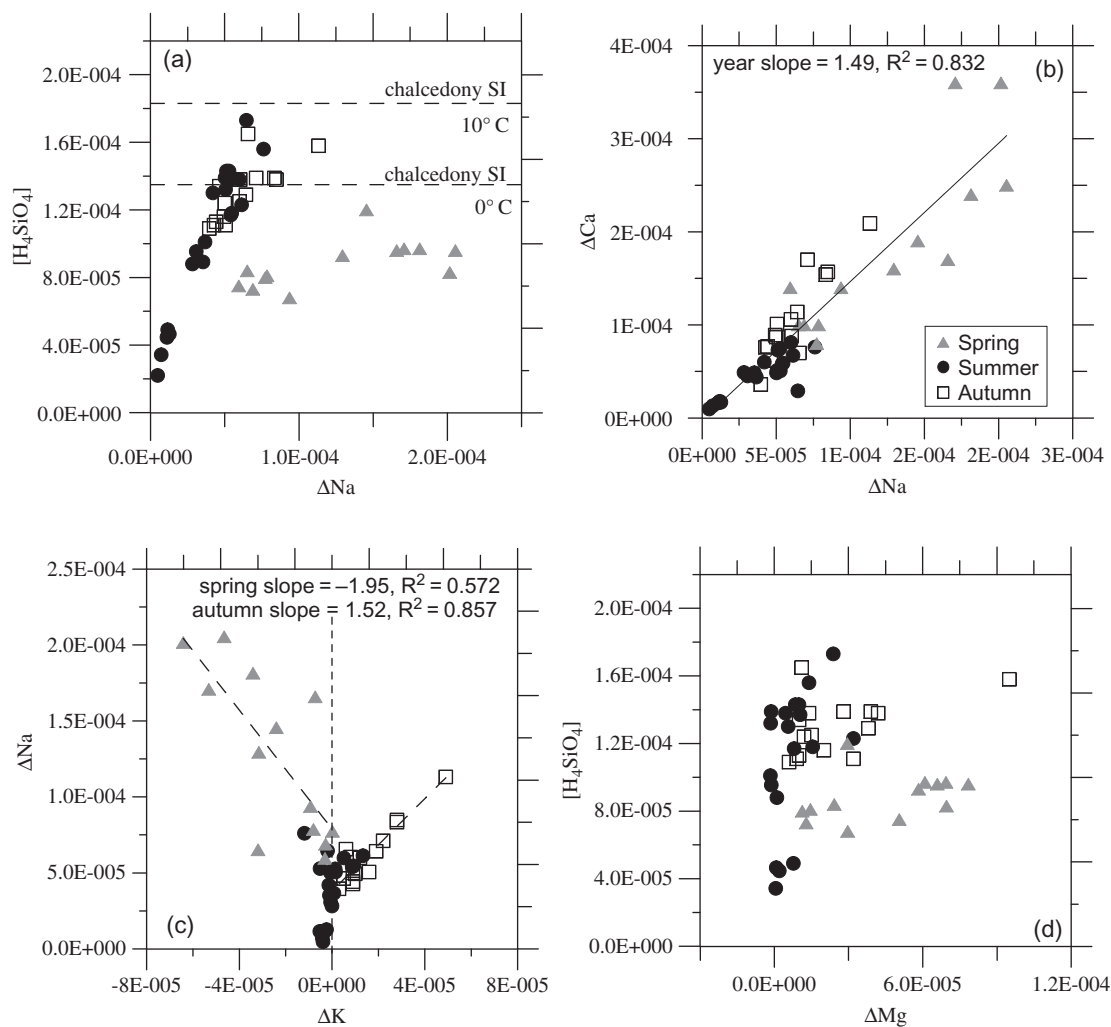


**Fig. 3** Determination of export and storage/consumption characteristics in the Iskar watershed in each season for (a) Na, (b) K, (c) Ca, (d) Mg, (e)  $SO_4$  and (f)  $NO_3$ . Calculation of  $\Delta X$  is explained in the text. Some examples of error bars are presented for  $\Delta K$  in spring,  $\Delta Ca$  and  $\Delta SO_4$  in autumn. For the others, error bars are omitted for clarity. Element ratio variability is presented in Table 5.

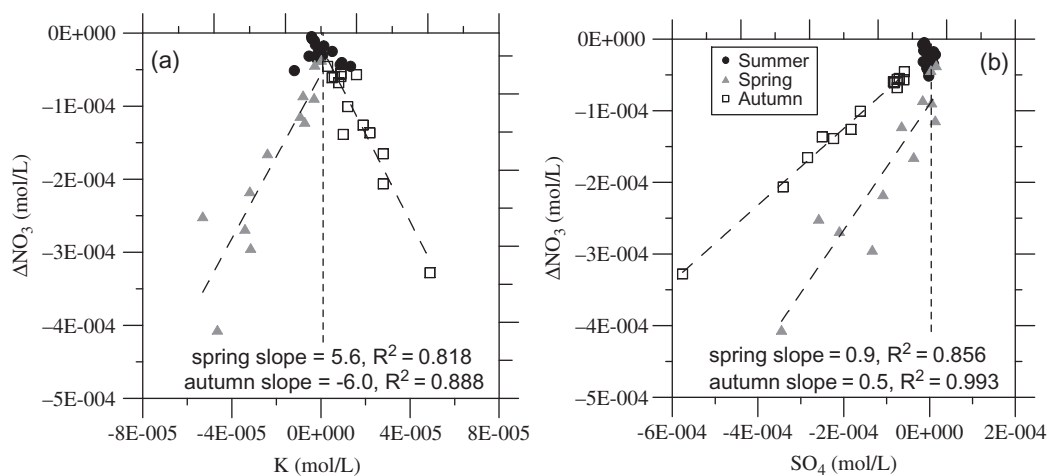
is probably greater in autumn, which could explain the higher sulphate consumption and low K uptake. In autumn, the K load was correlated with Na (Fig. 4(c)).

Magnesium is released from silicate weathering but its solubility is often regulated by secondary

minerals (White *et al.* 2005) such as vermiculite or smectite. In spring and autumn, the weathering load was greater than formation or adsorption on secondary minerals (clays) (Fig. 3(d)), whereas in summer, the weathering load and clay “storage” were balanced (Fig. 4(d)).



**Fig. 4** (a) Linear correlation of (a) concentration of  $H_4SiO_4$  versus  $\Delta Na$  and (b)  $\Delta Ca$  versus  $\Delta Na$ , calculated over the three seasons. Linear correlations of (c)  $\Delta Na$  versus  $\Delta K$  and (d) concentration of  $H_4SiO_4$  versus  $\Delta Mg$ , calculated for one season.



**Fig. 5** Linear correlations of (a)  $\Delta NO_3$  versus  $\Delta K$  and (b)  $\Delta NO_3$  versus  $\Delta SO_4$ . The linear correlations are calculated for one season.

## 6 CONCLUSIONS

Our hypothesis is confirmed by data recorded in the Iskar watershed stream waters. As local anthropogenic activity has little impact on this watershed, we were able to assess the impact of weathering, atmospheric input and biological activity on the budget of major components by monitoring river waters and precipitation (rainfall and snow pack).

By subtracting atmospheric input, the importance of weathering and biological activity in the load transported by streams was estimated. From data on nitrate, sulphate and K, vegetation uptake (spring) could be distinguished from bacterial activity (autumn). For the selected stations, local anthropogenic input is sufficiently low not to interfere with the natural water signature. A further favourable factor is the relative homogeneity of the rock substratum. Due to its continental location (receiving depleted precipitation), together with the nature of the substratum, the Iskar watershed rivers have a very low content of major elements and nutrients. Moreover, the nature and the thinness of soils lead to a low reserve of nutrients. Nutrients such as nitrate and sulphate (and probably phosphate), which are required for the biological activity within the watershed, mainly come from organic matter decomposition. This leads to limited biomass production and also a relative sensitivity of the ecosystem to any change in the vegetation cover.

The main air masses originated from the northwest (Central Europe), and secondly from the northeast. Some southeasterly winds drive air masses from the Mediterranean Sea. Due to the more acidic precipitation (rain and snow), the soils of the north-facing basin of the Iskar watershed may lose a greater quantity of major base cations (e.g. Al, Fe and Si) than those of the south-facing basin. This characteristic could be reinforced by the more intensive precipitation occurring in the north basin, which enhances element leaching (Hunckler and Schaetzl 1997, Egli *et al.* 2006). The longer covering by snowpack may also enhance the podzolization process (Schaetzl and Isard 1996). If the acidification of atmospheric input recorded by Ignatova (1994) is confirmed, the low buffering effect of soils and granitic bedrocks may lead to an acidification of stream waters and an alteration of the ecosystem, as recorded in other areas such as the Sierra Nevada (Williams and Melack 1991) and the Vosges (Boudot *et al.* 2000). The pH measured in stream water was not acidic and results on major components did not allow concluding. Further data are required to clarify this question.

**Acknowledgements** We thank the Water Geochemistry Laboratory of the University of Paris VII, the Applied Geology Laboratory of the University of Paris VI, and the CABA Group of the University of Geneva, who allowed us to analyse our samples. This study was part of the OM2 project (Observatory of the Musala Mountain) which was supported by grants from the EEC, the French Foreign Office, the CNRS and the ADEME. We would like to thank Jason R. Price for his constructive review.

## REFERENCES

- Bain, D.C. *et al.*, 2001. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Applied Geochemistry*, 16 (7–8), 931–937.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K., 1991. WATEQ4F – User’s manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. *US Geological Survey Open-File Report* 90–129.
- Beaucaire, C. and Michard, G., 1982. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochemical Journal*, 16, 247–258.
- Blum, J.D. *et al.*, 2002. Micorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature*, 417, 729–731.
- Boudot, J.-P. *et al.*, 2000. Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acidic deposition, Vosges mountains, N.E. France: interpretation in terms of Al impact and nutrient imbalance. *Chemosphere*, 41, 1419–1429.
- Chimanova, M. and Vatchev B., 1994. Caractéristiques de l’aménagement territorial du Rila. In: J. Stamenov and J.P. Carbonnel, eds., *Observatoire du Massif de Moussala*, OM2 Project, vol. 2. Sofia, Bulgaria: Academy of Science, 220–238.
- Driscoll, C.T. *et al.*, 1989. Changes in the chemistry of surface waters—25-year results at the Hubbard Brook Experimental Forest, NH. *Environmental Science and Technology*, 23 (2), 137–143.
- Edmunds, W.M. and Smedley, P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, 15, 737–752.
- Egli, M. *et al.*, 2006. Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in alpine soils. *Catena*, 67, 155–174.
- Frogne, T., 1990. The effect of acid deposition on cation fluxes in artificially acidified catchments in western Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (3), 769–780.
- Gassama, N. and Violette, S., 1997. Geochemical study of surface waters of mountain granitic area. The Iskar upper watershed: Massif of Rila, Bulgaria. *Water Research*, 31(4), 767–776.
- Goddéris, Y. *et al.*, 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1128–1147.
- Hagedorn, B. and Cartwright, I., 2010. The CO<sub>2</sub> system in rivers of the Australian Victorian Alps: CO<sub>2</sub> evasion in relation to system metabolism and rock weathering on multi-annual time scales. *Applied Geochemistry*, 25, 881–899.
- Hiltbrunner, E., Schwikowski, M. and Korner, C., 2005. Inorganic nitrogen storage in alpine snow pack in the Central Alps (Switzerland). *Atmospheric Environment*, 39, 2249–2259.
- Hunckler, R.V. and Schaetzl, R.J., 1997. Spodosol development as affected by geomorphic aspect, Baraga County, Michigan. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 1105–1115.

- Hyman, M.E. *et al.*, 1998. Chemical weathering and cation loss in a base-poor watershed. *Geological Society of America Bulletin*, 110, 85–95.
- Ignatova, N., 1994. Augmentation récente du dépôt de polluants atmosphériques par les précipitations dans deux régions forestières de Bulgarie. *Science of the Total Environment*, 151, 167–179.
- Jin, L. *et al.*, 2008. Silicate and carbonate mineral weathering in soil profiles developed on Pleistocene glacial drift (Michigan, USA): Mass balances based on soil water geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1027–1042.
- Kopáček, J., Stuchlík, E. and Wright, R.F., 2005. Long-term trends and spatial variability in nitrate leaching from alpine catchment-lake ecosystems in the Tatra Mountains (Slovakia – Poland). *Environmental Pollution*, 136, 89–101.
- Löfgren, S. and Cory, N., 2010. Groundwater Al dynamics in boreal hillslopes at three integrated monitoring sites along a sulphur deposition gradient in Sweden. *Journal of Hydrology*, 380 (3–4), 289–297.
- Lucot, E. *et al.*, 1993. Les écosystèmes forestiers du massif de Rila. Etat sanitaire des peuplements et caractérisation édaphique. In: J. Stamenov and J.P. Carbonnel, eds., *Observatoire du Massif de Moussala*, OM2 Project, vol. 3. Sofia, Bulgaria: Academy of Science, 177–189.
- Lucot, E. *et al.*, 1996. Estimation quantitative des transferts de radiocésium-137 par érosion et approche cartographique dans la vallée de Levi Iskar. In: J. Stamenov and J.P. Carbonnel, eds., *Observatoire du Massif de Moussala*, OM2 Project, vol. 4. Sofia, Bulgaria: Academy of Science, 49–56.
- Magnuson, J.J., Baker, J.P. and Rahel, E.J., 1984. A critical assessment of effects of acidification on fisheries in North America. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B: Biological Sciences*, 305, 501–516.
- Mast, M.A., Drever, J.I. and Baron, J., 1990. Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research*, 26 (12), 2971–2978.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In: B.W. Webb, ed., *Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships*. Wallingford, UK: IAHS Press, IAHS Publ. 141, 173–192 [Available at: [http://iahs.info/redbooks/a141/iahs\\_141\\_0173.pdf](http://iahs.info/redbooks/a141/iahs_141_0173.pdf)].
- Mitchell, M.J. *et al.*, 1989. Effect of whole-tree harvesting on the sulphur dynamics of a forest soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 933–940.
- Murphy, A., 1990. Effect of insoluble particles on meltwater in the snowpack at Mammoth Mountain, California. Santa Barbara: University of California.
- Nodvin, S.C., Driscoll, C.T. and Likens, G.E., 1988. Soil processes and sulphate loss at the Hubbard Brook Experimental Forest. *Biogeochemistry*, 5, 185–199.
- Olivia, P. *et al.*, 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (10), 2223–2244.
- Paces, T., 1985. Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budget in small catchments. *Nature*, 315, 31–36.
- Peev, D., Tzoneva, S. and Valiovska, N., 1994. Les richesses naturelles de Rila. In: J. Stamenov and J.P. Carbonnel, eds., *Observatoire du Massif de Moussala*, OM2 Project, vol. 3. Sofia, Bulgaria: Academy of Science, 135–143.
- Peters, N.E. and Leavesley, G.H., 1995. Biotic and abiotic processes controlling water chemistry during snowmelt at Rabbit Ears Pass, Rocky Mountains, Colorado, U.S.A.. *Water Air and Soil Pollution*, 79, 171–190.
- Price, J.R., Velbel, M.A. and Patino, L.C., 2005. Rates and timescales of clay-mineral formation by weathering in saprolitic regoliths of the southern Appalachians from geochemical mass balance. *Geological Society of America Bulletin*, 117, 783–794.
- Probst, A. *et al.*, 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif France). *Journal of Hydrology*, 116, 101–124.
- Reynolds, R.C. Jr and Johnson, N.M., 1972. Chemical weathering in the temperate glacial environment of the Northern Cascade Mountains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 537–554.
- Schaetzl, R.J. and Isard, S.A., 1996. Region-scale relationships between climate and strength of podzolization in the Great Lakes Region, North America. *Catena*, 28, 47–69.
- Spiriev, B., 1960. Les sources thermominérales en Bulgarie du sud et leurs relations avec les failles tectoniques. Nancy, France: Société hydrotechnique de France, VIèmes journées de l'hydraulique, Question V, Rapport no. 2.
- Stoichev, C. and Petrov, P., 1981. *Rila, nature and resources*. Sofia, Bulgaria: Academy of Science, 203.
- Violette, S., Gassama, N. and Espinosa, L., 1997. Hydrochimie des eaux de surface en zone de montagne sur socle cristallin, Massif du Rila (Bulgarie). In: N.E. Peters and A. Coudrain-Ribstein, eds., *Hydrochemistry*. Wallingford, UK: IAHS Press, IAHS Publ. 244, 325–333. [Available at: [http://iahs.info/redbooks/a244/iahs\\_244\\_0325.pdf](http://iahs.info/redbooks/a244/iahs_244_0325.pdf)].
- Watmough, S.A. and Dillon, P.J., 2003. Base cations and nitrogen budgets for seven forested catchments in central Ontario, 1983–1999. *Forestry Ecological Management*, 177, 155–177.
- White, A.F. *et al.*, 1999a. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19–20), 3277–3291.
- White, A.F. *et al.*, 1999b. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (13–14), 1939–1999.
- White, A.F. and Brantley, S.L., 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals. In: A.F. White and S.L. Brantley, eds., *Reviews in mineralogy*, vol. 31. Mineralogical Society of America.
- White, A.F. *et al.*, 2005. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: III. Hydrochemical evolution and contemporary solute fluxes and rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (8), 1975–1996.
- Williams, M.W. and Melack, J.M., 1991. Precipitation chemistry in and ionic loading to an alpine basin, Sierra Nevada. *Water Resources Research*, 27 (7), 1563–1574.
- Worrall, F., Swank, W.T. and Burt, T., 2005. Fluxes of inorganic carbon from two forested catchments in the Appalachian Mountains. *Hydrological Processes*, 19, 3021–3035.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apgeochem](http://www.elsevier.com/locate/apgeochem)

## Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: Distribution and controlling factors

A. Pelfrêne\*, N. Gassama, D. Grimaud

GéEAC ISTO-Tours, UMR CNRS 6113, Université François Rabelais Tours, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 July 2007

Accepted 4 November 2008

Available online 13 November 2008

Editorial handling by Prof. G.M. Filippelli

### ABSTRACT

Subsurface waters circulating in an unpolluted soil of a planosolic horizon (Massif Central, France) were studied in order to determine their physico-chemical characteristics. Three water sampling sites were chosen along a toposequence. For each site, two piezometers were placed above and in the gravelly and concretion-rich horizon (Fe- and Mn- oxyhydroxides). Concentrations of major-, minor- (cations, anions, Fe, Mn, P and Si) and trace elements (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn and U) were monitored on bulk and filtered water (0.45  $\mu\text{m}$ ) to study both the particulate and the dissolved components, from 2004 to 2006, during the soil saturation period (i.e., from November to May). Chemical characteristics of soil solutions provide evidence for various chemical water compositions and for temporal variations of water quality, revealing that the hydrodynamic and chemical reactivity in the solution is different for the three sites. Calculations of pe values indicate a range of redox state of the soil solutions. The pe ranges are different for each piezometer but correspond to anoxic solution. For all piezometers, distribution between the dissolved and the particulate fraction and correlations between the various elements in the soil solutions indicate that: (i) Al and Fe show similar behaviour, (ii) Al is mainly present as oxyhydroxides and (iii) some trace metals are mainly associated with particles which have a mixed nature. The impact of a concretion-rich horizon is noticed both on the nature of particles and on the speciation of trace metals and could be explained by the hydrodynamic and chemical reactivity of the circulating solution. Very few correlations exist between elements in the dissolved phase.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Trace metals are naturally present in soils reflecting their occurrence in the parent material. They are, however, also present as environmental contaminants, particularly since soil pollution has become a major problem due to anthropogenic activities. As a consequence, assessment of this pollution requires a good knowledge of the distribution of trace metals in unpolluted soils, the so-called pedogeochemical background level. The total concentration of trace metal is not the only factor to be considered to assess toxicity hazard. The speciation of trace metals (i.e., the distribution of their physico-chemical forms) ultimately determines their bioavailability and their mobility in the soil (Alloway, 1990). These characteristics of trace metals in soils, sediments and aquatic systems depend largely upon their interaction with organic compounds and/or minerals like clays, hydrous oxides of Fe, Al and Mn (Stumm and Morgan, 1970). Adsorption of trace metals onto solid compounds and associated surface coatings is considered very important in controlling metal activity (Sposito, 1989; Sigg et al., 1992; Alloway, 1990). Moreover, pH and redox conditions are factors that

also affect the chemistry of metals in soils, and their uptake by organisms (Singh and Steinnes, 1994).

Planosols are characterised by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that drastically restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table (Baize, 1989). According to the water hydrodynamic during the year, oxide concretions may develop at the base of the lowest planosol horizon. In this horizon, trace elements can be accumulated or released depending on the dynamics of oxide formation/dissolution.

The Planosol studied here is developed from metamorphic parent material. Naturally rich in trace elements due to the geology, this soil is subject to seasonal water saturation during winter and spring Salvador-Blanes (2002). In this hydromorphic soil, water circulation, notably lateral underflow above clayey horizons, can involve specific chemical reactions and transfers (Bourrié et al., 1994). Soil solutions were collected above and within a gravelly and concretion-rich (Fe and Mn oxides) horizon, in order to assess its impact on the distribution of trace metals in the soil waters. The objectives of this paper are (i) to determine the range, distribution and behaviour of major-, minor- and trace elements in these unpolluted soil solutions, (ii) to identify the main physical and chemical controlling factors of their distribution and (iii) to assess

\* Corresponding author.

E-mail address: [aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr](mailto:aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr) (A. Pelfrêne).

the impact of the concretion-rich horizon on the trace metal distribution. The soil solutions have been monitored for 3a. Concentrations both in the soluble and in the particulate fraction have been considered. Redox conditions have been assessed to provide evidence for particular mechanisms. The study of chemical speciation of some trace elements has been developed in a further paper (Pelfrène et al., 2008).

## 2. Environmental settings

The study area is located on the Aigurande plateau in the northern part of the Massif Central (France). The substratum is composed of Paleozoic metamorphic formations (gneiss and amphibolite) and intrusive granitic rocks (Quenardel and Rolin, 1984). The area is a grassland in a hedged farmland district. The studied soil is a Planosol developed from gneissic parent material. Planosols are characterised by the vertical succession of horizons (Fig. 1a). The upper horizon (sandy and organic-rich) is allocthonous and derived from colluvial materials of amphibolitic (site 1, piezometers 1a and 1b) and gneissic (sites 2 and 3, piezometers 2a, 2b, 3a and 3b) origin Salvador-Blanes et al. (2001) (Fig. 1b). The gravelly and concretion-rich horizon below comprises concretions which are mainly composed of several types of cements (Fe-rich, Si- and Al-rich, Mn-rich and Ti-rich) surrounding grains of quartz, feldspars, micas and accessory minerals (Salvador-Blanes, 2002; Cornu et al., 2005). The deeper horizons (a silty horizon and alterite) are developed in gneissic material (mainly quartz with feldspars, micas and clay minerals) Salvador-Blanes (2002). The horizons are waterlogged during winter and spring. The mean annual rainfall in the area was 872, 667 and 772 mm for 2004, 2005 and 2006, respectively. The main rainfall occurs between December and March.

## 3. Sampling and analytical methods

Three water sampling sites were chosen along a toposequence (Fig. 1). Two piezometers were placed in each site, in November 2003: above (noted 1a, 2a, 3a, respectively, for sites 1, 2 and 3) and in (noted 1b, 2b and 3b, respectively, for sites 1, 2 and 3) the gravelly and concretion-rich horizon. Piezometers were made of a strainer (20 cm height) in order to collect free water circulating in the soil horizon. Soil solution samples were collected from March 2004 to May 2006 (every 15 days) during the soil saturation period (i.e., from November to May). In 2004, sampling began in March in order to allow the soil to reach equilibrium. Bulk and filtered water were sampled to study both the particulate and the dissolved phases. The concentrations of the particulate fraction

were determined by subtracting concentration measured in the bulk solution from concentration measured in the dissolved fraction. Soil waters were filtered in the field through 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filters (cellulose acetate) with a frontal-flow system in order to separate dissolved and particulate fractions. Prior to use, each membrane was rinsed with deionized water (18 M $\Omega$ ) and then with the sample. Filtered and bulk water samples were acidified to pH  $\approx$  2 with Suprapur<sup>®</sup> grade HNO<sub>3</sub> for aliquots intended for cation, P, dissolved Si, TOC, DOC and trace metal analysis. The samples were stored in previously washed polypropylene containers. Physico-chemical parameters (temperature, pH and electrical conductivity) were measured in the field. Alkalinity was measured the same evening by the Gran method (Gran, 1950) with a HCl solution. Bicarbonate concentrations were calculated considering alkalinity to be mainly due to carbonate. Total organic C (TOC, on unfiltered water samples) and dissolved organic C (DOC) were determined by using a C analyzer (Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>, NPOC method). Particulate organic C (POC) was obtained by difference between TOC and DOC. Calcium and Mg in the bulk and filtered waters (0.45  $\mu\text{m}$ ) were determined by flame atomic absorption spectrometry, and Na and K by flame atomic emission spectrometry. Chloride, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the filtered waters were measured by ion chromatography. Total and dissolved P and Si were measured by molecular spectrometry.

Iron and Mn in the bulk and filtered waters were measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Trace elements (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn and U) in the different fractions were measured by ICP-MS. Bulk solutions were analyzed by ICP-MS after successive HNO<sub>3</sub> digestions in order to destroy organic matter and to dissolve amorphous particles. However, the clayey fraction and other silicates were not destroyed. Therefore, the particulate fraction corresponds to amorphous particles (plus carbonates) and ions adsorbed on the clay minerals.

All samples exhibited a charge imbalance lower than 10%.

Blank filters were run in the field to check for possible contamination. Deionized water passed through filters was also analyzed. Blank tests showed that the filtration introduces insignificant levels of contamination for all the elements of interest.

## 4. Results

### 4.1. Major elements and nutrients

In the dissolved fraction, wide ranges of concentrations are recorded for the 3 sites from 2004 to 2006 for major- and minor-elements (Table 1, exhaustive data are available in Pelfrène, 2008). In 1a and 1b, low conductivities ( $79 \pm 12$  and  $85 \pm 16$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respec-

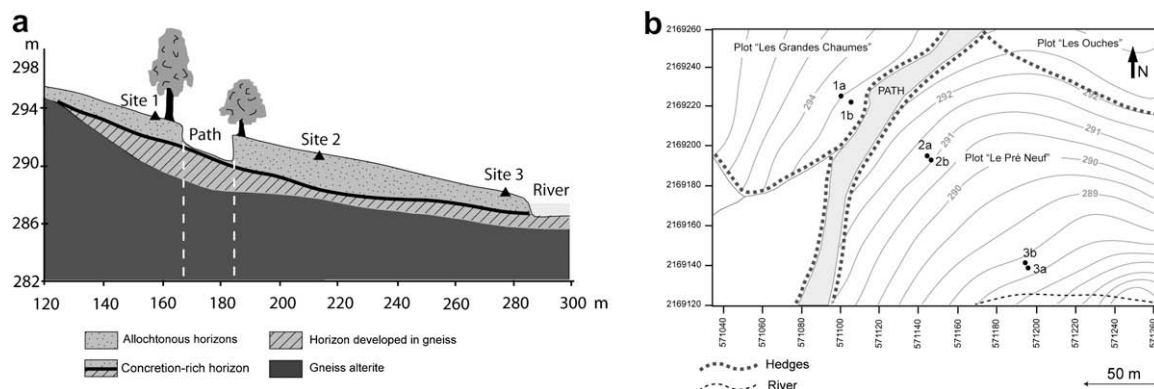


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the studied toposequence (modified from Cornu et al., 2005). (b) Study area and location of three water sampling sites (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b) (modified from Albéric et al., Unpublished study).

**Table 1**  
Analytical data (mean, min, max and median) for the dissolved phase of samples from 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b.

	T (°C)	pH	C (µS/cm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	Na <sup>+</sup> (mM)	K <sup>+</sup> (µM)	Ca <sup>2+</sup> (mM)	Mg <sup>2+</sup> (µM)	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (mM)	Cl <sup>-</sup> (µM)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µM)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	ΣPO <sub>4</sub> (µM)	F (µM)
1a	Mean	6.25	79	0.71	0.15	7.03	0.24	62.1	0.18	29.0	22.0	14.4	0.65	7.0
	Min-max	3.1–14.3	62–100	0.41–1.03	0.12–0.18	2.20–12.50	0.16–0.33	42.8–86.8	0.16–0.22	8.8–65.6	3.5–38.2	1.5–32.0	0.28–0.87	5.2–8.4
	Median	9.5	81	0.79	0.15	6.61	0.23	63.5	0.17	15.6	26.5	11.6	0.70	7.2
1b	Mean	7.2	85	0.81	0.16	4.54	0.26	67.1	0.19	22.9	18.2	9.8	0.59	5.9
	Min-max	1.6–13.5	54–106	0.46–1.13	0.14–0.20	2.64–8.09	0.15–0.37	38.5–89.5	0.15–0.26	8.3–65.1	4.3–41.0	0.0–32.0	0.34–0.70	3.7–7.7
	Median	7.0	87	0.86	0.16	4.17	0.28	67.9	0.18	11.9	15.0	10.1	0.61	6.1
2a	Mean	9.1	269	1.10	0.99	1.12	0.45	267.7	0.17	621.5	275.4	260.5	0.55	5.4
	Min-max	1.8–14.0	217–325	0.60–1.70	0.91–1.17	0.00–3.14	0.40–0.56	211.0–321.0	0.14–0.27	222.3–972.3	205.7–309.0	0.9–970.0	0.43–0.65	3.5–7.5
	Median	9.1	263	1.09	0.99	0.78	0.43	258.5	0.18	748.0	274.0	55.1	0.57	5.3
2b	Mean	9.8	248	1.52	0.94	7.46	0.38	352.2	0.33	376.1	228.9	129.6	0.47	11.5
	Min-max	3.7–15.3	106–295	0.81–2.11	0.79–1.09	0.59–43.30	0.25–0.50	259.8–456.0	0.22–0.54	97.4–614.0	170.0–321.0	5.6–500.0	0.00–0.71	7.6–18.3
	Median	9.4	260	1.60	0.93	2.89	0.38	346.5	0.31	425.5	226.5	72.5	0.52	10.5
3a	Mean	7.7	295	2.19	0.89	38.82	0.61	447.0	0.14	351.0	253.5	10.6	0.51	10.0
	Min-max	1.2–15.5	185–372	1.13–3.88	0.61–1.02	3.90–90.30	0.46–0.86	274.0–657.0	0.10–0.21	34.0–686.0	37.0–553.0	0.0–29.0	0.00–0.85	8.0–12.7
	Median	6.8	306	1.75	0.92	30.57	0.51	390.9	0.12	471.0	169.0	3.4	0.55	9.7
3b	Mean	10.1	322	2.60	0.96	17.37	0.62	570.1	0.24	325.0	222.7	21.0	0.44	16.8
	Min-max	3.3–20.0	188–446	1.15–3.92	0.64–1.19	3.10–58.40	0.46–0.91	278.0–938.0	0.13–0.67	61.0–696.0	56.1–548.0	0.0–148.7	0.00–0.60	10.7–25.9
	Median	9.1	308	2.40	0.94	12.80	0.52	512.6	0.21	260.4	182.0	5.7	0.48	16.3

tively), low and stable major element concentrations and low nutrient (NO<sub>3</sub>, P and Si) concentrations are observed. For the site two, conductivities are higher (269 ± 31 µS/cm in 2a and 248 ± 41 µS/cm in 2b) and important variations of nutrient concentrations are noticed (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 260.5 ± 360.2 µM in 2a and 129.6 ± 149.1 µM in 2b). In 3a and 3b, conductivities are highest (295 ± 62 µS/cm in 3a and 322 ± 74 µS/cm in 3b) and important variations of major elements (K<sup>+</sup>: 38.8 ± 29.4 µM in 3a and 17.4 ± 14.9 µM in 3b) and nutrients (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 10.6 ± 10.8 µM in 3a and 21.0 ± 39.7 µM in 3b) are observed.

Concentrations of major cations do not differ significantly between sites except Ca<sup>2+</sup>, which is higher in 1a and 1b (Fig. 2). This Ca-rich content could be explained by the origin of colluvial materials. Amphiboles which are the main minerals of amphibolites might cause high Ca values at sites 1a and b. Low values for Ca at sites 2 and 3 indicate a different circulation system, perhaps via lateral input of water from a low Ca source (gneisses).

For each piezometer, the cation concentrations do not show important temporal evolution (less than 20%, Fig. 2). Results for the anion distribution are different (Table 2). Strong temporal variations are observed for (i) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mainly in 3a and 3b, and (ii) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Σ(Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in 2a, 2b, 3a and 3b. For 3b in 2005, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations were high (3.70 ± 0.23 mM), and no correlation exists between HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Ca<sup>2+</sup>. Because waters circulate in crystalline rocks, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> cannot originate from bedrock weathering. During this period, concentrations of some other elements (Ca, Na, Mn and Fe) are also high. Calculations show that soil solutions are in thermodynamic equilibrium with a pCO<sub>2</sub> (5.11 × 10<sup>-2</sup> atm in 2005) higher than mean pCO<sub>2</sub> (2004–2006, 1.72 × 10<sup>-2</sup> atm).

For sites 2 and 3, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations exhibit strong temporal variation (Table 2), with low values during spring, indicating vegetation assimilation, absorption and/or denitrification.

#### 4.2. Fe, Mn, Al, Si and organic matter

For each piezometer, results on soluble/particulate form distributions (Table 3) show that Fe (except in 1a) and Al are mainly associated with particles, while Mn, Si and organic matter have an ubiquitous behaviour. The particulate phases in the soil waters are rich in Fe, Al and Si. The composition of particles varies spatially and temporally. In sites 1 and 3, particles are richer in Si. Silicon percentage increases from March 2004 to May 2006, while Fe and Al decrease in all sites.

In the dissolved and particulate fraction, Al is not linked to Si (no correlation between these elements is recorded), indicating that the source of Al may not be aluminosilicate minerals but rather Al oxyhydroxides.

Correlations between Al, Fe, Mg and POC are observed in the particulate fraction. These relationships will be discussed site by site.

In January 2005, soil waters at site 3b exhibited more reducing characteristics with a maximum recorded concentration of dissolved Fe (4.31 × 10<sup>-5</sup> mol/L) and dissolved Mn (3.82 × 10<sup>-5</sup> mol/L) (Table 2).

#### 4.3. Trace elements

Concentrations of trace elements are given in Table 4.

##### 4.3.1. Site 1

In the particulate fraction, three groups of trace elements can be distinguished. In 1a, Cr is linked to Al (R<sup>2</sup> = 0.986); Co, Pb and Zn are strongly linked to Fe (R<sup>2</sup> = 0.999, 0.992 and 0.992, respectively). In 1b, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U and Zn are linked to Mg, Fe and Al (Table 5). No relationship between trace metals and organic matter is recorded.

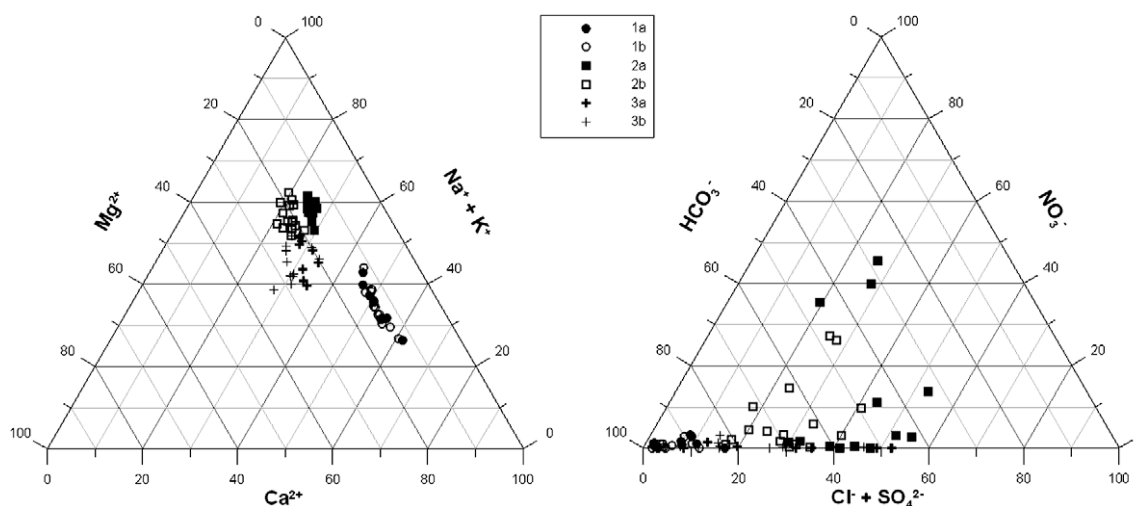


Fig. 2. Cation and anion distribution (expressed in % mol/L) in the three soil solution sites from 2004 to 2006.

Table 2

Concentrations of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn and Fe in the dissolved fraction for each year.

		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	Cr <sup>-</sup> (μM)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μM)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)	Mn (μM)	Fe (μM)
2a	2004	1.33 ± 0.18	332.5 ± 38.5	269.5 ± 7.5	30.0 ± 1.1	0.09 ± 0.06	0.14 ± 0.04
	2004–2005	1.35 ± 0.36	597.3 ± 375.0	256.4 ± 50.7	395.4 ± 381.2	0.96 ± 0.88	1.41 ± 0.98
	2005–2006	0.96 ± 0.36	607.0 ± 349.0	289.5 ± 19.5	485.4 ± 484.6	1.08 ± 1.02	1.59 ± 1.25
2b	2004	1.59 ± 0.26	414.5 ± 105.5	181.0 ± 11.0	75.0 ± 51.0	9.60 ± 9.59	1.25 ± 1.15
	2004–2005	1.84 ± 0.27	361.7 ± 252.3	229.7 ± 36.7	121.2 ± 101.6	2.65 ± 2.50	1.32 ± 0.96
	2005–2006	1.42 ± 0.60	340.7 ± 243.3	248.5 ± 72.5	252.8 ± 247.2	4.69 ± 4.59	0.97 ± 0.46
3a	2004	1.76 ± 0.01	77.5 ± 17.5	136.0 ± 33.0	14.5 ± 14.5	0.81 ± 0.47	1.10 ± 1.00
	2004–2005	3.48 ± 0.41	323.6 ± 289.6	85.4 ± 48.4	19.1 ± 0.4	14.62 ± 4.09	7.02 ± 1.78
	2005–2006	1.43 ± 0.30	578.5 ± 107.5	436.0 ± 117.0	2.4 ± 1.0	0.87 ± 0.68	1.77 ± 0.49
3b	2004	1.75 ± 0.05	93.0 ± 32.0	144.5 ± 37.5	14.0 ± 14.0	1.16 ± 1.01	1.29 ± 1.19
	2004–2005	3.70 ± 0.23	337.4 ± 239.4	122.8 ± 66.7	83.7 ± 65.1	29.71 ± 8.47	21.60 ± 21.50
	2005–2006	1.90 ± 0.75	439.7 ± 256.3	356.1 ± 191.9	2.9 ± 2.9	6.68 ± 4.92	2.89 ± 1.58

Table 3

Concentrations of Al, Mn, Fe, Si and organic matter in the dissolved and particulate fraction for each piezometer (expressed as mol/L of solution).

		Al diss (μM)	Al part (μM)	Al part (%)	Mn diss (μM)	Mn part (μM)	Mn part (%)	Fe diss (μM)	Fe part (μM)	Fe part (%)	Si diss (mM)	Si part (mM)	Si part (%)	DOC (mg/L)	POC (mg/L)	POC (%)
1a	Mean	2.74	184.3	88.3	1.28	2.05	48.1	2.17	90.2	75.6	0.18	0.32	55.6	11.2	1.4	13.2
	Min	0.28	5.6	62.5	0.08	0.08	6.5	0.10	1.53	37.4	0.16	0.03	12.5	4.9	0.0	0.0
	Max	9.99	693.8	100.0	2.60	8.74	97.8	5.20	341.0	99.9	0.22	0.60	77.0	17.5	6.1	55.8
	Median	1.76	26.5	95.3	1.24	0.48	49.2	2.39	7.34	78.6	0.17	0.36	68.5	10.9	0.6	3.6
1b	Mean	1.59	149.8	95.6	3.19	2.21	34.7	1.59	159.4	87.6	0.19	0.37	58.1	10.8	1.6	14.8
	Min	0.27	13.9	83.7	0.25	0.06	1.6	0.10	2.26	61.5	0.15	0.00	0.0	4.7	0.0	0.0
	Max	4.89	769.1	100.0	8.10	11.00	76.5	2.82	1010.0	99.9	0.26	0.73	80.5	21.8	4.4	44.3
	Median	1.06	74.3	98.5	2.42	1.80	36.5	1.40	29.71	95.4	0.18	0.41	68.8	10.5	1.6	14.0
2a	Mean	1.89	101.5	95.7	0.53	0.77	61.0	1.18	39.81	93.3	0.17	0.24	41.1	9.8	3.2	22.6
	Min	0.10	25.4	82.9	0.03	0.00	0.0	0.10	8.27	75.2	0.14	0.00	0.0	4.3	0.0	0.0
	Max	5.85	305.7	99.9	2.10	1.97	98.2	2.84	130.0	99.9	0.22	0.66	81.7	18.3	10.5	50.4
	Median	1.09	77.3	98.4	0.12	0.52	72.8	1.18	29.8	96.2	0.18	0.10	38.4	8.5	2.5	26.6
2b	Mean	0.96	1033.8	99.7	2.98	5.73	61.8	1.06	466.7	99.0	0.33	0.62	50.1	12.7	10.0	38.1
	Min	0.10	61.7	99.3	0.01	0.20	4.8	0.10	22.68	96.5	0.22	0.01	3.7	5.4	0.0	0.0
	Max	2.88	3999.0	100.0	19.20	31.10	99.9	2.40	4185.0	100.0	0.54	2.45	90.8	27.2	41.0	75.7
	Median	0.89	258.1	99.7	1.22	2.25	65.9	0.97	85.74	99.1	0.31	0.36	47.2	11.9	8.6	37.4
3a	Mean	2.18	435.9	97.3	5.21	2.78	54.0	3.21	103.77	91.6	0.14	0.17	43.3	21.4	2.5	10.5
	Min	1.31	32.3	94.5	0.18	0.55	4.0	0.10	13.82	76.4	0.10	0.01	2.6	15.8	0.0	0.0
	Max	3.64	3199.0	99.9	18.70	10.18	96.8	8.80	620.0	99.9	0.21	0.40	79.8	33.5	8.7	35.3
	Median	1.81	73.4	97.7	1.28	2.31	67.1	2.09	38.36	91.8	0.12	0.14	40.2	19.9	2.0	10.0
3b	Mean	1.53	719.5	97.7	14.32	8.39	26.0	6.06	974.9	88.4	0.24	0.28	51.5	18.3	3.6	14.1
	Min	0.26	29.1	91.8	0.15	0.00	0.0	0.10	3.85	46.3	0.13	0.00	0.0	11.4	0.0	0.0
	Max	3.60	6466.4	99.9	38.18	64.88	97.6	43.10	11165.0	99.9	0.67	0.53	74.1	26.2	18.6	54.6
	Median	1.07	64.0	99.2	7.63	2.31	16.5	2.25	57.52	90.0	0.21	0.25	57.3	17.0	1.6	8.2



**Table 4**  
Concentrations of Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn and U in the dissolved and particulate fraction for each piezometer (express as mol/L of solution).

		Cd diss (nM)	Cd part (nM)	Cd part (%)	Co diss (nM)	Co part (nM)	Co part (%)	Cu diss (nM)	Cu part (nM)	Cu part (%)	Cr diss (nM)	Cr part (nM)	Cr part (%)	Ni diss (nM)	Ni part (nM)	Ni part (%)	Pb diss (nM)	Pb part (nM)	Pb part (%)
1a	Mean	0.74	1.15	60.8	6.61	51.8	88.7	52.4	78.1	59.8	6.3	165.0	96.3	22.3	93.3	80.7	0.81	24.95	96.9
	Min	0.25	0.02	7.4	1.43	2.4	62.7	37.7	0.5	1.3	2.9	6.4	68.8	16.3	1.2	6.8	0.09	1.31	93.6
	Max	1.34	3.5	72.3	14.61	204.3	93.3	77.3	285.7	78.7	14.9	549.3	97.4	32.5	277.1	89.5	2.3	101.58	97.8
	Median	0.72	0.62	46.3	4.92	9.1	64.9	52.1	19.5	27.2	5.0	29.2	85.4	21.8	21.4	49.5	0.62	4.82	88.6
1b	Mean	0.57	1.15	66.9	16.97	60.6	78.1	39.3	78.5	66.6	4.2	162.8	97.5	25.7	84.0	76.6	0.5	24.26	97.9
	Min	0.00	0.04	100.0	2.55	4.2	62.2	24.9	11.3	31.2	2.6	14.3	84.6	6.6	7.5	53.2	0.05	2.33	97.9
	Max	1.05	4.1	79.6	58.33	324.3	84.7	56.4	356.3	86.3	9.1	826.2	98.9	86.7	409.0	82.5	1.22	117.08	99.0
	Median	0.54	0.52	49.1	11.74	29.2	71.3	39.0	45.7	53.9	4.1	89.1	95.6	22.2	41.0	64.9	0.43	14.6	97.1
2a	Mean	0.67	0.79	54.1	4.16	34.5	89.2	30.4	51.9	63.1	5.9	93.1	94.0	12.2	72.0	85.5	0.36	14.27	97.5
	Min	0.25	0.00	0.0	1.56	8.7	84.8	21.2	11.4	34.9	3.3	23.9	87.9	7.9	9.3	54.1	0.02	3.84	99.5
	Max	1.35	5.31	79.7	8.49	88.0	91.2	37.2	122.3	76.7	9.5	231.4	96.1	19.3	234.7	92.4	0.96	29.15	96.8
	Median	0.65	0.52	44.4	3.39	27.5	89.0	28.9	46.3	61.6	5.4	76.0	93.4	10.8	60.8	84.9	0.26	11.64	97.8
2b	Mean	0.86	5.38	86.2	11.33	316.5	96.5	29.5	464.5	94.0	3.8	962.0	99.6	13.2	452.3	97.2	0.46	138.73	99.7
	Min	0.00	0.09	100.0	0.96	17.5	94.8	11.2	26.8	70.5	1.8	55.4	96.8	6.9	30.9	81.7	0.02	8.44	99.8
	Max	2.35	34.95	93.7	78.88	1220.6	93.9	101.9	1654.0	94.2	5.9	3881.8	99.8	33.2	1719.1	98.1	1.71	524.81	99.7
	Median	0.54	0.99	64.7	4.94	96.4	95.1	23.4	141.2	85.8	3.4	281.1	98.8	11.2	176.3	94.0	0.25	43.52	99.4
3a	Mean	0.63	1.39	68.8	16.47	55.8	77.2	52.7	70.1	57.1	16.8	288.1	94.5	45.1	113.7	71.6	1.14	43.85	97.5
	Min	0.25	0.17	40.5	4.07	11.4	73.7	26.6	0.0	0.0	12.9	28.2	68.6	21.6	0.0	0.0	0.49	7.96	94.2
	Max	1.28	5.65	81.5	46.99	242.2	83.8	74.0	386.4	83.9	22.4	1951.2	98.9	110.3	513.2	82.3	3.76	206.54	98.2
	Median	0.47	0.71	60.2	7.17	26.6	78.8	54.0	25.7	32.2	16.1	66.4	80.5	35.0	63.2	64.3	0.95	17.41	94.8
3b	Mean	0.38	2.31	85.9	48.2	180.6	78.9	32.4	226.4	87.5	11.4	561.2	98.0	40.5	269.4	86.9	0.71	107.41	99.3
	Min	0.00	0.26	100.0	2.77	0.0	0.0	14.0	12.1	46.4	6.5	30.8	82.6	25.0	0.0	0.0	0.12	5.31	97.8
	Max	1.06	15.47	93.6	136.9	1487.0	91.6	64.9	1805.2	96.5	18.4	4598.9	99.6	63.5	2105.0	97.1	1.7	710.23	99.8
	Median	0.31	0.79	71.8	47.72	24.7	34.1	31.8	33.3	51.2	10.0	59.4	85.6	37.4	58.7	61.1	0.68	13.35	95.2
		Zn diss (nM)	Zn part (nM)	Zn part (%)	U diss (nM)	U part (nM)	U part (%)	Ba diss (nM)	Ba part (nM)	Ba part (%)	Rb diss (nM)	Rb part (nM)	Rb part (%)	Sr diss (mM)	Sr part (mM)	Sr part (%)			
1a	Mean	64.9	324.7	83.3	0.09	0.89	90.8	110.4	234.1	68.0	8.7	114.5	92.9	0.31	40.79	99.2			
	Min	20.8	0.0	0.0	0.05	0.03	37.5	83.2	7.5	8.3	4.4	3.7	45.5	0.21	4.13	95.1			
	Max	171.4	1138.1	86.9	0.16	3.37	95.5	158.5	785.1	83.2	12.9	387.3	96.8	0.45	129.25	99.7			
	Median	51.5	79.7	60.7	0.08	0.16	66.7	111.9	49.2	30.5	9.3	20.9	69.2	0.33	15.81	98.0			
1b	Mean	40.3	339.9	89.4	0.07	0.83	92.2	91.9	269.0	74.5	5.8	117.0	95.2	0.34	37.28	99.1			
	Min	4.3	41.9	90.7	0.05	0.09	64.3	65.6	24.7	27.4	3.7	10.5	74.2	0.20	3.50	94.5			
	Max	76.3	1615.0	95.5	0.09	4.06	97.8	117.7	1329.9	91.9	9.6	580.4	98.4	0.49	142.88	99.7			
	Median	46.4	194.9	80.8	0.06	0.5	89.3	95.6	140.6	59.5	5.6	62.3	91.7	0.35	20.23	98.3			
2a	Mean	46.2	209.6	81.9	0.06	0.63	91.3	195.4	178.9	47.8	2.8	53.3	94.9	0.61	31.31	98.1			
	Min	13.6	3.7	21.4	0.04	0.15	78.9	167.7	47.3	22.0	1.5	14.4	90.7	0.51	0.00	0.0			
	Max	190.5	469.4	71.1	0.08	1.79	95.7	259.5	361.3	58.2	4.5	141.3	96.9	0.76	124.09	99.4			
	Median	28.9	216.8	88.2	0.06	0.51	89.5	184.9	141.8	43.4	2.9	43.5	93.8	0.60	24.94	97.7			
2b	Mean	42.4	2065.9	98.0	0.18	5.87	97.0	134.1	1669.2	92.6	7.4	634.7	98.8	0.76	263.19	99.7			
	Min	10.6	199.1	94.9	0.04	0.36	90.0	73.9	92.8	55.6	3.0	36.5	92.4	0.56	0.00	0.0			
	Max	122.1	8411.2	98.6	0.66	21.06	97.0	195.9	6502.1	97.1	27.8	3022.2	99.1	0.97	840.0	99.9			
	Median	33.0	573.3	94.6	0.13	1.81	93.3	130.9	517.5	79.8	5.6	182.8	97.0	0.76	77.3	99.0			
3a	Mean	53.1	370.7	87.5	0.35	2.2	86.3	244.3	196.2	44.5	7.4	29.8	80.2	0.89	35.2	97.5			
	Min	37.3	66.1	63.9	0.15	0.16	51.6	179.5	0.0	0.0	2.2	0.0	0.64	0.00	0.0				
	Max	91.9	1877.3	95.3	0.73	14.21	95.1	297.2	384.7	56.4	15.7	55.5	78.0	1.23	78.82	98.5			
	Median	47.1	139.8	74.8	0.2	0.67	77.0	259.8	153.5	37.1	5.9	25.4	81.1	0.80	27.93	97.2			
3b	Mean	70.6	1016.6	93.5	1.08	6.01	84.8	234.8	1077.6	82.1	7.0	357.5	98.1	1.05	185.07	99.4			
	Min	14.2	52.9	78.8	0.00	0.16	100.0	169.1	84.1	33.2	1.7	15.6	90.3	0.64	0.00	0.0			
	Max	448.2	8766.5	95.1	4.28	53.27	92.6	333.5	7898.7	95.9	10.7	3132.3	99.7	1.59	1267.31	99.9			
	Median	36.9	102.5	73.5	0.74	0.61	45.2	223.8	128.9	36.5	7.3	33.2	82.0	0.94	39.85	97.7			

**Table 5**

Correlations between trace metals and Al, Mg, Fe in the particulate phase of 1b. Trace metals are expressed in mol/L.

Trace metal	Best fit equation	Correlation coefficient $R^2$
Co	[Co] = 4.05E-4 [Al] - 7.94E-11	0.993
	[Co] = 1.35E-3 [Mg] + 3.51E-9	0.948
	[Co] = 4.15E-4 [Fe] + 1.27E-8	0.987
Cr	[Cr] = 1.07E-3 [Al] + 2.00E-9	0.999
	[Cr] = 3.64E-3 [Mg] + 1.12E-8	0.979
	[Cr] = 1.05E-3 [Fe] + 3.53E-8	0.991
Cu	[Cu] = 4.44E-4 [Al] + 1.21E-8	0.990
	[Cu] = 1.49E-3 [Mg] + 1.68E-8	0.960
	[Cu] = 4.41E-4 [Fe] + 2.59E-8	0.979
Ni	[Ni] = 5.24E-4 [Al] + 5.55E-9	0.995
	[Ni] = 1.77E-3 [Mg] + 1.06E-8	0.972
	[Ni] = 5.15E-4 [Fe] + 2.17E-8	0.989
Pb	[Pb] = 1.52E-4 [Al] + 1.55E-9	0.996
	[Pb] = 5.14E-4 [Mg] + 2.94E-9	0.979
	[Pb] = 1.48E-4 [Fe] + 6.25E-9	0.986
U	[U] = 5.34E-6 [Al] + 3.46E-11	0.996
	[U] = 1.82E-5 [Mg] + 8.34E-11	0.985
	[U] = 5.13E-6 [Fe] + 1.98E-10	0.990
Zn	[Zn] = 2.12E-3 [Al] + 2.16E-8	0.994
	[Zn] = 7.23E-3 [Mg] + 4.11E-8	0.979
	[Zn] = 2.03E-3 [Fe] + 8.68E-8	0.988

In the dissolved fraction, it was observed that (1) in 1a and 1b, some elements are linked to  $\text{HCO}_3^-$ ; the relationships are particularly significant for Ca ( $R^2 = 0.726$  in 1a and 0.813 in 1b), Mg ( $R^2 = 0.831$  in 1a and 0.902 in 1b), Sr ( $R^2 = 0.868$  in 1a and 0.907 in 1b) and Ba ( $R^2 = 0.874$  in 1a and 0.813 in 1b); (2) in 1a and 1b, Cr is linked to Al ( $R^2 = 0.986$  and 0.906, respectively).

The correlations between  $\text{HCO}_3^-$  and some elements (Ca, Mg, Sr and Ba) could indicate that these elements are linked to carbonate dissolution.

Chromium is linked to Al both in the dissolved and particulate fraction (1b).

In 1b, the similar behaviour of Al, Fe and Mg suggests that these elements are controlled by the same mechanism. If Al is present as Al oxyhydroxide, Fe as Fe oxyhydroxide, Mg as clay, which are particles exhibiting different properties, this result could also suggest the presence of mixed particles, which is corroborated by a link between Al and Mg ( $R^2 = 0.978$ ).

The absence of correlation between organic matter content and trace metals could be attributed to the fact that the reactive fraction of the organic matter could not be assessed in the relationship (Harter, 1983; McBride et al., 1997).

#### 4.3.2. Site 2

In the particulate fraction, six groups of trace elements can be distinguished. In 2a, Cr, Ni and U are linked to Al ( $R^2 = 0.929$ , 0.903, 0.934, respectively); Cd is linked to POC ( $R^2 = 0.719$ ). In 2b, Co, Cu, Pb, U, Zn are linked to Mg (Table 6); Al, Cr, Cu, Ni, Pb,

**Table 6**

Correlations between trace metals and Mg in 2b soil solutions in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

Trace metal in 2b	Best fit equation	Correlation coefficient $R^2$
Co	[Co] = 1.23E-3 [Mg] + 1.07E-8	0.974
Cu	[Cu] = 1.70E-3 [Mg] + 4.37E-8	0.903
Zn	[Zn] = 8.24E-3 [Mg] + 4.82E-8	0.961
Pb	[Pb] = 5.33E-4 [Mg] + 7.80E-9	0.971
U	[U] = 2.23E-5 [Mg] + 4.03E-10	0.942

U are strongly correlated with Fe (Fig. 3); Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Zn are linked to Al and POC (Table 7).

No relationship is observed in the dissolved fraction.

In 2b, correlations between some trace elements and Mg and/or Al and Fe and/or POC suggest mixed particles made of a combination of clay + Al-Fe oxyhydroxides + POC are involved in the mobilization of these elements. Observed relationships between POC and Fe ( $R^2 = 0.865$ ), Mg and Fe ( $R^2 = 0.948$ ), Al and Mg ( $R^2 = 0.978$ ) and POC and Al ( $R^2 = 0.952$ ) corroborate this hypothesis.

No evidence of mixed particles is recorded in 2a.

#### 4.3.3. Site 3

In the particulate fraction, the correlation diagrams delineate several groups of elements. In 3a, Pb and U are correlated with Si ( $R^2 = 0.850$  and 0.888, respectively); Al, Co and Cr are correlated with Mg ( $R^2 = 0.943$ , 0.900 and 0.919, respectively); Co, Cr, Pb and Zn are strongly correlated with Al (Table 8). In 3b, no correlation exists between Si, Mg and metals; Co, Cr, Cu, Ni, U and Zn are correlated with Fe (Fig. 4) and Al (except Ni) (Table 8); Cr and Cu are correlated with POC ( $R^2 = 0.980$  and 0.987, respectively).

In the dissolved fraction, in 3a, Co and Mn are correlated with Fe ( $R^2 = 0.947$  and 0.964, respectively), and in 3b, Cu, Mn, Sr and U are correlated with  $\text{HCO}_3^-$  and Ca (Table 9).

In 3a, some trace metals exhibit interaction with clay and Al oxyhydroxide where a relationship between Al and Mg ( $R^2 = 0.943$ ) is recorded in particles. In 3b, observed relationships between POC and Fe ( $R^2 = 0.985$ ), Al and Mg ( $R^2 = 0.971$ ), and Al and Fe ( $R^2 = 0.940$ ) suggest mixed particles made of a combination of clay + Al-Fe oxyhydroxides + POC. But here trace metals exhibit interaction mainly with Al and Fe oxyhydroxides. Also, in site 3, mixed particles can also be assumed but with different composition and/or reactivity (interaction with carbonate in solution for 3b) according to horizon.

## 5. Discussion

### 5.1. Chemical characteristics of soil solution and water circulation

Waters circulating in sites 2 and 3 are more mineralized than that in the site 1. The soil solution composition seems to depend on the water residence time. The Ca-rich content in the site 1 may evidence that water circulating in sites 2 and 3 does not mainly come from vertical infiltration but rather from lateral flow.

Between March 2004 and May 2006, for sites 2 and 3, some constituents ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Fe, Mn) exhibit interesting temporal patterns. Chloride and  $\text{SO}_4^{2-}$  variation could be linked to the hydrodynamics of soil solution, which is controlled both by the effective rainfall variations and vegetation uptake. During high rainfall, transfer and dilution processes can occur. Autumn rainfall flushes evaporated and thus concentrated superficial waters, whereas winter rainfall causes dilution.

From November 2004 to May 2005, the high  $\text{pCO}_2$  recorded in site 3 may indicate that confined waters circulated in the studied horizon. This could be explained by a shoaling of the water table. This explanation has also been proposed by Albéric et al. (Unpublished study), based on redox data.

The reduction in  $\text{NO}_3^-$  content recorded at sites 2 and 3 in spring 2005 and 2006 may be linked to denitrification, because the concentration of dissolved Fe and mainly dissolved Mn increase at this same time.

The subsurface water circulation pattern is not in agreement with topography. Site 2 seems to receive mainly lateral waters. Site 3 water may originate from Site 2, from the side, or from a confined aquifer. Also, the evolution of trace element behaviour upstream/downstream cannot be discounted.

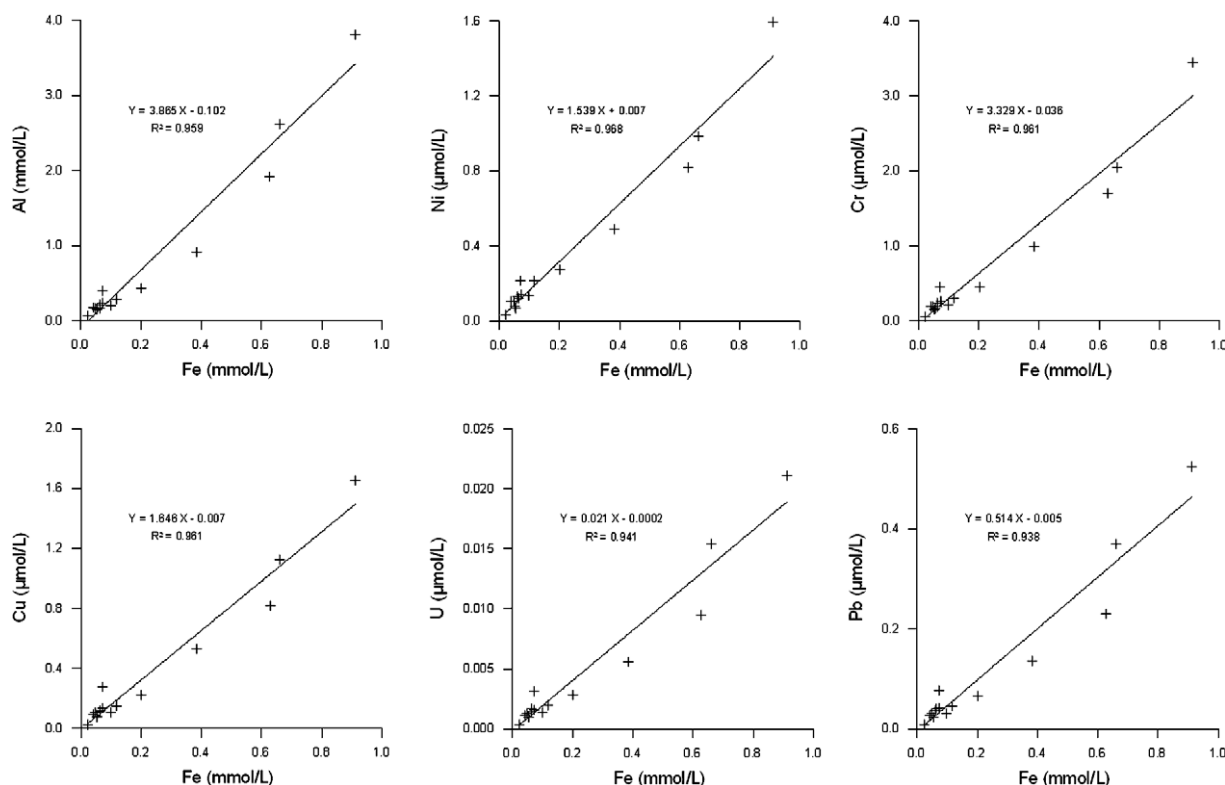


Fig. 3. Correlations between some trace elements and Fe in 2b, the particulate phase of soil solutions.

Table 7

Correlations between Al, POC and trace metals in 2b in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

Trace metals	Best fit equation (Al)	Correlation coefficient $R^2$ (Al)	Best fit equation (POC)	Correlation coefficient $R^2$ (POC)
Co	[Co] = $3.14E-4$ [Al] + $1.25E-8$	0.981	[Co] = $7.61E-9$ [POC] - $1.74E-9$	0.949
Ni	[Ni] = $3.76E-4$ [Al] + $5.46E-8$	0.980	[Ni] = $1.19E-8$ [POC] + $5.31E-9$	0.952
Cu	[Cu] = $4.18E-4$ [Al] + $3.86E-8$	0.994	[Cu] = $1.29E-8$ [POC] - $1.46E-8$	0.953
Zn	[Zn] = $2.07E-3$ [Al] + $3.52E-8$	0.989	[Zn] = $4.85E-8$ [POC] - $1.14E-8$	0.953
Pb	[Pb] = $1.37E-4$ [Al] + $6.88E-9$	0.994	[Pb] = $3.27E-9$ [POC] + $1.83E-9$	0.954
U	[U] = $5.54E-6$ [Al] + $3.47E-10$	0.994	[U] = $1.36E-10$ [POC] + $8.20E-11$	0.962
Cr	[Cr] = $8.56E-4$ [Al] + $5.50E-8$	0.993	[Cr] = $2.39E-8$ [POC] - $1.97E-8$	0.959

### 5.2. Range of the redox state of soil solutions

Redox reactions play an important role in the chemistry of natural water systems and influence the mobility and availability of many elements. In this work, the range of pe values in soil solutions was calculated in order to determine the degree of oxidation of trace metals and to study the links between metals and Fe/Mn/Al oxyhydroxides. Temporary waterlogging of soils may cause the redox potential to decrease. In the soil solutions, Fe and Mn are redox sensitive elements and can be used to evaluate the pe values, which were calculated using a pe–pH diagram, considering different redox couples and solids. Here pe–pH diagrams were constructed considering the following species:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOOH}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_2$ . For the Fe pe–pH diagram, it was considered that soluble Fe was at equilibrium with  $\text{FeOOH}$

Table 8

Correlations between trace metals and Al in the particulate phase of 3a and 3b soil solutions. Trace metals are expressed in mol/L.

Trace metals	Best fit equation in 3a	Correlation coefficient $R^2$ in 3a	Best fit equation in 3b	Correlation coefficient $R^2$ in 3b
Co	[Co] = $3.61E-4$ [Al] - $2.59E-10$	0.950	[Co] = $2.68E-4$ [Al] + $7.24E-9$	0.977
Cr	[Cr] = $9.12E-4$ [Al] - $2.32E-9$	0.963	[Cr] = $8.24E-4$ [Al] + $2.65E-8$	0.986
Cu	-	-	[Cu] = $3.54E-4$ [Al] + $9.65E-9$	0.991
Pb	[Pb] = $2.77E-4$ [Al] - $1.59E-9$	0.875	-	-
U	-	-	[U] = $8.12E-6$ [Al] + $1.20E-10$	0.973
Zn	[Zn] = $2.16E-3$ [Al] - $1.35E-8$	0.973	[Zn] = $1.25E-3$ [Al] + $6.92E-8$	0.970

(pKs = -1, Michard, 1989) and not with  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  because of Fe-minerals (mainly goethite) present in the studied soil (Cornu et al., 2005) (for Fe(III) solid). The highest calculated pe values for Fe and Mn are +1.3 and +2.2, respectively, and the lowest are -6.0 and -2.5, respectively. For all piezometers, Mn pe calculated values are higher than Fe pe. Differences of up to 1.2–2.5 (pe) are observed between Fe and Mn redox couples, indicating a disequilibrium in the soil solutions. The redox reaction rates are typically slow. In this dynamic system where several redox reactions can occur simultaneously, redox species can hardly reach an equilibrium. Nevertheless, these calculations provide a range of redox states of soil solutions.

The pe ranges are different for each piezometer (Fig. 5), but correspond to anoxic conditions (pe values < +2.5) from November to May (for each year). When pe < 0, electrons are available for  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction. In this case, typical products in soil solution are  $\text{H}_2\text{S}$ , bisulphide ( $\text{HS}^-$ ) or thiosulphate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ions. However, in the field,

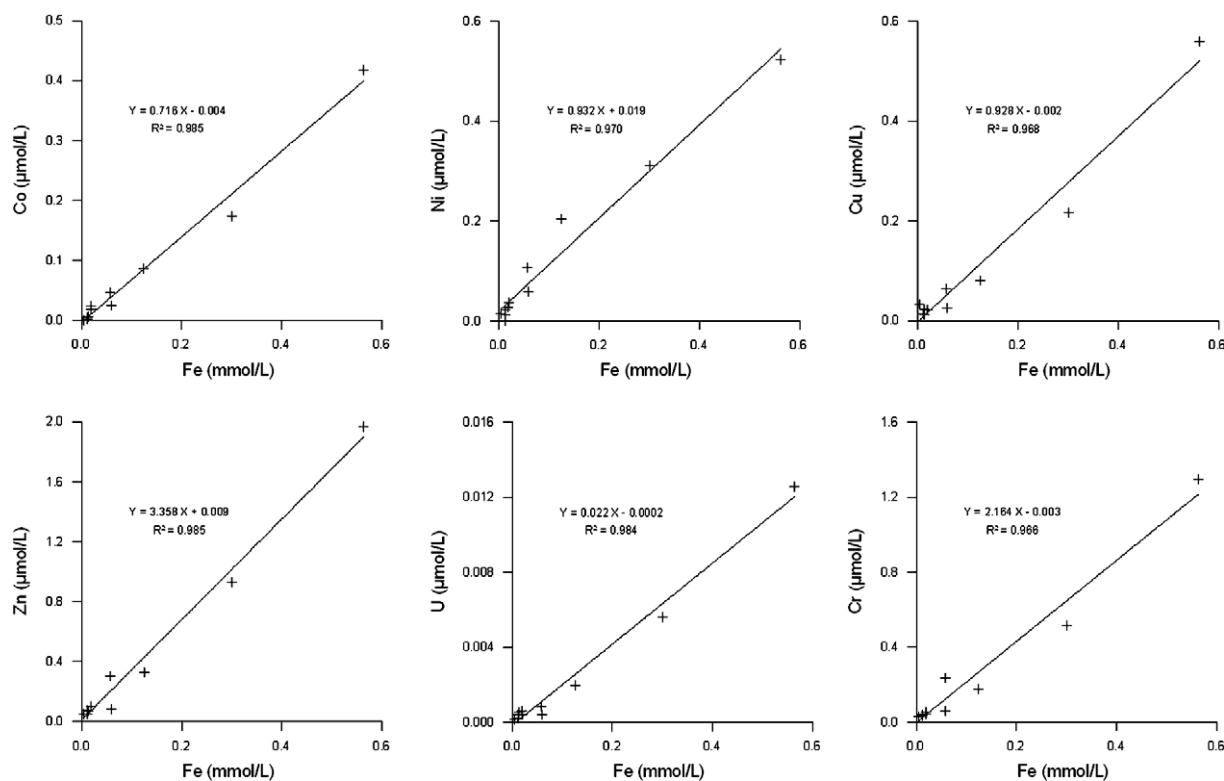


Fig. 4. Correlations between some trace metals and Fe in 3b, the particulate phase of soil solutions.

Table 9

Correlations between trace elements and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca in the dissolved phase of 3b soil solutions. Trace metals are expressed in mol/L.

Trace metals	Best fit equation	Correlation coefficient R <sup>2</sup>
Cu	[Cu] = -1.39E-5 [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] + 6.87E-8	0.850
Mn	[Mn] = 7.87E-2 [Ca] - 3.48E-5	0.955
	[Mn] = 1.09E-2 [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] - 1.46E-5	0.854
Sr	[Sr] = 1.64E-3 [Ca] + 2.70E-8	0.919
U	[U] = 6.76E-6 [Ca] - 2.91E-9	0.849

the typical smell of these products was only present for site 3. The pe values for site 3 are lower than for site 2 and site 1. Upstream (site 1), waters are recently infiltrated and contain little O<sub>2</sub>. Then, during water circulation in the soil (site 2 and then site 3), mineral reactions result in a decrease in O<sub>2</sub> content and pe values.

### 5.3. Behaviour of trace elements

Binary correlations provide evidence when one mechanism prevails in the regulation of an element's behaviour. If several mechanisms with the same impact are involved, they cannot be identified.

At the scale of the 3 sites, various behaviours are highlighted, notably: (i) good correlations between Co and Mn in the soluble phase (R<sup>2</sup> = 0.908; Fig. 6a), (ii) strong correlations between U and Fe in the particulate phase (R<sup>2</sup> = 0.958; Fig. 6b), (iii) some trace

metals are mainly associated with particles (Table 4) and (iv) very few elements are correlated in the dissolved fraction. In the narrow range of calculated redox states, no difference is really noticed from site 1 to site 3, perhaps excepted for Cr and U in the particulate fraction.

The relationship between Co and Mn reflects the well-known affinity and adsorption (or co-precipitation)/desorption of Co onto amorphous MnO<sub>2</sub>. Cobalt associated with Mn oxide phases is probably released (or maybe reduced) when the oxides are reduced (Spencer et al., 1972; Murray, 1975). Significant correlations were also found between dissolved Co and dissolved Mn in aquatic systems by Lienemann et al. (1997). Most of the Co in the soils is contained in or associated with Mn in mineral form. Indeed, there is a large literature on the adsorption of Co by MnO<sub>2</sub>: in soils and sediments (Means et al., 1978; Alloway, 1990), in fresh waters (Hem et al., 1985), in lakes (Balistriero et al., 1992) and in sea water (Knauer et al., 1982; Hem et al., 1985; Santschi, 1988; Shaw et al., 1990). Studies of adsorption of Co(II) on synthetic birnessite have been carried out to by Crowther et al. (1983). They proposed several mechanisms of Co incorporation into Mn-rich phases of minerals. In the soil solutions, co-precipitation and adsorption seem to be the mechanisms which explain the link between Co and Mn.

Some studies have shown a high sorptive capacity of Mn oxyhydroxides and MnO<sub>2</sub> towards some trace metals. In various natural settings (Jenne, 1968; Carpenter et al., 1975; Robinson, 1981; Dillard et al., 1982; Lind and Hem, 1993) and in a series of laboratory experiments, many metals are closely associated with Mn oxyhy-

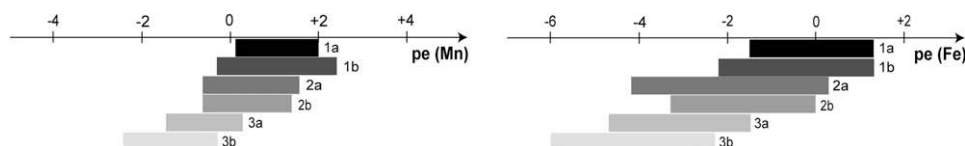
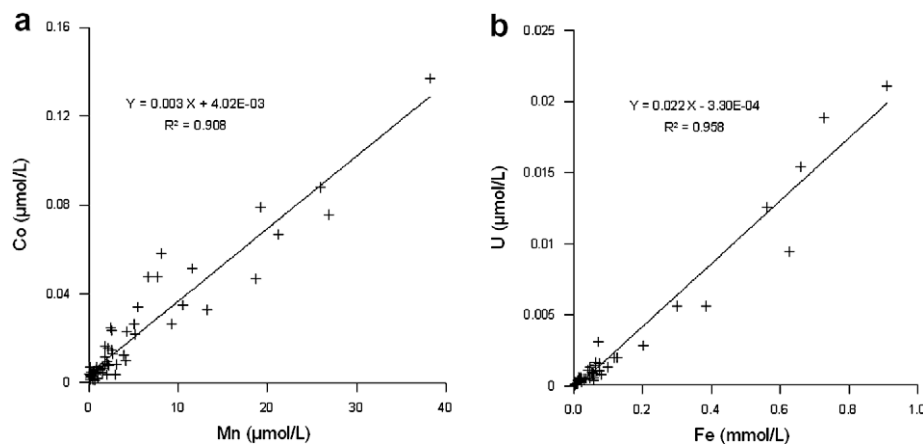


Fig. 5. pe range calculated for the soil solutions from the six piezometers (see text for explanation).



**Fig. 6.** (a) Correlations between Co and Mn in the soluble phase (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b). (b) Correlations between U and Fe in the particulate phase (piezometers 1b, 2a, 2b and 3b).

droxides, including: Zn (Balistrieri and Murray, 1986; Catts and Langmuir, 1986; Hem et al., 1987), Cu and Ni (Balistrieri and Murray, 1986; Hem et al., 1989), Cd (Hem and Lind, 1991), Pb (Catts and Langmuir, 1986); but also in deep-sea sediments (Cu, Ni, Pb and Zn) (Thomson et al., 1993), in sea water (Ni, Cu and V) (Shaw et al., 1990) and as coatings on quartz (Manceau et al., 2007). The importance of processes occurring at reaction sites on solid-phase surfaces in contact with Mn-bearing solutions has long been recognized, but these results are not observed here. In this work, redox equilibrium and oxidation kinetics of Mn are important factors in the speciation of trace metals.

Significant correlations exist between U and Fe in the particulate fraction. Uranium transport is dominated by U sorbed to Fe oxyhydroxides which are  $>0.45 \mu\text{m}$  in size. In spite of the dynamic redox environment expected in soil solutions, this result shows that U comprised of both U(IV) and U(VI) species. Some authors (Ragnarsdottir and Charlet, 2000) have shown that the most important species for near neutral waters are the uncharged  $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$  and  $\text{U}(\text{OH})_4^0$  species.

The trace metal concentration is governed by a number of inter-related processes, including inorganic and organic complexation, precipitation/dissolution reactions, adsorption/desorption reactions and redox reactions (Evans, 1989; Singh and Steinnes, 1994). These observed results indicate the high impact of particles on the regulation of trace metal mobility (Table 10). In addition, they tend to suggest the mixed nature of particles. If Al is mainly present as oxyhydroxides (no correlation with Si) its links with Mg suggest an association with clay minerals. This result is also observed for Fe. Adsorption of Fe and Al oxyhydroxides can occur on clay minerals and involves various types of binding between metals ( $M^{n+}$ ) and oxyhydroxides and/or clay minerals: (i)  $M^{n+}$ -Al/Fe oxyhydroxides, (ii)  $M^{n+}$ -clay minerals, and/or (iii)  $M^{n+}$ -Al/Fe oxyhydroxides-clay minerals. Some authors have provided evidence for similar mechanisms. Robinson (1981) showed that the chemical properties of the Mn oxides are associated with the clay minerals. Jenne (1968) noted the probable occurrence of Fe and Mn oxides as partial coatings on other minerals (and notably clay minerals). Clay minerals and oxyhydroxide minerals have long been recognized as the main metal sorbents in soils (Jenne, 1968; Evans, 1989) and in aquatic systems (Förstner and Wittmann, 1979; Benjamin and Leckie, 1981; Bilinski et al., 1991).

Soil solutions were collected above and in the gravelly and concretion-rich horizon, in order to assess the impact of the concretion-rich horizon on the distribution of trace metals in the soil waters. In this horizon, concretions are Fe- and Mn-rich coatings and can stabilize trace metals by adsorption or co-precipitation

**Table 10**

Correlations between trace metals and particulates in soil solutions.

Trace metals	Correlations with	Piezometers
Cd	POC	2a
Co	Fe/Al/Mg	1a, 1b, 2b, 3a, 3b
Cr	Al	1b, 2a, 2b, 3a, 3b
Cu	Fe/Al/Mg	1b, 2b, 3b
Ni	Fe/Al/Mg/POC	1b, 2a, 2b, 3b
Pb	Fe/Al/Mg/POC	1a, 1b, 2b, 3a
Zn	Fe/Al/Mg/POC	1a, 1b, 2b, 3a, 3b
U	Fe/Al/Mg/POC/Si	1b, 2a, 2b, 3a, 3b

processes with Fe–Mn oxyhydroxides under oxidizing conditions (Jenne, 1968; Stumm and Morgan, 1996). When soils become reduced, trace metals (in soluble or particulate form) can be released into the soil solution by reductive dissolution of Fe–Mn oxyhydroxides. Much higher correlations were found between Fe/Al/Mg and/or POC and trace metals in the concretion-rich horizon. This can be linked to (i) concretion composition or (ii) hydrodynamics (reaction time between water and soil due to porosity) and chemical reactivity of the solution circulating.

## 6. Conclusions

This study highlights the distribution, behaviour and controlling factors of some trace metals in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon, and enhances knowledge of these kinds of solution. The relationships between the different parameters and trace metals are complex and can not be related to only one parameter. However, results show Fe and Al oxyhydroxides, clay minerals and organic matter play an important role in trace metal distribution and mobility. In these weakly reducing waters, trace metals are mainly linked to particles. In addition, the concretion-rich horizon has an impact both on the trace element composition and on the particle composition, although this impact cannot be linked to the chemical distribution in the horizon.

## Acknowledgments

This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We gratefully acknowledge Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis and Mrs. Narbone (IUT Tours) for some of the AAS and AES analysis. Two anonymous reviewers supplied very useful comments. Pr. Gabriel Filippelli, Associate Editor, proposed important comments which improved the present manuscript.

## References

- Alloway, B.J., 1990. Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow, London, UK, pp. 7–28.
- Baize, D., 1989. Planosols in the "Champagne Humide" region, France. A multi-approach study. *Pédologie*, XXXIX-2, Ghent, pp. 119–151.
- Balistreri, L.S., Murray, J.W., 1986. The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: the influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2235–2243.
- Balistreri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1992. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.* 37, 529–548.
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloids Interf. Sci.* 78, 209–221.
- Bilinski, H., Kozar, S., Plavsic, M., Kwok, Z., Branica, M., 1991. Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuarine conditions. *Mar. Chem.* 32, 225–233.
- Bourrié, G., Maître, V., Curmi, P., 1994. Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *C. R. Acad. Sci. Série II* 318, 87–92.
- Carpenter, R.H., Pope, T.A., Smith, R.L., 1975. Fe–Mn oxide coatings in stream sediment geochemical surveys. *J. Geochem. Explor.* 4, 349–363.
- Catts, J.G., Langmuir, D., 1986. Adsorption of Cu, Pb and Zn by (delta) MnO<sub>2</sub>: applicability of the site binding-surface complexation model. *Appl. Geochem.* 1, 255–264.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., Le Forestier, L., 2005. Trace element accumulation in Mn–Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* 125, 11–24.
- Crowther, D.L., Dillard, J.G., Murray, J.W., 1983. The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1399–1403.
- Dillard, J.G., Crowther, D.L., Murray, J.W., 1982. The oxidation states of cobalt and selected metals in Pacific ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 755–759.
- Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1046–1056.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- Gran, G., 1950. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chem. Scand.* 4, 559–577.
- Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 47–51.
- Hem, J.D., Lind, C.J., 1991. Coprecipitation mechanisms and products in manganese oxidation in the presence of cadmium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2435–2451.
- Hem, J.D., Roberson, C.E., Lind, C.J., 1985. Thermodynamic stability of CoOOH and its coprecipitation with manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 801–810.
- Hem, J.D., Roberson, C.E., Lind, C.J., 1987. Synthesis and stability of heteropolite, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1539–1547.
- Hem, J.D., Lind, C.J., Roberson, C.E., 1989. Coprecipitation and redox reactions of manganese oxides with copper and nickel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2811–2822.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.), *Trace Inorganics in Water*. Advances in Chemistry of Washington Series 73, pp. 337–387.
- Knauer, G.A., Martin, J.H., Gordon, R.M., 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature* 297, 49–51.
- Lienemann, C.-P., Taillefert, M., Perret, D., Gaillard, J.-F., 1997. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: chemical and microscopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1437–1446.
- Lind, C.J., Hem, J.D., 1993. Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, USA: a mining-related acid drainage problem. *Appl. Geochem.* 8, 67–80.
- Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 95–128.
- McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 337–346.
- Means, J.L., Crerar, D.A., Borcsik, M.P., Duguid, J.O., 1978. Absorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1763–1773.
- Michard, G., 1989. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud, Paris.
- Murray, J.W., 1975. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 635–647.
- Pelfrène, A., 2008. Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un Planosol non pollué (Massif Central, France). Thesis Univ. Tours.
- Pelfrène, A., Gassama, N., Grimaud, D., 2008. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. *Electroanalysis* 20, 841–850.
- Quenardel, J.-M., Rolin, P., 1984. Paleozoic evolution of the Plateau d'Aigurande (NW Massif Central, France). In: Hutton, D.H.W., Sanderson, D.J. (Eds.), *Variscan Tectonics in the North Atlantic Region*, vol. 14. Geological Society of London, pp. 6–70 (Spec. Pub).
- Ragnarsdottir, K.V., Charlet, L., 2000. Uranium behaviour in natural environments. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (Eds.), *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. The Mineralogy Society Series, vol. 9. Great Britain and Ireland, pp. 245–289.
- Robinson, G.D., 1981. Adsorption of Cu, Zn and Pb near sulfide deposits by hydrous manganese-iron oxide coatings on stream alluvium. *Chem. Geol.* 33, 65–79.
- Salvador-Blanes, S., 2002. Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (Plateau d'Aigurande, nord du Massif Central, France). Thesis Univ. Tours.
- Salvador-Blanes, S., Cornu, S., Hardy, M., Gay-Ovejero, I., Deschatrettes, V., Baize, D., King, D., 2001. Influence des substrats et des formations de versant sur la variabilité spatiale des teneurs naturelles en chrome de sols issus de roches métamorphiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 332, 681–687.
- Santschi, P.H., 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnol. Oceanogr.* 33, 848–866.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233–1246.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, Ph., 1992. *Chimie des milieux aquatiques*. Masson, Paris.
- Singh, B.R., Steinnes, E., 1994. Soil and water contamination by heavy metals: soil processes and water quality. In: Lal, B., Stewart, B.A. (Eds.), *Advances in Soil Science*. Lewis Publishers, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, pp. 233–271.
- Spencer, D.W., Brewer, P.G., Sachs, P.L., 1972. Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 71–86.
- Sposito, G., 1989. *Electrochemical phenomena*. In: Sposito, G. (Ed.), *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, pp. 106–126.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1970. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley, London.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley, New York.
- Thomson, J., Higgs, N.C., Croudace, I.W., Colley, S., Hydes, D.J., 1993. Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 579–595.

## Full Paper

# Dissolved Cu(II) Speciation in Unpolluted Soil Solutions of a Planosolic Horizon

Aurélie Pelfrène,\* Nathalie Gassama, Daniel Grimaud

GéEAC, UPRES EA-2100, Université François Rabelais Tours, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

\*e-mail: aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr

Received: September 20, 2007

Accepted: December 10, 2007

## Abstract

Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions from different horizons was studied using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Three sites were selected according to topography and monitored for three years. Experiments evidence Cu(II) can be bound by DOM (Dissolved Organic Matter) through complexation and/or adsorption reactions. The complexation capacity and the corresponding conditional stability constant were determined for complexation reactions. The adsorbing sites were titrated. A potential binding coefficient was calculated to compare both types of reactions. Results show adsorption is less frequent than complexation but exhibits higher binding coefficient.

**Keywords:** Copper speciation, Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), Soil solutions

DOI: 10.1002/elan.200704104

## 1. Introduction

Trace metals can be involved in numerous chemical, biochemical and physical processes governing their speciation and, therefore, their mobility and bioavailability. In natural waters, a variety of compounds can form complexes with or adsorb dissolved metal ions. These complexing or adsorbing substances can be organic and/or inorganic (organic matter, carbonate, iron and manganese oxyhydroxides, clay minerals for examples). Association with these compounds is of special interest regarding the environmental impact of trace metals. In particular, organic matter may compete with rock surfaces because of their high sorption capacities [1]. So sorption and/or complexation processes between cations and organic matter play an important role in the metal mobilization and transportation in the soil waters [2–5].

The study of complexation reactions in natural waters and the interaction of trace metals with organic matter have been the subject of a great number of studies [6–11]. Town and Filella [12] have done a compilation of published data for complexation of trace metals in natural waters.

Electrochemical techniques, and especially stripping voltammetry, are extensively used for determination of trace metal speciation in the natural environment [13–16]. In order to investigate Cu(II) association in soil waters, this work has focused on the determination of the complexation capacity ( $CC$ ) of natural organic ligands in soil solutions and the corresponding global conditional stability constant ( $K$ ) with copper which is known to be present in natural waters mainly associated with dissolved organic matter (DOM) [17,

18]. The apparent complexation capacity is defined here as the concentration of DOM able to complex copper ion. Different methods have been developed for estimating the complexation capacity of natural waters [19–22]. The experimental results obtained in this work will be analyzed according to the graphical method [23] and to the linear method described by Ruzic [22].

The objective of this work is to study the potential chemical speciation of copper in subsurface waters circulating in an unpolluted soil. The studied soil, naturally rich in trace elements [24], is a Planosol developed in gneissic parent material. Planosols are characterized by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that drastically restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table [25]. According to the water hydrodynamic during the year, oxide concretions develop at the base of the last horizon where trace metals can be accumulated or released depending on the dynamic of oxide formation/dissolution. This soil is subject to seasonal water saturation period during winter and spring. During this period, soil solutions were collected above and in the gravely and concretion-rich (Fe and Mn oxides) horizon. The interest is to assess the potential impact of horizons on the chemical metal speciation in the soil solutions. To perform this study, we used an electrochemical technique, the differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) to highlight: i) the chemical reactions (complexation and adsorption) between copper and DOM, ii) the quantification of potentially available sites for copper to complexation and adsorption processes, and iii) in the case of complexation reactions, any connection between  $CC$

and the concentration of dissolved organic carbon (*DOC*). The determination of the *CC* and *K* by DPASV is experimentally studied in soil solutions using copper as the titrating ion. From acid-base potentiometric titrations the concentration of adsorbing sites has been determined.

### 1.1. Theory

Natural waters are complex mixtures of ligands having several active sites. So, it is very difficult to detect the ligand a metal ion has reacted with and, for a given ligand, the site involved.

The titration of soil solution samples with  $\text{Cu}^{2+}$  has been followed by DPASV in order to study the properties of the medium. Copper has been chosen as the indicator cation to react with ligands in water because of its strong and non-specific association with nearly all ligands [26].

From DPASV voltammograms, we have considered both complexation and adsorption reactions with organic matter.

### 1.2. Complexation Processes with Organic Matter

If we suppose that only a 1:1 Cu(II)-ligand complex is formed during titration. The speciation of copper in solution can be represented by the following reaction:



Cu being the Cu(II) not complexed which includes all copper species more labile than CuL, L the unbound ligand and *K* the conditional stability constant. Charges have been omitted for simplicity.

Voltammetric speciation using DPASV is based on the exploitation of current characteristics of voltammetric waves. Several basic assumptions have to be used: i) the electron transfer between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^0$  is fast enough to have an electrochemically reversible system, ii) CuL is electroinactive, iii) L is in large excess with respect to Cu(II), iv) L reacts only with Cu(II) (no mixed-ligand or polynuclear complexes, no competition with other ions) [27]. The titration curve generally exhibits two distinct regions: a region where L is in large excess compared to Cu and a region where Cu is in excess compared to L with a slope close to the slope of the blank [28]. The extrapolation of this curve allows to determine the complexation capacity of the solution and the conditional stability constant of CuL. If the complex is inert, the peak potential in the presence of ligand will be independent of the analytical concentration of metal and equal to the value obtained in the absence of the ligand. If the complex is labile, the peak potential will be more negative than the peak potential in the absence of ligand but tends towards this potential as the analytical concentration of metal increases.

The complexation capacity (*CC*) (expressed in  $\text{mol L}^{-1}$ ) amounts to the concentration of copper ion that must be added to saturate available sites and to appear as free ion,

which indicates the concentration of organic compounds bind to copper ion. *CC* corresponds to  $[\text{CuL}]$ , i.e., the total quantity of active sites present in water potentially capable to form inert plus labile complexes with Cu(II).

The values of *CC* and *K* can be found from the titration curve obtained by plotting the peak surface area corresponding to the reversible electrochemical copper oxidation as a function of the concentration of added copper. Their values will depend on the metal to which it is complexed and the analytical method and experimental conditions used for the measurement.

The experimental results obtained in this paper were analyzed according to two different methods. These can be explained as follows.

### 1.3. Graphical Method

According to graphical method, the titration curve (plot of peak current as a function of the concentration of added copper) presents two well defined straight branches. The change of slope in the titration curve occurs when the concentration of added metal is equivalent to the ligand one. The first branch corresponds to the reaction (1), the second branch indicates the saturation of binding sites and the presence of an excess of Cu(II). *CC* is defined by the intersection of these branches. The value of *K* can be calculated from the slopes of the two branches of the titration curve and from *CC* according to the expression [23]:

$$K = (a_2 - a_1)/(a_1 \text{ CC})$$

where  $a_1$  and  $a_2$  being the slopes corresponding to the first and the second straight branches of the titration curve, respectively.

### 1.4. Ruzic Method

A more reliable value of *CC* and *K* can be found by using the Ruzic method [22]. Complexation capacities and global conditional stability constants are calculated by transformation of the metal titration curves using a linearization equation:

$$[\text{Cu}]/([\text{Cu}]_{\text{T}} - [\text{Cu}]) = [\text{Cu}]/\text{CC} + 1/(K \text{ CC})$$

where  $[\text{Cu}]$  is the free ion concentration and  $[\text{Cu}]_{\text{T}}$  the total copper concentration. The plot of  $[\text{Cu}]/([\text{Cu}]_{\text{T}} - [\text{Cu}])$  as a function of  $[\text{Cu}]$  allows to estimate *CC* from the slope and *K* from the *y*-intercept. In order to estimate the results obtained, we made an approximation of the free ion concentrations. Indeed,  $[\text{Cu}]$  are calculated from the copper calibration curve (blank,  $\text{KNO}_3$  0.1 M). The total copper concentration corresponds to the added standard Cu(II) plus the Cu(II) presents in the water samples.



### 1.5. Limitation of Voltammetric Titration for Natural Water Studies

Natural waters include a very complicated mixture of ligands which can be, at the best, separated into groups of homologous compounds from which the isolation of a pure natural complexant is almost not possible. Also, voltammetric signal measured on such samples is always an average of the contributions of all species. In addition to the concentration of the different species present in solution, the voltammetric signal depends on the involved chemical reactions, chemical kinetics, and diffusional rate of transport [27]. This is referred to the mixture effect. The relative importance of chemical kinetic control and diffusion control depend on the region considered. The first region of the titration curve is mainly governed by kinetic and the second by the diffusion of labile CuL's. The concentration calculated at the equivalence point as it is defined in the graphical or the Ruzic methods does not rigorously correspond to the *CC* because i) the diffusion coefficient of the various metals species are different and normally slower than the diffusion coefficient of the free-ion, ii) in the excess metal region of the curve, a contribution of the complex dissociation can be involved [28]. We do not measure only inert complexes but inert plus labile complexes. These last ones can be underestimated because of their low diffusion coefficient.

However, no many ways to assess metal complexation by natural waters are available. This approach is an attempt to quantify these processes.

### 1.6. Adsorption of Copper on Organic Surface

The concentration of adsorbing sites has been obtained from a potentiometric titration. The aim is to estimate the quantity of potential sites available for copper association, which corresponds to the total concentration of active sites with protonic affinity.

Aliquots of  $\text{HNO}_3$  are added to filtered water samples to saturate the sites with proton  $\text{H}^+$ . Under these conditions the activity of free proton is defined by  $(\text{H}^+)_f = 10^{-\text{pH}}$ . Then samples are titrated with a strong base (KOH) to neutralize  $\text{H}^+$ . At the equivalent point (pH ca. 7) the activity of neutralized  $\text{H}^+$  is determined from the inflection point of the titration curve. The concentrations of free and neutralized  $\text{H}^+$  are calculated taking into account the activity coefficients. They are calculated from ionic strength and by using the Güntelberg equation. The concentration of neutralized  $\text{H}^+$  ( $[\text{H}^+]_n$ ) corresponds to:

$$[\text{H}^+]_n = [\text{H}^+]_f + [\text{H}^+]_{\text{ads}}$$

where  $[\text{H}^+]_f$  being the concentration of initial free proton and  $[\text{H}^+]_{\text{ads}}$  the concentration of adsorbed hydrogen ions, which is referred to as the concentration of potential adsorbing sites.

The quantity of the total binding sites determined by potentiometry includes ion exchange sites and complexing

sites forming labile complexes with  $\text{H}^+$ . This quantity is not independent from *CC*.

## 2. Experimental

### 2.1. Environmental Settings

The study area is located on the Aigurande plateau in the northern part of the Massif Central (France). The substratum is composed of Paleozoic metamorphic formations (gneiss and amphibolite) and intrusive granitic rocks [29].

Three water sampling sites were chosen along a slope according to topography. For each site, two piezometers were placed in November 2003: above (noted 1a, 2a, 3a for sites 1, 2, and 3, respectively, from side upstream to downstream) and in (noted 1b, 2b, 3b for sites 1, 2, 3, respectively) the gravely and concretion-rich horizon [30].

### 2.2. Sampling

Sampling took place from March 2004 to May 2006 (every fifteen days) during the soil saturation period (i.e., from November to May). Soil waters were collected (up to 500 mL when possible) and filtered in the field through 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filters (acetate of cellulose) and stored in previously washed polypropylene containers. On the field, two kinds of filtered sample aliquots were collected: i) one was preserved (pH ca. 2) by addition of Suprapur grade nitric acid for total dissolved copper and *DOC* (Dissolved Organic Carbon) analysis, ii) one, not acidified, for voltammetric and potentiometric titrations.

All samples were kept refrigerated (4 °C); all materials were cleaned with  $\text{HNO}_3$  and deionized water.

### 2.3. Voltammetric Titrations

Peak current intensity and potential were followed by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with a hanging mercury drop electrode (HMDE, surface area = 0.5  $\text{mm}^2$ ) on a Metrohm 693 VA Processor combined with a Metrohm 694 VA Stand and an automatic burette (685 Dosimat). A platinum electrode was used as counter electrode and the reference electrode was a Ag/AgCl (saturated 3 M KCl). The methodology consists of adding aliquots of Cu(II) standard solution to the sample and measuring the copper-DPASV peak.

9.5 mL of filtered water sample (not acidified) and 0.5 mL of supporting electrolyte (prepared from  $\text{KNO}_3$ ) were transferred into the voltammetric cell.  $\text{KNO}_3$  was used to keep the ionic strength of the solution constant during the titration (0.1 M). After 5 minutes of de-aeration with a nitrogen stream, a DPASV was carried out with the following experimental settings: deposition potential -0.65 V, deposition time 180 s, scan rate 20 mV/s and pulse amplitude 50 mV. After recording the voltammogram,

0.1 mL of standard Cu(II) solution ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) was added, and after 180 s of equilibration (with stirring and  $\text{N}_2$  stream), another DPASV run was made. This procedure was repeated until the peak of free Cu(II) appears at a potential around 0.03 V. The stripping peak current was then plotted as a function of the applied potential. Ultrapure  $\text{N}_2$  was used to remove dissolved  $\text{O}_2$  from the solution and to provide an inert atmosphere inside the cell.

Duplicates have been done. Before the analysis, measurements with blank solution ( $0.1 \text{ M KNO}_3$ ) were made to plot the calibration curve of copper.

## 2.4. Potentiometric Titrations

Filtered water samples (not acidified) were titrated with  $0.2 \text{ M HNO}_3$  to saturate the sites with  $\text{H}^+$  (pH ca. 2) and then with  $0.1 \text{ M KOH}$  to neutralize  $\text{H}^+$ . Acid-base potentiometric titrations were made using an automatic burette. pH was followed with a glass electrode. pH 4 and 7 buffers were used for electrode calibration. Experiments have been done at a  $0.1 \text{ M}$  ionic strength adjusted with  $\text{NaNO}_3$ . During the titration, oxygen was purged from the  $50 \text{ mL}$  samples using a  $\text{N}_2$  gas stream. Attainment of equilibrium was considered when the pH became stable ( $< 0.01 \text{ pH unit/2 min}$ ) usually in less than 2 min. For most titrations, 60–80 additions were made and the waiting time between each addition was around 2–5 minutes. Duplicates have been done.

## 2.5. Other Parameters

Total dissolved copper concentration and *DOC* were determined on  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  filtered and acidified samples. Total dissolved copper concentration was measured by ICP-MS. *DOC* was measured with a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>, NPOC method).

## 3. Results and Discussion

The main characteristics of the soil solutions from the three sites have been presented and discussed in a previous paper [30]. Table 1 presents the mean values of dissolved organic carbon concentrations and total dissolved copper concentrations for the six sampling piezometers for each year (2004, 2005 and 2006).

A progressive increase of dissolved organic carbon concentrations was found from sites 1 and 2 to site 3, excepted in 2004. No important variation is noticed between the two soil horizons. For the three years, total dissolved Cu(II) concentration ranges from  $1.66 \times 10^{-8}$  to  $5.90 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

DPASV voltammograms obtained during the titration and plot of the peak intensity as a function of added metal provide evidence for various reactions with organic matter (Fig. 1). The various shape of voltammetric titration curves can be explained by complexation (Fig. 1a, b) or adsorption

Table 1. Mean pH, *DOC* and concentration of total dissolved copper for each site in 2004, 2005, and 2006. (*n*) corresponds to the number of samples considered.

	Site	pH	<i>DOC</i> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{Cu}]_{\text{total}}$ ( $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ )
2004	1a (2)	$6.58 \pm 0.02$	$3.9 \pm 0.1$	$4.39 \pm 0.01$
	1b (2)	$6.4 \pm 0.1$	$4.7 \pm 0.8$	$2.82 \pm 0.17$
	2a (2)	$6.69 \pm 0.02$	$4.2 \pm 0.3$	$3.07 \pm 0.43$
	2b (3)	$6.8 \pm 0.2$	$14.6 \pm 7.7$	$5.12 \pm 4.24$
	3a (2)	$6.7 \pm 0.2$	$13.0 \pm 0.1$	$5.19 \pm 0.21$
	3b (2)	$6.8 \pm 0.1$	$12.9 \pm 0.9$	$4.73 \pm 0.30$
2005	1a (2)	$6.1 \pm 0.5$	$6.9 \pm 0.7$	$5.37 \pm 0.01$
	1b (5)	$5.9 \pm 0.5$	$5.1 \pm 1.4$	$3.84 \pm 1.57$
	2a (5)	$6.4 \pm 0.4$	$4.0 \pm 1.0$	$2.86 \pm 0.77$
	2b (7)	$6.4 \pm 0.3$	$5.6 \pm 5.9$	$1.85 \pm 0.63$
	3a (3)	$6.4 \pm 0.2$	$16.0 \pm 3.3$	$4.49 \pm 2.37$
	3b (5)	$7.2 \pm 0.4$	$13.1 \pm 3.0$	$1.66 \pm 0.44$
2006	1a (4)	$6.2 \pm 0.2$	$5.3 \pm 0.9$	$5.60 \pm 1.98$
	1b (6)	$5.8 \pm 0.2$	$4.5 \pm 1.3$	$4.38 \pm 0.87$
	2a (6)	$6.8 \pm 0.5$	$4.8 \pm 1.0$	$3.17 \pm 0.58$
	2b (8)	$6.6 \pm 0.3$	$4.5 \pm 1.8$	$3.10 \pm 1.70$
	3a (6)	$7.1 \pm 0.3$	$15.4 \pm 1.0$	$5.90 \pm 0.98$
	3b (4)	$7.0 \pm 0.3$	$13.3 \pm 3.8$	$4.07 \pm 1.69$

(Fig. 1c) processes, or the both (Fig. 1d). The behaviors observed for all water samples titrated with a Cu(II) standard solution are presented Table 2. In 2004 and 2005 samples, only complexation reactions have been evidenced. In 2006, soil solution samples present reactions of complexation and/or adsorption with organic matter. Each type of behavior will be differently discussed.

## 3.1. Complexation Processes

No titration curve shows two well defined straight segments. In each case, a curve appears before the equivalent point (Fig. 1a, b). This could be explained as a delay between the metal ion addition and the measurement. It is likely the reaction with the organic matter contained in the sample was not complete when measuring. This could point out complexation reaction involved exhibit “slow” kinetics with respect to the time-scale of the experiment (6 minutes between the copper addition and the measurement).

Two kinds of complexes can be identified interpreting the complexation titration curves: inert complexes or labile complexes. This distinction corresponds to two limiting cases. Natural media contain both kinds of complexes. For all studied samples, the peak potential recorded versus added metal corresponds to the shape of mainly labile systems (Fig. 1a, b) [28].

The complexation capacities (*CC*) of the soil solutions and the corresponding global conditional stability constants (*K*) were determined using the graphical method and the linear transformation method described by Ruzic which gives more reliable values. Indeed, the determination of these parameters is more subjective in the case of the graphical method. With the Ruzic method the conditional

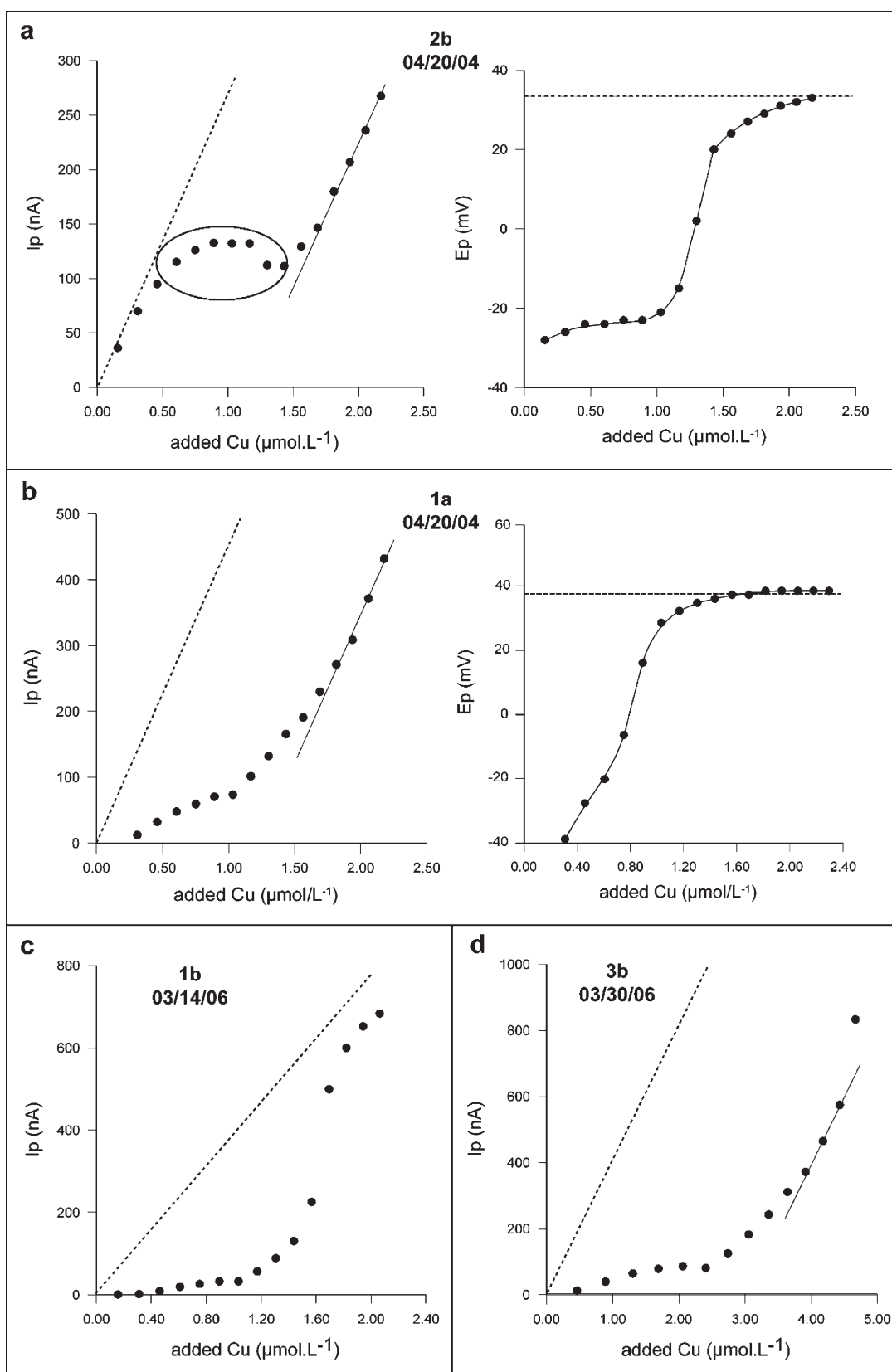


Fig. 1. Examples of voltammetric titration curve of the filtered water samples showing various types of reactions with organic matter: a, b) complexation process with different kinetics; titration curves and peak potential vs. added Cu for the titrations; c) adsorption process; d) both processes. The dotted line is the reference case (blank).

Table 2. Main behaviors observed in water samples from the DPASV voltammograms and titration curves. COMP: complexation reaction, ADS: adsorption reaction, ADS/COMP: both reactions, \*\*: not enough water sample for DPASV analysis, -: no water sampling.

	1a	1b	2a	2b	3a	3b
03/25/04	**	**	**	**	COMP	**
04/20/04	COMP	COMP	**	COMP	COMP	COMP
11/26/04	–	–	–	**	–	COMP
02/09/04	–	**	**	COMP	–	**
03/03/05	–	**	**	COMP	COMP	–
04/12/05	–	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP
04/27/05	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP
05/11/05	–	–	–	COMP	–	–
01/12/06	**	ADS	ADS	ADS/COMP	ADS/COMP	ADS/COMP
02/01/06	ADS	ADS	ADS	ADS/COMP	ADS/COMP	ADS/COMP
02/28/06	–	ADS	ADS	COMP	COMP	COMP
03/14/06	–	ADS	ADS/COMP	COMP	COMP	COMP
03/30/06	COMP	COMP	COMP	COMP	–	ADS/COMP
04/13/06	COMP	COMP	COMP	COMP	–	COMP
05/11/06	–	–	–	COMP	–	–

stability constant ( $K$ ) can be calculated without making any approximations. In addition  $K$  is determined from the whole titration curve and not only from a part of it, as proposed by the graphical method. But for some samples, the rate of the kinetic reaction is really too slow and the Ruzic method can not be applied. We have also estimated  $CC$  and  $K$  using an extrapolation of the graphical method for some critical samples. Table 3 presents  $CC$  and  $K$  results obtained with Ruzic and graphical methods for each site from 2004 to 2006.

The  $CC$  values determined in all samples are in the range 0.89–4.18  $\mu\text{M}$  for the graphical method and 1.28–4.24  $\mu\text{M}$  for the Ruzic plot. Values calculated from the graphical method are consistently lower than those from the Ruzic plot. Log  $K$  values obtained with the graphical method are in the range 5.91–8.54 and those with the Ruzic method are in the range 6.05–7.80. For each method,  $CC$  and  $K$  variations are noticed and are within  $\pm 1.48 \mu\text{M}$  and  $\pm 1.65 \mu\text{M}$  for  $CC$  and within  $\pm 0.9$  and  $\pm 1.3$  for log  $K$  for the Ruzic and the graphical methods, respectively. These variations of  $CC$  between the sites and along years can be due to chemical modifications in the soil solutions and/or presence of different sort of ligands. The lower  $CC$  values, mainly for sites 1 and 2, indicate the presence of lower concentrations of complexing ligands in the soil waters.

Thereafter, to study the variations of the  $CC$  of the samples according to  $DOC$ , we will consider the mean values calculated from the both methods.

### 3.2. Adsorption Processes

The concentrations of adsorbing sites have been determined from the inflection points of the potentiometric titration curves. The values are presented in Table 4. The dominance of adsorption reactions is observed only for soil solutions sampled in 2006 from piezometers 1a, 1b and 2a, and notably in winter. For the other piezometers, the reactions are either

only complexation reactions or both reactions (adsorption and complexation).

The values of surface site concentrations differ strongly between the three piezometers and in a same piezometer according to time. These values range between 3.15 and 20.7 mM.

The concentrations of adsorbing sites are always higher (order of mM) than the complexation capacity values (order of  $\mu\text{M}$ ) determined by voltammetry.

### 3.3. Adsorption plus Complexation Processes

For water samples showing ubiquitous reactions, we have determined the part of each process, i.e.,  $CC$  and  $K$  for the complexation and the concentration of adsorbing sites for the adsorption. This behavior is observed for soil solutions sampled in 2006 only for sites 2 and 3. The values of the different parameters are presented in Table 5. From the DPASV titration curve, the graphical method can not be applied.  $CC$  and  $K$  values have been calculated using the Ruzic method.

The values of adsorbing site concentrations range between 2.30 and 18.2 mM and differ strongly between the four piezometers. The  $CC$  values range between 1.19 and 3.69  $\mu\text{M}$  and are higher in site 3 than in site 2. Results show that there are many more sites potentially available for adsorption reactions than sites potentially available for only complexation reactions. The calculated log  $K$  values range from 6.96 to 8.05.

### 3.4. Effect of Time, Sampling Points and DOC on DOM Characteristics

Experiments allow to determine various  $CC$  and log  $K$  values (Table 3 and 5). For our sites, these parameters do not

Table 3. Complexation capacity ( $CC$ ) and the corresponding global conditional stability constant ( $\log K$ ) values calculated from the Ruzic and the graphical methods for each site.  $K_b$  corresponds to the potential binding coefficient (see Sec. 3.5).

		Ruzic		Graphical method		$\log K_b$
		CC (MM)	$\log K$	CC (pM)	$\log K$	
Site 1a	04/20/04	1.46	6.86	1.03	6.55	1.2
	04/27/05	–	–	1.24	6.74	1.1
	03/30/06	2.05	6.83	1.3	7.04	1.2
	04/13/06	1.28	7.8	1.3	6.93	1.2
Site 1b	04/20/04	–	–	1.03	6.52	1.3
	04/12/05	3.15	6.05	1.01	6.69	1.6
	04/27/05	–	–	3.27	6.58	1.5
	03/30/06	1.82	7.03	1.3	7.03	1.2
Site 2a	04/13/06	1.57	7.2	1.3	6.59	1.3
	04/12/05	2.12	6.26	1.16	6.67	1.5
	04/27/05	2.67	6.13	1.3	6.66	1.4
	03/14/06	1.46	7.23	1.18	7.38	1.3
Site 2b	03/30/06	2.15	6.53	1.17	7.01	1.4
	04/13/06	2.58	6.25	1.15	6.63	1.5
	04/20/04	–	–	1.43	6.35	1.4
	02/09/05	–	–	1.69	6.7	1.7
Site 3a	03/03/05	–	–	1.03	7.41	1.6
	04/12/05	–	–	1.3	8.54	1.6
	04/27/05	–	–	1.3	6.6	1.5
	02/28/06	1.77	6.37	0.89	6.7	1.1
Site 3b	03/14/06	–	–	1.01	7.19	1.3
	03/30/06	–	–	1.44	6.48	1.4
	04/13/06	–	–	1.44	6.56	1.6
	05/11/06	1.64	6.81	2.68	6.59	1.8
Site 3a	03/25/04	3.95	6.69	3.11	6.44	1.6
	04/20/04	4.24	6.8	3.35	6.8	1.6
	03/03/05	2.95	6.29	3.05	6.21	1.3
	04/12/05	–	–	3.92	6.35	1.8
Site 3b	04/27/05	–	–	3.92	6.15	1.9
	02/28/06	4.22	6.93	3.61	6.8	1.6
	03/14/06	4.08	6.54	3.05	6.29	1.6
	04/20/04	4.09	6.45	3.06	6.37	1.6
Site 3b	11/26/04	–	–	3.64	6.3	2.1
	04/12/05	–	–	3.85	6.13	2.1
	04/27/05	–	–	4.18	5.91	2.1
	02/28/06	3.49	6.85	3.35	6.26	1.7
Site 3b	03/14/06	3.16	6.62	3.05	6.58	1.7
	03/30/06	2.81	7.3	–	–	1.6
	04/13/06	–	–	3.64	6.35	1.8

Table 4. Concentrations of adsorbing sites calculated from potentiometric titrations for sites presenting adsorption reactions.  $K_b$  corresponds to the potential binding coefficient (see Sec. 3.5). \*\*: not enough samples for potentiometric analysis.

		Adsorbing site concentration (mM)	$\log K_b$
Site 1a	02/01/06	3.70	4.9
Site 1b	01/12/06	3.15	4.8
	02/01/06	8.80	5.3
Site 2a	02/28/06	7.60	5.3
	03/14/06	17.4	5.6
	01/12/06	**	**
	02/01/06	20.7	5.9
	02/28/06	8.30	5.5

show important and regular time evolution. However, variations are recorded along the three sites (Fig. 2) and different behaviors can be observed: i) no important difference is noticed between the two horizons, which points out that the impact of horizon nature on the chemical characteristic of DOM in the soil solutions is very low, ii) a progressive increase of  $CC$  is observed from sites 1 and 2 to site 3 (Fig. 2a), which indicates the heterogeneity of the natural organic ligands; in sites 1 and 2, the complexation capacity of water is similar, in site 3, the  $CC$  is stronger, and iii) the  $\log K$  values are stable from site 1 to site 3 (Fig. 2b).

The complexation capacity of a solution can depend both on the quantity and on the quality of dissolved organic matter. For all sites, the  $\log K$  values are stable, which indicates that the organic compounds present the same kind of complexing sites. In our case, results show that the  $CC$  depends mainly on the quantity of organic compounds.

The complexation capacity increases with the  $DOC$  which appears for DOM (Fig. 3). In fact, a progressive increase of  $DOC$ , from  $5.1 \text{ mg L}^{-1}$  to  $14.1 \text{ mg L}^{-1}$  (from site 1 to site 3) is noticed, which point out that the  $CC$  values recorded agree with the hypothesis of water rich in dissolved organic matter and the nature of organic matter (different sort of organic compounds with the same active sites) in the soil solutions could be different for the three sites. In site 3, DOM may be composed of a higher concentration of the same organic molecules than in sites 1 and 2. This important number of organic molecules could involve a small interference and also a global conditional stability constant stable. Another hypothesis, concerning results of site 3, could be that DOM will be composed of bigger organic molecules than in sites 1 and 2 presenting the same kind of functional groups and the same affinities for metal cations. Many studies on organic matter have attempted to evaluate the different surface sites potentially available for elements and metal cations [31–35]. In soils, waters and sediments, humic substances represent the main part of dissolved organic matter and contain a large number of ionizable functional groups, mainly carboxyls, phenolics and alcoholic hydroxyls able to form stable binds with metal ions [36–39]. Others authors [40, 41] showed in soils that low molecular weight organic acids (< 500 Da), such as oxalic, citric, acetic, malic and formic acid can form strong complexes with metal ions and can be responsible for their transportation.

Moreover, the complexation capacity increases with the  $DOC$  (Fig. 3), but for some samples  $CC$  and  $DOC$  are not correlated as well. These results could be explained by the presence of other elements in the solution that complex a high proportion of the DOM. So only a small amount of DOM will be free for titration with Cu(II). Some authors [42, 43] showed that the lack of correlation between these parameters, can be attributed to the presence of alkaline-earth cations, such as Ca(II) and Mg(II), that can complex with DOM. In our case, the analyzed samples have mean concentrations of Ca(II) and Mg(II) of 430 and 300  $\mu\text{M}$  respectively, i.e., two orders of magnitude higher than the measured  $CC$ .

Table 5. Concentrations of adsorbing sites and  $CC$  and  $K$  values calculated respectively from potentiometric titrations and the Ruzic method for sites presenting both reactions.  $K_b$  corresponds to the potential binding coefficient (see Sec. 3.5). \*\*: not enough samples for potentiometric analysis.

		Adsorbing site concentration (mM)	Ruzic method		$\log K_b$	
			$CC$ ( $\mu\text{M}$ )	$\log K$	complexation	adsorption
Site 2a	03/14/06	18.2	1.46	7.23	1.3	5.7
Site 2b	01/12/06	6.80	1.32	7.35	1.1	5.1
	02/01/06	16.9	1.19	7.79	1.3	5.7
Site 3a	01/12/06	**	3.69	7.14	1.4	**
	02/01/06	2.30	3.61	7.06	1.5	4.6
Site 3b	01/12/06	**	3.21	8.05	1.4	**
	02/01/06	6.20	3.32	6.96	1.5	5.1
	03/30/06	11.0	2.81	7.3	1.6	5.5

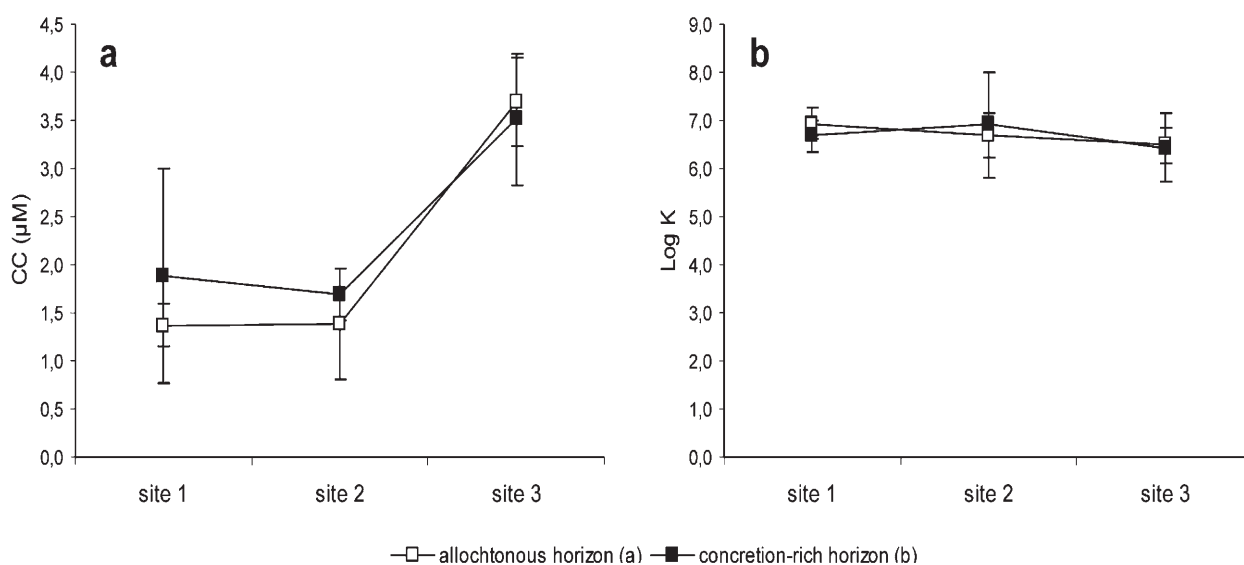


Fig. 2. Mean  $CC$  (a) and  $\log K$  (b) values (from 2004 to 2006) sampled in the allocthonous horizon (piezometers 1a, 2a, 3a) and in the concretion-rich horizon (piezometers 1b, 2b, 3b) vs. sampling sites.

### 3.5. Potential Affinity for DOM and Reality

In order to evaluate the copper binding in all cases (complexation and/or adsorption), we have determined the potential binding coefficients  $K_b$ , which corresponds to the ratio of the potential bound (adsorbed or complexed) copper concentration over the total dissolved copper concentration measured in samples. The concentrations are expressed in  $\text{eq. L}^{-1}$ . To estimate this potential coefficient, we have considered that: i) the concentration of potentially adsorbed copper corresponds to the concentration of adsorbing sites, ii) the concentration of potentially complexed copper corresponds to the total concentration of ligand, i.e., the complexation capacity.  $K_b \approx 1$  means that all surface reactive sites are occupied by the metal in the natural soil solution.

For all sites,  $\log K_b$  range from 1.1 to 2.1 for complexation processes (Table 3) and from 4.9 to 5.9 for adsorption

processes (Table 4). For samples showing ubiquitous reactions (complexation plus adsorption), we have determined the potential binding coefficient for each process:  $\log K_b$  range from 1.1 to 1.6 and from 4.6 to 5.7 for complexation and adsorption processes, respectively (Table 5). The potential  $\log K_b$  are higher for adsorption than for complexation processes.

Voltammetric and potentiometric measurements show that Cu has a strong potential affinity for DOM. Potentiometric titrations show DOM presents a lot of accessible sites for adsorption. The number of accessible adsorbing sites is about a thousand times greater than the potential complexing sites titrated by voltammetry. However, the concentration of potentially accessible sites (both adsorbing and complexing) is much higher than the concentration of Cu in the dissolved phase. As a consequence,  $\log K_b$  is always greater than 0. Very few sites presenting affinity for Cu are effectively bound to Cu.

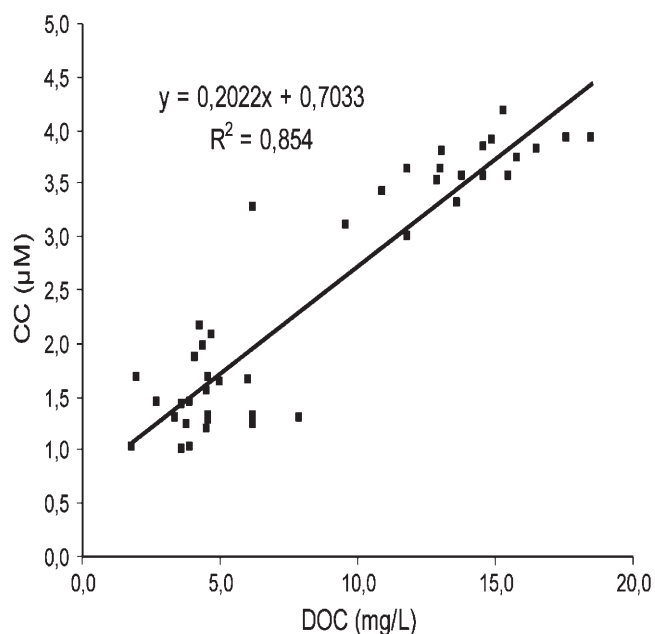


Fig. 3. Correlation between  $CC$  (expresses in  $\mu\text{M}$ ) and  $DOC$  (expresses in  $\text{mg L}^{-1}$ ) for all studied sites from 2004 to 2006 where complexation has been evidence.

#### 4. Conclusions

Because a natural water system includes a very large number of interacting components, it is very difficult to predict the actual chemical state of trace metals in such an environment on the basis of the available thermodynamic equilibrium constants. However, it can be possible to determine and explain the conditional equilibrium constants, which accounts for an interesting source of information about the speciation of trace metals in such a complex medium.

In the presence of organic compounds, the electrochemistry of copper is complex and can lead to unexpected observations. This study highlights: i) the chemical reactions between copper and DOM; indeed our observations led us to suggest reactions of complexation and/or adsorption to explain the behavior of copper with organic ligands during the DPASV analysis, and ii) the quantification of potentially available sites for copper to complexation and adsorption processes. In the case of complexation process, the shape of the titration curve depends on various factors: the value of the conditional constant of complex formation, the preconcentration potential and time, the electrochemical lability of the complex, the concentration of complex species and the variety of ligand species.

This work provides evidence that association by naturally occurring organic ligands should play an important role in the speciation of copper and that the complexation capacity of soil solutions depends on the quantity (concentration more or less important of same organic molecules and/or organic molecules more or less big with the same active sites) of DOM. In this paper, the DOM can act as a carrier for copper through complexation and adsorption reactions.

These reactions have also been reported in many studies [32, 44–46].

Although the data in this work are fitted to simple ligand models, we can suggest that a variety of complexing ligands of different strengths are present and that different complexation sites are sampled. These procedures for interpretation of titration curves are not always sufficiently accurate and are limited to a set of very simple models. Indeed, some authors reported: i) the existence of several types of complexation sites on humic acid extracted from soil [47], and ii) the existence of both 1:1 and 1:2 metal:ligand complexes of copper with ligands in natural waters [48].

Soil water analysis presents some difficulties, mainly the fact that the solutions include a very complicated mixture of ligands. However, these experiments allowed to underline potential relationships between copper and organic matter. The interest will be to compare these experimental results with those obtained in the soil solution, notably in order to evidence various mechanisms in which copper will be involved and to assess competition between them. This study will be addressed in a subsequent paper.

#### 5. Acknowledgements

This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We gratefully acknowledge Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis.

#### 6. References

- [1] R. K. Iler, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1979**, *72*, 177.
- [2] J. F. McCarthy, W. E. Sanford, P. L. Stafford, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3901.
- [3] T. Tosiani, M. Loubet, J. Viers, M. Valladon, J. Tapia, S. Marrero, C. Yanes, A. Ramirez, B. Dupré, *Chem. Geol.* **2004**, *211*, 305.
- [4] J.-J. Braun, J. R. Ndam Ngoupayou, J. Viers, B. Dupré, J.-P. Bedimo, J. L. Boeglin, H. Robain, B. Nyeck, R. Freydier, L. Sigha Nkamdjou, J. Rouiller, J.-P. Muller, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 357.
- [5] K. Knoth de Zarruk, G. Scholer, Y. Dudal, *Chemosphere* **2007**, *69*, 540.
- [6] H. E. Allen, W. R. Matson, K. H. Mancy, *J. Water Poll. Control Fed.* **1970**, *42*, 573.
- [7] J. C. Duinker, C. J. M. Kramer, *Mar. Chem.* **1977**, *5*, 207.
- [8] T. A. Neubecker, H. E. Allen, *Water Res.* **1983**, *17*, 1.
- [9] M. Filella, J. Buffle, H. P. Van Leeuwen, *Anal. Chim. Acta* **1990**, *232*, 209.
- [10] R. Pardo, E. Barrado, M. Vega, L. Deban, M. L. Tascon, *Water Res.* **1994**, *28*, 2139.
- [11] C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, M. L. S. Gonçalves, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1713.
- [12] R. M. Town, M. Filella, *Aquatic Sci.* **2000**, *62*, 252.
- [13] J. Buffle, J. J. Vuilleumier, M. L. Tercier, N. Parthasarathy, *Sci. Total Environ.* **1987**, *60*, 75.
- [14] G. Capodaglio, K. H. Coale, K. W. Bruland, *Mar. Chem.* **1990**, *29*, 221.
- [15] J. P. Pinheiro, A. M. Mota, M. L. S. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta* **1994**, *284*, 525.

- [16] S. Capelo, A. M. Mota, M. L. S. Gonçalves, *Electroanalysis* **1995**, *7*, 563.
- [17] W. G. Sunda, R. R. L. Guillard, *J. Mar. Res.* **1976**, *34*, 551.
- [18] R. F. C. Mantoura, A. Dickson, J. P. Riley, *Estuarine Coastal Mar. Sci.* **1978**, *6*, 387.
- [19] G. Scatchard, J. S. Coleman, A. L. Shen, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 600.
- [20] Y. K. Chau, K. Lum-Shue-Chan, *J. Water Res.* **1974**, *8*, 383.
- [21] K. W. Hanck, J. W. Dillard, *Ann. Chem.* **1977**, *49*, 404.
- [22] L. Ruzic, *Anal. Chim. Acta* **1982**, *140*, 99.
- [23] P. Valenta, in *Trace Element Speciation in Surface Waters and Its Ecological Implications* (Ed: G. G. Leppard), Plenum Press, New York **1983**, pp. 49–69.
- [24] S. Salvador-Blanes, *Ph.D. Thesis*, University of Tours, France **2002**.
- [25] D. Baize, *Planosols in the "Champagne Humide" Region, France. A Multi-Approach Study*, Pédologie, XXXIX-2, Ghent, **1989**, pp. 119–151.
- [26] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
- [27] H. P. Van Leeuwen, R. Cleven, J. Buffle, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 255.
- [28] H. P. Van Leeuwen, *Sci. Total Environ.* **1987**, *60*, 45.
- [29] J.-M. Quenardel, P. Rolin, in *Variscan Tectonics in the North Atlantic Region* (Eds: D. H. W. Hutton, D. J. Sanderson), Geological Society of London, Spec. Pub., n°14, **1984**, pp. 6–70.
- [30] A. Pelfrène, N. Gassama, D. Grimaud, *Appl. Geochem.*, in press.
- [31] F. J. Stevenson, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York **1982**.
- [32] S. E. Cabaniss, M. S. Shuman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, *52*, 185.
- [33] F. H. Frimmel, L. Huber, *Environ. Int.* **1996**, *22*, 507.
- [34] N. Belzile, H. A. Joly, H. Li, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 14.
- [35] K. Kalbitz, R. Wennrich, *Sci. Total Environ.* **1998**, *209*, 27.
- [36] G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley, New York **1985**.
- [37] E. M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, Boston **1985**.
- [38] H. J. Kim, K. Baek, B. K. Kim, J. W. Yang, *J. Hazard. Mater.* **2005**, *122*, 31.
- [39] A. G. S. Prado, J. D. Torres, P. C. Martins, J. Pertusatti, L. B. Bolzon, E. A. Faria, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 585.
- [40] P. A. W. Van Hees, U. S. Lundström, R. Giesler, *Geoderma* **2000**, *94*, 173.
- [41] L. H. Wu, Y. M. Luo, P. Christie, M. H. Wong, *Chemosphere* **2003**, *50*, 819.
- [42] H. W. Nürnberg, *Anal. Chem.* **1983**, *316*, 557.
- [43] V. N. Iyer, R. Sarin, *Anal. Lett.* **1992**, *25*, 1915.
- [44] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: an Analytical Approach*, Ellis Horwood, Chichester **1988**.
- [45] M. F. Benedetti, W. H. Van Riemsdijk, L. K. Koopal, D. G. Kinniburgh, D. C. Gooddy, C. J. Milne, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 2503.
- [46] D. Buerge-Weirich, P. Behra, L. Sigg, *Aquat. Chem.* **2003**, *9*, 65.
- [47] R. F. C. Mantoura, J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta* **1975**, *78*, 193.
- [48] J. Buffle, F. L. Greter, W. Haerdi, *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 216.

# Life's Simple Pleasures!



No need to waste precious time looking for the right information – Register now for the free **Wiley-VCH Alerting Service**.

**It's simple – and it's fast.**

To receive regular news per e-mail tailored precisely to your needs and interests, just fill in the registration form at [www.wiley-vch.de/home/pas/](http://www.wiley-vch.de/home/pas/)

 **WILEY-VCH**



## Competition between particles and dissolved organic matter for trace metal binding in unpolluted soil solutions: Monitoring and thermodynamic approaches

AURÉLIE PELFRENE<sup>1,2\*</sup> and NATHALIE GASSAMA<sup>1</sup>

*Key-words.* – Trace metals, Soil solution, Speciation, Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), Adsorption, Complexation

*Abstract.* – In this study, monitoring and thermodynamic approaches were combined in order to identify the dominant features, which control the speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in solutions from unpolluted planosolic soil (North Massif Central, France). Three sites were selected according to topography and monitored from January to May 2006 using piezometers. The sandy-loam to clay-loam organic-rich horizon (horizon A) and the gravely and concretion-rich horizon (horizon E) were chosen to assess the potential impact of type of horizon on the chemical speciation of metals in the soil solutions. Binding of metals to organic ligands was studied by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) in order to acquire experimental data which could be used for the validation of speciation models. These data, together with data from the literature on properties of natural particulate matter, were used to determine the speciation of Cd, Cu, Pb and Zn with a thermodynamic code (PHREEQC). The observed and predicted speciation were compared to estimate the contributions of natural dissolved organic matter and of particles to the binding of metal ions. There was a good match between observed and predicted results, validating the approach used. Results show that particles (mixed iron and aluminium oxides ± clays ± organic matter) play the main role in the speciation of the trace metals in soil waters rather than complexation with dissolved organic matter. Moreover, particles govern speciation to a greater extent in horizon E than in horizon A, which can be linked to hydrodynamics (reaction time between water and soil due to porosity) and chemical reactivity of the solution circulating.

### Complexation des métaux traces dans des solutions de sols non pollués : compétition entre la phase particulaire et les composés organiques dissous – confrontation des données de terrain et des calculs thermodynamiques

*Mots-clés.* – Métaux traces, Solution de sol, Spéciation, Voltampérométrie à redissolution anodique à tension différentielle surimposée (DPASV), Adsorption, Complexation

*Résumé.* – Dans cette étude, deux approches (approche terrain et approche thermodynamique) ont été couplées pour étudier la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans des eaux de subsurface circulant dans un sol non anthropisé de type planosol (nord du Massif central, France). Trois stations ont été sélectionnées sur un transect topographique au niveau desquelles les eaux du sol ont été prélevées de janvier à mai 2006. L'horizon éluvial appauvri et blanchi (horizon A) et l'horizon concrétionné riche en oxyhydroxydes de fer et de manganèse (horizon E) ont été choisis afin d'évaluer l'impact potentiel de la nature de l'horizon sur la spéciation chimique des métaux dans les solutions de sol. Les affinités potentielles des métaux avec les ligands organiques ont été déterminées expérimentalement par voltamétrie (DPASV) ; celles avec les matières particulaires naturelles ont été prises dans la littérature. L'ensemble de ces données a été utilisé pour déterminer la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn par calcul thermodynamique (PHREEQC). La spéciation des métaux prédite par le modèle a été comparée à celle observée sur le terrain afin d'estimer les contributions des composés organiques dissous et des particules minérales et/ou organiques vis-à-vis de Cd, Cu, Pb et Zn. Les résultats obtenus (prédits/observés) sont en accord et permettent de valider l'approche proposée. Les résultats montrent que les métaux traces étudiés ont des affinités beaucoup plus fortes pour les réactions de surface avec les particules mixtes (oxydes de fer et d'aluminium ± argiles ± matière organique) que pour les réactions de complexation en solution avec les composés organiques dissous. La régulation de la spéciation par la phase particulaire est plus forte dans l'horizon E que dans l'horizon A, et est principalement liée à la texture du sol (et donc la porosité) et à l'hydrodynamique du système.

1. Université François Rabelais Tours, CNRS/INSU, Université d'Orléans, UMR 6113 ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans), UFR des Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

2. Groupe ISA, Equipe Sols et Environnement, Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE, EA 4515), 48 boulevard Vauban, 59046 Lille cedex, France

\* Corresponding author - E-mail address : aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr (A. Pelfrène)

Manuscript received on October 10, 2010; accepted on September 14, 2011.

## INTRODUCTION

Soils are composed of an immobile compartment (soil matrix) and a mobile compartment (water with colloids and particles), both acting in element speciation. Although the general chemical mechanisms which regulate the speciation of trace metals in soils have been clearly identified (pH, redox potential, complexation, adsorption, precipitation), the quantification and the relative importance of each mechanism and each reactant compound remain major areas of study [e.g. Pédro and Delmas, 1970; Florence and Batley, 1980; Bernhard *et al.*, 1986; Jenne *et al.*, 1986; Buffle, 1988; Stumm and Morgan, 1996; Ge *et al.*, 2000; Buerge-Weirich *et al.*, 2003; Cancès *et al.*, 2003; Benedetti, 2006; Canavan *et al.*, 2007; Pourret *et al.*, 2007]. Organic matter comprises a large number of complexing sites with different functional groups (e.g., carboxyls, phenolics, alcoholic hydroxyls) and different affinities for metal cations, and it plays an important role in metal mobilization and transport in soil waters [McCarthy *et al.*, 1998; Braun *et al.*, 2005; Knoth de Zaruk *et al.*, 2007; Pourret *et al.*, 2010]. Clays, as well as iron, manganese, aluminium and silicium oxides, are common minerals in soils and may significantly determine their speciation and transport [Jenne, 1968; Benjamin and Leckie, 1981; Evans, 1989; Manceau *et al.*, 1992; Singh and Steinnes, 1994; Spark *et al.*, 1995]. These mechanisms act both on the soil matrix and on particles. The transport of particles in natural porous media is complex but is an essential element in predicting trace metal mobility [DeNovio *et al.*, 2004; McCarthy and McKay, 2004; Sen and Khilar, 2006]. In the mobile compartment, organic compounds, metal oxides and clays are often intimately associated and separating them using physical or chemical techniques can be difficult. It can also be difficult to determine the importance of each phase in the speciation of trace metals using natural samples.

Electrochemical methods, particularly stripping voltammetry, are useful for determining trace metal speciation in the natural environment [Buffle *et al.*, 1987; Kyle, 1987; Capodaglio *et al.*, 1990; Pinheiro *et al.*, 1994; Capelo *et al.*, 1995] and can also be used to quantify the concentration of dissolved organic matter binding sites and their conditional stability constants [Scatchard *et al.*, 1949; Allen *et al.*, 1970; Chau and Lum-Shue-Chan, 1974; Duinker and Kramer, 1977; Hanck and Dillard, 1977; Ruzic, 1982; Neubecker and Allen, 1983; Filella *et al.*, 1990; Pardo *et al.*, 1994; Town and Filella, 2000; Botelho *et al.*, 2002].

Trace metal interactions with the various soil compartments, such as organic matter, hydrous oxides and clays, can be described by geochemical models [Van Riemsdijk *et al.*, 1986; Westall, 1986; Dzombak and Morel, 1990; Sverjenski and Sahai, 1996], which are particularly useful for predicting and understanding the partitioning of metals in the particulate phase.

The present study focused on the chemical forms of metal ions (cadmium, copper, lead and zinc) in subsurface waters circulating in an unpolluted soil. The soil studied, naturally rich in trace metals [Salvador-Blanes, 2002], is a planosol. The sandy-loam to clay-loam organic-rich horizon (horizon A) and the gravely and concretion-rich horizon (horizon E) were chosen to assess the potential impact of the characteristics of the horizon on the chemical speciation of metals in the soil solutions. The aims of this work were

to (i) identify the dominant features that control the speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in the soil solutions according to soil horizon type (by assessing the relative importance of adsorption on the soil matrix and on particles, and of complexation with dissolved organic ligands), (ii) acquire experimental data to describe the binding of these metals onto soil compartments in order to validate speciation models, and (iii) develop monitoring and thermodynamic approaches to study metal speciation in an unpolluted soil. In order to demonstrate and quantify the main mechanisms involved, the characteristics of the dissolved organic compounds in the soil solution samples (complexation capacities, CC, and the corresponding global conditional stability constant, log *K*) were determined experimentally using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), while the characteristics of mineral constituents (surface site concentration and reactivity) were obtained from the literature [Dzombak and Morel, 1990; Lofts and Tipping, 1998]. These data were entered into a geochemical model (PHREEQC code [Parkhurst and Appelo, 1999]) and results obtained were compared with those from the monitoring study presented by Pelfrène *et al.* [2009].

## METHODOLOGY

### Soil solution samples

The unpolluted study area is located on the Aigurande plateau in the northern part of the Massif Central (France, fig. 1A).

This planosol, developed on a gneissic parent material, is naturally rich in trace metals [Salvador-Blanes, 2002; Salvador-Blanes *et al.*, 2002, 2006]. Planosols are characterized by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that severely restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table [Baize, 1989]. The horizons are waterlogged during winter and spring [Salvador-Blanes, 2002]. Depending on yearly hydrodynamic conditions, oxide concretions develop at the base of the basal horizon where oxide formation/dissolution leads to the accumulation or release of trace metals. The top of the planosol in our study comprises colluvial materials divided into three horizons: a sandy-loam to clay-loam organic-rich A horizon and two E horizons [Cornu *et al.*, 2005; table I]. The physico-chemical parameters of soil from A and E horizons are given in table I. Regarding the major elements, the chemical composition of soil was characterised by high Si and K contents, and low Ca contents. The gravels and concretion contents of the two E horizons depend on their location within the toposequence [Cornu *et al.*, 2005]. Three water sampling sites were chosen along a toposequence [fig. 1B, Pelfrène *et al.*, 2009]. For each site, one piezometer was placed in the A horizon (noted 1a, 2a, 3a respectively for sites 1, 2 and 3, from upstream to downstream) and one in the E horizons (noted 1b, 2b, 3b respectively for sites 1, 2 and 3, fig. 1C).

Water samples were collected and filtered in the field through 0.45 µm membrane filters, the resultant fractions being termed "particulate" and "dissolved". Overlapping both these fractions is the colloidal fraction. In this study, the fraction < 0.45 µm (i.e., fine colloids and dissolved

TABLE I – Mean values of physico-chemical parameters of soils from A and E horizons [Salvador-Blanes 2002]. nd: not determined.

TABL. I. – Valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques du sol issus des horizons A et E [Salvador-Blanes 2002]. nd : non déterminé.

	Site 1		Site 2		Site 3	
	A horizon	E horizon	A horizon	E horizon	A horizon	E horizon
Clay (%)	12.4	34.3	30.4	36.4	34.7	nd
Silt (%)	27.7	35.2	45.8	19.9	31.6	nd
Sand (%)	59.9	30.5	23.8	43.7	33.7	nd
OM (g 100 g <sup>-1</sup> )	1.2	0.4	3.2	0.2	7.6	nd
pH	6.5	6.6	6.2	7.2	6.2	nd
CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	7.7	24.9	12.5	16.3	19.1	nd
Si (g 100 g <sup>-1</sup> )	34.1	26.9	30.5	32.1	27.6	32.9
Al (g 100 g <sup>-1</sup> )	5.8	9.6	7.3	9.0	7.0	6.9
Fe (g 100 g <sup>-1</sup> )	3.2	5.5	3.3	4.5	3.3	3.0
Ca (g 100 g <sup>-1</sup> )	1.1	0.5	1.0	0.4	0.9	0.4
Mg (g 100 g <sup>-1</sup> )	0.6	1.3	0.7	0.9	0.6	0.4
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	1642	211	467	176	529	672
K (g 100 g <sup>-1</sup> )	1.3	2.4	1.5	1.9	1.5	2.0
Na (g 100 g <sup>-1</sup> )	1.6	0.6	1.2	0.7	1.0	0.9

fraction) was named “dissolved fraction”. Detailed sampling and analytical procedures are presented in Pelfrène *et al.* [2008, 2009]. Concentrations of total dissolved metal (filtered water) and total metal (bulk water) were determined in acidified samples and measured by ICP-MS (HP4500 Agilent Technologies [Bouhnik-Le-Coz *et al.*, 2001]). Dissolved organic carbon (DOC) was determined using a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>, NPOC method). Particulate concentration corresponds to the difference between total and dissolved concentrations. Analytical results are presented in table II. On the whole, the pH

values and the DOC concentrations ranged from 5.56 to 7.40, and from 2.7 to 17.2 mg L<sup>-1</sup>, respectively, and differed significantly within and between the sites. Indeed, the pH values and the DOC concentrations were slightly higher in the soil solutions from site a than those from site b, and increased from site 1 to site 3. Moreover, significant variations were observed in the values for the total dissolved and particulate concentrations of trace metals.

### Characterization of dissolved organic matter

Potential affinities of Cd, Cu, Pb, and Zn for dissolved organic matter (DOM) were determined by titrating the filtered water samples using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). The objective was to study the complexing properties of the medium by quantifying the potentially available complexing sites for these metals in the analytical conditions under consideration. The apparent complexation capacities (*CC*) and the corresponding global conditional stability constants (*K*) for Cd, Cu, Pb, and Zn were calculated assuming a 1:1 metal-ligand complex formation. Dissolved copper speciation in the water samples was determined in an earlier work. Experimental conditions and limitations were described in Pelfrène *et al.* [2008]. Peak current intensity and potential were followed by DPASV with a hanging mercury drop electrode (HMDE, surface area = 0.5 mm<sup>2</sup>) on a Metrohm 693 VA Processor coupled to a Metrohm 694 VA Stand and an automatic burette (685 Dosimat). A platinum electrode was used as counter electrode and the reference electrode was an

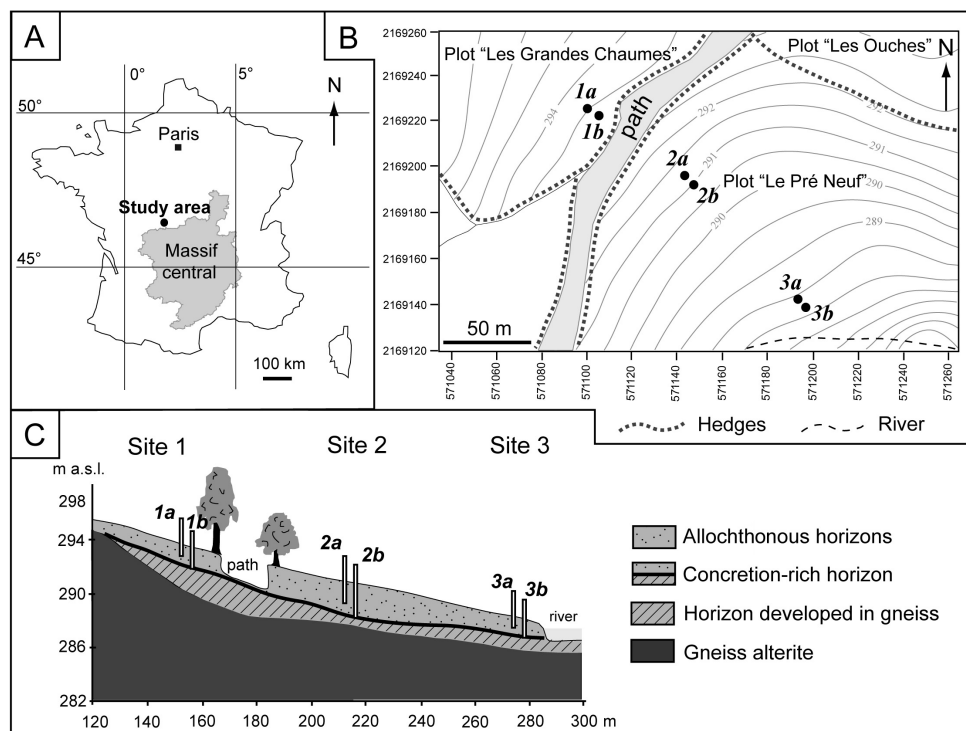


FIG. 1. – A – Location of the study area (North Massif Central, France). B – Topographic map of the study area and location of the three water sampling sites (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, and 3b); georeferencing was performed using the Lambert 2 French System [modified from Albéric *et al.*, 2009]. C – Diagram of the toposequence showing the location of the piezometers [modified from Cornu *et al.*, 2005].

FIG. 1. – A – Localisation du site d'étude (nord du Massif central, France). B – Carte topographique du site d'étude et emplacement des trois stations d'échantillonnage d'eau (piézomètres 1a, 1b, 2a, 2b, 3a et 3b), géoréférencement réalisé en utilisant le système français Lambert 2 [d'après Albéric *et al.*, 2009, modifié]. C – Diagramme schématique de la toposequence étudiée indiquant l'emplacement des piézomètres [d'après Cornu *et al.*, 2005, modifié].

TABLE II. – Values of pH, pe (redox state) and ionic strength (*I*), concentrations of dissolved organic carbon (DOC), total dissolved concentrations ( $[metal]_{Tdis}$ ) and particulate concentrations ( $[metal]_{Part}$ ) of Cd, Cu, Pb, and Zn in water samples for each site in 2006.

TABL. II. – Valeurs de pH, pe et force ionique (*I*), concentrations en carbone organique dissous (DOC), concentrations totales dissoutes ( $[metal]_{Tdis}$ ) et particulaires ( $[metal]_{Part}$ ) de Cd, Cu, Pb et Zn dans les échantillons d'eau pour chaque station en 2006.

		pH	pe	<i>I</i>	DOC	$[Cd]_{Tdis}$	$[Cu]_{Tdis}$	$[Pb]_{Tdis}$	$[Zn]_{Tdis}$	$[Cd]_{Part}$	$[Cu]_{Part}$	$[Pb]_{Part}$	$[Zn]_{Part}$
				(mM)	(mg L <sup>-1</sup> )	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)	(nM)
site 1a	February 01	6.16	0.4	0.84	5.5	0.31	50.5	1.07	31.8	0.73	8.9	3.48	59.1
	March 30	5.98	0.6	1.10	4.6	1.23	58.5	0.92	54.2	0.18	12.3	1.60	18.2
	April 13	6.47	-0.6	1.11	4.6	0.98	37.7	0.63	48.9	0.52	26.8	6.17	100.3
site 1b	January 12	5.76	1.3	0.76	6.1	0.23	50.2	0.90	46.8	0.50	45.8	14.59	230.4
	February 01	5.94	0.9	0.88	5.1	0.28	45.0	1.22	30.6	0.51	13.2	4.52	63.2
	February 28	5.85	0.8	0.91	3.7	0.52	39.0	0.48	25.4	0.04	11.3	2.33	46.1
	March 14	5.56	1.8	0.89	3.9	0.53	47.0	1.00	46.5	0.16	27.6	5.29	77.9
	March 30	6.04	0.5	1.13	4.5	0.82	48.7	0.48	32.4	0.41	21.3	3.20	49.7
April 13	5.85	0.8	1.19	3.6	0.89	32.8	0.43	26.3	0.28	11.9	3.20	41.9	
site 2a	February 01	6.95	-1.5	3.31	4.6	0.26	27.6	0.65	21.7	0.67	21.2	10.14	64.7
	February 28	6.70	-0.4	3.52	4.0	0.26	25.7	0.13	13.6	1.15	106.1	29.15	384.6
	March 14	7.25	-2.5	3.23	4.6	0.43	34.4	0.64	78.9	0.01	19.3	4.07	3.8
	March 30	6.57	-0.6	3.34	6.0	1.13	36.4	0.38	24.8	0.03	44.9	11.23	163.1
April 13	6.24	0.2	3.40	4.1	1.35	28.9	0.49	190.5	0.64	46.8	11.64	99.8	
site 2b	January 12	6.69	-0.6	2.77	6.2	0.22	50.5	1.71	49.1	0.99	135.9	41.51	539.6
	February 01	6.61	-1.1	2.99	4.5	0.26	33.8	0.91	10.6	0.97	110.6	39.30	499.9
	February 28	6.75	-1.3	3.20	4.6	0.16	28.5	0.24	30.7	0.73	93.9	26.41	395.6
	March 14	6.62	-0.6	3.06	3.6	0.48	28.6	0.61	32.5	0.66	79.1	23.44	334.7
	March 30	6.46	-0.5	3.35	3.9	2.01	26.2	0.27	33.0	0.51	117.8	35.49	438.2
	April 13	6.58	-1.0	3.48	2.7	1.18	20.3	0.24	22.4	0.95	105.4	31.52	396.5
May 11	6.36	-0.3	3.56	4.3	1.20	16.5	0.52	55.9	3.05	276.2	76.83	1009.5	
site 3a	February 01	7.00	-2.1	4.12	15.8	0.82	63.6	0.95	42.2	1.52	49.2	45.92	307.5
	February 28	6.95	-1.8	4.50	14.9	0.47	54.6	0.49	50.3	0.51	17.6	12.48	92.9
	March 14	7.40	-3.1	3.93	14.6	0.74	49.2	0.66	47.1	1.38	68.1	40.31	320.3
site 3b	January 12	6.98	-1.8	4.29	15.5	0.81	64.9	1.36	64.2	0.58	13.7	8.25	52.9
	February 01	7.19	-2.6	4.17	13.6	0.35	47.7	0.97	36.9	0.33	12.1	10.37	71.5
	February 28	6.90	-2.1	4.38	10.9	0.29	35.7	0.86	61.5	0.33	33.3	5.31	52.9
	March 14	7.23	-2.8	4.25	9.6	0.24	31.0	0.45	27.8	0.44	23.2	7.79	78.9
	March 30	7.00	-2.2	4.26	17.2	0.64	33.0	0.73	36.9	0.73	22.1	10.36	100.8
April 13	6.69	-1.7	4.38	13.0	0.46	31.8	0.86	43.0	0.80	22.0	13.35	102.5	

Ag/AgCl electrode (saturated 3M KCl). The methodology consisted of adding aliquots of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) standard solutions to the sample and measuring the metal-DPAS peak. 9.5 mL of filtered water (not acidified) and 0.5 mL of supporting electrolyte (prepared from KNO<sub>3</sub>) were transferred into the voltammetric cell. Electrolyte was used to keep the ionic strength of the solution constant during titration (0.1 mol L<sup>-1</sup>). After 5 minutes of de-aeration with a nitrogen stream, DPASV measurements were carried out under the specified conditions: deposition potential -0.90 V, -0.65 V, -0.70 V, and -1.30 V for Cd, Cu, Pb, and Zn respectively, deposition time 180 s, scan rate 20 mV/s, and pulse amplitude 50 mV. After recording the voltammogram, 100 µL of standard metal solution was added, and after 180 s of equilibration (with stirring and N<sub>2</sub> stream), another DPASV run was made. This procedure was repeated until the peak potential of free metal appeared at around -0.60 V, 0.03 V, -0.40 V, and -1.00 V for Cd, Cu, Pb, and Zn respectively. Before the analysis, measurements were made with a blank solution (KNO<sub>3</sub> 0.1 M) to plot the calibration curve of metal. Titration data were processed using the linear transformation method described by the graphical [Valenta, 1983] or Ruzic [Ruzic, 1982] methods, depending on the shape of the titration curve.

This approach produces average data values for organic matter sites presenting fast reaction rates.

### Mineralogical phases

The sorption mechanism comprises three important processes: adsorption, surface precipitation and fixation (i.e., absorption) [Evans, 1989; Singh and Steinnes, 1994]. Adsorption

corresponds to the major process responsible for metal accumulation [Sposito, 1989; Sigg *et al.*, 1992; Alloway, 1995]. Therefore, only adsorption processes were considered in the present study. Based on (i) the individual mineralogical phases determined by X-ray diffraction (presence of quartz, feldspars, clay, and Fe-oxyhydroxide as ferrihydrite and goethite in both horizons [Cornu *et al.*, 2005; Pelfrène, 2008]), (ii) correlations between trace metals and the mobile particulate fraction [Pelfrène *et al.*, 2009], and (iii) the chemical composition of the samples (particles) (table III), iron oxide (FeOx), aluminium oxide (AlOx) and silica (SiOx) were the three main adsorbent materials considered. Recorded concentrations of particulate organic carbon (POC) were too low to be considered (table III).

The particulate fraction was obtained from the difference between concentrations determined in the bulk and in the dissolved water. Concentrations in the bulk solutions were measured by ICP-MS after organic matter had been destroyed and amorphous colloidal particles dissolved by HNO<sub>3</sub> digestion. However, the clayey fraction and other silicates were not destroyed. Therefore, the so-called coarse colloidal fraction corresponds to amorphous coarse colloidal oxide particles plus carbonates plus exchangeable ions on clay minerals plus acid-soluble POC.

Adsorption modelling requires several physical and chemical properties of the mineral phases: (i) the number of binding sites (mol of sites/mol oxide), (ii) the specific area of adsorbent material (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), and (iii) the mass of reactive material (g L<sup>-1</sup>).

Surface characteristic parameters for iron oxide, aluminium oxide and silica were taken from published data

TABLE III. – Chemical composition of the particulate fraction (expressed as g of oxide/100 g or as g C/100 g) for each site (from January to May 2006). FeOx: iron oxide, AlOx: aluminium oxide, SiOx: silica, POC: particulate organic carbon.

TABLE III. – Composition chimique de la phase particulaire (exprimée en g d'oxyde/100 g ou g C/100 g) pour chaque station (de janvier à mai 2006). FeOx : oxyde de fer, AlOx : oxyde d'aluminium, SiOx : silice, POC : carbone organique particulaire.

	FeOx	AlOx	SiOx	POC	MnOx	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1a	mean	4.0	8.0	82.1	1.6	0.1	2.0	0.8	0.5	0.1
	min	0.7	1.5	58.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
	max	8.6	17.2	96.0	4.6	0.1	7.3	2.2	1.7	0.8
	median	3.3	6.7	86.9	0.9	0.1	0.4	0.5	0.7	0.7
1b	mean	5.0	11.0	78.5	3.2	0.1	0.2	0.9	0.6	0.1
	min	1.2	3.8	61.3	1.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
	max	12.0	20.4	93.0	9.7	0.4	0.7	2.3	1.6	0.8
	median	4.4	8.5	82.9	1.6	0.0	0.1	0.6	0.5	0.1
2a	mean	12.4	26.4	40.4	10.4	0.2	0.3	6.5	1.2	2.1
	min	4.8	7.5	0.0	2.6	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0
	max	20.0	43.7	82.7	26.0	0.4	1.0	28.2	5.0	8.6
	median	13.5	25.6	38.8	7.4	0.3	0.2	2.0	0.6	0.6
2b	mean	12.5	28.6	39.9	13.9	0.2	1.1	2.9	0.8	0.1
	min	8.5	16.1	12.3	9.7	0.0	0.5	1.6	0.1	0.0
	max	18.6	44.1	61.0	21.4	0.3	2.2	5.7	2.2	0.3
	median	10.1	32.6	35.6	11.4	0.2	0.8	2.2	0.5	0.0
3a	mean	15.9	28.0	44.3	3.9	0.5	2.1	3.8	1.1	0.2
	min	13.0	25.0	37.8	0.0	0.4	0.5	2.7	0.4	0.0
	max	18.3	32.0	54.8	8.7	0.6	3.4	5.5	2.0	0.6
	median	16.2	27.5	42.3	3.4	0.4	2.2	3.6	1.1	0.1
3b	mean	7.5	17.3	58.8	3.3	0.3	8.1	0.5	3.6	0.5
	min	6.4	12.2	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.4	0.0
	max	8.6	34.5	75.5	18.0	1.1	26.7	1.6	11.3	1.2
	median	7.5	14.2	71.6	0.3	0.0	5.1	0.3	1.9	0.4

[Lofts and Tipping, 1998]. The chosen default surface properties of the exchanger were a specific surface area of 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and an exchange capacity of 10<sup>-6</sup> eq m<sup>-2</sup>. Lofts and Tipping [1998] fixed a site density value of 8.33 μmol m<sup>-2</sup> which corresponds to 5 sites nm<sup>-2</sup>. Thus, site density for AlOx was assumed to be 0.085 mol sites/mol Al. The estimated site density of 5 sites nm<sup>-2</sup> for silica led to an estimated reactive site concentration of 0.050 mol sites/mol oxide. For iron oxide, Lofts and Tipping [1998] adopted the same characteristic parameters as those recommended by Dzombak and Morel [1990]: a specific surface area of 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> with a reactive site concentration of 0.205 mol sites/mol Fe.

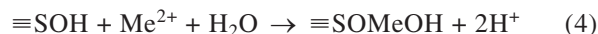
### Surface complexation reactions

The formation of surface complexes on mineral surfaces can be described as a chemical reaction between an aqueous species and a surface functional group [Davis and Kent, 1990]. For metal mobilization modelling, the generalized two-layer model [Dzombak and Morel, 1990] included in the PHREEQC code was used. This model allows the chemical equilibrium speciation to be calculated and incorporates surface complexation modelling. The modelling was based on the assumption that there is only one single type of binding site on the mineral.

The binding sites can be involved in surface complexation reactions with cations and can release hydrogen ions to take part in a complexation reaction. A surface site (≡SOH) corresponds to an assemblage of two neighbouring surface hydroxyl groups. Proton adsorption is also described by two protonation steps with  $K_1$  and  $K_2$  (Eq. 1 and 2).



The surface sites were denoted by ≡FeOH for iron oxide, ≡AlOH for aluminium oxides and ≡SiOH for silica. The metal binding is expressed in terms of the metal-proton exchange reaction. Metal cations (Me<sup>2+</sup>) can form either inner-sphere (Eq. 3) or singly hydrolyzed outer-sphere complexes (Eq. 4).



Because many published data reported that some ions (such as Cd, Cu, Pb, and Zn) form inner-sphere complexes with the surface sites (such as iron and aluminium oxides) [Davis and Leckie, 1978; Dzombak and Morel, 1986, 1990; Christl and Kretzschmar, 1999; Lassabatere *et al.*, 2007], only the inner-sphere complexation (Eq. 3) was considered. The surface parameters and equilibrium constants used in the adsorption model are summarized in table IV. The parameter values of the intrinsic equilibrium constant for the metal were obtained by fitting experimental data [Lofts and Tipping, 1998]. In the case of iron oxides, Dzombak and Morel [1990] showed that many of the published datasets for hydrous iron oxide could be rationalized using a relatively simple adsorption model. Lofts and Tipping [1998] refitted most of the datasets considered by Dzombak and Morel [Benjamin, 1978; Davis and Leckie, 1978; Dempsey and Singer, 1980; Benjamin and Bloom, 1981; Kinniburgh and Jackson, 1982; Honeyman, 1984; Dzombak and Morel, 1986].

### Thermodynamic calculations

The metal speciation in the soil solutions was modelled using the PHREEQC code with the Wateq4f thermodynamic database [Parkhurst and Appelo, 1999]. This model can adequately describe the interactions of the metal with the different soil compartments. Temperature, pH, pe, ionic strength and chemical composition (total element concentrations) of each solution sample (table II and Pelfrène *et al.* [2009]) were entered into the code and calculations were performed for each individual sample.

We created a new species of ligand for each trace metal and each sample from the metal / organic matter interactions described by the CC and log  $K$  values (table V), in order to simulate the metal complexation by dissolved organic ligands found in the samples. The metal / particle interactions were predicted by the surface and binding characteristics of the three main mineral constituents of the samples which we obtained from the literature [Dzombak and Morel, 1990; Lofts and Tipping, 1998] (table IV). However, adsorption processes on fine colloids (< 0.45 μm) were not incorporated into the model.

If the modelling approach used here to describe trace metal binding on DOM and particle is correct, there should be a reasonable match between the predicted adsorbed metal and the observed particle metal.

In the present study, the PHREEQC code was used because: (i) some characteristics of organic compounds found in the soil solutions were experimentally quantified to be used as reference values for the modelling process; and (ii) it provides reliable predictions of metal behaviour even in

TABLE IV – Equilibrium constants and intrinsic stability constants used for thermodynamic calculation.  
 TABL. IV. – Constantes d'équilibre et constantes de stabilité utilisées pour le calcul thermodynamique.

Reactions	log <i>K</i>				References
Surface reaction (iron oxides)					
$\equiv\text{FeOH} = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93				Dzomback and Morel, 1990
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOH}^{2+}$	7.29				Dzomback and Morel, 1990
Surface reaction (aluminium oxides)					
$\equiv\text{AlOH} = \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$	-12.3				Hiemstra <i>et al.</i> , 1989
$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{AlOH}^{2+}$	-1.5				Hiemstra <i>et al.</i> , 1989
Surface reaction (silica)					
$\equiv\text{SiOH} = \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-6.8				Davis <i>et al.</i> , 1978
$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{SiOH}^{2+}$	-5.62				Davis <i>et al.</i> , 1978
Intrinsic stability constants					
	Cd	Cu	Pb	Zn	
$\equiv\text{FeOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{FeOMe}^+ + \text{H}^+$	-4.0	-1.8	0.2	-3.8	Lofts and Tipping, 1998
$\equiv\text{AlOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{AlOMe}^+ + \text{H}^+$	-4.6	-1.8	-1.2	-3.4	Lofts and Tipping, 1998
$\equiv\text{SiOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{SiOMe}^+ + \text{H}^+$	-6.6	-5.4	-5.0	-4.4	Lofts and Tipping, 1998

the heterogeneous systems characteristic of the natural environment.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Electrochemical study of Cd, Cu, Pb and Zn

Mean measured complexation capacity (*CC*) and the corresponding global conditional constant for each site are presented in table V.

Organic compounds can form complexes with or adsorb dissolved metal ions ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ). In the case of Cu, and only for this metal, observations suggest reactions of complexation and/or adsorption to explain the behaviour of copper with organic ligands during the DPASV analysis [Pelfrêne *et al.*, 2008]. For both processes, the potentially available sites for Cu have been quantified by Pelfrêne *et al.* [2008]. The concentration of adsorbing sites was determined from acid-base potentiometric titrations. Values ranged between 3.15 and 20.7 mM and were always higher (order of mM) than the *CC* values (order of  $\mu\text{M}$ , table V) determined by voltammetry. Due to sample ageing, the conditional stability constants (*K*) of adsorbing sites cannot be determined.

For Cd, Pb and Zn, voltammetric responses provide evidence for complexation reactions with organic matter. Specific behaviours were observed for the three sites (fig. 2).

For a given sample, the complexation capacity for Zn was higher (mean *CC* values of  $1.36 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) than for Pb (mean *CC* values of  $1.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) and Cd (mean *CC* values of  $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), indicating that organic matter presents more binding sites available for Zn than for Pb and more than for Cd. Indeed, the mean dissolved concentration of Zn in the soil solutions was higher ( $43.9 \text{ nM}$ ) than for Pb and Cd ( $0.71$  and  $0.65 \text{ nM}$ , respectively), which points out that the specific sites of organic matter may be quickly saturated by Zn. No significant variation was observed between the two horizons, indicating a very low impact of the nature of the horizon on DOM composition. A progressive increase in *CC* from sites 1 and 2 to site 3 was observed (fig. 2). The mean log *K* values are nearly constant in the three sites, differing slightly for each metal (fig. 2). The

conditional stability constant for Cd is higher (mean log *K* values of 7.20) than the log *K* for Pb (mean log *K* values of 7.03) and higher than the log *K* for Zn (mean log *K* values of 6.01). This may imply that the bonds between ligand and metal are more specific for Cd than for Pb and Zn. Many sites are available to form labile complexes with Zn (high *CC*) but with weak bonds. Conversely, DOM exhibits few available sites for Cd but with strong bonds. The case of Pb is intermediate.

A progressive increase in DOC (considered to represent DOM) was recorded from sites 1 and 2 to site 3 (from  $5.1 \text{ mg L}^{-1}$  to  $14.1 \text{ mg L}^{-1}$ , table II). However, no correlation between *CC* and DOC was found for Pb and Zn (fig. 2). For Cd, a positive trend was observed between *CC* and DOC. For Cu, the *CC* increased with DOC, but for some samples *CC* and DOC were not correlated [Pelfrêne *et al.*, 2008]. Some authors have found that the lack of correlation between these parameters can be attributed to the presence of cations, such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , that can complex with DOM [Nürnberg, 1983; Iyer and Sarin, 1992; Van den Hoop *et al.*, 1995; Tipping *et al.*, 2002; Tipping, 2005]. In this work, the mean concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in the samples analyzed were 362, 265, 2.4 and  $1.9 \mu\text{mol L}^{-1}$  respectively. The difference in concentrations of competing cations (principally Ca(II) and Mg(II)) could explain some of the variations in *CC* or log *K* values.

### Modelling of trace metal speciation

For each site, the PHREEQC calculations predict that Cu, Pb and Zn are specifically adsorbed on oxides (fig. 3).

In the case of Cd, the thermodynamic calculations suggest many processes: (i) adsorption on oxides, (ii) association of Cd with DOM, and (iii) presence of a variable proportion of free metal. The chemical characteristics of soil solutions recorded in the three sites differ due to rate of weathering and water circulation [Pelfrêne *et al.*, 2009]. The speciation distribution observed between the two horizons could also be linked to horizon matrix composition, and to the water residence time and chemical reactivity of the circulating solution. In addition, the nature and abundance of particles could be influenced by seasonal variations in flow and chemistry. The studied soil is waterlogged

during winter and spring, the duration of which increases along the toposequence [Salvador-Blanes, 2002]. In site 1, the waterlogging period is short and only a small amount of Fe, Mn, Si and/or Al may be mobilized and precipitated as concretions. In site 2, this period is somewhat longer inducing release of Fe, Mn, Si, and/or Al from the E horizon, which may precipitate or migrate downslope. In site 3, the waterlogging period is at a maximum and the majority of Fe, Mn, Si, and/or Al accumulated in the E horizon may undergo a long reducing period.

The trace metals studied have different affinities for the three main adsorbent surfaces (FeOx, AlOx and SiOx, fig. 3): (i) Cd, Cu and Zn are specifically adsorbed on aluminium oxides, while Pb is mainly adsorbed on iron oxides, (ii) the metal-SiOx binding is negligible, indicating that these trace

metals have no affinity for silica, (iii) there is no difference between the two soil horizons [Pelfrène, 2008].

### Comparison of monitoring and thermodynamic results

Comparisons of predicted adsorbed metal concentration with observed particulate metal concentration reveal a very good match between predictions and observations for Pb and Zn, a good match for Cd, and a poor match for Cu (fig. 4). For Cu, concentrations of sorbed metal seem, on average, to be overestimated by the model.

### Cadmium

The monitoring approach revealed variations between dissolved and particulate fractions (table II) and no link with

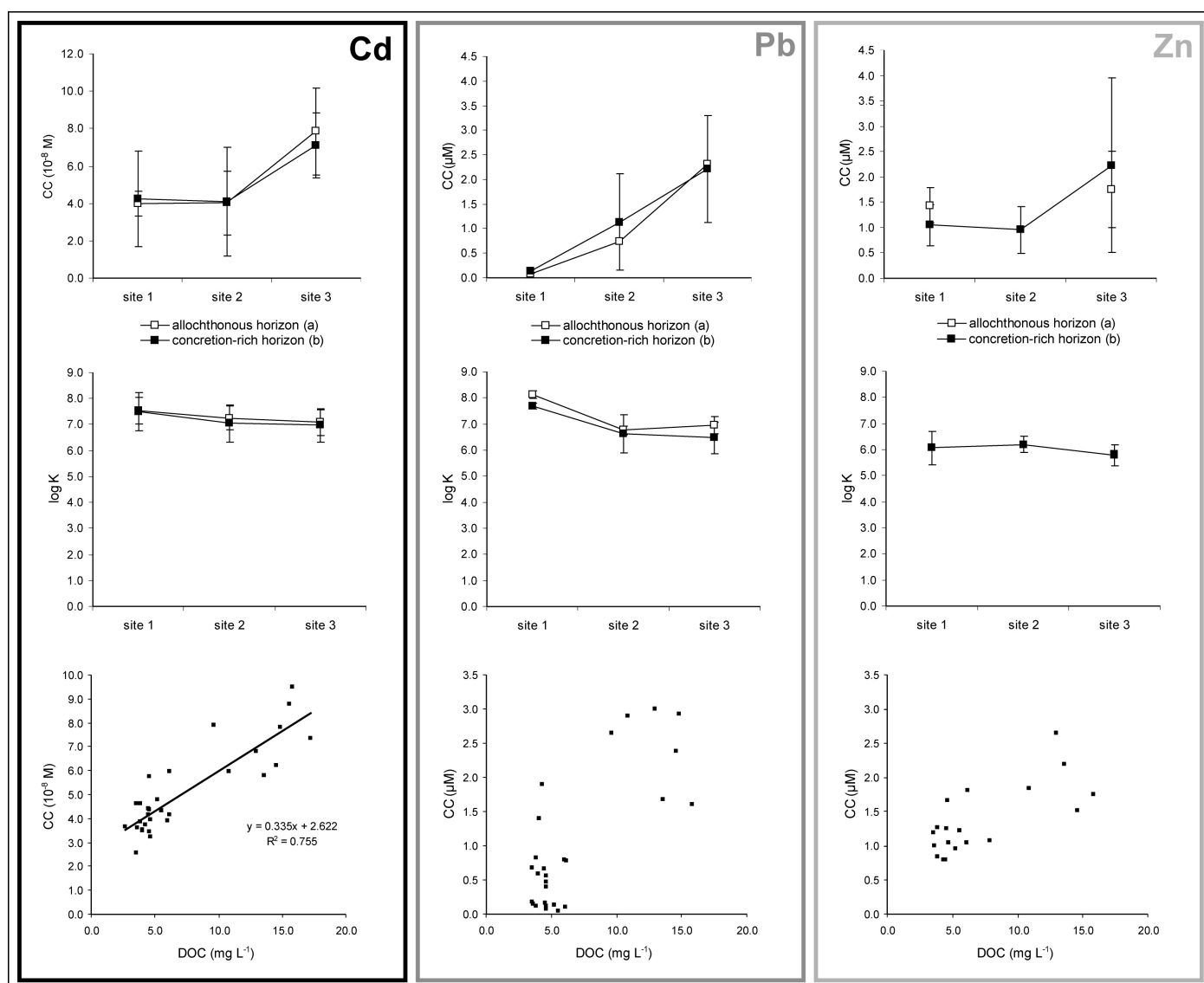


FIG. 2. – For each metal: Mean CC values (expressed in  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> for Cd, in  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> for Pb and Zn) and mean log K values in the A horizon (piezometers 1a, 2a, 3a) and in the concretion-rich E horizon (piezometers 1b, 2b, 3b) vs. sampling sites; Correlations between CC (expressed in  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> for Cd and in  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> for Pb and Zn) and DOC (expressed in mg L<sup>-1</sup>) for all study sites.

FIG. 2. – Pour chaque métal : valeurs moyennes de CC (exprimées en  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> pour Cd, en  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> pour Pb et Zn) et valeurs moyennes de log K dans l'horizon A (piézomètres 1a, 2a, 3a) et dans l'horizon concrétionné E (piézomètres 1b, 2b, 3b) en fonction des stations ; Corrélation entre CC (exprimées en  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> pour Cd et en  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> pour Pb et Zn) et DOC (exprimé en mg L<sup>-1</sup>) pour toutes les stations étudiées.

TABLE V – Mean values of complexation capacity (CC) and the corresponding global conditional stability constant (log K) for each site in 2006. ads: adsorption process. ns: not enough sample for DPASV analysis. \*\*: inert complexes.

TAB. V. – Valeurs moyennes mesurées de la capacité de complexation (CC) et de la constante de stabilité conditionnelle correspondante (log K) pour chaque station en 2006. ads : processus d'adsorption. ns : pas assez d'échantillon pour l'analyse en DPASV. \*\* : complexes inertes.

		Cd		Cu		Pb		Zn	
		CC (10 <sup>-8</sup> M)	log K	CC (μM)	log K	CC (μM)	log K	CC (μM)	log K
site 1a	February 01	4.33	7.37	ads	ads	0.04	8.12	1.22	6.33
	March 30	3.23	7.72	1.68	6.94	0.07	7.97	1.66	5.81
	April 13	4.37	7.52	1.29	7.37	0.11	8.26	ns	ns
site 1b	January 12	4.16	7.83	ads	ads	0.10	7.77	1.04	6.01
	February 01	4.79	7.79	ads	ads	0.13	7.62	0.96	5.93
	February 28	3.62	7.64	ads	ads	0.14	7.81	1.00	6.40
	March 14	3.86	7.43	1.46	7.23	0.12	7.71	0.84	6.04
	March 30	4.43	7.44	1.56	7.03	0.17	7.61	1.25	5.98
	April 13	4.62	6.83	1.44	6.90	0.17	7.58	1.19	5.99
site 2a	February 01	5.74	7.04	ads	ads	0.47	6.90	0.18**	-
	February 28	3.47	7.21	ads	ads	0.59	6.59	0.14**	-
	March 14	3.45	7.41	1.32	7.31	0.40	6.78	0.09**	-
	March 30	3.91	7.32	1.66	6.77	0.80	6.86	0.14**	-
	April 13	3.53	7.31	1.87	6.44	1.38	6.65	0.09**	-
site 2b	January 12	5.98	6.96	1.32	7.35	0.78	6.57	0.01**	-
	February 01	4.18	6.84	1.19	7.79	0.66	6.50	0.80	6.23
	February 28	3.97	7.23	1.33	6.54	0.57	6.39	0.13**	-
	March 14	2.56	7.15	1.01	7.19	0.68	6.46	0.08**	-
	March 30	4.63	7.00	1.44	6.48	0.83	6.24	1.27	6.13
	April 13	3.65	7.17	1.44	6.56	2.54	7.69	0.03**	-
	May 11	3.76	6.93	2.16	6.70	1.89	6.53	0.79	6.24
site 3a	February 01	9.49	6.79	3.61	7.06	1.60	6.60	1.75	5.83
	February 28	7.83	7.16	3.92	6.87	2.93	7.25	0.05**	-
	March 14	6.22	7.29	3.57	6.42	2.38	7.02	0.08**	-
site 3b	January 12	8.79	6.89	3.21	8.05	ns	ns	ns	ns
	February 01	5.80	7.20	3.32	6.96	1.67	6.58	2.19	5.53
	February 28	5.98	7.31	3.42	6.56	2.90	7.12	1.84	6.1
	March 14	7.91	6.50	3.11	6.60	2.64	6.07	0.01**	-
	March 30	7.35	7.02	2.81	7.30	0.82	6.65	0.02**	-
April 13	6.80	6.90	3.64	6.35	3.00	5.89	2.65	5.67	

particulate elements (except Cd/POC in piezometer 2a, as reported by Pelfrène *et al.* [2009]). The thermodynamic calculations match these results closely. Indeed, the model reveals that Cd is present in several forms: adsorbed on iron and aluminium oxides, complexed with DOM, and as free metal. The processes involved compete with each other, but the mobilization of Cd in solution is not linked to one main process. However, the model suggests a slightly higher affinity for particles (both iron and aluminium oxides) in sites 2 and 3. The monitoring and thermodynamic approaches revealed no significant difference between the two soil horizons. For some samples, the thermodynamic calculation overestimates particulate Cd (fig. 4). This result could be explained by competition processes, which are not taken into account in the model. For example, Cd adsorption could be strongly influenced by cations such as divalent Ca and Zn competing for adsorption sites [Santillan-Medrano and Jurinak, 1975; Milberg *et al.*, 1978].

### Copper

The monitoring approach shows that copper may occur in several forms distributed between the dissolved and the particulate fractions (table II). In the concretion-rich horizon, Cu is specifically adsorbed on particles (links between Cu and Fe/Al/Mg [Pelfrène *et al.*, 2009]). Thermodynamic calculations predict that Cu is mainly associated with particles (mainly aluminium oxides) in both horizons (fig. 3). In the

concretion-rich horizon, particles have a high impact on Cu speciation in solution, and copper has a higher affinity for aluminium oxides (93%) than for iron oxides (7%) (fig. 3). In the upper horizon, the thermodynamic calculations suggest the same, which is not in line with the monitoring results (no binary correlation was recorded in the upper horizon, in contrast to the concretion-rich horizon [Pelfrène *et al.*, 2009]). In this horizon, the soil matrix may have a greater impact.

The figure 4 shows a significant correlation between the predicted and observed values ( $R^2 = 0.83$ ). However, Cu concentrations in the particulate phase are overestimated by the model. As with Cd, these values could imply that some processes are not taken into account in the model. Several assumptions can be made. First, some elements, such as calcium or phosphate, may compete with metals for oxide sites and/or alter the surface charge to enhance adsorption of cations [Butler *et al.*, 2008]. Secondly, differences between measurements and model could be due to a preferential flow path in the soil profile. The calculations were made on the assumption of thermodynamic equilibrium and did not take into account potential kinetic effects that may occur and could explain the dispersion of the data points [Benedetti, 2006]. Thirdly, the overestimation could be due to adsorption processes on fine colloids (fraction < 0.45 μm) which had not been incorporated into the model. Indeed, there are many more sites that are potentially available for adsorption reactions than sites potentially available



for only complexation reactions [Pelfrène *et al.*, 2008]. Fourthly, only complexing sites with “fast” kinetic rates were quantified. Complexing sites with “slow” kinetic rates could occur and have an important impact (i.e. higher *CC*).

### Lead

The monitoring approach shows that Pb is mainly associated with particles (table II) and numerous links between Pb and particulate elements were observed (with Fe/Al/Mg/POC except in piezometers 2a and 3b [Pelfrène *et al.*, 2009]). The PHREEQC calculations match these results well (fig. 3). Comparisons of the predicted and observed values (fig. 4) indicate a good match between predictions and observations. The model suggests that Pb has a higher affinity for iron oxides (fig. 3), as observed by McKenzie

[1980] and Weng *et al.* [2001]. Furthermore Pb is adsorbed more strongly than any other metal studied [McKenzie, 1980].

Significant organic matter contents (DOC) were recorded in this soil. The results suggest that metal complexation by DOC in solution has little influence on the adsorption of lead onto oxides. However, the presence of organic matter could also play a significant role in Pb adsorption, and links between Pb and POC were observed.

### Zinc

The monitoring approach shows that Zn is mainly associated with particles (table II) and numerous Zn/particle links were recorded in all sites (with Fe/Al/Mg/POC except 2a [Pelfrène *et al.*, 2009]). The PHREEQC calculations match

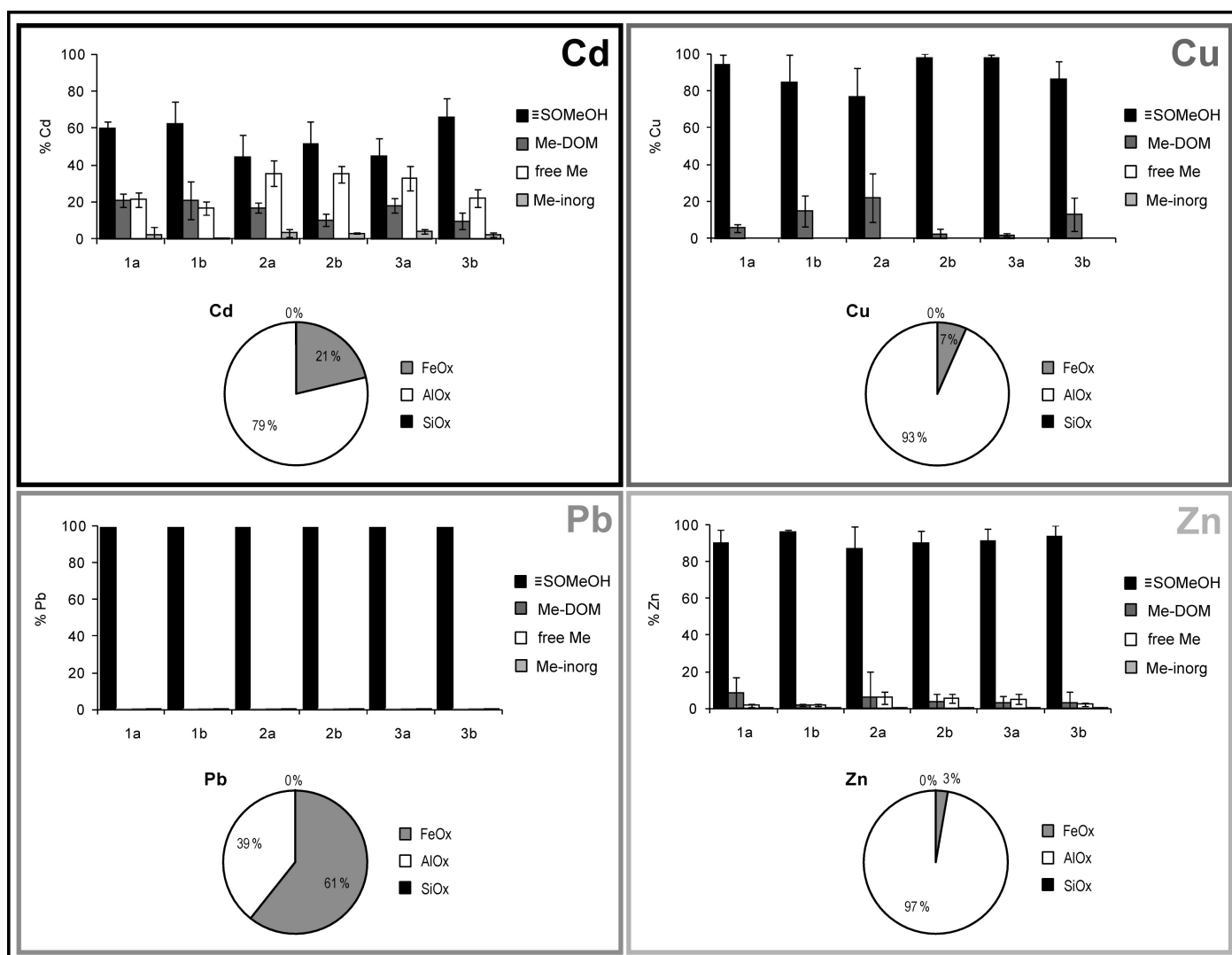


FIG. 3. – For each metal: Distribution of Cd, Cu, Pb, and Zn in the soil solutions for each piezometer calculated with the PHREEQC code ( $\equiv\text{SOMeOH}$ : metal bound to the mineral surface sites [ $\equiv\text{FeOH} + \equiv\text{AlOH} + \equiv\text{SiOH}$ ], Me-DOM: metal bound to dissolved organic matter, Me-inorg: metal bound to dissolved inorganic compounds); Calculated distribution of Cd, Cu, Pb, and Zn on oxide surfaces for all sites and all dates (FeOx: iron oxide, AlOx: aluminium oxide, SiOx: silica).

FIG. 3. – Pour chaque métal : distribution de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions de sol pour chaque piézomètre calculée avec le code PHREEQC ( $\equiv\text{SOMeOH}$  : métal lié aux sites de surface [ $\equiv\text{FeOH} + \equiv\text{AlOH} + \equiv\text{SiOH}$ ], Me-DOM : métal lié à la matière organique dissoute, Me-inorg : métal lié aux composés inorganiques dissous) ; Distributions calculées de Cd, Cu, Pb et Zn sur les surfaces d'oxydes pour toutes les stations et toutes les dates (FeOx : oxyde de fer, AlOx : oxyde d'aluminium, SiOx : silice).

these results well (fig. 3). Indeed, Zn is mainly associated with particles (mainly aluminium oxides, fig. 3) in both horizons. Predictions and observations match well (fig. 4). As with Pb, particles have a high impact on Zn speciation in solution. In these soil solutions, the model suggests that zinc has a higher affinity for aluminium oxides. This could be explained by the relative ease with which Zn-Al double-layered hydroxides form in soils at near neutral pH [Bocclair and Braterman, 1999; Voegelin *et al.*, 2002].

#### Impact of the nature of the horizon on the chemical speciation of metals

Soil solutions were collected both above and in the gravely and concretion-rich horizon (horizons A and E respectively) in order to assess the impact of horizon E on the distribution of trace metals in the soil waters. In this horizon, concretions are Fe- and Mn-rich coatings and can stabilize trace metals by adsorption or co-precipitation processes with Fe-Mn oxyhydroxides under oxidizing conditions.

In this study, many more correlations were observed between Fe/Al/Mg and/or POC and trace metals in the concretion-rich horizon in each site. In the upper horizon, the metal mobilization in solution is not linked to a main process, but numerous processes seem to be in competition with each another. Namely, interactions between the

immobile phase (soil matrix) and water have a strong impact on metal speciation in solutions. In the concretion-rich horizon, metals have a stronger affinity for particles. These results could be linked to: (i) concretion composition (various types of cements surrounding grains of quartz, feldspars, micas and other minerals: iron-rich cements, Si- and Al-rich cements, Mn-rich cements and Ti-rich cements [Cornu *et al.*, 2005]), and/or (ii) hydrodynamics (reaction time between water and soil due to porosity) and chemical reactivity of the circulating solution [Pelfrène *et al.*, 2009].

#### CONCLUSIONS

This work combined monitoring and thermodynamic approaches in order to study metal speciation in an unpolluted environmental system and to identify the dominant features controlling the distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in the soil solutions. Experimental data were integrated into thermodynamic calculations in order to estimate the relative contribution of natural dissolved organic matter to the binding of metal ions. A limitation of these experiments could be that a choice was made between voltammetric and potentiometric titrations due to time of storage and ageing of samples (and also limited water volume). This means that the adsorption parameters of particles < 0.45 µm for metal

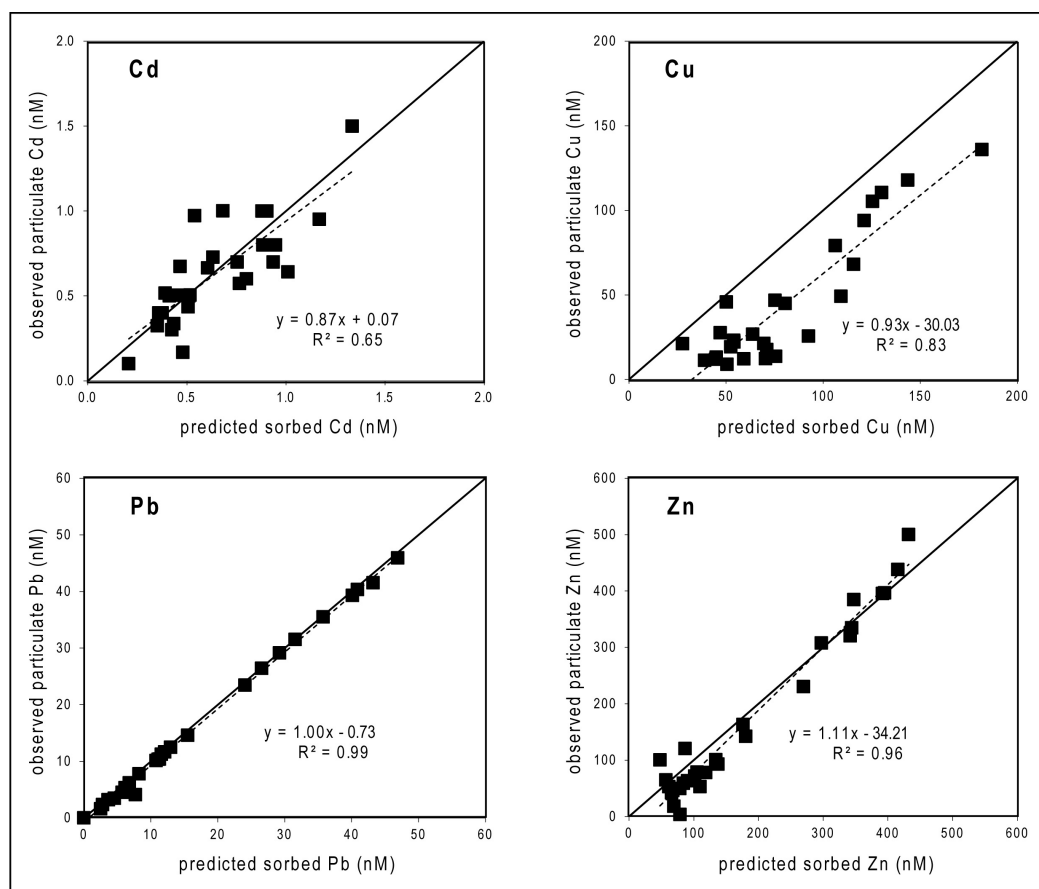


FIG. 4. – Concentrations of trace metals observed in the particulate fraction versus predicted value of trace metal adsorbed onto oxides using PHREEQC for each sample. The solid line describes a perfect match between observed and predicted values (1:1).

FIG. 4. – Concentrations observées des métaux traces dans la fraction particulaire en fonction de la valeur prédite de métaux adsorbés sur les oxydes en utilisant PHREEQC pour chaque échantillon considéré. Le trait plein décrit une égalité parfaite entre les valeurs observées et prédites (1:1).

were not considered. However, there was reasonable agreement between the monitoring and modelling approaches for Cd, Pb and Zn.

Results show that (i) particulate matter plays the main role in regulating the speciation of Pb and Zn in soil waters, whereas (ii) DOM and fine colloids play a similar role to that of particles for Cd and Cu respectively, and (iii) soil matrix interactions have little influence in the gravely and concretion-rich horizon, in contrast to horizon A, which can be linked to hydrodynamics and chemical reactivity of the solution circulating. Among particulate adsorbent constituents, iron and aluminium oxides play the strongest role in

regulating the speciation of the metals studied. These results could be explained by the large number of available surface sites compared to the concentration of organic binding sites.

This work is a promising first step in the study of metal speciation and in assessing the importance of particles in trace metal transport in soil waters.

*Acknowledgments.* – This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We are grateful to Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis.

*SGF associate editor:* Pierre-Yves Collin

## References

- ALBÉRIC P., VENNINK A., CORNU S., BOURENNANE H. & BRUAND A. (2009). – A snapshot of soil water composition as an indicator of contrasted redox environments in a hedged farmland plot. – *Sci. Total Environ.*, **407**, 5719-5725.
- ALLEN H.E., MATSON W.R. & MANCY K.H. (1970). – Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry. – *Journal Water Pollution Control Federation*, **42**, 573-581.
- ALLOWAY B.J. (1995). – Heavy metals in soils. – Edition Blackie academic & professional, London, 368 pp.
- BAIZE D. (1989). – Planosols in the “Champagne Humide” region, France. A multi-approach study. – *Pédologie*, **XXXIX-2**, Ghent.
- BENEDETTI M.F. (2006). – Metal ion binding to colloids from database to field systems. – *J. Geochem. Explor.*, **88**, 81-85.
- BENJAMIN M.M. (1978). – Effects of competing metals and complexing ligands on trace metal adsorption at the oxide/solution interface. – Ph.D. Dissertation, Stanford University.
- BENJAMIN M.M. & BLOOM N.S. (1981). – Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide. In: P.H. TEWARI, Ed, Adsorption from aqueous solution. – Plenum Press, New York.
- BENJAMIN M.M. & LECKIE J.O. (1981). – Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. – *J. Colloid Interf. Sci.*, **79**, 209-221.
- BERNHARD M., BRINCKMAN F.E. & IRGOLIC K.J. (1986). – Why “speciation”. In: M. BERNHARD, F.E. BRINCKMAN, P.J. SADLER, Eds, The importance of chemical speciation in environmental processes. – Springer-Verlag, Heidelberg, 7-14.
- BOCLAIR J.W. & BRATERMAN P.S. (1999). – Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. – *Chem. Mater.*, **11**, 298-302.
- BOTELHO C.M.S., BOAVENTURA R.A.R. & SIMOES GONÇALVES M.L.S. (2002). – Copper complexation with soluble and surface freshwaters ligands. – *Electroanal.*, **14**, 1713-1721.
- BOUHNİK-LE-COZ M., PETITJEAN P., SERRAT E. & GRUAU G. (2001). – Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. – *Les Cahiers techniques de Géosciences Rennes* n° 1, 82 pp.
- BRAUN J.J., NDAM NGROUPAYOU J.R., VIERS J., DUPRÉ B., BEDIMO J.P., BOGLIN J.L., ROBAIN H., NYECK B., FREYDIER R., SIGHA NKAMDIOU L., ROUILLER J. & MULLER J.P. (2005). – Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 357-387.
- BUERGE-WEIRICH D., BEHRA P. & SIGG L. (2003). – Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands. – *Aquatic Chem.*, **9**, 65-85.
- BUFFLE J. (1988). – Complexation reactions in natural systems: an analytical approach. – Ellis Hordwood, Chichester, 692 pp.
- BUFFLE J., VUILLEUMIER J.J., TERCIER M.L. & PARTHASARATHY N. (1987). – Voltammetric study of humic and fulvic substances V. Interpretation of metal ion complexation measured by anodic stripping voltammetric methods. – *Sci. Total Environ.*, **60**, 75-96.
- BUTLER B.A., RANVILLE J.F. & ROSS P.E. (2008). – Observed and modeled seasonal trends in dissolved and particulate Cu, Fe, Mn, and Zn in a mining-impacted stream. – *Water Res.*, **42**, 3135-3145.
- CANAVAN R.W., VAN CAPPELLEN P., ZWOLSMAN J.J.G., VAN DEN BERG G.A. & SLOMP C.P. (2007). – Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment; Field results and diagenetic results. – *Sci. Total Environ.*, **381**, 263-279.
- CANCÈS B., PONTHEU M., CASTREC-ROUELLE M., AUBRY E. & BENEDETTI M.F. (2003). – Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. – *Geoderma*, **113**, 341-355.
- CAPELO S., MOTA A.M. & GONÇALVES M.L.S. (1995). – Complexation of lead with humic matter by stripping voltammetry. Prevention of adsorption on Nafion-coated mercury film electrode. – *Electroanal.*, **7**, 563-568.
- CAPODAGLIO G., COALE K.H. & BRULAND K.W. (1990). – Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. – *Mar. Chem.*, **29**, 221-233.
- CHAU Y.K. & LUM-SHUE-CHAN K. (1974). – The determination of labile and strongly bound metals in lake water. – *J. Water Res.*, **8**, 383-388.
- CHRISTL I. & KRETZSCHMAR R. (1999). – Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: implications for surface site density. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2929-2938.
- CORNU S., DESCHATRETTES V., SALVADOR-BLANES S., CLOZEL B., HARDY M., BRANCHUT S. & LE FORESTIER L. (2005). – Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. – *Geoderma*, **125**, 11-24.
- DAVIS J.A. & LECKIE J.O. (1978). – Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. – *J. Colloid Interf. Sci.*, **67**, 90-107.
- DAVIS J.A. & KENT D.B. (1990). – Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: M.F. HOCELLA, A.F. WHITE, Eds, Mineral-water interface geochemistry. – *Rev. Mineral*, **23**, 177-260.
- DEMPSEY B.A. & SINGER P.C. (1980). – The effects of calcium on the adsorption of zinc by MnO<sub>x</sub>(s) and Fe(OH)<sub>3</sub>(am). In: R.A. BAKER, Ed, Contaminants and sediments, Vol.2. – Ann. Arbor. Science.
- DENOVIO N.M., SAIERS J.E. & RYAN J.N. (2004). – Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. – *Vadose Zone Journal*, **3**, 338-351.
- DUINKER J.C. & KRAMER C.J.M. (1977). – An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. – *Mar. Chem.*, **5**, 207-228.

- DZOMBACK D.A. & MOREL F.M.M. (1986). – Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics and modelling. – *J. Colloid Interf. Sci.*, **112**, 588-598.
- DZOMBAK D.A. & MOREL F.M.M. (1990). – Surface complexation modeling hydrous ferric oxide. – John Wiley, New York.
- EVANS L.J. (1989). – Chemistry of metal retention by soils. – *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1046-1056.
- FILELLA M., BUFFLE J. & VAN LEEUWEN H.P. (1990). – Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes. – *Analyt. Chim. Acta*, **232**, 209-2
- FLORENCE T.M. & BATLEY G.E. (1980). – Chemical speciation in natural waters. A review. – *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **9**, 219-296.
- GE Y., MURRAY P. & HENDERSHOT W.H. (2000). – Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. – *Environ. Poll.*, **107**, 137-144.
- HANCK K.W. & DILLARD J.W. (1977). – Determination of the complexing capacity of natural water by cobalt(III) complexation. – *Analyt. Chem.*, **49**, 404-409.
- HIEMSTRA T., DE WIT J.C.M. & VAN RIEMSDIJK W.H. (1989). – Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. – *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 105-117.
- HONEYMAN B.D. (1984). – Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixtures of adsorbents: an investigation of the concept of adsorptive additivity. – Ph.D. thesis, University of Stanford.
- IYER V.N. & SARIN R. (1992). – Modified anodic stripping voltammetry titration technique for estimating complexation capacity of natural waters. – *Anal. Lett.*, **25**, 1915-1927.
- JENNE E.A. (1968). – Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: R.F. GOULD, Ed, Trace inorganics in water. – Advances in Chemistry of Washington.
- JENNE E.A., BACCINI P., BAULD J., BRÜMMER G.W., CHAU Y.K., FRIMMEL F.H., GAMBLE D.S., KABATA-PENDIAS A., KANE P.F., LECKIE J.O., MÜLLER G.K., PROSI F.P. & TOBSCHALL H.J. (1986). – Chemical species in freshwater and terrestrial systems. In: M. BERNHARD, F.E. BRINCKMAN, P.J. SADLER, Eds, The importance of chemical speciation in environmental processes. – Springer-Verlag, Heidelberg, 121-147.
- KINNIBURGH D.G. & JACKSON M.L. (1982). – Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 56-61.
- KNOTH DE ZARUK K., SCHOLER G. & DUDAL Y. (2007). – Fluorescence fingerprints and Cu<sup>2+</sup>-complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM. – *Chemosphere*, **69**, 540-548.
- KYLE J.H. (1987). – The variation in apparent trace metal complexing capacity of natural waters with plating potential using anodic stripping voltammetry. – *Environment. Technol. Lett.*, **8**, 181-188.
- LASSABATÈRE L., SPADINI L., DELOLME C., FEVRIER L., CLOUTIER R. & WINIARSKI T. (2007). – Concomitant Zn-Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both static and dynamic conditions. – *Chemosphere*, **69**, 1499-1508.
- LOFTS S. & TIPPING E. (1998). – An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2609-2625.
- MANCEAU A., CHARLET L., BOISSET M.C., DIDIER B. & SPADINI L. (1992). – Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. – *Appl. Clay Sci.*, **7**, 201-223.
- MCCARTHY J.F., SANFORD W.E. & STAFFORD P.L. (1998). – Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. – *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3901-3906.
- MCCARTHY J.F. & MCKAY L.D. (2004). – Colloid transport in the subsurface: past, present, and future challenges. – *Vadose Zone J.*, **3**, 326-337.
- MCKENZIE R.M. (1980). – The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. – *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 61-73.
- MILBERG R.P., BROWER D.L. & LAGERWERFF J.V. (1978). – Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with calcium and sodium: A reappraisal. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 892-894.
- NEUBECKER T.A. & ALLEN H.E. (1983). – The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. – *Water Res.*, **17**, 1-14.
- NÜRNBERG H.W. (1983). – Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. – *Fresen. J. Anal. Chem.*, **316**, 557-565.
- PARDO R., BARRADO E., VEGA M., DERAN L. & TASCÓN M.L. (1994). – Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. – *Water Res.*, **28**, 2139-2146.
- PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. (1999). – User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations report, USGS.
- PÉDRO G. & DELMAS A.B. (1970). – Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. – *Ann. Agron.*, **21**, 483-518.
- PELFRÈNE A. (2008). – Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un planosol non pollué (Massif Central, France). – Ph.D. Dissertation, University of Tours, France.
- PELFRÈNE A., GASSAMA N. & GRIMAUD D. (2008). – Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. – *Electroanal.*, **20**, 841-850.
- PELFRÈNE A., GASSAMA N. & GRIMAUD D. (2009). – Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: Distribution and controlling factors. – *Appl. Geochem.*, **24**, 96-105.
- PINHEIRO J.P., MOTA A.M. & GONCALVES M.L.S. (1994). – Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). – *Analyt. Chim. Acta*, **284**, 525-537.
- POURRET O., DIA A., DAVRANCHE M., GRUAU G., HÉNIN O. & ANGÉE M. (2007). – Organo-colloidal control on major- and trace-element partitioning in shallow groundwaters: Confronting ultrafiltration and modeling. – *Appl. Geochem.*, **22**, 1568– 1582.
- POURRET O., GRUAU G., DIA A., DAVRANCHE M. & MOLÉNAT J. (2010). – Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. – *Aquat. Geochem.*, **16**, 31-59.
- RUZIC I. (1982). – Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. – *Analyt. Chim. Acta*, **140**, 99-113.
- SALVADOR-BLANES S. (2002). – Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (plateau d'Aigurande, nord du Massif central, France). – Ph.D. thesis, University of Tours, France.
- SALVADOR-BLANES S., CORNU S. & KING D. (2002). – Distribution of chromium in soils developed into metamorphic rocks: variability at the hillslope scale. – *CR Geoscience*, **334**, 51-58.
- SALVADOR-BLANES S., CORNU S., BOURENNANE H. & KING D. (2006). – Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. – *Geoderma*, **132**, 143-157.
- SANTILLAN-MEDRANO J. & JURINAK J.J. (1975). – The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **39**, 851-856.
- SCATCHARD G. & COLEMAN J.S. (1949). – The attractions of proteins for small molecules and ions. – *Annals of the New York Academy of Sciences*, **51**, 660-672.
- SEN T.K. & KHILAR K.C. (2006). – Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. – *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**, 71-96.
- SIGG L., STUMM W. & BEHRA P. (1992). – Chimie des milieux aquatiques. – Masson, Paris, 567 pp.
- SINGH B.R. & STEINNES E. (1994). – Soil and water contamination by heavy metals. In: R. LAL, B.A. STEWART, Eds, Soil processes and water quality. – Boca Raton, London Lewis Publishers.
- SPARK K.M., JOHNSON B.B. & WELLS J.D. (1995). – Characterization heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. – *Eur. J. Soil Sci.*, **46**, 621-631.
- SPOSITO G. (1989). – The chemistry of soils. – Edition Oxford University Press, 277 pp.
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1996). – Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters. – John Wiley and Sons, New York, 1022 pp.

- SVERJENSKI D.A. & SAHAI N. (1996). – Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3773-3797.
- TIPPING E. (2005). – Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. – *Geoderma*, **127**, 293-304.
- TIPPING E., REY-CASTRO C., BRYAN S.E. & HAMILTON-TAYLOR J. (2002). – Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3211-3224.
- TOWN R.M. & FILELLA M. (2000). – A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. – *Aquat. Sci.*, **62**, 252-295.
- VALENTA P. (1983). – Voltammetric studies on trace metal speciation in natural waters. In: G.G. LEPPARD, Ed, Trace element speciation in surface waters and its ecological implications. – Plenum Press, New York.
- VAN DEN HOOP M.A.G.T., VAN LEEUWEN H.P., PINHEIRO J.P., MOTA A.M. & GONÇALVES M.D.L.S. (1995). – Voltammetric analysis of the competition between calcium and heavy metals for complexation by humic material. – *Colloid Surface A*, **95**, 305-313.
- VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., KOOPAL L.K. & BLAAKMEER J. (1986). – Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. – *J. Colloid Interf. Sci.*, **109**, 219-228.
- VOEGELIN A., SCHEINOST ANDREAS C., BUHLMANN K., BARMETTLER K. & KRETZSCHMAR R. (2002). – Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column-transport and XAFS study. – *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3749-3754.
- WENG L., TEMMINGHOFF E.J.M. & VAN RIEMSDIJK W.H. (2001). – Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. – *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4436-4443.
- WESTALL J.C. (1986). – Reactions at the oxide-solution interface: chemical and electrostatic models. In: J.A. DAVIS, K.F. HAYES, Eds, Geochemical processes at mineral surface. – *ACS Symposium, Ser.*, **323**, 54-78. Am. Chem. Soc., Washington DC.

# Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability

Nathalie Gassama,<sup>1\*</sup> Aline Dia<sup>2</sup> and Sophie Violette<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Université François Rabelais-Tours, INSU/CNRS, Université d'Orléans, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans—ISTO UMR 6113, UFR des Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France*

<sup>2</sup> *CNRS-UMR 6118-Géosciences Rennes, Université de Rennes, Campus Beaulieu, av. du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France*

<sup>3</sup> *CNRS-UMR 7619-Sisyphé, Laboratoire de Géologie Appliquée, Université Pierre et Marie Curie, case 123, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France*

## Abstract:

The Kaluvelly watershed is a coastal area (Tamil Nadu, India) where water abstraction has resulted in a dramatic fall in the level of the water table and a piezometric depression in the most exploited aquifer, the Vanur aquifer. In addition, intensification/mechanization of agriculture may have affected the quality of recharge water. An initial hydrodynamic study showed that the Vanur aquifer is highly vulnerable to salinization due to potential seawater intrusion, and our aim was to determine the source of salinity recorded in the groundwater of this multilayered aquifer. Our approach involved the use of existing boreholes and of a moderate number of samples, with the aim of developing appropriate water resource management techniques. Major element,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , ratios were measured in rainwater, surface water and groundwater collected during five sampling campaigns over a 2-year period. Geochemical data indicate that the Vanur aquifer is recharged and that small mixings between aquifers fluctuate according to monsoon intensity. There was no evidence of seawater intrusion. The range of recorded salinity originated mainly from water–rock interaction but a disconnection of some deeper parts of the aquifer was apparent. Strontium isotopic ratios in the recharge area suggest an anthropogenic influence, possibly related to fertilizer use. A high  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio was observed in the aquifer; in the deeper parts, the influence of a formation containing lignite is hypothesized, whereas near the surface, sulphate may partly originate from fertilizer use and fossil fuel combustion. Water isotopic data suggest that the origin of precipitation in this region has been unchanged for several hundreds or thousands of years. Copyright © 2011 John Wiley & Sons, Ltd.

KEY WORDS salinization; groundwater; geochemistry; O; H and Sr isotopes

Received 20 April 2010; Accepted 8 April 2011

## INTRODUCTION

Increased salinity of groundwater is a widespread problem and insight into the underlying processes is of strategic water resource importance (Edmunds, 2003). Predicting trends in salinity patterns can enhance the efficiency of groundwater exploration and help choosing the most appropriate groundwater management policies (Darwish *et al.*, 2005; Shen and Xiuling, 2007; Khan and Hanjra, 2008; Petheram *et al.*, 2008).

There are a great number of papers dealing with groundwater salinization processes in both coastal and non-coastal areas, but they have produced conflicting conclusions regarding the origin of increased salinity. A wide range of processes has been suggested. Salinization can result from one main process or source, e.g. seawater intrusion due to over-pumping (Kim *et al.*, 2003; Capaccioni *et al.*, 2005) generally accompanied by a cationic exchange on clays (Pulido-Leboeuf, 2004), intrusion of modern marine-estuarine and confined palaeomarine

water (Sukhija *et al.*, 1996), dissolution and infiltration of evaporites from sand dune deposits in coastal areas (Yoon, 1986), upwelling of deep saline waters (Naftz *et al.*, 1997; Vengosh *et al.*, 1999), past or current intense evaporation (Sukhija *et al.*, 1998; Herczeg *et al.*, 2001), past and current water intrusion from a saline river in arid areas (Faye *et al.*, 2005) etc. In many cases, salinization is the result of several combined processes, such as seawater intrusion with the input of deep mineralized water (Morell *et al.*, 1996; Shavit and Furman, 2001; Sanchez Martos *et al.*, 2002) and agricultural practices (Stigter *et al.*, 1998) or fertilizer uses (Oren *et al.*, 2004) or seawater intrusion coupled with sewage discharge in rivers and water–rock interaction (Park *et al.*, 2005). The source of salinization can be difficult to identify, because many different processes can produce a chemical signature of groundwater similar to that of seawater. All the above-mentioned studies were based on large databases involving considerable costs for monitoring and analysis and sometimes requiring the drilling of new boreholes. Our objective was to describe water mixing using existing boreholes and a few geochemical tools with a moderate number of samples.

In the Kaluvelly watershed (Figure 1; Tamil Nadu, India), traditional agricultural practices were based on

\* Correspondence to: Nathalie Gassama, Université François Rabelais-Tours, INSU/CNRS, Université d'Orléans, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans—ISTO UMR 6113, UFR des Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France.  
E-mail: nathalie.gassama@univ-tours.fr

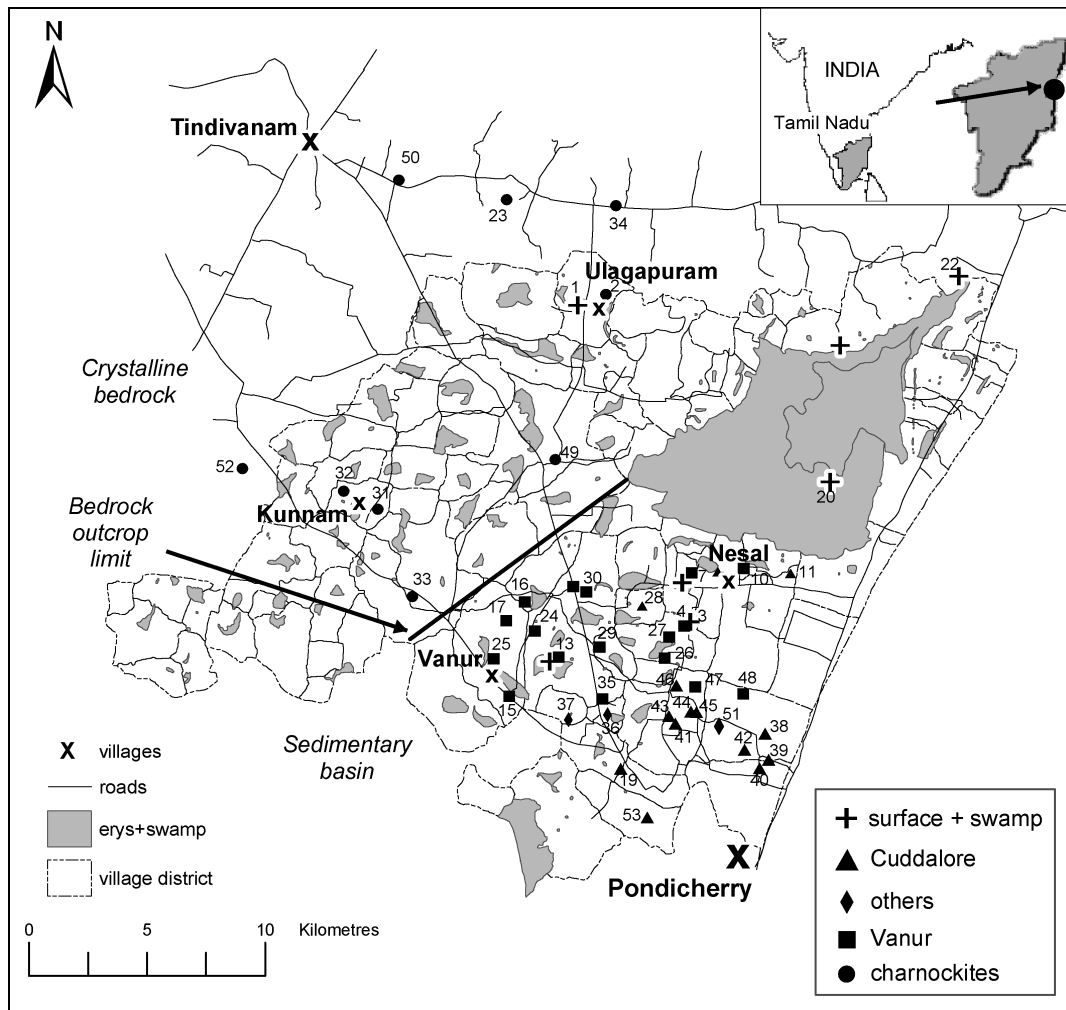


Figure 1. Sample location in the Kaluvelly watershed (India). Numbers refer to well numbers (see Table I for well description). Symbols refer to water bodies: (+) surface waters and swamp, (▲) waters from the Cuddalore aquifer, (■) the Vanur aquifer, (●) the charnockite aquifer and (◆) from other aquifers

collecting rainfall in shallow tanks (called 'erys' in Tamil). Since the 1970s, as the groundwater resource appeared more reliable and productive than rainfall harvesting, more than a thousand boreholes have been drilled in the sedimentary part, which forms a multilayered aquifer (Figure 2), mainly tapping the Vanur sandstone aquifer. Since 1991, the Auroville Water Service (AWS), a non-governmental organization concerned with water management in this part of the watershed, has monitored water level and quality at several boreholes in the Vanur village region (Pougajendy *et al.*, 1997a,b; Gablier *et al.*, 2000). A dramatic fall in the level of the water table was recorded between 1975 and 2001 in the Vanur sandstone aquifer; in the Vanur village, the piezometric level fell from about 7 m a.m.s.l. (above mean sea level) in 1975 (Krupanidhi *et al.*, 1979) to a minimum of  $-35$  m a.m.s.l. in June 2001 (AWS, this study, Figure 3). Proximity to the sea raises the risk of seawater flowing into the Vanur aquifer. In addition, the Kaluvelly swamp (Figure 1), at the end of the surface drainage area in the north of the catchment, is replenished with brackish water. Several sources of salinization may be involved, since north and south parts of the Kaluvelly catchment are surrounded

by solute-enriched groundwater (Natarajan *et al.*, 2003). Intensification of agriculture (increased irrigation and use of fertilizers and pesticides) might also affect the water quality of the aquifers through recharge with irrigation waters enriched in nutrients, pesticides and accompanying solutes such as chloride, fluoride, arsenic etc.

This study combined hydrological, hydrogeological and geochemical tools with the aim of identifying the key factors governing the water chemical composition. For the geochemical study, major- and trace-element concentrations and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios were measured in rainwater, surface water and groundwater collected during five sampling campaigns carried out between 1999 and 2001. Data from the first two surveys (January 1999 and October 2000) evidenced water circulation and were used to construct a one-dimensional hydrodynamic model (D'Ozouville *et al.*, 2006). Hydrodynamic calculations showed that seawater intrusion was expected to occur 3–20 years after 2000 (according to available hydrogeological parameters). Geochemical data indicate that salinity in the Vanur aquifer cannot be due to simple seawater intrusion. The entire data set was used to determine more precisely the

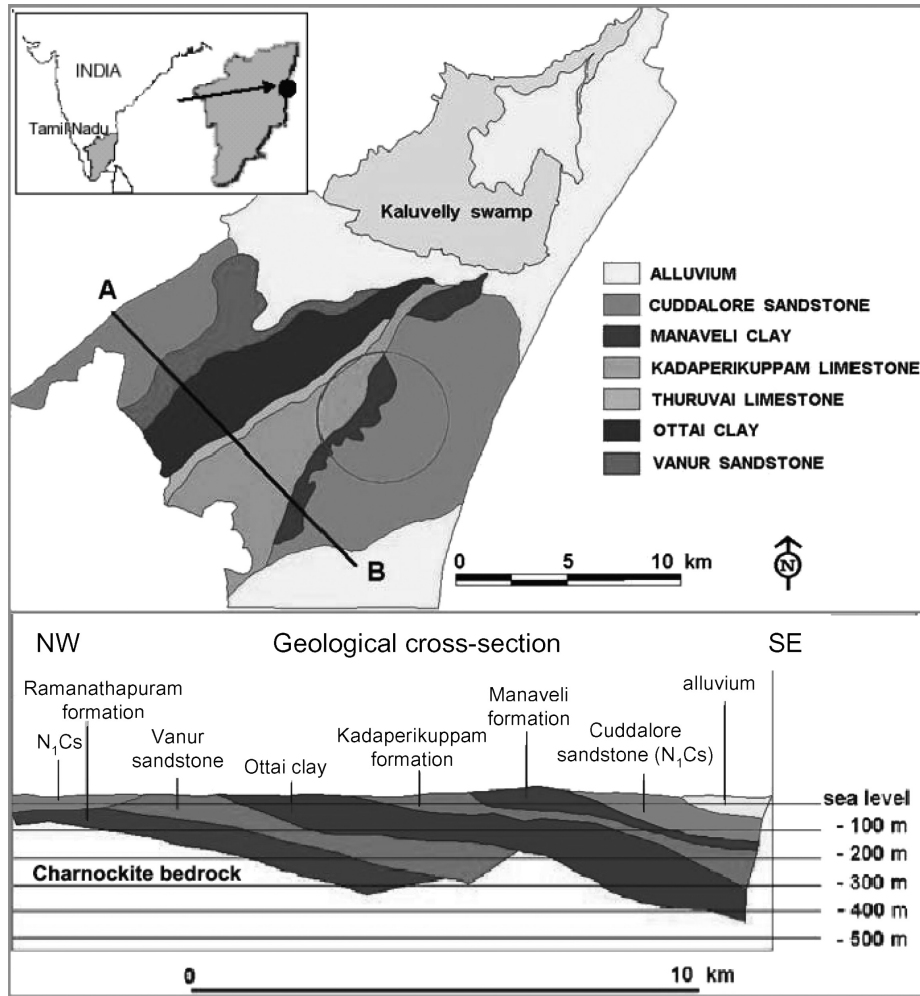


Figure 2. Extract of the geological map of Tamil Nadu (Geological Survey of India, 1995). The line represents the location of the cross section figured below. The basement–sediment contact is approximate (no more precise information is available at present)

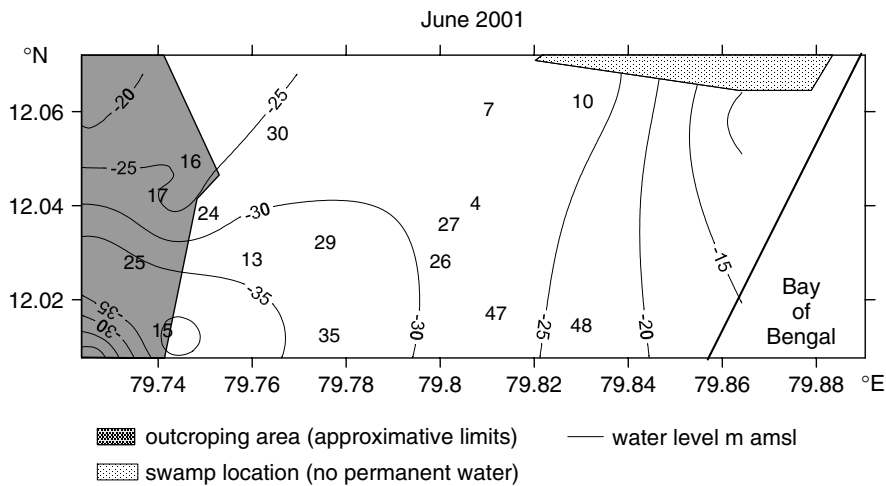


Figure 3. Piezometric map of the Vanur aquifer measured in June 2001 (AWS, this study) and location of wells. Numbers refer to wells that were used to draw this map (see Table I for well description). The grey area corresponds to the unconfined area of this aquifer

hydraulic connections between aquifers and the hydrodynamic circulation within each of the most exploited aquifers (the charnockites, the Vanur and the Cuddalore). In addition, evidence of the impact of fertilizer use and water–rock interaction was found in the geochemical

signature (major element concentrations and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios) of groundwater, as elsewhere in other contexts (Négrel and Deschamps, 1996; Négrel *et al.*, 2000, 2003; Semhi *et al.*, 2000; Ojiambo *et al.*, 2003, and references therein). The aim of this study was to provide both a



better understanding of the key mechanisms involved over time and essential information for developing effective water resource management strategies.

### GEOLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL BACKGROUND

Rainfall records, piezometric and hydrogeological data were used to define the system, as described by D'Ozouville *et al.* (2006).

The Kaluvelly watershed consists of Archaean bedrock (charnockites) which outcrops on the western part (2 of 3 of the total area), overlain by Mesozoic and Cenozoic sedimentary beds. These beds consist of alternating sandstone and clays derived from the erosion of the bedrock and biogenic limestone (Figure 2), forming a multilayered aquifer. The sedimentary beds dip and thicken seaward, reaching a depth of up to 550 m at the coast. The Kaluvelly swamp, at the end of the surface drainage area, lies on the alluvial deposits, which cover the north-eastern (NE) part of the watershed. A sluice gate has been built at the end of the swamp to prevent any connection with the sea. However, due to lack of maintenance, seawater occasionally enters and freshwater runs out of the swamp. The sedimentary landscape is very flat with some charnockite inselbergs.

The three main aquifers used are, from the bottom to the top of the stratigraphic sequence:

- (i) the discontinuous charnockite aquifer, mainly tapped at the outcrop;
- (ii) the Vanur sandstone aquifer, which outcrops to the west and becomes confined under the Ottai clays towards the east (seaward) and
- (iii) the Cuddalore sandstone aquifer, the top formation occurring as small plateaus in the eastern and western parts of the sedimentary basin.

Four other formations of interest are, from bottom to top: Ramanathapuram sandstone (with lignite beds) occurring with variable thickness above the charnockite bedrock and below the Vanur aquifer, Ottai clays that contain water-bearing limestone lenses and are located just above the Vanur aquifer, Turuvai limestone and Kadaperikuppam sandstone. Superficial aquifers in the alluvium deposits and dunes were not included in this study because they do not contribute to the water budget of the Kaluvelly watershed (Jaya Kumar *et al.*, 1984).

Reddy and Rao (1997) showed that Holocene deposition on the Pleistocene erosional surface in the non-deltaic off-shore area consists of mud, muddy sand and sand. The Pleistocene erosion surface has a varying relief with a thickness of 2–8 m at depths of 53–90 m. If the off-shore sedimentary beds continue to dip seaward, the hydraulic connection between the aquifers and the ocean should be very low. Without any output to the sea, infiltration waters must have been stored and accumulated for several hundreds or thousands of years, representing a considerable amount of water.

The Kaluvelly watershed has a tropical semi-arid climate with a mean annual rainfall of  $1290 \pm 381$  mm (Pondicherry meteorological station, 1911–1971/1984–1995 and Auroville station 1972–1983/1996–2001, see D'Ozouville *et al.*, 2006, for further details) mainly brought by the NE monsoon (October to December). The aquifer is replenished during this period.

These data indicate that the Vanur aquifer is replenished at the outcrop through rainfall, erys and irrigation, and a large amount of water is likely to have been stored in its deeper parts for hundreds or thousands of years. Four of the studied boreholes have been regularly monitored by the AWS in Auroville: two in the Vanur sandstone aquifer (Auroshilpam, #47, and Aurogreen, #48) and two in the Cuddalore sandstone aquifer (Utility, #38, and Auromodele, #39; Table I). During the rainfall-deficient period of 1995–1998, increased conductivity was recorded in these two aquifers (AWS data). Although there was no shortage of rain during the study period (1999–2001), conductivity increased slightly in #47 and 48 (Vanur) but not in #38 and 39 (Cuddalore). During the same period, we measured a wide range of total dissolved solids (TDSs) in both aquifers.

### SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURE

#### *Sampling*

The wells and boreholes used for sampling are mainly located in the three main aquifers: 9 in Cuddalore, 16 in Vanur and 8 in the charnockite one. Some samples were taken from the intermediate aquifers: three from Kadaperikuppam, one from Turuvai and two from the Ottai formation (Table I). Surface water was also sampled at nine erys and swamp sites. Rainfall was collected whenever possible. The first samples were collected in January 1999, followed by four collections during a single hydrological year (October 2000–October 2001), before and after two monsoon seasons: January 1999 (HA series), October 2000 (HB series), January 2001 (HC series), June 2001 (HD series) and October 2001 (HE series).

The boreholes used for monitoring had been drilled for agricultural or domestic purposes. Priority was given to cased boreholes. However, since most existing boreholes were not cased, there was always the danger that deep water samples were a mix of waters from different aquifers. Therefore, the charnockite waters were sampled only at the outcrop, mainly from 'dug-cum-boreholes', former open wells that had been drilled following the water level drop. Samples from the Vanur aquifer were taken from both the confined and unconfined areas. Apart from #23 and 28 which are equipped with hand pumps, all the boreholes have diesel pumps, and water was sampled after at least 10 min of pumping (stable temperature) to prevent any contamination.

Some fertilizers commonly used in the area were also sampled (Auroville Water Service, 2000) to estimate their impact on the chemical composition of infiltration water.

Table I. Sample characteristics. bw: bore well; ow: open well; dcbw: dug cum bore well. \* : located at the outcrop. Depth in m (because of a lack of data, not corrected by altitude)

#	water body	village	aquifer	well depth	casing depth	#	water body	village	aquifer	well depth	casing depth
R1	rainwater					27	bw	Rayapudupakkam	V	150	12
1	ery	Olagapuram, sluice				28	bw	Rayaotai	O	50	12
3	ery	Appirampattu, sluice				29	bw	Turovai	V	200	6
5	ery	Nesal, first sluice				30	bw	Olundiapattu	V	100	12
6	ery	Nesal, main sluice				31	dcbw	Kunnam south	ch*		
8	ery	Vilvanatham, central sluice				32	dcbw	Kunnam east	ch*		
12	pond	Pulichapallam				33	dcbw	Parangani	ch + sed*		
18	ery	Pulichapallam, sluice				34	dcbw	Prammadesam	ch*		
20	swamp	Kaluvelly, inner point				35	bw	Rawthankuppam	V	220	
22	swamp	Kaluvelly, sluice gate				36	bw	Acharampattu	T	60	12
						37	bw	Agasampet	O	33	6
2	dcbw	Olagapuram	ch + sed*			38	bw	Utility	Cd*	50	50
4	bw	Appirampattu	V	120		39	bw	Auromodel	Cd*	48	48
7	bw	Nesal	V	210		40	bw	Sakti	Cd*	64	64
9	ow	Kaluperumpakkam	K*	10		42	bw	Aurodam	Cd*	41	41
10	bw	Kaluperumpakkam	V	180		43	bw	Bharat Nivas	Cd*	40	40
11	ow	Monnaiampet	K*	10		44	bw	Matrimandir - Banyan tree	Cd*	76	76
13	bw	Annapurna	V	180	cased	45	bw	Matrimandir - Workshop	Cd* +K	284	89
15	bw	Ashram farm	V*	105	12	46	bw	Silence	Cd*	46	46
16	bw	Katrampakkam	V*	95	12	47	bw	Auroshilpam	V	281	49
17	bw	Naninarpalyam	V*	75	12	48	bw	Aurogreen	V	391	299
19	bw	Aurobrindavan	Cd*	171	12	49	dcbw	Kilianoor	ch*	50	
23	dcbw	Perimukal	ch*			50	dcbw	Endiyur	ch*	20	
24	bw	Pullichapalam	V	137	12	51	bw	Shanga	K	105	97
25	bw	Vanur	V*	183	12	52	dcbw	Thaludali	ch*		
26	bw	Rayapettai	V	250	12	53	bw	Jipmer	Cd*	71	71

Cd: Cuddalore sandstone; ch: Charnockite; K: Kadaperikuppam sandstone; O: Ottai claystone; sed: sediments; T: Turuvai limestone; V: Vanur sandstone.

Samples for chemical and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analysis were filtered on site on 0.45- and 0.1- $\mu\text{m}$  cellulose acetate membranes, respectively, previously rinsed with the sample. Aliquots for analysis of cations, nutrients and Sr were acidified to pH = 2 with Suprapur<sup>®</sup> grade nitric acid. Samples were then UV irradiated for 3 h to stop any biological activity and then stored at about 4 °C in polypropylene bottles until the day of analysis. Unfiltered and non-acidified samples were collected specifically for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  determinations and stored in zero headspace amber glass bottles.

#### Analytical methods

Electric conductivity, pH and temperature were measured in the field. Alkalinity was measured by titrimetry (Gran method calculation) on the sampling day. Major cation (Na, K, Ca and Mg) concentrations were determined by atomic absorption or emission flame spectrometry (uncertainties of  $\pm 2$  to  $4 \times 10^{-6}$  mol/l), and anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ ) concentrations were measured by ionic chromatography (uncertainties:  $\text{Cl}^- \pm 2 \times 10^{-5}$  mol/l;  $\text{SO}_4^{2-} \pm 5 \times 10^{-6}$  mol/l;  $\text{NO}_3^- \pm 2 \times$

$10^{-7}$  mol/l). Colorimetry was used to measure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $\pm 2 \times 10^{-5}$  mol/l) and  $\Sigma\text{PO}_4$  ( $\pm 3 \times 10^{-7}$  mol/l).

The conventional chromatographic method was used to separate Sr using Sr-Spec Eichrom (Pin *et al.*, 1994) and a combination of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Total blanks for Sr were less than 60 pg and were negligible compared with the amounts of Sr in the samples. The Sr concentrations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (HP 4500; detection limit: 2 ppt and precision  $\pm 2\%$ ). Strontium isotopic analyses were performed by thermal ionization mass spectrometry using a Finnigan<sup>®</sup> MAT 262 multicollector mass spectrometer. During the course of this study, the NBS 987 Sr standard yielded a mean  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of  $0.710245 \pm 13$ .

The  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of the HA series waters were performed by  $\text{CO}_2$  equilibration followed by CF-IRMS (continuous flow isotope ratio mass spectrometer) measurements on a minimum of three replicates ( $1\sigma = 0.15\%$  with respect to Standard Mean Ocean Water (SMOW); Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables, IPGP, France). The  $\delta\text{D}$  determinations for the HA series ( $1\sigma = 0.8\%$  with respect to SMOW) were

performed by water–H<sub>2</sub> equilibration catalysed with small Pt-coated balls (diameter 1 mm) called ‘Hokko beads’, as described by Horita *et al.* (1989; Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France). The  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  determinations for the HB and HC series ( $1\sigma = 1\text{‰}$  and  $1\sigma = 0.1\text{‰}$  with respect to SMOW, respectively) were carried out as described by Coleman *et al.* (1982) and Epstein and Mayeda (1953; ISO4, University of Turin, Italy).

The chemical and isotopic analyses of solid fertilizers were performed using the same analytical methods as here above described, after dissolution in de-ionized then filtered water.

## RESULTS

In ery, well and borehole waters, the dominant water types were Ca- or Na-HCO<sub>3</sub> and Na-Cl for some charnockite waters (D’Ozouville *et al.*, 2006, for HA and HB series, Table II for HC to HE series). Waters were both silicium and hydrogenocarbonate rich. The high HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations measured in these waters, which drain predominantly silicate terrains, may seem surprising. However, during silicate mineral weathering, cations are mainly released, and an increase in CO<sub>2</sub> dissolution is observed to form HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> to balance the cation charge. CO<sub>2</sub> is provided partly by the atmosphere and also mainly by the rapid decomposition of organic matter in tropical soils. Accordingly, the samples presenting the highest contents of carbonate species were those taken from the superficial aquifer of Cuddalore (short residence time and proximity to organic matter-rich horizons). The range of TDSs for the whole series was as follows: 200–500 mg/l in the Cuddalore, with the exception of HE53 (700 mg/l); 600–1400 mg/l in the Vanur; 500–1700 mg/l in charnockite with the exception of HA23 (2300 mg/l); in other aquifers, it ranged from 400 reaching 5000 mg/l in the Ottai (HC28).

For the saturation index, the Davies equation was used to calculate the activity coefficient, with thermodynamic data from WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991), assuming that reactions occurred at 25 °C and 1 atm. We tested a carbonate phase (calcite) and four sulphate phases (gypsum, anhydrite, thenardite and mirabilite). Results are presented below.

### *Surface water: ery, rainwater, swamp*

Erys were only sampled in January 1999 and 2001, after the monsoon. Because of the low relief, erys act as pluviometers, apart from the one at Nesal which is partly supplied by running water. Calculated TDS ranged from 55 to 240 mg/l in January 1999 and from 70 to 310 mg/l in January 2001 (Table II). The replenishment and chemistry of the erys show that the 1998–1999 winter monsoon was more severe than the one of winter 2000–2001 (when only three of the six erys contained water). Ery waters are used for both irrigation and domestic purposes (washing and occasionally bathing).

The impact of domestic uses can be observed from the Na<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content and pH (from soap), mainly for #8, when comparing the January 1999 and 2001 results.

Because only small quantities of rainwater could be collected, samples were mainly used to characterize the meteoric water isotope ratio of this area. Mean ery water chemistry (MEW), calculated from January 1999 data, was used to define the chemical composition of the water entering the aquifers, i.e. rainwater which had only slightly reacted with soils and which had evaporated either slightly or not at all (Table II). Average seawater (ASW) composition was calculated to test any mixing with seawater, using data presented in Berner and Berner (1996).

Swamp waters are brackish and their salinity depends on rainfall, sea connection and evaporation. Because of the flat topography, there is considerable seasonal variation in the water replenishment of the swamp. During the dry season, two thirds of the swamp area is dry, only the north-east part being permanently waterlogged. Dried land is used for agriculture. We monitored two sites in the swamp: an inner site (#20) and a second site at the sluice gate (#22). After a period of more or less intense rainfall (January 1999 and January 2001 respectively), the chemistry of the swamp waters indicates a mixing of surface waters (MEW) and seawater as assessed by Na, Ca, Cl and SO<sub>4</sub> (Figure 4a and b). During the dry season, sulphate depletion was observed (Figure 4b); calculation of saturation indexes shows that this could not be due to a sulphate phase precipitation (gypsum, anhydrite, thenardite and mirabilite), and it is likely that the trophic condition of the swamp (probably eutrophic, personal observation) led to part of the sulphate ions being reduced and released as sulphide during the biological oxidation of organic matter. This hypothesis is corroborated by the low concentrations of nitrate (Table II) as compared with those sampled in surface water. The solution is close to equilibrium towards calcite in HA22 and HC22 and over-saturated in HA20 and HD22.

The chemical characteristics of the swamp waters indicate a large input of surface/running water in January 1999 and evaporation in October 2000 and June 2001 and confirm that the 2000–2001 winter monsoon was rather weak.

### *Groundwaters from the three main aquifers*

The Cuddalore aquifer is an unconfined one. In the Vanur aquifer, #15, 16, 17 and 25 are in the unconfined area and the other boreholes in the confined area. The charnockite boreholes are located in the outcrop area.

Calculation of saturation indexes shows that Cuddalore waters were under-saturated with respect to calcite. Some Vanur (HB7, HC7, HE15, HE16 and HE26) and charnockite waters (#2, 32, HC34, HC50, HC52, HD52 and HE34) were in equilibrium with calcite.

The chemical composition of waters from the Cuddalore showed seasonal variations, with lower salinity after the monsoon in January and an increase in TDS from June to October (Table II). In the Vanur aquifer,

Table II. Chemical analyses of water samples.  $\text{HCO}_3^-$ : calculated from alkalinity and pH. ASW: average seawater. MEW: mean ery water.  $\text{d}^{18}\text{O}$  and  $\text{dD}$ : ‰ vs SMOW

label	T °C	pH	cond. μS/cm	TDS mg/L	$\text{HCO}_3^-$ mmol/L	$\text{Na}^+$ mmol/L	$\text{K}^+$ mmol/L	$\text{Ca}^{2+}$ mmol/L	$\text{Mg}^{2+}$ mmol/L	$\text{H}_4\text{SiO}_4$ mmol/L	$\text{Cl}^-$ mmol/L	$\text{SO}_4^{2-}$ mmol/L	$\text{NO}_3^-$ μmol/L	$\delta^{18}\text{O}$ 1/1000	$\delta\text{D}$ 1/1000
HC3	28.9	5.51	54	69	0.32	0.153	0.078	0.074	0.058	0.32	0.18	0.011	5.8	-0.47	1.22
HC6	26.1	6.17	105	111	0.79	0.556	0.134	0.234	0.168	0.20	0.25	0.037	0	-1.37	-3.44
HC8	27.2	7.6	372	309	2.17	2.24	0.128	0.402	0.303	0.38	1.01	0.242	0	-1.24	-6.48
HC20	26.4	7.24	14400	9115	1.58	123	1.85	4.20	18.6	0.14	134	7.73	n.d.	1.31	6.32
HC22	27.8	7.88	15940	10203	2.09	144	2.55	3.71	18.9	0.12	150	7.72	n.d.	0.85	0.23
HC19	31.7	5.45	231	341	1.48	0.788	0.072	0.417	0.291	1.76	0.51	0.090	160	-5.85	-39.64
HC38	30.3	5.39	179	238	1.26	0.520	0.026	0.444	0.150	1.10	0.31	0.034	114	-5.90	-40.23
HC39	26.5	5.57	144	193	0.72	0.393	0.017	0.341	0.115	0.98	0.36	0.025	222	-5.75	-37.48
HC40	30.3	5.34	377	320	0.98	1.07	0.062	0.772	0.270	0.91	1.55	0.061	775	-5.66	-38.32
HC42	28.2	5.22	146	237	0.91	0.560	0.016	0.278	0.138	1.38	0.31	0.041	96.0	-5.47	-35.66
HC43	30	5.37	142	260	1.05	0.500	0.022	0.298	0.112	1.58	0.14	0.025	165	-6.13	-39.91
HC44	29.5	5.78	217	286	1.66	0.463	0.042	0.625	0.210	1.24	0.29	0.043	139	-5.92	-38.76
HC45	29	5.82	257	338	2.01	0.535	0.045	0.719	0.240	1.48	0.41	0.033	109	-6.19	-39.07
HC46	28.8	5.84	287	398	2.40	0.895	0.028	0.611	0.360	1.74	0.34	0.051	210	-5.81	-37.99
HC9	27	6.83	1188	1073	7.75	3.42	0.013	2.23	2.54	1.47	3.01	1.18	138	-4.63	-34.43
HC11	27.8	7.71	786	693	5.39	3.03	0.032	1.08	1.68	1.02	2.34	0.260	33.0	-3.23	-24.80
HC36	29	6.76	1034	986	8.63	5.36	0.040	1.28	1.60	1.44	1.95	0.141	387	-5.27	-36.21
HC28	30	6.77	6830	5085	10.60	43.5	0.700	5.48	13.0	1.24	40.1	13.9	n.d.	-4.67	-32.03
HC37	30	6.34	1142	1025	7.27	3.46	0.014	3.91	0.550	1.15	2.07	1.42	190	-5.67	-37.90
HC4	33	6.69	1173	1051	8.59	6.67	0.113	1.45	2.02	0.95	2.55	0.837	11.2	-5.91	-39.48
HC7	31	7.56	1126	1046	9.61	6.68	0.115	1.50	1.84	0.84	1.90	0.500	0	-5.94	-42.14
HC10	30	6.89	1292	1097	8.47	7.02	0.113	1.75	1.98	0.81	3.31	1.03	30.0	-5.49	-37.56
HC13	30.6	7	1266	1099	7.59	7.02	0.126	1.47	2.23	0.91	2.82	1.76	0	-3.92	-27.20
HC15	29.5	7.05	772	721	7.10	3.64	0.071	1.08	1.61	0.68	0.99	0.190	0	-4.29	-29.43
HC16	30	6.69	1020	889	6.82	1.99	0.127	2.07	2.22	1.41	3.35	0.147	282	-5.01	-34.25
HC17	30	6.7	655	739	6.85	1.43	0.141	1.61	1.93	1.20	0.97	0.115	166	-4.80	-31.93
HC24	29	7.08	1094	949	7.56	4.46	0.085	1.40	2.39	0.82	2.18	1.14	41.0	-2.98	-22.57
HC25	29	6.82	609	613	6.24	1.74	0.104	1.22	1.36	0.92	0.26	0.070	38.3	-4.37	-30.18
HC26	30.2	6.85	1205	1032	7.53	6.45	0.077	2.08	1.37	0.74	2.64	1.41	83.0	-5.08	-33.67
HC27	28.8	6.57	868	803	6.78	2.56	0.050	2.07	1.30	1.12	1.74	0.250	334	-5.51	-37.55
HC29	30.3	6.93	1722	1442	9.77	9.90	0.128	1.57	3.60	0.76	4.42	2.42	11.0	-4.66	-33.00
HC30	29.1	6.82	813	750	7.21	2.56	0.064	1.19	2.10	0.82	1.30	0.176	133	-4.62	-31.36

Table II. (Continued)

label	T °C	pH	cond. µS/cm	TDS mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	Na <sup>+</sup> mmol/L	K <sup>+</sup> mmol/L	Ca <sup>2+</sup> mmol/L	Mg <sup>2+</sup> mmol/L	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> mmol/L	Cl <sup>-</sup> mmol/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µmol/L	δ <sup>18</sup> O 1/1000	δD 1/1000
HC35	29	6.57	1444	1171	6.80	4.53	0.048	4.10	1.30	0.90	4.68	1.71	610	-5.43	-35.60
HC47	29	7.06	1431	1101	5.93	5.46	0.162	2.46	2.10	0.93	5.55	1.75	53.3	-5.00	-33.61
HC48	31.7	6.94	1267	976	4.94	7.20	0.127	1.74	1.33	0.69	4.14	1.97	4.50	-5.82	-39.86
HC2	28	7.51	572	579	4.49	1.44	0.019	1.71	0.459	1.38	0.97	0.105	228	-4.04	-28.48
HC23	29.2	6.97	1403	1250	8.01	7.71	2.89	1.04	1.02	1.68	4.13	0.700	470	-4.39	-28.41
HC31	26.7	7.16	637	598	6.15	2.22	0.010	1.46	1.06	0.58	0.55	0.123	0	-3.76	-26.72
HC32	26	7.53	1954	1439	7.04	7.90	0.049	3.89	2.30	0.64	9.09	1.22	1830	-4.47	-29.57
HC33	30.9	6.82	812	701	4.98	1.82	0.027	1.66	1.80	1.04	3.13	0.166	287	-3.29	-25.77
HC34	27.3	7.24	697	712	5.55	2.56	0.037	1.79	0.590	1.56	1.03	0.200	337	-4.39	-29.65
HC50	27.3	7.14	1130	970	7.75	3.90	0.098	2.28	1.92	0.94	2.81	0.630	236	-3.34	-25.01
HC52	27.3	7.29	1273	1010	5.61	4.33	0.022	2.56	1.62	1.40	5.59	0.580	588	-3.86	-28.03
HD-R1	r						0.003			0.06	0.14	0.078	0		1.89
HD22	29.8	7.67	65 300		2.32	710	16.2	16.20	77.5	0.13					
HD19	30.7	5.61	243	311	1.52	0.754	0.069	0.452	0.313	1.42	0.51	0.080	166		
HD38	29.9	5.84	193	201	0.66	0.551	0.032	0.480	0.179	1.04	0.30	0.043	120		
HD39	32	5.13	128	183	0.63	0.400	0.016	0.308	0.117	0.98	0.30	0.036	191		
HD40	32.4	5.91	425	374	0.97	1.37	0.091	0.989	0.331	1.13	1.88	0.082	792		
HD42	30.8	5.4	164	212	1.04	0.572	0.020	0.341	0.180	1.22					
HD43	30.9	7.13	143	262	1.01	0.508	0.013	0.320	0.140	1.61	0.15	0.032	146		
HD44	31.6	6.33	427	456	3.70	0.743	0.052	1.49	0.430	1.17	0.37	0.049	180		
HD45	33	6.05	346	404	2.90	0.588	0.048	1.21	0.358	1.34	0.40	0.041	128		
HD46	29.2	6.24	312	417	2.47	0.972	0.031	0.795	0.365	1.80	0.33	0.064	180		
HD53	31.1	6.68	457	481	3.91	1.00	0.046	1.51	0.458	1.18	0.41	0.102	132		
HD9	29	6.9	1210	1103	7.59	3.44	0.018	2.56	2.96	1.35	3.49	1.25	160	-6.18	-40.29
HD11	30.9	7.74	680	723	4.50	4.25	0.046	0.838	1.80	0.91	3.91	0.472	0		
HD36	30.5	7.05	1309	1091	8.41	7.40	0.101	1.44	1.95	1.03	4.00	0.407	310		
HD28	31	6.67	4260	3065	7.93	20.5	0.093	4.66	9.57	1.36	26.20	6.54	n.d.		
HD37	30.2	7.01	1075	1039	7.45	3.94	0.017	3.64	0.65	1.15	1.72	1.57	153		
HD4	31.9	6.59	1143	1050	8.99	6.24	0.113	1.65	2.24	0.81	2.37	0.744	0		
HD7	31.8	6.76	1094	1017	9.50	6.27	0.115	1.66	1.97	0.70	1.76	0.410	0		
HD10	30.7	6.73	1500	1172	6.47	8.10	0.080	1.80	2.51	0.80	5.56	1.76	160		
HD13	30.7	6.96	1260	1121	7.42	7.40	0.126	1.63	2.48	0.73	2.85	2.04	0		
HD15	30.9	7.01	747	694	6.55	4.24	0.061	0.922	1.47	0.68	0.94	0.240	0		
HD16	29.9	6.91	1035	879	6.75	1.92	0.122	2.35	2.50	1.12	3.68	0.165	147		
HD17	28.9	6.96	695	663	6.16	1.27	0.138	1.58	1.94	0.97	0.84	0.130	103		



Table II. (Continued)

label	T°C	pH	cond. µS/cm	TDS mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	Na <sup>+</sup> mmol/L	K <sup>+</sup> mmol/L	Ca <sup>2+</sup> mmol/L	Mg <sup>2+</sup> mmol/L	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> mmol/L	Cl <sup>-</sup> mmol/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µmol/L	δ <sup>18</sup> O 1/1000	δD 1/1000
HE35	V	30.9	6.77	1516	1274	7.70	0.142	3.39	1.73	0.75	4.25	2.36	0		
HE47	V	30.9	6.93	1540	1202	6.80	0.182	2.95	2.11	0.82	6.20	1.92	74		
HE48	V	28.3	7.22	1307	978	8.15	0.132	1.65	1.11	0.58	4.77	2.27	64		
HE2	ch	30.5	7.4	477	529	1.30	0.022	1.65	0.40	1.37	0.56	0.107	283		
HE23	ch	30.4	6.94	1102	1008	5.34	2.32	1.13	1.02	1.60	2.44	0.498	263		
HE31	ch	29.1	6.98	663	652	2.00	0.013	1.70	1.13	0.97	0.56	0.187	160		
HE32	ch	29.5	7.19	1960	1543	11.0	0.050	3.87	2.18	1.07	9.15	1.40	2010		
HE33	ch	31.3	6.81	803	707	1.82	0.031	1.73	1.66	1.43	2.73	0.173	259		
HE34	ch	29.6	7.52	607	663	3.20	0.079	1.56	0.601	1.32	1.83	0.228	2		
HB49	ch	29.4	7.17	750	707	3.75	0.050	0.964	1.43	1.11	1.41	0.200	118		
HE50	ch	29.3	6.92	1250	1046	3.84	0.095	2.77	2.17	0.94	3.88	0.750	612		
HE52	ch	28.8	7.15	1134	1381	3.65	0.046	2.43	1.80	1.27	6.01	0.690	604		
ASW			8.3	35 869	2.30	479	10.4	10.5	54.3	0.09	558	28.9			
MEW					0.11	0.434	0.052	0.366	0.215	0.14	0.26	0.036			

r: rain; e: ery; s: swamp; Cd: Cuddalore; K: Kadaperikuppam; T: Turuvai; O: Ottai; V: Vanur; ch: charnockite, n.d.: not detected. HA: January 1999; HB: October 2000; HC: January 2001; HD: June 2001; HE: October 2001.

this seasonal pattern was less pronounced and occurred later due to water travel time. This may explain the slight increase in conductivity recorded in #47 and 48 from 1999 to 2001, while the rainfall-deficient period was between 1995 and 1998. In contrast, no seasonal variation was observed in the charnockite aquifer water which had high salinity varying significantly between boreholes and across time for individual boreholes. Charnockite waters exhibited the same general chemical characteristics as Cuddalore and Vanur waters, linked to similar geochemistry of host-rocks, the Vanur and Cuddalore sandstones being composed of charnockite-sourced detritic deposits. However, the waters from these three aquifers cannot be differentiated with binary diagrams plotting concentrations of major elements, such as Na<sup>+</sup> versus Cl<sup>-</sup> (Figure 5a).

*Cuddalore:* The chemical composition of the water from the Cuddalore aquifer shows a limited range. This water is characterized by low TDS and low Mg concentrations (Table II). Among all major element ratios, the distribution of Ca/Mg ratios as a function of Mg/K ratios (Figure 6) allows the identification of the Cuddalore waters as a distinct and homogeneous group, with an Mg/K ratio ranging from 0 to 10 and a Ca/Mg ratio ranging from 1.5 to 3.5 throughout the studied period. Water with the lowest salinity was located close to the top of the hill of Auroville, #43, then #39 and 42, corresponding to the recharge waters of the Cuddalore aquifer. Input of recharge waters reduced the Ca/Mg ratio (Figure 6a–d). The SO<sub>4</sub>/Cl ratio ranged from 0.05 to 0.15 (expressed as a molar ratio; October; Figure 7). In one borehole (#40), water was possibly mixed with irrigation waters with high chloride and nitrate contents (Figure 5a and b). This chemical signature records amount, method and quality of fertilizer application, nitrogen uptake by crop and evaporation/evapotranspiration as well (Stigter *et al.*, 2006).

*Vanur:* Water with the highest salinity was found in the deepest part of the confined area of the Vanur aquifer (#29, 35, 47 and 48; Tables I and II, Figure 5a), while the lowest salinity was measured in the unconfined area (#15, 16, 17, 25 and 30). A chemical gradient was recorded from the recharge area to the deepest parts of the confined area (Figure 5a). Distribution of Ca/Mg ratios as a function of Mg/K ratios (Figure 6) showed a trend between two kinds of water, from #48 and 47 to 30, with Mg/K and Ca/Mg ratios ranging from 10 to 30 and from 0.5 to 1.5, respectively. Samples from #47 and 48 were enriched in Ca and K as compared with other Vanur boreholes (Figure 6) and come within the Cuddalore domain. In October 2000, the water chemical composition in two boreholes (#26 and 35) differed from that found in samples from other boreholes (Figure 6a) and then tended to present the same Ca/Mg and Mg/K ratio from October 2000 to October 2001 (Figure 6a–d). For #35, an input of water similar to #37 (Ottai aquifer) is hypothesized. The mean concentration of chloride

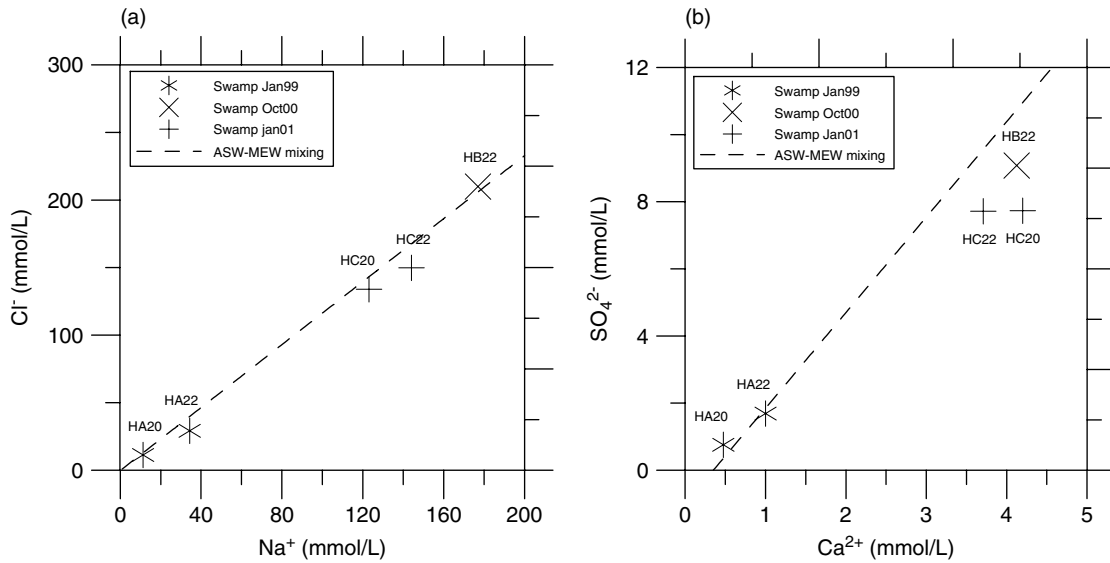


Figure 4. Distribution of the chemical composition of the Kaluvelly swamp through time. (a)  $\text{Na}^+$  versus  $\text{Cl}^-$  concentrations and (b)  $\text{Ca}^{2+}$  versus  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations from January 1999 to October 2000. The dashed line corresponds to mixing between an average seawater (ASW from Berner and Berner, 1996) and surface waters (as reported MEW)

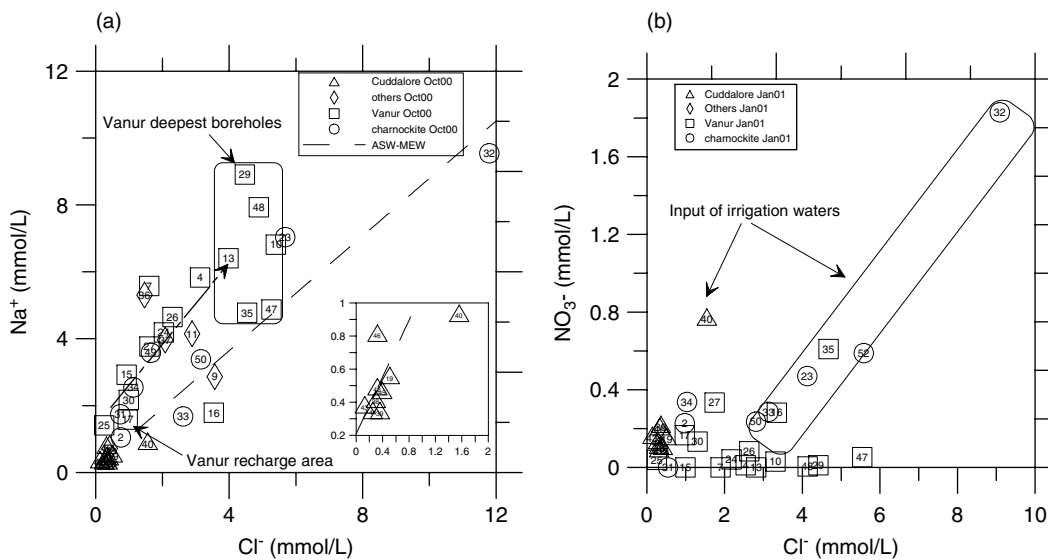


Figure 5. (a)  $\text{Na}^+$  versus  $\text{Cl}^-$  concentrations in waters sampled in October 2000. The dashed line represents the linear correlation for a mixing between input waters (MEW) and an average seawater (ASW; Berner and Berner, 1996). (b)  $\text{NO}_3^-$  versus  $\text{Cl}^-$  concentrations in samples collected in January 2001

recorded in boreholes from the recharge area suggests that #16 could be contaminated by anthropogenic chloride (e.g. KCl; Figure 5a). Nitrate contents corroborate this hypothesis (Figure 5b). An input of irrigation waters is also suspected for #35 (Figure 5b). In the Vanur aquifer, the  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio increased with the salinity of water, from 0.05 to 0.65 (expressed as a molar ratio; October 2000; Figure 7). The chemical composition of the Vanur waters varied from #25 (unconfined area), which could represent the recharge waters, to an enriched end-member at #29 (confined area, depth 200 m; Figure 5a).

**Charnockite:** Various chemical compositions were observed in the groundwater in the charnockite aquifer. No clear chemical pattern can be observed in binary

diagrams (e.g. Figure 5a) and these waters presented extremely variable Mg/K (from 0.4 to 110) and Ca/Mg ratios (from 0.6 to 4.1; Figure 6). Charnockite waters are mineralized, such as Vanur waters, but are sulphate depleted (Figure 7). The  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios ranged from 0.05 to 0.25 (expressed as a molar ratio) in October 2000. In several boreholes (#23, 31, 32, 33, 50 and 52), an input of rich irrigation waters is suspected because of the high concentrations of both chloride and nitrate (Figure 5b). This is corroborated by high concentrations of orthophosphate (not presented in Table II; between 5 and  $7 \times 10^{-5}$  mol/l) recorded in #23. Since the chemical signatures recorded in the different charnockite boreholes were similar, there is no evidence of hydraulic connection between them, which is in accordance with the aquifer



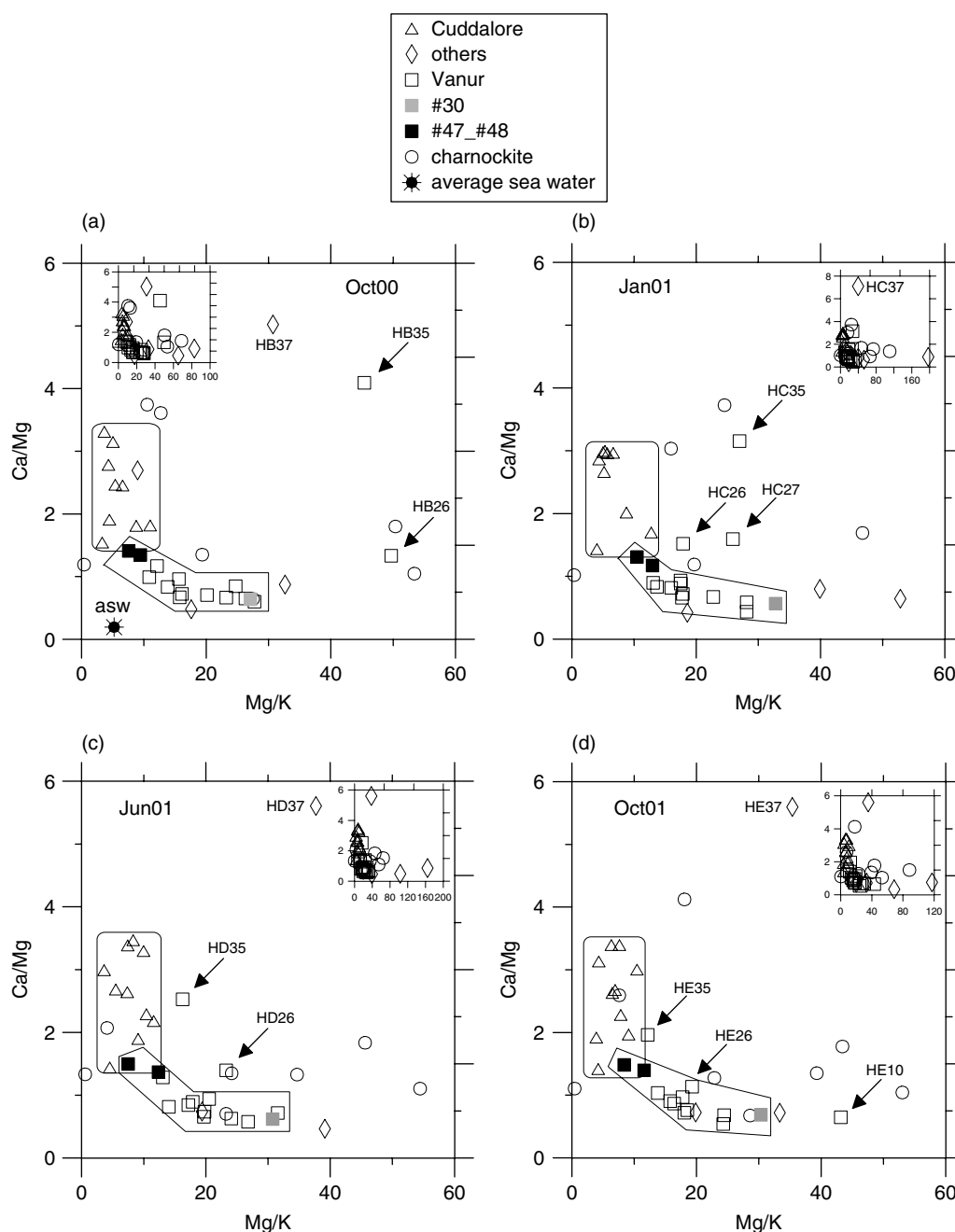


Figure 6. Ca/Mg versus Mg/K ratios for groundwater samples collected (a) in October 2000, (b) in January 2001, (c) in June 2001 and (d) in October 2001. ASW, average seawater (Berner and Berner, 1996)

characteristics (water circulation through fractures and alterite pockets).

To sum up, recharge was rapid in the Cuddalore with seasonal TDS variations and delayed but steady in the Vanur (Table II), while no regular pattern was observed in the charnockite. Cuddalore and Vanur waters form a homogeneous cluster, whereas charnockite waters represent a heterogeneous cluster. Cuddalore waters were less saline than Vanur and charnockite waters which exhibited the same salinity range. In the Vanur, #47 and 48 exhibited Ca/Mg and Mg/K ratios that differed widely from those found in samples taken from all the other deep boreholes in this aquifer, locating them in the Cuddalore domain. In the deepest part of the Vanur aquifer, waters

exhibited unexpected heterogeneity as compared with other waters, particularly wells in the area with the lowest pressure (#13, 29 and 35; Tables I and II, Figures 1 and 3), and presented the largest time variation. This could indicate a poor connection of these wells with the rest of the aquifer, possibly linked to (i) a heterogeneous permeability of the aquifer, (ii) hydraulic connection with other aquifers (natural or through boreholes) or (iii) disconnection/isolation of some parts of the aquifer due to the balance between abstractions and recharge.

#### *Groundwater from the other aquifers*

Other aquifers, Kadaperikuppam (#9, 11 and 51), Ottai (#28 and 37) and Turuvai (#36), were sampled

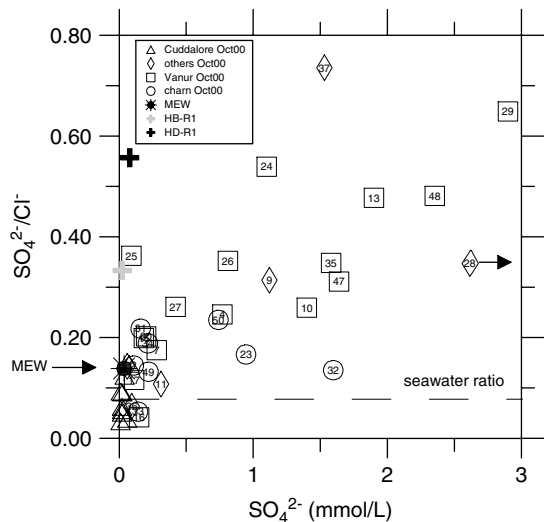


Figure 7.  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios versus  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in waters collected in October 2000. The dashed line represents the seawater ratio. MEW corresponds to the average ery water end-member

to identify any connections. Apart from #28 which had very high salinity, samples from all the boreholes had medium salinity values (Table II). However, borehole #28 is equipped with a hand pump and is exposed to village input.

Water sampled (at the outcrop) from the Kadaperikuppam aquifer (calcareous sandstone) was not Ca rich, compared with water from the Vanur aquifer, but K depleted. It was more enriched in chloride than did the Vanur recharge waters and exhibited a very stable  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio: 0.4 for #9 and 0.1 for #11. Samples from HA9, HA11, HB9, HC11, HD11 and HE9 were in equilibrium with calcite.

The two boreholes monitored in Ottai had very different chemical signatures. The data are in accordance with the geometry of this discontinuous aquifer (occurring as limestone lenses in clays). The chemical signature of these samples also differed from those in the other aquifers. Samples from #28 exhibited high TDS (from 2700 to 5100 mg/l) and were more enriched in Na, Mg and chloride than samples from Vanur. Water from #37 was more enriched in Ca and chloride and more K depleted than samples from Vanur. The  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio calculated for both boreholes was very stable through time: about 0.3 and 0.7–0.9 for #28 and 37, respectively. Only HE37 was close to equilibrium with respect to calcite, whereas all the other samples taken from this borehole were under-saturated, similar to those taken from #28.

The chemical signature of water from #36 (Turuvai) was similar to that of Vanur samples. The  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios ranged through time from 0.06 to 0.1. Water from #36 was under-saturated with respect to calcite, except in October 2001 (HE36) when it was close to equilibrium.

#### Salinity time variation

The salinity time-variation study focused on Vanur because it is the most tapped aquifer.

As the salinity variability recorded in this aquifer could be caused by seawater input,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and TDS data were used to identify the involved processes. TDS indicated that salinity varied by less than 20% during the monitored period. The waters showing most variability with time came from boreholes #7, 13 and 17. There was no general pattern of salinity increase; some boreholes (e.g. #15 and 35) exhibited a slight increase, some (e.g. #29 and 48) showed a slight decrease, while others fluctuated from one survey to another. Looking at binary diagrams for January 1999 to October 2001, the distribution of chemical composition of waters was more consistent in October 2001 (Figure 6). It is likely that there was a purer Vanur chemical signature, with less input from other kinds of water, and reflecting the recharge water input from the 1998–1999 winter monsoon from the unconfined Vanur. Time variations of the concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  (Table II) confirm the TDS results. These results also confirm the input of recharge waters in the deepest parts of the aquifer (e.g. #13 and 29). The chemical characteristics of the samples from #35 and 26 (Figure 6) initially differed from those of the other boreholes but were similar in October 2001. In January 1999, #7 seems to have been replenished with saline water from the Kaluvelli swamp (Table II and D'Ozouville *et al.*, 2006). This input dropped sharply after October 2000.

Variation in salinity in the other aquifers (Cuddalore, Kadaperikuppam, Ottai, Turuvai and charnockite), based on TDS, was larger than that in the Vanur. In the Cuddalore, Kadaperikuppam, Ottai and charnockite aquifers, variation rose to 30, 50 and 100% (Table II). As in the Vanur aquifer, there was no general trend towards increased salinity.

#### Strontium isotope data

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios and Sr concentrations are presented in Table III.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios were determined first in a few samples from the 2000 and 2001 campaigns to confirm that this ratio behaves as a 'conservative' hydrological tracer. According to Figure 8a, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio should not vary through time at the considered scale.

The samples taken from the three main aquifers (Vanur, Cuddalore and charnockite) displayed contrasting signatures (D'Ozouville *et al.*, 2006). The Sr concentrations of the Vanur waters did not show any significant variations as compared with those in the Cuddalore waters (Table III) but tended to increase from unconfined to confined areas (see Figure 7 in D'Ozouville *et al.*, 2006). All the samples, except those from #47 and 48, displayed higher  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios than that of present-day seawater.

The Cuddalore waters showed nearly constant intermediate  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios with variable Sr concentrations, down to very Sr-depleted (1.01  $\mu\text{mol/l}$ ), demonstrating the influence of recharge (by rainfall). The recharge was recorded from samples with low Sr contents and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios close to that of seawater, since rainfall has an  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio close to that of seawater, as measured

Table III. Concentration of Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios and associated two standard deviations ( $2\sigma$ ), in water samples collected from October 2000 (HB) to June 2001 (HD)

Label	Sr ( $\mu\text{mol/L}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma$	Label	Sr ( $\mu\text{mol/L}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma$
HB9	18.79	0.709956	0.000008	HC24	9.63	0.711199	0.000008
HB16	6.90	0.714373	0.000007	HC25	3.01	0.714407	0.000007
HB19	2.85	0.708896	0.000007	HC26	14.95	0.709517	0.000008
HB23	7.86	0.708391	0.000008	HC27	8.90	0.709508	0.000008
HB30	5.37	0.713078	0.000007	HC28	77.43	0.710667	0.000007
HB31	8.55	0.705778	0.000008	HC29	14.59	0.710253	0.000006
HB36	24.83	0.709036	0.000007	HC30	6.53	0.712932	0.000008
HB37	10.43	0.709347	0.000009	HC31	8.20	0.705761	0.000009
HB38	1.21	0.709377	0.000008	HC32	26.43	0.706633	0.000007
HB46	4.34	0.708970	0.000007	HC33	7.46	0.710878	0.000008
HB47	40.07	0.708155	0.000006	HC34	5.23	0.712403	0.000008
HC2	2.41	0.711883	0.000008	HC35	18.35	0.709378	0.000007
HC4	21.23	0.709575	0.000008	HC36	27.10	0.709159	0.000007
HC6	0.89	0.710291	0.000007	HC37	10.26	0.709457	0.000008
HC7	10.95	0.712284	0.000007	HC38	1.23	0.709319	0.000007
HC8	2.22	0.710605	0.000007	HC39	1.01	0.709326	0.000008
HC9	22.32	0.709943	0.000007	HC40	2.19	0.709248	0.000012
HC10	27.63	0.709450	0.000008	HC46	4.39	0.708998	0.000008
HC11	7.81	0.710610	0.000008	HC47	54.03	0.708144	0.000008
HC13	11.35	0.710541	0.000008	HC48	33.35	0.707967	0.000008
HC15	4.94	0.711940	0.000008	HC50	9.76	0.708398	0.000009
HC16	7.51	0.714413	0.000008	HC52	22.63	0.706660	0.000007
HC17	4.72	0.713679	0.000007				
HC19	2.61	0.708893	0.000008	HD49	12.22	0.708895	0.000007
HC22	36.76	0.709064	0.000008	HD53	4.86	0.708371	0.000006
HC23	6.44	0.708276	0.000006				
Seawater (Bay of Bengal)					84.13	0.709199	0.000008

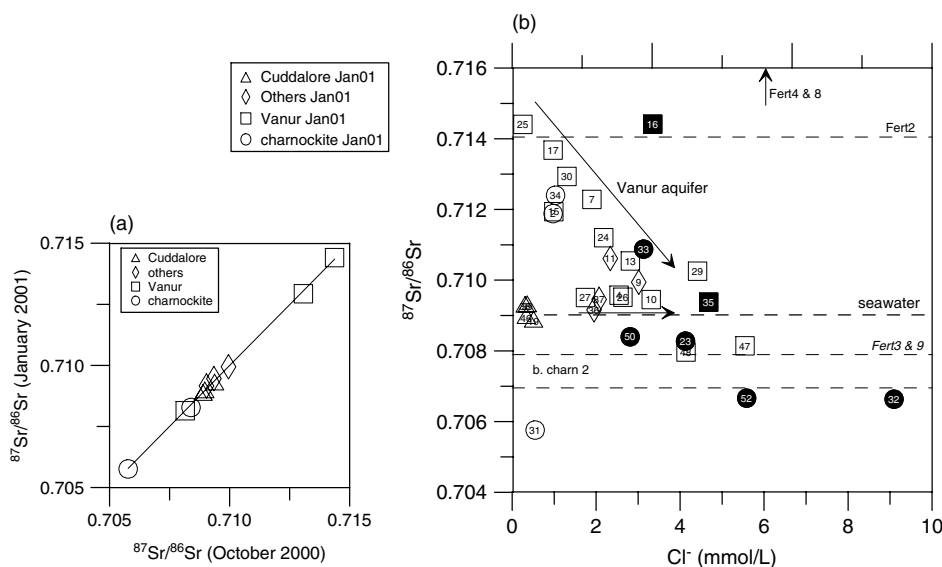


Figure 8. (a)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios for samples collected in 2000 are reported versus the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios for the same samples collected in 2001 to evidence the conservative behaviour of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios for deep aquifer samples. The 1:1 regression line is represented by the black line. (b)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios versus  $\text{Cl}^-$  concentrations in samples collected in January 2001. Arrows point out boreholes suspected to have received  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  rich irrigation waters. Dashed lines represent  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios recorded in seawater and in sampled fertilizers. Fertilizers #Fert3 and Fert9 did not contain any chloride

during this study ( $0.709199 \pm 0.000008$ ) and published elsewhere (Dia *et al.*, 1992; Davis *et al.*, 2003; Banner, 2004).

The Sr contents of the charnockite water samples were in the same range as those of Vanur samples. However, they presented large  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio

variations (from  $0.712403 \pm 0.000008$  to  $0.705761 \pm 0.000009$ ; Table III), as did those of the surrounding charnockitic rocks (from  $0.706954 \pm 0.000007$  to  $0.727856 \pm 0.000007$ ; Table V).

The surface waters displayed rather low Sr contents, indicating recharge by diluted waters (i.e. rainfall)

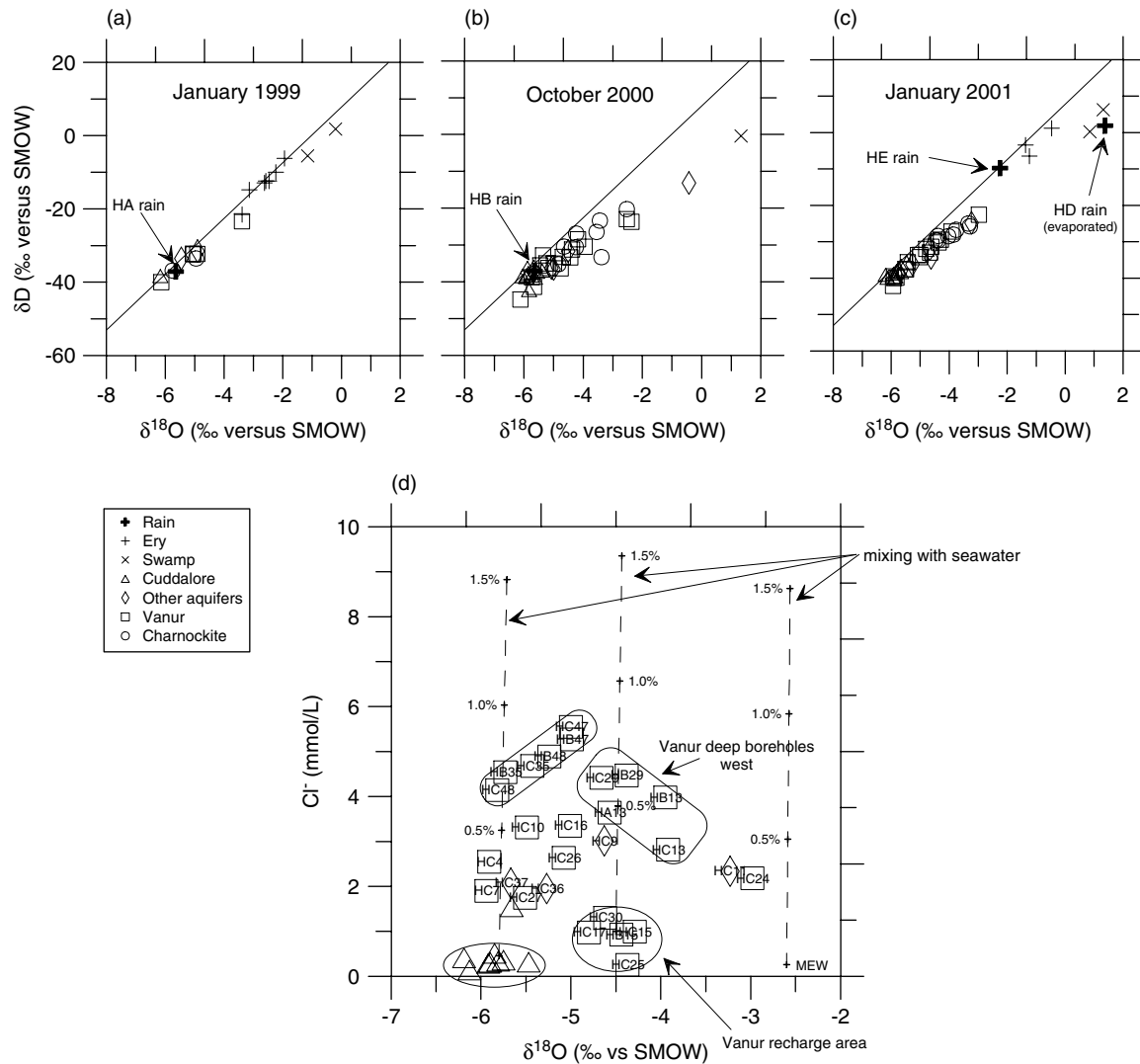


Figure 9. Distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  as a function of  $\delta\text{D}$  expressed as ‰ versus SMOW. (a) In January 1999, (b) in October 2000 and (c) in January 2001 (no rain for January 2001; the rain samples from June and October 2001 were added). The straight line represents the local meteoric line calculated for Sri Lanka (rainfall at Colombo and Puttalam, from 1992 to 1995: IAEA, 2002):  $\delta\text{D} = 7.5 \delta^{18}\text{O} + 7.8$  ( $R^2 = 0.907$ ; 44 data points have been used). Arrows help locate the rain samples. (d) Distribution of  $\text{Cl}^-$  concentrations as a function of  $\delta^{18}\text{O}$  in samples collected in January 2001. Dashed lines represent mixing between (i) Cuddalore waters and seawater, (ii) Vanur recharge waters and seawater and (iii) MEW and seawater. Numbers on the dashed lines refer to percentage of seawater

and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios close to (but slightly higher than) seawater values (Table III).

#### $\delta\text{D}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data

$\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  signatures of water bodies were used to characterize evaporation or water–rock interaction processes (Table II). No local rainfall data were available. Because precipitation is brought mainly by the NE monsoon (Pondicherry meteorological station), the published rainfall data from Sri Lanka (at Colombo and Puttalam, from 1992 to 1995: International Atomic Energy Agency (IAEA), 2002) are thought to be representative of the rainfall received by the Kaluvelly watershed and were used to define a local meteoric water line:  $\delta\text{D} = 7.6 \delta^{18}\text{O} + 7.8$  (D'Ozouville *et al.*, 2006). Local rainfall sampled during this study (September 2000, June 2001 and October 2001) was distributed along this line, confirming this hypothesis (Figure 9).

No evaporation process could be identified for erys and groundwater samples collected in January 1999 (Figure 9a). For October 2000, the enrichment in  $^{18}\text{O}$  compared with the local water line indicates some degree of evaporation, mainly for samples collected from borehole #11, 23, 24, 30 and 33 (Figure 9b). In January 2001, after a small monsoon, evaporation was still noticeable, mainly for borehole #11 and 24 (Figure 9c). These results reflect the small recharge of erys observed at this period. Distribution of chloride concentrations based on  $\delta^{18}\text{O}$  (Figure 9d) allowed two groups of deep boreholes in the Vanur aquifer to be differentiated: those from the eastern area (#47 and 48) and those from the western area (#13 and 29). Because of their mixed origin, waters from #35 appeared in the eastern group. Distribution of chloride and  $\delta^{18}\text{O}$  in the Vanur samples did not show the usual positive pattern observed during water evaporation. Mixings between different recharge

waters (MEW, waters from the Vanur recharge area and Cuddalore waters) and seawater were tested (Figure 9d). Data distribution did not assess any significant input of seawater in the Vanur aquifer but assessed a more important contribution from the Cuddalore waters in #47 and 48 (east) than that in #13 and 29 (west). This result is in accordance with major element ratios (Figure 6).

Main groundwater samples were distributed along the local meteoric water line, indicating a meteoric origin of the water. The transfer of water (rainfall plus irrigation water) during infiltration does not record physical evaporation. This result has been observed previously in similar areas in India (Gupta *et al.*, 2005; Négrel *et al.*, 2007). However, we have no information about transpiration. The meteoric signature also reflects the low topography of this area (little surface run-off).

### Fertilizers

Samples of a number of commonly used fertilizers were collected to determine whether agricultural practices had an impact on the chemical and isotopic signatures of the aquifer waters. Major ions, nitrate and Sr isotopes were measured (Table IV).

The strontium isotope composition of these fertilizers was determined by identifying specific end-members characterized by Sr isotope signature. Sr isotope ratios of fertilizers can be divided into two groups (Table IV): (i) radiogenic, with values up to 0.722003 and corresponding to Cl-rich fertilizers and (ii) non-radiogenic ratios of around 0.7078 corresponding to previously recorded values (Négrel and Deschamps, 1996; Bölke and Horan, 2000) and not containing chloride. The first group could correspond to values registered elsewhere in intensively cultivated areas using fertilizers composed of a mixture of dolomite and potash (Bölke and Horan, 2000). In contrast, the second group is commonly found for phosphorus-bearing components used in the production of nitrogen fertilizers (Négrel and Deschamps, 1996; Bölke and Horan, 2000). They exhibit Sr isotope ratios similar to early Tertiary marine values (Banner, 2004). Samples from #16 in the Vanur aquifer contained both chloride and nitrate with a high  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio, suggesting contamination by a fertilizer from the first group. However, it should be kept in mind that as we did not have access to complete sets of archived fertilizers, it was not possible to determine whether the groundwater Sr isotope ratios were matched over space and time by those of agricultural applications. However, these two extreme

values for fertilizers match the data and correspond to analyses of fertilizers in the literature.

### Charnockite composition

Charnockite rocks were also collected: two samples of black charnockite (Kunnam, near #31) and one of pink charnockite (Perimukal, near #23; Figure 1). Charnockite rocks were mainly black at the outcrop, but we have no information about charnockites overlaid by the Vanur aquifer. The mineralogical composition of these rocks (modal) showed that these charnockites were silica rich, with 50–70% v/v of alkali feldspars, 30–20% v/v of quartz and 15–5% v/v of plagioclase (Table V). Ferromagnesian minerals were biotite, pyroxene and amphibole.

## DISCUSSION

Proximity to the sea, landscape morphology and geometry of the sedimentary formations suggest several processes that could account for the salinity in the Vanur aquifer. These include (i) direct seawater intrusion, (ii) seawater intrusion through the upper aquifers bordering the coast, (iii) recharge with brackish waters from the swamp, north of the watershed, or (iv) upward leakage of deep long-residence time waters from the Vanur aquifer or an underlying aquifer. The change in hydraulic gradient could also have caused a flow of saline water coming from north or south of the catchment (Natarajan *et al.*, 2003). In addition, the intensification of agriculture in this area could have affected the water quality of the aquifers. Examination of the whole data set allowed us to test five hypotheses regarding the source of salinity in the Kaluvelly watershed: (i) evaporation, (ii) direct seawater intrusion, intrusion through the upper aquifer bordering the coast (alluvium and dunes) or through the Kaluvelly swamp, (iii) long-term water–rock interaction, (iv) intrusion of deep saline water from surrounding aquifers and (v) intensive agriculture.

### Evaporation

Evaporation increases the concentration of solutes in water and enriches the solution in heavy oxygen isotopes (such as  $^{18}\text{O}$ ) but does not significantly modify  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. Our data cannot therefore be explained by evaporation phenomena;  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  data indicate

Table IV. Chemical composition and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of typical fertilizer used in this area

Label	Trade mark and company	Measured composition (in weight)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Fert2	MOP—Indian Potash Limited	$\text{K}^+$ 52%— $\text{Cl}^-$ 48%	0.714050
Fert3	DAP—SPIC Limited	$\text{NO}_3^-$ 37%— $\text{SO}_4^{2-}$ 10–53% other	0.707896
Fert4	Complex fertilizer 17:17:17—Madras Fertilizer Ltd, Chennai	$\text{K}^+$ 15%— $\text{Cl}^-$ 14%— $\text{NO}_3^-$ 17–54% other	0.718762
Fert8	MOP—SPIC Ltd, Tuticorun	$\text{K}^+$ 52%— $\text{Cl}^-$ 48%	0.722003
Fert9	Superphosphate—EID Parry Ltd, Chennai	$\text{Ca}^{2+}$ 13%— $\text{NO}_3^-$ 14%— $\text{SO}_4^{2-}$ 32–61% other	0.707838

MOP, muriate of potash; DAP, di-ammonium phosphate (4:2:18) (N:P:K).

Table V. Mineralogical composition (modal) of sampled charnockites expressed as % (volume) and corresponding Sr isotope ratios

Rock	quartz	micro-perthite	plagioclase	pyroxene	amphibole	biotite	muscovite/sericite
black charnockite	27 + / - 4	51 + / - 8	13 + / - 4	3 + / - 1	1	3 + / - 1	trace
pink charnockite	18 + / - 2	69 + / - 5	3 + / - 2	0	0	10 + / - 5	0

Rock	muscovite/sericite	Fe-oxides, TiO <sub>2</sub>	apatite	Sample	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	2σ
black charnockite	traces	2 + / - 1	trace	black charn.1	0.721869	0.000006
				black charn.2	0.706954	0.000007
pink charnockite	0	0	0	pink charn.	0.727856	0.000007

that only a few samples (mainly from October 2000, Figure 9b) may have experienced slight evaporation.

It is therefore impossible for physical evaporation alone to be responsible for the salinity variations observed from one aquifer to another or within one aquifer over time. However, in an isotopic steady-state condition of plant water, no fractionation occurs between root water and vapour during transpiration. Thus, the quality of recharge waters must have been modified by biological uptake.

#### *Direct or indirect seawater intrusion*

Sodium and Cl<sup>-</sup> concentrations (Figure 5a) were not on the mixing line between recharge waters (MEW) and seawater (ASW); sodium was enriched as compared with Cl<sup>-</sup> with the exception of samples from #16, 32, 33 and 40. Likewise, the distribution of sulphate and chloride (Figure 7) cannot be explained by seawater intrusion as the ratio of sulphate to chloride in these waters was higher than that of seawater. Only samples from #16 and 33 exhibited a SO<sub>4</sub>/Cl ratio similar to that of seawater, but their <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio was higher than that of seawater (Figure 8). These are suspected to be mixed with irrigation waters (Figure 5b). The swamp signature could be considered to arise from a mixing of seawater and charnockite-influenced waters, which is likely to be the result of run-off on the charnockite outcrop. Concentrations, major element ratios and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios thus conflict with the seawater intrusion hypothesis. If seawater intrusion did occur, it was not noticeable in the water quality.

#### *Long-term water–rock interaction—the major compound record*

To model the equilibrium state of the water, we assumed that the water–rock interaction has sufficiently progressed to record a chemical signature (for cations and dissolved silica as well) mainly derived from rock dissolution. In the interacting water, the increase in cation concentration occurs at different rates depending on the minerals involved. In the Vanur aquifer, Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> concentrations indicate an increase in TDS from the recharge area to the deep parts (Figure 5a). The Ca/Mg ratio was stable (Figure 6) and the Mg/K ratio tended to slightly increase, corresponding to chemical changes

in the water during weathering. A secondary phyllosilicate, together with chalcedony and an aluminium mineral or low-temperature albite are needed to test the equilibrium state of the water. In a study on the weathering of gneissic rocks in south India, Sharma and Rajamani (2000) found that the secondary minerals commonly formed from charnockite weathering were chlorite, smectite, kaolinite and Fe-oxyhydroxide. Thermodynamic calculations (PHREEQC, version 2, Parkhurst and Appelo, 1999) showed that the Vanur waters were not in equilibrium with chlorite, as their Mg concentrations were too high. From potential calcite precipitation in several boreholes and waters in equilibrium with a high pCO<sub>2</sub>, we can hypothesize that the Ca-silicate secondary mineral precipitation was delayed. We also tested the equilibrium state of water using a mineral stability diagram depicting the gibbsite–kaolinite–Na-smectite–albite system plotted on a log([Na<sup>+</sup>]/[H<sup>+</sup>]) versus log([H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>]) diagram (Figure 10; controlled elements: Na, Al and Si). We used thermodynamic data from WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991) and from Vieillard (2002) for Na-smectite. Without ΔH values, reactions were assumed to occur at 25 °C and 1 atm. We chose the following Na-smectite composition: Na<sub>0.6</sub>(Al<sub>1.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>)(Al<sub>0.25</sub>Si<sub>3.75</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. The limits of the Na-smectite field depend on the concentrations of Na<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> and pH. For the Vanur waters, four extreme values were used: pH between 6.6 and 7.0 and concentration of Mg<sup>2+</sup> between 1.00 and 3.60 mmol/l. These generated four lines for each limit. The Vanur waters were at the limit between Na-smectite and albite and on the equilibrium line of amorphous silica. Output temperatures were between 28 and 34 °C, indicating that the aquifer temperature might be about 34 °C at least (because CO<sub>2</sub> degassing involves water cooling). Consequently, we also needed to consider a slight upward shift of the field limits. Figure 10 shows that the Vanur waters were in equilibrium with a mineral association such as Na-smectite–albite–amorphous silica (or chalcedony for some waters).

If water–rock interactions can explain the cation composition, it cannot explain the high SO<sub>4</sub> content of the Vanur waters. The deepest waters from the Vanur aquifer exhibited the highest SO<sub>4</sub>/Cl ratio (Figure 7) with a maximum of 0.80 measured in HA13. However, there is no report in the literature on any sulphide mineral in the Vanur sandstone. Sulphate can be considered a purely

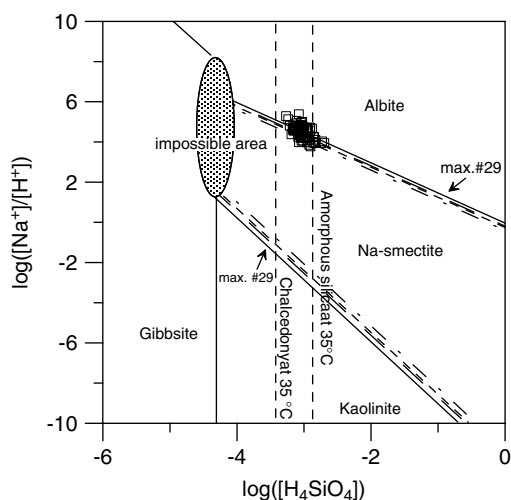


Figure 10. Equilibrium state for waters from the Vanur aquifer (all series) expressed in a gibbsite/kaolinite/Na-smectite/albite stability field diagram. Limits of the Na-smectite field depend also on  $[Mg^{2+}]$  and pH. See text for further calculation information

mobile compound, such as chloride, if the water is sufficiently oxidative. Its concentration will increase with time by accumulation, such as that of chloride. Aquifer geometry and the nature of the top formations (clays) suggest that water has accumulated in the Vanur aquifer for several hundreds or thousands of years, leading to a considerable accumulation of sulphate and chloride. The Cuddalore aquifer and the recharge area of the Vanur aquifer show a similar range of  $SO_4/Cl$  ratios (0.05–0.20). The maximum  $SO_4/Cl$  ratios measured in the charnockite aquifer were smaller than the maximum value in the Vanur (Figure 7), but a considerable input of chloride- and nitrate-rich irrigation water is suspected in several charnockite boreholes (Figure 5b). Two sources of this sulphate enrichment have been hypothesized (D'Ozouville *et al.*, 2006): (i) mixing with Ottalike water (from #37, maximum ratio measured equal to 1.20) or (ii) mixing with the Ramanathapuram aquifer where the sandstone contains lignite. However, we had no clear criteria enabling us to choose between these two possibilities (there is no borehole in the Ramanathapuram aquifer). The two rainwater samples (HB R1 and HD R1) exhibited a  $SO_4/Cl$  ratio from 0.33 to 0.56 (Figure 7).  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  data (Figure 9) suggest that the recharge waters of the Vanur have come from the same meteorological source (all data fall on the present-day meteoric water line) for several hundreds/thousands of years. This raises the question of whether the natural  $SO_4/Cl$  ratio of precipitation has remained constant over time.  $SO_4/Cl$  ratios recorded in the aquifer may thus be partly linked to meteoric input.

#### Long-term water–rock interaction—the isotope record

Groundwater acquires dissolved Sr at the recharge area during infiltration and percolation and along the flow paths through dissolution of minerals and/or ion exchange. Thus, Sr isotope data provide a sort of integrated flow-path signal of water–rock interaction rather

than a true conservative tracer. Strontium isotopes can be considered to give a diagnostic signal of the source of dissolved constituents that could not be obtained from the study of major- or trace-element variations alone. Previous studies on Sr isotope fingerprinting have demonstrated the usefulness of this tracer in groundwater studies (Négre and Deschamps, 1996; Négre *et al.*, 2000, 2003; Semhi *et al.*, 2000; Ojiambo *et al.*, 2003, and references therein). Accordingly, we used  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios in this study to monitor the mixing between the different involved end-members.

All the Vanur samples followed a trend from the confined to the recharge area, confirming the importance of water–rock interaction in the global signature of these waters. Their  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios were higher than that of the present-day seawater value, with the exception of the samples from #47 and 48, suggesting that the latter are not influenced by present-day seawater (D'Ozouville *et al.*, 2006). Their  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios were probably due to mixing with a low radiogenic component such as the charnockite aquifer, as described later.

The Sr signature of Cuddalore water was very different from that of Vanur water from both the confined and the recharge areas.

The charnockite water samples were characterized by a Sr content comparable to that of the Vanur samples, but with significant  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratio variations (D'Ozouville *et al.*, 2006) which mimic the broad spread of variations in the  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios of charnockitic rock (Table V). The charnockitic rocks sampled during this work showed  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios ranging between 0.706954 and 0.727856 (Table V). The literature reports  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios of granulite rocks as low as 0.702 (Peucat *et al.*, 1989). Most of the charnockite aquifer samples showed  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios below the seawater value, suggesting a low charnockitic end-member. However, some samples had values above the seawater value suggesting either a mixing with the Vanur end-member, the influence of a higher charnockitic end-member or possibly anthropogenic contamination, as some fertilizers had  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios of up to 0.72203 (see data for fertilizer samples Fert2, Fert4 and Fert8 in Table IV) and high contents in both chloride and nitrate (Figure 5b).

The  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios thus help distinguish between the Vanur, Cuddalore (and associated recharge) and charnockite (low radiogenic) end-members, as previously described (D'Ozouville *et al.*, 2006). Further to these earlier results, the  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratio data set as a whole suggests that water from the charnockite and Vanur aquifers is mixed, as the values of the Vanur samples from the confined area are between those of the charnockite end-member and of the free water table from the Vanur aquifer. The strontium data set confirmed the importance of water–rock interaction in the composition of Vanur waters, as also shown by major compounds.

#### Influence of human activity

Major and minor compounds were used to assess local anthropogenic input in surface waters (e.g. #8,

the swamp) and in some shallow boreholes in the Cuddalore, Vanur and charnockite (6 of 8) aquifers. The chloride content of #23, 32, 50, 52 and 35 could be linked to irrigation water, as suggested by Figure 5b, but does not originate from Fert2, Fert4 or Fert8 fertilizers (Figure 8b), whereas it does in #16. It is possible that other sources such as animal manure are involved, but it is difficult to use the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  signature, as the only input related to human activity analysed was fertilizers. Moreover, there is no Sr isotope data related to possible industrial activity.

Surface water showed low Sr contents, indicating recharge by dilute waters (i.e. rainfall) and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios close to (but slightly higher than) the seawater value. This shift from the seawater value might be due to anthropogenic contamination. However, since the fertilizers displayed both radiogenic and non-radiogenic values ranging between 0.707838 and 722 003, it is not possible to deduce this type of human influence from Sr isotope ratios. Therefore, either the anthropogenic contamination was not related to fertilizer use but to another unidentified human source, e.g. industrial, or another tracer needs to be found to identify allochthonous input to the hydrosystem.

The high  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratio recorded in rainwater may be linked to the use of fertilizers such as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , as observed in the Western Ghats (Jacks *et al.*, 1994), Fert3 or Fert9 (Table IV). In addition, an increase in sulphate from fossil fuel combustion has been observed in precipitation over the Bay of Bengal (Safai *et al.*, 2004; Reddy *et al.*, 2008). This atmospheric sulphate may therefore have caused the aquifer signature, but only in the upper parts because this use is recent.

## CONCLUSION

From January 1999 to October 2001, no increase in salinization occurred in the Vanur aquifer. Salinity was not linked to physical evaporation or seawater intrusion (direct or indirect). During this period, the chemical composition of waters became more consistent and less affected by input from other aquifers, which is consistent with the input of new recharge water after several rainfall-deficient years (1995–1998), even in the deepest parts of the aquifer. However, in these deepest parts, chemical and isotope data show considerable heterogeneity. This could be linked to lithological heterogeneity, time transfer, a mixing with other aquifers or disconnection/isolation due to pumping. Concentrations and ratios of major compounds, together with Sr isotopes, indicate that the water quality of the Vanur sandstone aquifer is mainly linked to recharge water quality plus water–rock interaction. Mixings between aquifers fluctuate according to season and monsoon but are of limited importance with the possible exception of some boreholes (#26, 35, 47 and 48). Some swamp input was recorded in #7 in January 1999.

The high  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  ratios recorded in the Vanur aquifer due to sulphate enrichment could be linked to mixing

with Ottai-like water (such as #37) or mixing with the Ramanathapuram aquifer which contains lignite. However, some of the sulphate derives from meteoric input and fertilizer use.

In the Vanur aquifer, three samples displayed different signatures. Major compounds and isotope data suggest that borehole #16 was contaminated by anthropogenic input such as KCl. Boreholes #47 and 48 displayed low Mg/K and relatively high Ca/Mg ratios and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios lower than that of seawater. Strontium isotopes suggest a mixing with the low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio charnockite water, while major elements suggest a mixing with Cuddalore water. Chloride- and nitrate-rich irrigation waters were recorded in most of the charnockite boreholes, but the original  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios seem to have been preserved.

This study demonstrates that it is possible to describe the mixing of water from different aquifers using agricultural boreholes and a few geochemical tools with a moderate number of samples. However, to get larger understanding of water circulation, another study focused on trace elements in both the host-rocks and water is in progress.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the UMR-Sisyphe, the GÉEAC, Harvest AWS (field and data-base collection logistics), NEB (grant for 1999 survey) and a CNRS-INSU grant (ACI Eau, 2000-2002). We thank G. de Marsily, T. Gablier, G. Boulicot and N. Jendrzewski for their kind support. Cation analyses were performed thanks to free access to the Analytical Chemistry Laboratory of the Pharmacy Faculty (University of Tours, Prof. P. Dubois). We thank M. Bouhnik-LeCoz, O. Henin and J. Macé in the Geosciences department in Rennes for their assistance with analytical work on Sr concentration determination by ICP-MS and Sr isotope ratio measurements by TIMS. The  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of the HA series waters were performed by N. Jendrzewski and the Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables, Institut de Physique du Globe de Paris.

## REFERENCES

- Ball JW, Nordstrom DK. 1991. WATEQ4F—user's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Open-File Report 90–129, 185 pp.
- Banner JL. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to Earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Review* **65**: 141–194.
- Berner EK, Berner RA. 1996. *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles*. The Prentice-Hall Inc.: Upper Saddle River; 312–363.
- Bölke JK, Horan M. 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Applied Geochemistry* **15**: 599–609.
- Capaccioni B, Didero M, Paletta C, Didero L. 2005. Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *Journal of Hydrology* **307**: 1–16.



- Coleman ML, Sheppard TJ, Durham JJ, Rouse JE, Moore GR. 1982. Reaction of water with zinc for hydrogen isotopes analysis. *Analytical Chemistry* **54**: 993–995.
- Darwish T, Atallah T, El Moujabber M, Khatib N. 2005. Salinity evolution and crop response to secondary soil salinity in two agro-climatic zones in Lebanon. *Agriculture Water Management* **78**: 152–164.
- Davis AC, Bickle MJ, Teagle DAH. 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth Planetary Science Letters* **211**: 173–187.
- Dia A, Cohen AS, O'Nions RK, Shackleton NJ. 1992. Seawater Sr isotope variations over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. *Nature* **356**: 786–788.
- D'Ozouville N, Violette S, Gassama N, Dia A, Jendrzewski N. 2006. Origin and modelling of water salinization in a coastal aquifer of the Bay of Bengal: the Kaluvelly watershed, Tamil Nadu, India. *Bulletin de la Société Géologique de France* **177**(6): 333–345.
- Edmunds WM. 2003. Renewable and non-renewable groundwater in semi-arid and arid regions. *Development Water Sciences* **50**: 265–280.
- Epstein S, Mayeda TK. 1953. Variations of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**: 213.
- Faye S, Maloszewski P, Stichler W, Trimborn P, Cissé Faye S, Bécaye Gaye C. 2005. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Science of the Total Environment* **343**: 243–259.
- Gablier T, Krishnamoorthy A, Siva Subramanian. 2000. Water quality scenario in the first Federation of Kaluvelly watershed, Vanur Taluk, Villupuram district. Harvest, AWS, 1996–2000; 55 pp.
- Gupta SK, Deshpande RD, Bhattacharya SK, Jani RA. 2005. Groundwater  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  from central Indian Pninsula: influence of the Arabian Sea and the Bay of Bengal branches of the summer monsoon. *Journal of Hydrology* **303**: 38–55.
- Herczeg AL, Dogramaci SS, Leaney WJ. 2001. Origin of dissolved salts in a large, semi-arid groundwater system: Murray Basin, Australia. *Marine and Freshwater Research* **52**: 41–52.
- Horita J, Ueda A, Mizukami K, Takatori I. 1989. Automatic  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of multi-water samples using  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  water equilibration methods with a common equilibration set-up. *Applied Radiation and Isotope* **40**(9): 801–805.
- IAEA. 2002. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. <http://isohis.iaea.org>.
- Jacks G, Sharma VP, Torssander P, Åberg G. 1994. Origin of sulphur in soil and water in a Precambrian terrain, S. India. *Geochemical Journal* **28**: 351–358.
- Jaya Kumar B, Chandra PC, Veeranjanyulu D, Adil Md, Narayana Raju V, Tata SN. 1984. Hydrological conditions in Auroville. Government of India, Central Ground Water Board, Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Southern region, Hyderabad, May 1984, Report; 124 pp.
- Khan S, Hanjra MA. 2008. Sustainable land and water management policies and practices: a pathway to environmental sustainability in large irrigation systems. *Land Degradation & Development* **19**: 469–487.
- Kim Y, Lee K-S, Koh D-C, Lee D-H, Lee S-G, Park W-B, Koh G-W, Woo N-C. 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology* **270**: 282–294.
- Krupanidhi KVJR, Sankaran M, Natarajan P. 1979. Report on the scope for further groundwater development in Pondicherry region, Union Territory of Pondicherry, field season 1973–1976. Government of India, Central Ground Water Board, Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Southern region, Hyderabad, November 1979; 40 pp.
- Morell I, Giménez E, Esteller MV. 1996. Application of principal components analysis to the study of salinization on the Castellon Plain (Spain). *Science of the Total Environment* **177**: 161–171.
- Naftz DL, Peterman ZE, Spangler LE. 1997. Using  $^{87}\text{Sr}$  values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth Oil Field, Utah, USA. *Chemical Geology* **141**(3–4): 195–209.
- Natarajan PM, Kallollikar S, Ambalavanan PMN. 2003. Remote sensing and geographic information system approaches for the identification and monitoring the poor quality groundwater regions of Tamil Nadu. In *2nd International Conference on 'Water Quality Management'*, 13–15 February 2003, New Delhi, India. Mathur GN, Chawla AS (eds). III-65-III-76.
- Négrel P, Deschamps P. 1996. Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France): chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquatic Geochemistry* **2**: 1–27.
- Négrel P, Grosbois C, Kloppmann W. 2000. The labile fraction of suspended matter in the Loire (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb-Sr and C-O) systematics. *Chemical Geology* **166**: 271–285.
- Négrel Ph, Lemièrre B, Machard de Grammont H, Billaud P, Sengupta B. 2007. Hydrogeochemical processes, mixing and isotope tracing in hard rock aquifers and surface waters from the Subarnarekha River Basin (east Singhbhum District, Jharkhand State, India). *Hydrogeology Journal* **15**: 1535–1552.
- Négrel P, Pételet-Giraud E, Barbier J, Gautier E. 2003. Surface water-groundwater interactions in an alluvial plain: chemical and isotopic systematics. *Journal of Hydrology* **277**: 248–267.
- Ojiambo SB, Berry Lyons W, Welch KA, Poreda RJ, Johannesson KH. 2003. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater-lake water interactions; lake Naivasha, Kenya. *Applied Geochemistry* **18**: 1789–1805.
- Oren O, Yechieli Y, Böhlke JK, Dody A. 2004. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *Journal of Hydrology* **290**(3–4): 312–328.
- Park S-C, Yun S-T, Chae G-T, Yoo I-S, Shin K-S, Heo C-H, Lee S-K. 2005. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *Journal of Hydrology* **313**: 182–194.
- Parkhurst DL, Appelo CAJ. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99–4259; 312 pp.
- Petheram C, Bristow KL, Nelson PN. 2008. Understanding and managing groundwater and salinity in a tropical conjunctive water use irrigation district. *Agriculture and Water Management* **95**: 1167–1179.
- Peucat JJ, Vidal P, Bernard-Griffiths J, Condie KC. 1989. Sr, Nd and Pb isotopic systematics in the Archean low- to high-grade transition zone of southern India: syn-accretion vs. post-accretion granulites. *Journal of Geology* **97**: 537–550.
- Pin C, Briot D, Bassin C, 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.
- Pougajendy V, Murugaian R, Gablier T. 1997a. Groundwater extraction cum salinity survey—a part of Vanur and Tindivanam Taluk. Harvest, AWS, 1995–1997; 30 pp.
- Pougajendy V, Murugaian R, Gablier T. 1997b. A preliminary study on ground water quality (salinity) in the southern & eastern banks' villages of the Kaluvelly swamp. Harvest, AWS, 1997, 32 pp.
- Pulido-Leboeuf P. 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* **19**(10): 1517–1527.
- Reddy DR, Rao TS. 1997. Echo characters of the continental margin, western Bay of Bengal, India. *Marine Geology* **140**: 201–217.
- Reddy LAK, Kulshrestha UC, Satyanarayana J, Kulshrestha MJ, Moorthy KK. 2008. Chemical characteristics of  $\text{PM}_{10}$  aerosols and air mass trajectories over Bay of Bengal and Arabian Sea during ICARB. *Journal of Earth System Science* **117**: 345–352.
- Safai PD, Rao PSP, Momin GA, Ali K, Chate DM, Praveen PS. 2004. Chemical composition of precipitation during 1984–2002 at Pune, India. *Atmospheric Environment* **38**: 1705–1714.
- Sanchez Martos F, Pulido Bosch A, Molina Sanchez L, Vallejos-Izquierdo A. 2002. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). *Science of the Total Environment* **297**: 43–58.
- Semhi K, Clauer N, Probst J-L. 2000. Strontium isotope compositions of river water as records of lithology-dependent mass transfers; the Garonne river and its tributaries (SW France). *Chemical Geology* **168**: 173–193.
- Sharma A, Rajamani V. 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chemical Geology* **166**: 203–223.
- Shavit U, Furman A. 2001. The location of deep salinity sources in the Israeli Coastal aquifer. *Journal of Hydrology* **250**(1–4): 67–77.
- Shen F, Xiuling C. 2007. Developing drainage as the basis of comprehensive control of drought, waterlogging, salinity and saline groundwater. *Irrigation and Drainage* **56**: S227–S244.
- Stigter TY, Ribeiro L, Carvalho Dill AMM. 2006. Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. *Hydrogeology Journal* **14**: 79–99.

- Stigter TY, van Ooijen SPJ, Post VEA, Appelo CAJ, Carvalho Dill AMM. 1998. A hydrogeological and hydrochemical explanation of the groundwater composition under irrigated land in a Mediterranean environment, Algarve, Portugal. *Journal of Hydrology* **208**(3–4): 262–279.
- Sukhija BS, Reddy DV, Nagabhushanam P. 1998. Isotopic fingerprints of paleoclimates during the last 30,000 years in deep confined groundwaters of southern India. *Quaternary Research* **50**: 252–260.
- Sukhija BS, Varma VN, Nagabhushanam P, Reddy DV. 1996. Differentiation of palaeomarine and modern seawater intruded salinities in coastal groundwaters (of Karaikal and Tanjavur, India) based on inorganic chemistry, organic biomarker fingerprints and radiocarbon dating. *Journal of Hydrology* **174**: 173–201.
- Vengosh A, Spivack AJ, Artzi Y, Ayalon A. 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resource Research* **35**(6): 1877–1894.
- Vieillard P. 2002. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å & 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays & Clay Minerals* **50**(3): 352–363.
- Yoon JS. 1986. The factors of saline groundwater in the east area of Cheju Island. *Chejudo Research* **3**: 43–53 (in Korean with an English abstract).



## Discrimination between different water bodies from a multilayered aquifer (Kaluvally watershed, India): Trace element signature

Nathalie Gassama<sup>a,\*</sup>, Haino Uwe Kasper<sup>b</sup>, Aline Dia<sup>c</sup>, Constantin Cocirta<sup>a</sup>, Martine Bouhnik-LeCoz<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU, Université d'Orléans, UMR 6113 ISTO, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

<sup>b</sup> Institut für Geologie und Mineralogie, Universität zu Köln, Germany

<sup>c</sup> UMR 6118-Géosciences Rennes, Université de Rennes, Campus Beaulieu, av. du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 May 2011

Accepted 7 December 2011

Available online 14 December 2011

Editorial handling by D. Goody

### ABSTRACT

In the multilayered aquifer of Kaluvally (India), comprising various sedimentary layers overlying a charnockitic basement, concentrations of trace elements were measured in aquifer formations and in groundwaters to identify geochemical tracers for water bodies. The two main sandstones (Cuddalore and Vanur) originate from the charnockites and the Cuddalore sandstone has experienced lateritization. In the studied area, two charnockite end-members were identified: a dioritic and a granitic one. Mineralogical composition and whole-rock Ti concentrations confirmed the charnockite which displayed the granitic composition as the parent rock of the two sandstones. Titanium distribution indicates that the Cuddalore sandstone originates from a more intense weathering of the parent material than the Vanur sandstone. Despite extensive differences in trace element contents recorded in aquifer formations, only a few trace elements were suitable to distinguish the water bodies. Among soluble elements, Li (in the Vanur aquifer) and Ba (in the charnockite and carbonaceous aquifers) can be used as tracers. As the input of these elements in solution is mainly regulated by the available stock, for a given mineralogical origin there is a direct link between the aquifer formation composition and water signature. With the exception of As, concentrations of redox-sensitive elements were not preserved during pumping because of oxidation, preventing their use as tracers. Low-mobility elements such as La, Ce, Th, Zr, Nb, Hf, or Ta were too insoluble to be detected in waters and/or to record the aquifer formation signature. Their input in solution was not regulated by the available stock but by the dissolution rate of rock-forming minerals. Only Ti can be used to distinguish between two out of the three aquifers (charnockite and Vanur). The specific behavior of Ti recorded in these waters may be linked to rutile inclusions within plagioclases and to the influence of climate on Ti solubility.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The geochemical signature of a water body is linked to (i) the mineralogical and chemical composition of the aquifer formation, (ii) the chemical characteristics of infiltration waters (pH, Eh, pCO<sub>2</sub>, etc.), (iii) the surface exchange, (iv) the physical and biogeochemical conditions prevailing in the aquifer, and (v) the interaction time between water and rock. In addition, the management of groundwater resource requires the understanding of water source and hydraulic connections and mixing throughout the aquifer to prevent quality and quantity deterioration.

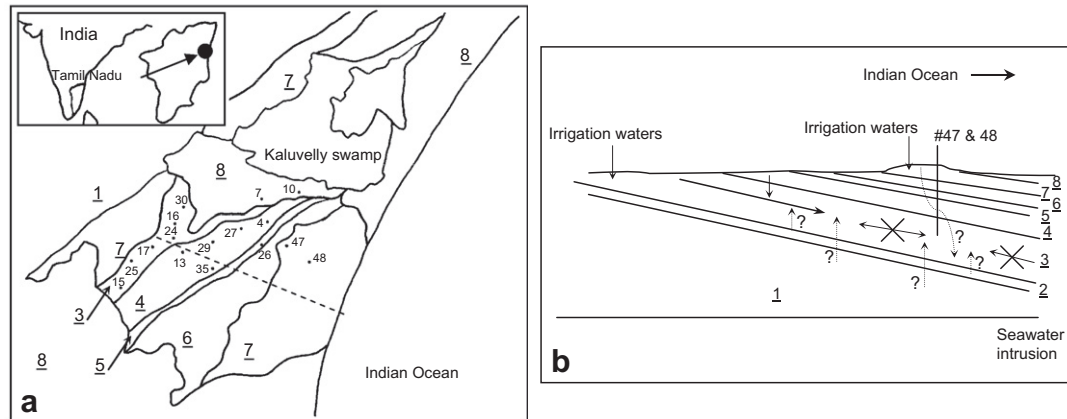
The Kaluvally watershed in Tamil Nadu, India, comprises a crystalline bedrock (charnockites) overlain near the coast by sedimentary layers which constitute a multilayered aquifer (Fig. 1). The Kaluvally swamp, replenished with brackish waters, represents the termination of the surface drainage area, in the north of the

catchment. The two main sedimentary layers, the Vanur and the Cuddalore sandstones, result from the weathering of charnockites (granulites). A scientific study monitored these aquifers to assess water quality and water circulation and mixing (D'Ozouville et al., 2006; Gassama et al., 2011). Due to the similar composition of the main aquifer formations (charnockites, and the Vanur and Cuddalore sandstones), the difference between the major element signatures recorded in the aquifers was too small to enable the water bodies to be markedly differentiated (Gassama et al., 2011). In addition, hydraulic connections, both natural and those induced through non-cased boreholes, reduced any small differences in chemical signature. The strong variability of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios recorded in charnockites, together with the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature of fertilizers (the Vanur recharge), complicated the use of such tracers.

To complement major elements, isotopic data on elements such as O, H, Sr, and sometimes S, are widely used to identify end-members involved in the groundwater signature (e.g. Armstrong et al., 1998; Gosselin et al., 2004; Brenot et al., 2008; Raiber et al.,

\* Corresponding author. Tel.: +33 2 47 36 71 18; fax: +33 2 47 36 70 90.

E-mail address: [nathalie.gassama@univ-tours.fr](mailto:nathalie.gassama@univ-tours.fr) (N. Gassama).



**Fig. 1.** (a) Simplified geological map and location of Vanur wells. (1) charnockite, (2) Ramanathapuram sandstone, (3) Vanur sandstone, (4) Ottai clay with limestone lenses, (5) Kadaperikuppam limestone, (6) Manaveli clay + Turuvai limestone, (7) Cuddalore sandstone, (8) alluvium. (b) General water flow in the Vanur aquifer: identified (full arrow) and potential (dashed arrow) contributions. No seawater was evidenced and deepest boreholes from the western area seemed to be disconnected from those (#47 and 48) from the eastern area (crossed arrow).

2009). In order to identify the origin of salinity, the use of elemental and isotopic compositions of B (e.g. Vengosh et al., 1999; Sánchez-Martos et al., 2002) and Cl (e.g. Kaufmann et al., 1993; Lavastre et al., 2005) have been developed. Data on trace elements are scarcely used to identify aquifer end-members or to describe groundwater flow. The potential use of elements such as Re, Mo, U (Hodge et al., 1996) or As and other oxyanion-forming trace elements (Vinson et al., 2011) is limited to oxic waters because of their solubility. Lanthanide elements can be used as tracers (Stetzenbach et al., 2001) but only rarely have both water and aquifer formations been analyzed (Banks et al., 1999).

Here, a complementary study, dedicated to trace element fingerprinting and focused on the three main aquifers, was undertaken. Both aquifer formations and waters were investigated in order to distinguish the different water body signatures. The aim was to determine whether trace elements can be used as specific tracers of the end-members involved (Cuddalore and Vanur sandstones, charnockites). To assess the specificity of potential tracers, samples recovered from three secondary aquifers, which are components of the multilayered aquifer, were also studied. The interest in the Kaluvelly case is that the parent material of the two sandstones are the charnockites, providing, for a given trace element, a common mineralogical origin. Thus, for a given trace element, the dissolution rate of the minerals involved should be the same for all three aquifers for given physico-chemical conditions. Although the main hydraulic connections have previously been established, data on trace elements could also improve the description of mixing between water bodies. Knowledge of hydraulic connections throughout the aquifer is essential for better management of this resource, and this work could provide key information for aquifer management in such an area. The impact of fertilizers was also assessed.

## 2. Study area

Data on climate, hydrology, hydrogeology and a piezometric map for June 2000 are presented in D'Ozouville et al. (2006). Complementary data on geology, location and description of wells, historical piezometric data and a piezometric map for June 2001 are presented in Gassama et al. (2011).

The over-exploitation of aquifers has resulted in a piezometric depression in the Vanur sandstone aquifer, which has modified the natural groundwater flow and which will potentially lead to a degradation of water quality (D'Ozouville et al., 2006). Several

possible causes of salinization have been identified: (i) saline intrusion, (ii) infiltration of brackish waters from the Kaluvelly swamp, (iii) input linked to agricultural practices, and (iv) upward migration of older more saline groundwaters in response to the hydraulic gradient.

A simplified cross section of the sedimentary part is presented in Fig. 1b. Results for major elements and isotope ratios ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) revealed the recharge of the Vanur aquifer and slight mixing between aquifers varying according to monsoon input (Gassama et al., 2011). No seawater intrusion could be identified. The recorded salinity originated mainly from water–rock interaction. Hydraulic disconnection of some of the deepest parts of the Vanur aquifer occurred which can be linked to the balance between abstraction and recharge or to lithologic heterogeneities. The underlying charnockite aquifer which could potentially contain saline water was suspected to contribute to the deeper parts of Vanur. Infiltration of waters from the Kaluvelly swamp was suspected in the northern part of the aquifer (wells #7 and 10). In addition, a contribution from the Cuddalore aquifer was suspected through wells #47 and #48.

## 3. Sampling and analytical procedure

### 3.1. Sampling

The wells sampled were located in one of the three main aquifers, the Vanur and Cuddalore sandstones and the charnockite aquifers, and of some intermediate ones (the Ottai clay, the Turuvai and Kadaperikuppam limestone aquifers) (Fig. 1). Priority was given to cased boreholes. Waters were collected during five monitoring surveys spread from January 1999 to October 2001. Waters sampled in January 2001 (after the winter monsoon, HC survey) and in October 2001 (before the next winter monsoon, HE survey) were used to study trace elements. Based on results for major elements, the seasonal variation was assumed to be negligible for the Vanur and the charnockite aquifers and mainly recorded in the Cuddalore aquifer (Gassama et al., 2011).

Aquifer formations were sampled at the outcrop, inside the formation. One sample was selected for sandstone. As charnockites are known to be heterogeneous, two samples (#1 and #2) were collected. Several thin sections of each sample have been prepared. Samples were assumed to have not been modified by weathering processes according to the surface aspect together with the thin section study.

Analyses of major elements in aquifer formations were performed using X-ray fluorescence with a Philips PW2400 spectrometer using the “oxiquant” analytical procedure. Seventy-two natural rocks and clays were used as certified reference materials (CRMs) for calibration. The CIPW norm was used to calculate the mineralogical composition from the chemical one.

Sampling and analytical procedures, and results of analyses of the major elements in waters from the January and October 2001 surveys can be found in Gassama et al. (2011).

Ion charges have been omitted, in all the text, for simplicity.

### 3.2. Rock digestion

Rock samples were crushed in an agate mortar and then dried at 105 °C overnight (dry basis) prior to analysis. Digestion of samples (100 mg) was carried out using a microwave digestion system (Multiwave Sample Preparation System, Perkin Elmer/Par Physica) with HF and HClO<sub>4</sub> at high pressure (50–60 bar) and temperature (210 °C). After evaporation of HClO<sub>4</sub> and two consecutive evaporation steps with HCl, the residues were dissolved in HNO<sub>3</sub> and made up to 50 mL in volumetric flasks (final solution 2% HNO<sub>3</sub>) and stored in polyethylene bottles. The efficiency of digestion was checked and confirmed using a high pressure digestion system (PDS, Pressure Digestion System, Loftfields Analytical Solutions) following the same steps as described above. All reagents and water used were of high purity.

### 3.3. Trace element analyses

Concentrations of trace elements in the January 2001 survey waters were determined by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS, Agilent Technologies HP 4500), using In as an internal standard. The international geostandard SLRS-4 was used to check the accuracy and reproducibility of the results. Typical uncertainties, including all error sources, were below ±5% for all the trace elements (Yeghicheyan et al., 2001; Pédrot et al., 2010).

October 2001 survey water and rock analyses were performed using inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer/Sciex Elan 6000). The sample dilution factor ranged from 2–100 (water) and from 500–5000 (digestions) depending on the concentration of elements. Measurements of element concentrations were performed using Ru–Re (10 ng/mL) as internal standards and two calibration solutions (high purity chemical reagents). Calibration solutions were prepared from mono-elemental ICP-MS standard solutions and high purity chemical reagents (Merck). A batch of 5–7 samples was bracketed through two calibration procedures. Accuracy and precision of determinations were checked at regular intervals with certified reference materials (rocks: CRM; waters: NIST 1643d, NIST 1640, NRCC SLRS-4) with compositions similar to the analyzed samples (Govindaraju, 1994; Dulski, 2001).

The following trace elements were measured in the rocks: Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th and U. In waters, the following elements were measured: Fe, Mn, Li, Rb, Sr, Ba, Al, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Th, U, La, and Ce in the January 2001 series; Fe, Mn, Li, Be, B, Rb, Sr, Ba, Al, Ge, As, Se, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, Th and U in the October 2001 series.

## 4. Aquifer formation – Lithologic characteristics

The geological basement mostly consists of charnockites (Madras Granulite Block) which outcrop on the west and are overlain by sedimentary layers close to the coast. This sedimentary cover

consists of alternating layers of sandstones, claystones and limestones. This cover and the charnockites constitute a multilayered aquifer. The layers dip and thicken toward the sea (eastward) to a depth of up to 500 m (Jaya Kumar et al., 1984). Several aquifer formations have been recorded from the bottom to the top of the stratigraphic sequence (Fig. 1): the charnockites, Ramanathapuram sandstone, Vanur sandstone, Ottai clay (containing limestone lenses), Turuvai limestone, Kadaperikuppam limestone, Manaveli clay and Cuddalore sandstone. Three main aquifers are used for water supply (mainly for irrigation but also for domestic purposes): (i) the charnockite, (ii) the Vanur sandstone, (iii) and the Cuddalore sandstone aquifers.

Charnockites of the Indian peninsula originate from different geological events (Bhattacharya, 1996; Mezger and Cosca, 1999; Rickers et al., 2001). The Madras Granulite Block, sometimes referred to as the Eastern Ghats coastal belt, exhibits variable composition from acidic to basic granulites (Weaver et al., 1978). This group has a complex differentiation signature (Sen, 1974) consisting of protoliths originating from different magmas (Weaver et al., 1978). In addition, some studies have revealed that metasomatic processes have affected alkali elements and REE distribution; thus only a few rocks may have preserved their primary signatures (Bernard-Griffiths et al., 1987). Consequently, the studied charnockite aquifer may exhibit a broad range of chemical and mineralogical compositions and thus isotopic signatures. Based on field observations, two samples representative of local charnockites were collected. Thin section observation showed a composition of alkali feldspar, quartz, plagioclase, biotite, pyroxene, green hornblende, epidote, rutile, hydrous ferric oxides and apatite. This microscopic study and chemical analyses (Tables 1 and 2) evidenced that the charnockites sampled exhibited a dioritic (#1) and a granitic (#2) composition. Owing to the physical properties of the rock, water circulates in the charnockite aquifer through fissures and in weathered rock pockets. This may lead to heterogeneity in the chemical signature of the water.

Vanur sandstone outcrops in the west and becomes confined below Ottai clays eastward. The Cuddalore sandstone occurs as small plateaus on the east and west sides of the sedimentary cover. Lateritization processes have affected the exposed surface of the Cuddalore sandstone, which is capped by a ferruginised lag deposit (about 50 cm thick) (Bourgeon, 1988). Nodules of the lag deposit are coated with a thin film of Fe(III) oxides (goethite, hematite, magnetite) and the matrix between the nodules is rich in Fe(III) and kaolinite (Achyuthan, 1996). The ferricrete cap is thought to have been formed during the Late Tertiary to the Early Pleistocene during the uplift of the charnockite bedrock (Bourgeon, 1988; Achyuthan, 1996). This uplift accounts for the scouring of the top formation. The Vanur sandstone mostly consists of rounded silicate grains (quartz, feldspar, muscovite, biotite, zircon, epidote, garnet, kyanite, tourmaline and green hornblende), which were consolidated with carbonate cement. The superficial Cuddalore sandstone

**Table 1**  
CIPW normal composition of sampled charnockites expressed as% weight.

% weight	Charn1	Charn2
Quartz	1.9	34.6
Albite	19.9	31.4
Anorthite	25.3	13.3
Orthose	5.0	13.9
Diopside	17.3	0.0
Enstatite	5.2	1.6
Ferrosilite	21.3	2.9
Apatite	0.3	0.0
Ilmenite	2.4	0.2
Pyrolusite	0.2	0.0
Total	98.8	98.0

**Table 2**

Major element composition of host rocks (charnockite, Vanur and Cuddalore sandstone), and normalized composition to parent rocks.

mg/g	charnockite 1	charnockite 2	Vanur sandstone	Cuddalore sandstone	Vanur/charn1	Vanur/charn2	Cudd/charn1	Cudd/charn2
SiO <sub>2</sub>	52.13	73.19	84.2	72.66	1.62	1.15	1.39	0.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.07	13.54	4.03	2.83	0.29	0.30	0.20	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.17	1.99	3.09	15.33	0.22	1.55	1.08	7.70
MgO	5.29	0.64	1.06	0.1	0.20	1.66	0.02	0.16
CaO	9.76	2.67	1.16	0.05	0.12	0.43	0.01	0.02
Na <sub>2</sub> O	2.37	3.69	0.33	0.08	0.14	0.09	0.03	0.02
K <sub>2</sub> O	0.81	2.39	1.72	0.03	2.12	0.72	0.04	0.01
TiO <sub>2</sub>	1.26	0.23	0.84	3.61	0.67	3.65	2.87	15.70
MnO	0.19	0.03	0.07	0.08	0.37	2.33	0.42	2.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	<0.03	<0.03	0.07				
LOI	0.24				0.71	1.86	3.49	
<b>Total</b>	<b>100.45</b>	<b>99.11</b>	<b>98.39</b>	<b>98.33</b>				

enriched with r with reference to charnockites  
 depleted with r with reference to charnockites

comprises rounded, coarse and angular fine grains, mono- (mainly metamorphized quartz but also feldspar) or poly-crystalline, either coarse and rounded or fine and angular, coated with Fe(III) oxides. Some rutile, sphene, zircon, pyroxene and kyanite minerals were also observed. The permeability of these sandstones allows the flow of significant quantities of water (Jaya Kumar et al., 1984), the water body of each aquifer can be considered to be relatively homogeneous in contrast to charnockite.

## 5. Aquifer formation – Results and discussion

### 5.1. Chemical evolution during weathering

#### 5.1.1. Weathering intensity

The parent material of the Vanur sandstone has experienced one main weathering episode. In the case of the Cuddalore, the lateritization process has modified the chemical and mineralogical distribution resulting from the sandstone formation. The two sandstones are depleted in Al, Ca and Na compared to the charnockites (Table 2), which can be attributed to the weathering of ferromagnesian silicates and plagioclase. Considering the low solubility of Al, the high depletion observed suggests a significant loss of matter. Weathering induces a decrease in K, which is a mobile ion occurring in feldspar, and an increase in Ti, a low-mobility ion occurring in poorly soluble phases (e.g. rutile as a primary or secondary mineral). The variation in K and Ti concentrations (Table 2) suggests that the parent rocks of the two sandstones may be more closely related to charnockite #2 than to charnockite #1. Likewise, the chemical and mineralogical composition of the Vanur sandstone was more closely related than that of the Cuddalore sandstone to the parent rocks. The Cuddalore sandstone recorded a more intense weathering process (Table 2). This was confirmed by thin section microscopic observation (cf. Section 4). Hence, an increasing chemical gradient from charnockite #2, Vanur to Cuddalore sandstone could be observed.

#### 5.1.2. Alkali and alkaline earth elements

Charnockite #2 contained the highest concentration of Ba (Table 3). The Vanur sandstone was enriched in Mg (Table 2), Li, Rb and Cs (Table 3) compared to charnockite #2. This could be explained by clay entrapment (Nesbitt et al., 1980) because the concentration of these mobile elements decreases during weathering (of feldspars and micas). A similar pattern was not observed for the Cuddalore sandstone. This result is in accordance with a more

intense weathering process of the Cuddalore formation in the post consolidation period. With regard to charnockite #2, the Vanur was depleted in Be, Sr and Ba, and the Cuddalore sandstone was depleted in all the elements of this group.

#### 5.1.3. Transition elements, Ga, Ge, As, Se

The two sandstones were depleted in Cu and Ga, and enriched in Fe, Mn (Table 2), V, Cr, Pb, Ge, As and Se (Table 3) compared to charnockite #2. This enrichment was greater for the Cuddalore sandstone, which was also enriched in Co, Ni and Zn. The elements of this group are of low mobility under oxidizing conditions, except V, Cr and As, and all have high affinities for Fe and/or Mn oxyhydroxides (Buffle and De Vitre, 1994). Differences between the two sandstones may be linked to the lateritization process.

#### 5.1.4. Lanthanides, Y, Th, U, High Field Strength Elements (HFSE)

As lanthanides are low-mobility elements, their concentrations increase in the solid fraction of the residual material when weathering increases. Concentrations of Y, lanthanides, Th, U and HFSE (*senso stricto*: Zr, Nb, Hf, Ta) were greater in the two sandstones than in charnockite #2 (Table 3). The Cuddalore sandstone enrichment was up to 20 times higher. Considering the low P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of these rocks, lanthanide and Y enrichment cannot be attributed to the accumulation of phosphate minerals (Banfield and Eggleton, 1989; Aubert et al., 2001). Lanthanide, Y, Th, U and HFSE enrichment could instead be linked to the stability of typical bearing minerals such as zircon or rutile. Carbonate and Fe oxyhydroxide precipitation may also be involved in the accumulation of lanthanides (Brookins, 1989; Sholkovitz et al., 1992; de Carlo et al., 1997), Y, Th, and U in the sandstone of Vanur (carbonate) and Cuddalore (Fe oxyhydroxide), respectively. Europium is divalent and can substitute for Ca in minerals during rock genesis. As low plagioclase content was observed in the two sandstones, the Eu depletion recorded here may be linked to the weathering of parent-rock plagioclase which is usually enriched in Eu. A high Ce enrichment in sandstones related to the charnockite was also recorded. This positive anomaly is the result of the oxidation of Ce(III) to the immobile form Ce(IV) (Brookins, 1989). This has been observed in several laterite profiles developed on igneous rocks, where Ce was oxidized to cerianite (CeO<sub>2</sub>) in the ferruginous unit and accumulated in higher concentrations than other REE (Braun et al., 1990; Valetton et al., 1997; Dequincey et al., 2002; Ndjigui et al., 2008).

**Table 3**

Trace element composition of host rocks (charnockite, Vanur and Cuddalore sandstone), and normalized composition to parent rocks. Elements are classified according to chemical properties and atomic numbers.

$\mu\text{g/g}$	charnockite 1	charnockite 2	Vanur sandstone	Cuddalore sandstone	Vanur/charn1	Vanur/charn2	Cudd/charn1	Cudd/charn2
Li	11.5	10.2	14.3	1.8	1.2	1.4	0.2	0.2
Be	0.5	0.8	0.0	0.4	0.0	0.0	0.8	0.5
Rb	27.5	28.9	42.6	0.7	1.5	1.5	0.0	0.0
Sr	132.7	419.0	85.5	4.0	0.6	0.2	0.0	0.0
Cs	1.0	0.1	0.2	0.1	0.2	2.0	0.1	1.0
Ba	242.7	1066.3	549.2	116.3	2.3	0.5	0.5	0.1
V	351.3	26.9	41.2	170.7	0.1	1.5	0.5	6.3
Cr	112.9	8.3	34.5	439.5	0.3	4.2	3.9	53.0
Co	47.9	5.7	4.9	19.1	0.1	0.9	0.4	3.4
Ni	77.1	8.6	3.2	51.0	0.0	0.4	0.7	6.0
Cu	180.1	57.0	6.4	50.7	0.0	0.1	0.3	0.9
Zn	133.4	48.3	41.5	96.4	0.3	0.9	0.7	2.0
Pb	3.72	10.51	10.13	92.77	2.7	1.0	24.9	8.8
Ga	19.0	16.9	4.2	10.8	0.2	0.2	0.6	0.6
Ge	0.1	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	5.0	5.0
As	1.4	2.0	1.8	6.2	1.3	0.9	4.5	3.1
Se	3.3	0.3	0.6	6.4	0.2	1.8	2.0	19.7
Y	25.1	1.1	13.9	23.9	0.6	12.6	1.0	21.7
La	10.0	16.0	15.2	183.3	1.5	1.0	18.3	11.5
Ce	22.7	22.9	36.0	974.7	1.6	1.6	42.9	42.6
Pr	2.8	1.8	3.0	42.7	1.1	1.7	15.0	23.2
Nd	12.5	5.6	10.8	153.1	0.9	1.9	12.2	27.3
Sm	3.16	0.55	1.93	22.84	0.6	3.5	7.2	41.3
Eu	1.03	0.79	0.34	1.54	0.3	0.4	1.5	1.9
Gd	4.03	0.31	2.13	14.84	0.5	6.9	3.7	48.0
Tb	0.69	0.05	0.38	1.78	0.6	7.6	2.6	35.6
Dy	4.63	0.19	2.45	7.31	0.5	12.9	1.6	38.5
Ho	1.04	0.05	0.53	1.15	0.5	10.6	1.1	23.0
Er	3.01	0.12	1.58	2.55	0.5	13.2	0.8	21.3
Tm	0.46	0.03	0.24	0.33	0.5	8.0	0.7	11.0
Yb	2.96	0.15	1.60	2.20	0.5	10.7	0.7	14.7
Lu	0.45	0.03	0.24	0.31	0.5	8.0	0.7	10.3
Th	1.97	0.38	7.21	103.10	3.7	18.8	52.3	268.8
U	0.51	0.17	0.51	3.23	1.0	2.9	6.3	18.6
Zr	84.3	61.9	79.2	303.9	0.9	1.3	3.6	4.9
Nb	3.9	2.4	11.4	55.4	2.9	4.8	14.2	23.3
Hf	2.45	1.87	2.12	7.96	0.9	1.1	3.2	4.3
Ta	0.36	0.34	0.37	2.24	1.0	1.1	6.2	6.6

enriched with reference to charnockites

depleted with reference to charnockites

### 5.1.5. General pattern

Few binary correlations were observed between chemical elements. This may imply that most of the elements were involved in several mechanisms. Potassium and Sr (Fig. 2a and b) exhibited a negative correlation with Ti, whereas Cr and Se (Fig. 2c and d) exhibited a positive correlation. These relationships suggest that chemical processes were the main factors governing loss of these elements and that they were involved in the same kinds of chemical reactions. Data distribution (Fig. 2) confirms that charnockite #2 represents the parent rocks of the sandstones, and the increasing chemical gradient from charnockite #2, Vanur to Cuddalore sandstone.

### 5.2. Elementary signature of reservoirs

Results evidence that the two sandstones resulted from the weathering of charnockite and that charnockite #2 is the parent rocks. Therefore, charnockite #2 is likely representative of local charnockite. The Cuddalore sandstone originated from a more in-

tense weathering process than the Vanur sandstone. In addition, elements with high affinities for Fe and/or Mn oxyhydroxydes have accumulated in the Cuddalore formation during lateritization. According to the data specific tracers for the charnockite reservoir are potentially Be, Sr, Ba, Cu and Ga. Whereas, Fe, Mn, Ti, V, Cr, Pb, Se, Y, lanthanides, Th, U and HFSE could be considered as specific tracers for the two sandstones. To distinguish the two sandstones, Vanur was enriched in Li, Rb and Cs, but depleted in Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As and Eu.

### 6. Trace elements in groundwater – Results and discussion

While the Cuddalore aquifer is unconfined (#19, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 53), samples from the Vanur aquifer were taken from both the confined (#4, 7, 10, 13, 26, 27, 29, 35, 47, 48) and unconfined (#15, 16, 17, 24, 25, 30) areas. The deepest boreholes are #4, 7, 13, 29, 35, 47 and 48. Fertilizer contamination was identified in borehole #16 through Cl contents (KCl input; Gassama

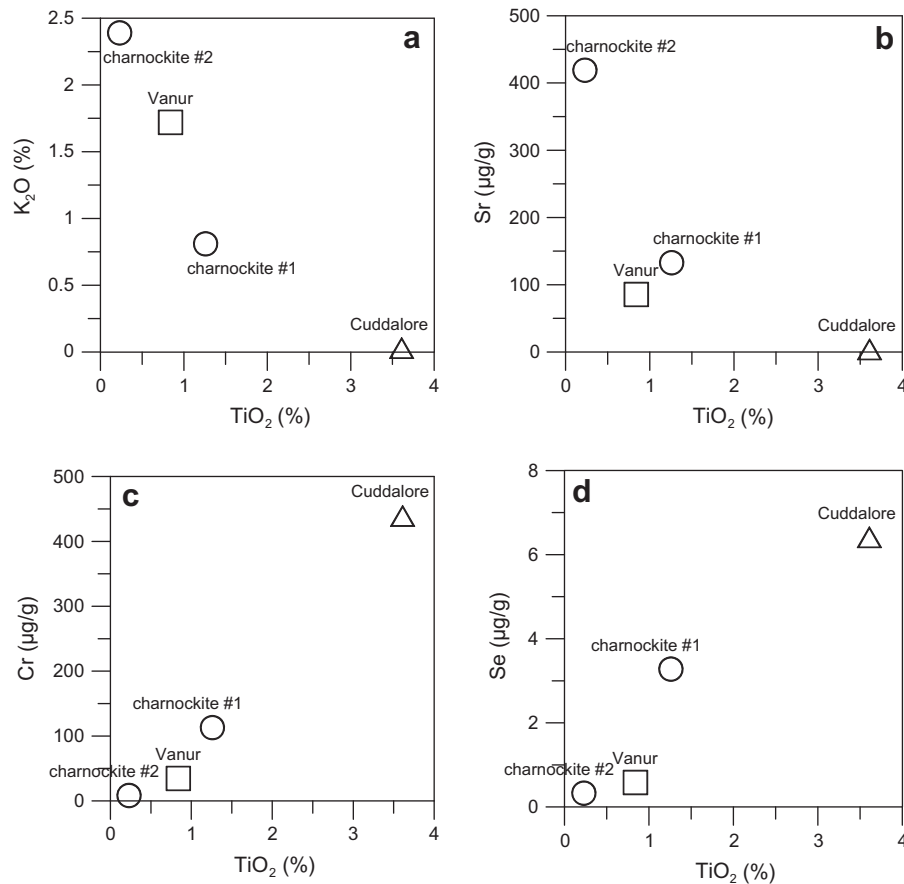


Fig. 2. Distribution of: (a) K<sub>2</sub>O (10<sup>-2</sup> g/g), (b) Sr (µg/g), (c) Cr (µg/g), and (d) Se (µg/g) concentration in the aquifer formations as a function of TiO<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> g/g) concentration.

et al., 2011). Because little information was available on borehole casing, samples from the charnockite aquifer (#2, 23, 31, 32, 33, 34, 49, 50, 52) were collected in the unconfined area to prevent the risk of sampling waters mixed within the borehole.

In all the water samples analyzed, the Na concentration increased steadily in line with the advancement of water–rock interaction (Fig. 3a). By comparing the concentrations of selected elements with that of Na it was possible to classify boreholes: the lowest end-member comprised the Cuddalore samples, followed by the Vanur recharge waters, whereas the highest end-member comprised the deepest boreholes of the Vanur aquifer and the more mineralized waters of the charnockite aquifer.

### 6.1. Alkali and alkaline earth elements (Li, Sr, Rb, Ba, Be)

In the charnockite aquifer, waters were Li-depleted (Tables 4a, b, Fig. 3b) compared to those from Vanur for similar Na concentrations. The range for Cuddalore waters were as for the samples from the Vanur recharge area, from 0.4 to 2.9 × 10<sup>-6</sup> mol/L. In the Vanur aquifer, the correlation (for January and October 2001 series; molar expression) can be calculated as follows:

$$[\text{Li}] = 9.18 \times 10^{-4} [\text{Na}] - 7.80 \times 10^{-7} \quad n = 22 \quad R^2 = 0.562 \quad (1)$$

The weak correlation coefficient was due to #47 and 48, which were Li-enriched compared to Vanur waters from the other boreholes. In the Vanur, the Li distribution followed the water–rock interaction pattern, and its waters were richer in Li than those from charnockite, in accordance with rock data. The Li distribution between the Cuddalore and the charnockite waters did not match the rock ratio. It, therefore, seems that the available stock and reaction time are

not the only significant parameters controlling Li release in these waters; another probable factor is the nature of the Li-bearing mineral. When Li originates from biotite, Mg and Li are correlated (Beaucaire and Michard, 1982) because Li substitutes for Mg in the octahedral site. This relationship was not observed in the charnockite waters (Fig. 3c). Lithium can also originate from other micas and from pyroxene (Teng et al., 2008) where it can substitute for Mg or for Fe(II). As a result, no link with Mg was observed. In addition, clays found in the soils and superficial parts of the aquifer may alter the Li distribution (Nesbitt et al., 1980).

Strontium distribution followed the water–rock interaction pattern (Fig. 3d) in all the aquifers, except in #47 which exhibited a particularly high Sr content. Strontium can substitute for Ca in plagioclase, hornblende and carbonate minerals. Calcium and Sr can also substitute for K in micas and alkali feldspars. In the charnockite, Sr was probably mainly released from plagioclase (Bau et al., 2004). In the Vanur sandstone, Sr was probably released from detritic plagioclase and alkali feldspar, and from carbonate cement dissolution. Strontium distribution suggested that the Sr-bearing minerals were more Sr-enriched in the Vanur aquifer than in the charnockite aquifer (Fig. 4a). Due to Sr incorporation during calcite precipitation (e.g. Tang et al., 2008) and to its structural properties (Lucas-Girot et al., 2007), the Sr-rich mineral in Vanur is likely to be carbonate cement. In the Vanur aquifer, the following correlation (for the January and October 2001 series) can be calculated, omitting HC35 which was suspected to have an input from another aquifer (Gassama et al., 2011; input from Ottai-like water (HC37), see also results for Ba):

$$[\text{Sr}] = 2.43 \times 10^{-2} [\text{Ca}] - 2.44 \times 10^{-5} \quad n = 22 \quad R^2 = 0.521 \quad (2)$$



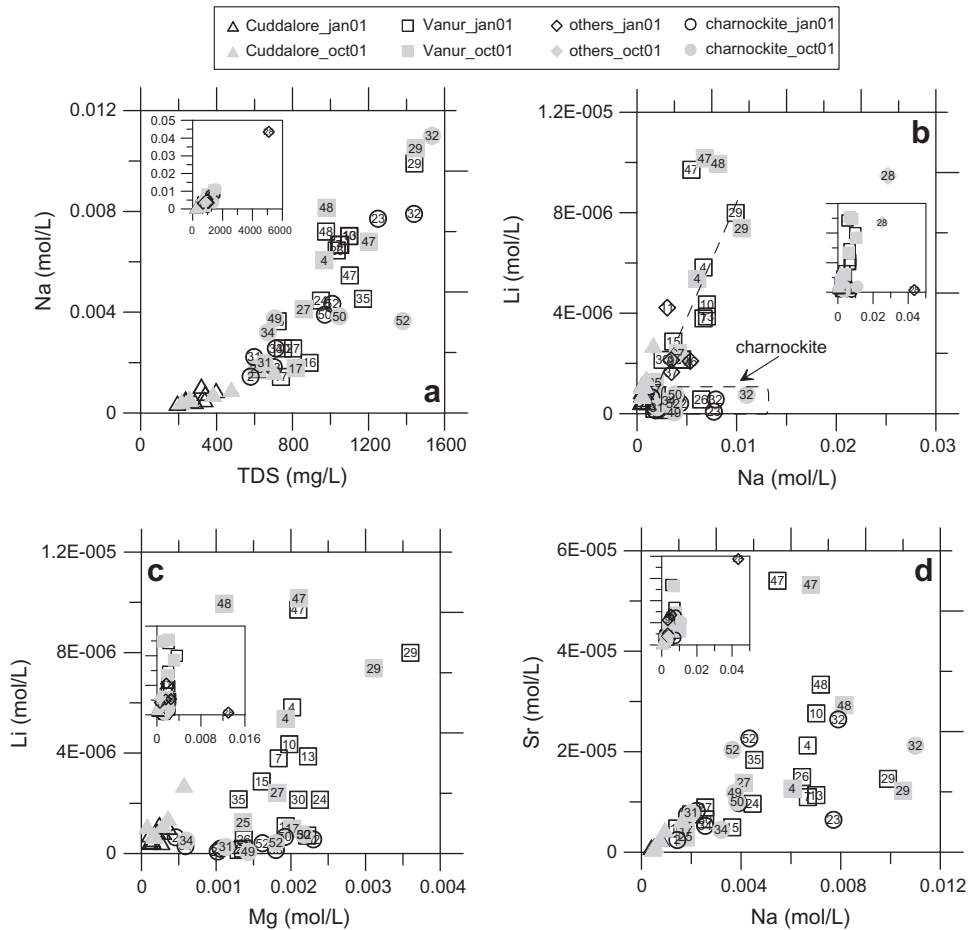


Fig. 3. Distribution of: (a) Na versus TDS, (b) Li versus Na, (c) Li versus Mg, and (d) Sr versus Na in water samples (molar concentrations).

The low correlation coefficient is probably due to the low degree of mixing with other aquifers and because Sr can originate from different minerals.

Strontium was not a suitable tracer to distinguish between the aquifers. Waters from the Vanur and from the charnockite aquifers exhibited a similar pattern (Figs. 3d and 4a) although the Vanur rocks were Sr-depleted compared to charnockite (Table 3).

Rubidium substitutes for K in both biotite and K-feldspar. Distribution of Rb with that of K followed the expected pattern (Fig. 4b). However, #7, a deep borehole (210 m deep), and #17, in the recharge area, exhibited an exceptionally high concentration of K compared to other Vanur waters (Tables 4a and 4b) and a higher Rb/K ratio. The high <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio and the high Rb contents (Fig. 4c) of #7 and #17 could be explained by contamination from fertilizer input such as Fert2 (mainly composed of KCl, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio = 0.714050) (Gassama et al., 2011). Vanur waters were richer in Rb than those from charnockite (Table 3) in line with the contrasting distribution in host rocks. This apparent correlation between rocks and waters was not observed in the Cuddalore aquifer. In the Vanur aquifer, the correlation (for January and October 2001 series) can be calculated as follows, omitting #7 and 17:

$$[Rb] = 2.21 \times 10^{-4} [K] + 8.71 \times 10^{-9} \quad n = 20 \quad R^2 = 0.637 \quad (3)$$

The potential location of Ba in minerals is the same as for Sr. In the water samples studied, Ba distribution was independent of K, but followed that of Ca (Fig. 4d). As in the rocks, waters from the charnockite aquifer were Ba-enriched compared to those from the Vanur and Cuddalore aquifers (Table 3, Fig. 4d). Even the deepest Vanur boreholes exhibited a lower Ba content than charnockite boreholes. Barium, therefore, appears to originate mainly from

weathering of plagioclase (and to a lesser degree of hornblende). By plotting Ba against Li distribution it is possible to differentiate between charnockite and Vanur waters (Fig. 5a) even if some Vanur boreholes appear to have mixed waters. However, waters from the carbonate reservoirs display a similar pattern to that of the charnockite group (Fig. 5a). Thus, 3 types of water can be distinguished (Fig. 5a): (i) “superficial”, i.e. waters from unconfined aquifers with high Ba and low Li concentrations (charnockite, Kaddaperikuppam and Turovai), (ii) shallow to deep waters from confined aquifers with low Ba and high Li concentration (Ottai and Vanur), and (iii) waters from the Cuddalore aquifer with low Ba and Li concentrations. As previously reported (Gassama et al., 2011), #53 (Cuddalore) appears to have a significant input from the Vanur (Fig. 5a). In the Vanur (Fig. 5b), the marked input of superficial water recorded in #16 and #30 was expected, but that recorded for #26, 27, 35, 7 and 10 (confined aquifer) was not. This observation suggests hydraulic connections between some Vanur boreholes and the above aquifers. Because of the low relief and the traditional rainwater harvesting through shallow tanks (D’Ozouville et al., 2006), running waters supplying the swamp came mainly from the charnockite outcrop area. Infiltration of swamp waters was suspected in #7 and 10 from major elements in January 1999 and October 2000, and in January 1999 and October 2001, respectively (Gassama et al., 2011). In contrast to major elements, the swamp signature seems to remain measurable for Ba in January 2001. The recorded fertilizer input in #7, from Rb and the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio, could be ascribed to an infiltration of swamp waters mixed with irrigation waters. The input signature can sometimes fall rapidly as observed in #27 between January 2001 and October 2001 (Fig. 5b).

**Table 4a**  
January 2001. Trace element concentrations (mol/L) in waters. TDS as mg/L. n.d.: not detected. sw: swamp; V: Vanur, ch: charnockite, K: Kaddaperikuppam, O: Ottai, T: Turuvai, and Cd: Cuddalore aquifer.

Label	pH	TDS	Fe	Mn	Li	Rb	Sr	Ba	Al	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	La	Ce	
HC6	<i>ery</i>	6.2	111	6.88E-07	2.19E-07	5.9E-08	3.01E-08	8.9E-07	1.87E-07	6.00E-08	8.1E-09	1.04E-08	1.62E-08	n.d.	8.98E-10	2.15E-11	5.0E-11	4.03E-10	5.85E-10
HC8	<i>ery</i>	7.6	309	6.71E-07	7.59E-08	4.16E-07	3.29E-08	2.22E-06	5.48E-07	1.53E-07	1.88E-08	3.01E-08	5.71E-08	n.d.	4.73E-10	2.59E-11	2.18E-09	3.46E-10	2.07E-10
HC20	<i>sw</i>	7.2	9115	3.20E-08	1.05E-06	3.87E-06													
HC22	<i>sw</i>	7.88	10203	1.10E-08	7.6E-09	3.88E-06	1.84E-07	3.68E-05	7.78E-07	1.56E-07	8.66E-07	8.44E-08	7.97E-08	6.9E-10	5.30E-10	5.90E-11	7.15E-09	5.44E-10	1.85E-10
HC4	<i>V</i>	6.69	1051	8.00E-07	3.66E-08	5.82E-06	3.25E-08	2.12E-05	4.29E-07	1.67E-08	2.87E-08	1.24E-08	5.60E-08	n.d.	7.87E-10	1.72E-11	2.22E-09	2.30E-10	8.6E-11
HC7	<i>V</i>	7.56	1046	3.47E-07	6.61E-08	3.79E-06	6.11E-08	1.10E-05	7.13E-07	5.52E-08	1.81E-08	1.15E-08	2.17E-08	n.d.	2.85E-10	8.6E-12	9.7E-11	1.94E-10	7.9E-11
HC10	<i>V</i>	6.89	1097	6.50E-08	5.3E-09	4.35E-06	3.49E-08	2.76E-05	1.00E-06	4.63E-08	3.48E-08	1.73E-08	1.39E-07	n.d.	5.26E-10	8.6E-12	8.47E-09	1.37E-10	7.1E-11
HC13	<i>V</i>	7.00	1099	6.16E-06	7.00E-07	3.87E-06	3.03E-08	1.14E-05	9.7E-08	1.49E-07	3.58E-08	1.15E-08	4.22E-08	n.d.	2.41E-10	6.46E-11	3.48E-08	2.59E-10	2.11E-09
HC15	<i>V</i>	7.05	721	6.70E-08	2.21E-08	2.87E-06	3.08E-08	4.94E-06	1.14E-07	5.00E-08	9.2E-09	8.7E-09	1.03E-07	n.d.	4.10E-10	1.72E-11	1.30E-08	7.9E-11	2.9E-11
HC16	<i>V</i>	6.69	889	6.50E-08	6.8E-09	7.17E-07	2.88E-08	7.51E-06	6.63E-07	2.30E-08	3.44E-08	1.48E-08	2.14E-07	n.d.	5.89E-10	8.6E-12	1.09E-08	6.5E-11	1.4E-11
HC17	<i>V</i>	6.70	739	1.30E-08	1.3E-09	1.09E-06	5.80E-08	4.72E-06	1.00E-07	3.96E-08	9.8E-09	7.7E-09	4.39E-08	n.d.	3.67E-10	4.31E-11	2.08E-08	9.4E-11	2.9E-11
HC24	<i>V</i>	7.08	949	1.48E-07	1.83E-08	2.14E-06	1.93E-08	9.63E-06	5.2E-08	1.25E-07	3.63E-08	2.33E-08	2.29E-07	8.E-11	3.38E-10	2.59E-11	3.97E-08	1.37E-10	9.3E-11
HC25	<i>V</i>	6.82	613	2.61E-07	4.45E-08	1.91E-07	3.46E-08	3.01E-06	3.0E-08	4.48E-08	2.7E-09	6.0E-09	5.69E-08	9.E-11	5.16E-10	4.22E-11	2.84E-09	3.31E-10	2.9E-11
HC26	<i>V</i>	6.85	1032	6.67E-07	9.51E-08	5.63E-07	1.46E-08	1.50E-05	1.08E-06	2.63E-08	2.73E-08	2.17E-08	3.89E-07	1.0E-10	5.31E-10	2.80E-11	9.89E-09	1.58E-10	3.6E-11
HC27	<i>V</i>	6.57	803	2.11E-07	1.47E-08	1.41E-07	1.47E-08	8.90E-06	1.39E-06	3.11E-08	1.54E-08	1.57E-08	5.18E-07	1.2E-10	3.11E-09	1.55E-11	1.10E-08	1.22E-10	2.1E-11
HC29	<i>V</i>	6.93	1442	8.18E-07	1.30E-07	7.99E-06	3.74E-08	1.46E-05	1.58E-07	3.26E-08	6.75E-08	1.87E-08	4.22E-07	1.4E-10	9.89E-10	1.08E-11	1.43E-08	7.9E-11	5.0E-11
HC30	<i>V</i>	6.82	750	6.3E-09	5.1E-09	2.14E-06	3.45E-08	6.53E-06	8.44E-07	2.74E-08	1.48E-08	1.61E-08	7.04E-08	1.3E-10	4.44E-10	5.52E-11	1.42E-08	7.9E-11	2.9E-11
HC35	<i>V</i>	6.57	1171	2.07E-07	4.60E-08	2.16E-06	2.09E-08	1.84E-05	7.48E-07	3.33E-08	3.46E-08	2.12E-08	9.29E-08	1.24E-09	3.33E-10	1.08E-11	1.53E-08	1.30E-10	6.4E-11
HC47	<i>V</i>	7.06	1101	1.16E-07	1.08E-07	9.71E-06	4.56E-08	5.40E-05	2.91E-07	4.11E-08	4.69E-08	1.97E-08	1.89E-07	n.d.	7.72E-10	8.6E-12	3.86E-10	1.80E-10	6.4E-11
HC48	<i>V</i>	6.94	976				4.48E-08	3.34E-05	5.04E-07	3.44E-08	4.90E-08	1.15E-08	1.13E-07	n.d.	1.45E-10	3.88E-11	1.30E-10	1.37E-10	8.6E-11
HC2	<i>ch</i>	7.51	579	1.80E-08	2.98E-07	6.45E-07	4.2E-09	2.41E-06	6.37E-07	4.52E-08	2.00E-08	1.68E-08	1.32E-06	n.d.	1.28E-09	2.15E-11	1.13E-10	1.58E-10	3.6E-11
HC23	<i>ch</i>	6.97	1250	2.93E-06	2.18E-07	7.99E-08	6.10E-07	6.44E-06	6.81E-07	8.00E-08	1.48E-07	1.83E-07	1.08E-06	1.7E-10	4.25E-10	1.94E-11	1.72E-10	1.94E-10	2.9E-11
HC31	<i>ch</i>	7.16	598	9.7E-09	3.30E-08	1.91E-07	8.3E-09	8.20E-06	1.31E-06	2.70E-08	4.0E-09	1.02E-08	6.16E-08	n.d.	8.2E-11	2.97E-11	6.06E-09	5.8E-11	1.4E-11
HC32	<i>ch</i>	7.53	1439	3.60E-08	3.36E-08	5.63E-07	1.77E-08	2.64E-05	2.28E-06	5.93E-08	8.17E-08	3.19E-08	1.35E-07	n.d.	3.48E-10	2.37E-11	1.01E-08	3.17E-10	2.9E-11
HC33	<i>ch</i>	6.82	701	2.50E-07	1.07E-08	1.41E-07	1.06E-08	7.46E-06	4.08E-07	7.96E-08	4.81E-08	1.75E-08	4.02E-08	n.d.	1.66E-09	1.98E-11	5.40E-09	1.73E-10	5.7E-11
HC34	<i>ch</i>	7.24	712	3.50E-08	7.54E-08	2.95E-07	1.9E-09	5.23E-06	2.00E-07	3.19E-08	2.29E-08	1.24E-08	5.54E-08	n.d.	1.30E-10	9.1E-12	5.91E-09	8.6E-11	4.3E-11
HC50	<i>ch</i>	7.14	970	1.42E-07	7.03E-08	6.60E-07	1.60E-08	9.76E-06	1.77E-06	7.30E-08	2.60E-08	3.37E-08	1.28E-07	n.d.	5.31E-10	4.31E-11	6.68E-09	2.74E-10	5.78E-10
HC52	<i>ch</i>	7.29	1010	2.20E-08	2.84E-07	4.11E-07	7.6E-09	2.26E-05	1.71E-06	3.00E-08	4.96E-08	1.32E-08	5.31E-08	n.d.	1.93E-10	4.3E-12	7.89E-09	1.15E-10	8.6E-11
HC9	<i>K</i>	6.83	1073	1.20E-08	2.08E-08	2.13E-06	9.2E-09	2.23E-05	1.85E-06	2.22E-08	3.52E-08	1.57E-08	2.37E-08	n.d.	5.55E-10	1.72E-11	1.92E-08	1.51E-10	7.1E-11
HC11	<i>K</i>	7.71	693	1.17E-07	1.27E-08	4.22E-06	1.59E-08	7.81E-06	1.67E-06	2.74E-08	3.96E-08	1.48E-08	1.06E-08	n.d.	1.98E-10	8.6E-12	9.87E-09	1.87E-10	8.6E-11
HC28	<i>O</i>	6.77	5085	8.69E-05	4.01E-08	2.95E-07	4.84E-08	7.74E-05	5.16E-07	5.15E-08	5.60E-07	5.51E-08	3.26E-07	2.2E-10	4.97E-10	1.03E-10	8.07E-08	2.38E-10	1.0E-10
HC36	<i>T</i>	6.76	986	2.35E-06	1.09E-07	2.09E-06	2.54E-08	2.71E-05	2.08E-06	2.85E-08	4.52E-08	2.83E-08	1.05E-06	1.E-10	2.56E-10	6.21E-11	1.78E-08	1.30E-10	2.1E-11
HC37	<i>O</i>	6.34	1025	1.34E-07	5.0E-09	1.65E-06	7.1E-09	1.03E-05	1.00E-06	5.81E-08	3.13E-08	1.81E-08	5.60E-08	1.2E-10	1.11E-09	5.60E-11	1.94E-08	8.6E-11	2.9E-11
HC19	<i>Cd</i>	5.45	341	3.90E-08	2.07E-07	8.49E-07	1.72E-08	2.61E-06	3.86E-07	5.89E-08	1.04E-08	4.4E-09	9.29E-08	1.3E-10	3.28E-10	2.15E-11	1.45E-09	1.87E-10	1.14E-10
HC38	<i>Cd</i>	5.39	238	6.81E-06	1.09E-07	4.88E-07	1.30E-08	1.23E-06	4.05E-07	4.56E-08	9.0E-09	1.23E-06	3.91E-07	n.d.	1.92E-07	2.59E-11	4.12E-10	1.08E-09	4.92E-10
HC39	<i>Cd</i>	5.57	193	7.80E-08	1.93E-08	4.51E-07	1.02E-08	1.01E-06	3.90E-07	2.93E-08	5.8E-09	1.53E-07	7.82E-06	1.71E-09	1.85E-08	2.15E-11	7.60E-10	8.14E-10	5.7E-11
HC40	<i>Cd</i>	5.34	320	6.00E-08	1.28E-08	4.44E-07													
HC42	<i>Cd</i>	5.22	237	6.40E-07	1.00E-07	5.72E-07													
HC43	<i>Cd</i>	5.37	260	5.20E-06	1.26E-06	7.59E-07													
HC44	<i>Cd</i>	5.78	286	2.95E-07	7.13E-08	8.87E-07													
HC45	<i>Cd</i>	5.82	338	3.33E-07	6.87E-08	1.16E-06													
HC46	<i>Cd</i>	5.84	398	9.70E-08	5.12E-08	1.06E-06	1.32E-08		5.32E-07	4.74E-08	9.8E-09	2.59E-07	2.05E-06	9.7E-10	2.76E-08	4.3E-12	1.60E-09	2.30E-10	1.57E-10

**Table 4b**

October 2001. Trace element concentrations (mol/L) in waters. TDS as mg/L. n.d.: not detected. V: Vanur, ch: charnockite, Cd: Cuddalore, and O: Ottai aquifer.

Label	pH	TDS	Fe	Mn	Li	Be	B	Rb	Sr	Ba	Al	Ge	As	Se	Sc	
HE4	V	6.90	968	n.d.	1.05E-08	5.36E-06	n.d.	1.06E-05	3.31E-08	1.26E-05	3.83E-07	4.35E-08	1.12E-09	8.81E-08	2.75E-08	1.87E-08
HE17	V	7.00	816	n.d.	3.3E-09	9.90E-07	n.d.	7.11E-06	6.13E-08	4.30E-06	5.4E-08	6.69E-08	3.88E-09	3.57E-08	2.96E-08	3.10E-08
HE25	V	7.03	612	n.d.	2.57E-08	1.25E-06	3.4E-09	7.49E-06	3.47E-08	3.05E-06	7.8E-08	1.83E-08	n.d.	8.07E-08	2.16E-08	2.20E-08
HE27	V	6.95	859	n.d.	1.21E-08	2.41E-06	5.9E-09	1.76E-05	2.59E-08	1.38E-05	5.49E-07	5.10E-08	6.3E-10	6.72E-08	2.77E-08	2.77E-08
HE29	V	6.95	1448	1.28E-06	1.11E-07	7.37E-06	1.33E-08	1.37E-05	4.09E-08	1.22E-05	1.69E-07	1.74E-08	1.24E-09	1.14E-07	3.01E-08	1.94E-08
HE47	V	6.93	1202	4.48E-07	1.42E-07	1.02E-05	1.11E-08	1.71E-05	4.80E-08	5.32E-05	2.96E-07	2.22E-08	2.76E-09	3.07E-08	3.42E-08	2.00E-08
HE48	V	7.22	978	n.d.	2.39E-07	9.94E-06	3.9E-09	1.00E-05	4.02E-08	2.93E-05	3.93E-07	1.15E-08	2.69E-09	2.61E-08	1.86E-08	1.28E-08
HE31	ch	6.98	652	n.d.	1.74E-08	2.60E-07	1.1E-09	4.44E-06	1.26E-08	7.79E-06	9.70E-07	5.85E-08	8.7E-10	1.33E-08	2.51E-08	2.27E-08
HE32	ch	7.19	1534	n.d.	9.66E-08	7.45E-07	n.d.	9.98E-06	n.d.	2.12E-05	1.47E-06	5.44E-08	4.4E-10	4.69E-08	5.45E-08	3.23E-08
HE34	ch	7.52	670	3.17E-07	1.96E-07	5.12E-07	1.19E-08	5.56E-06	2.14E-08	4.45E-06	3.89E-07	8.31E-07	1.23E-09	1.58E-08	2.09E-08	3.36E-08
HE49	ch	7.17	707	n.d.	1.83E-08	5.8E-08	2.2E-09	8.21E-06	1.58E-08	1.19E-05	1.47E-06	4.62E-08	7.37E-09	1.01E-08	6.04E-08	2.85E-08
HE50	ch	6.92	1046	n.d.	4.64E-08	7.70E-07	n.d.	6.24E-06	1.41E-08	1.00E-05	1.83E-06	1.31E-07	1.09E-09	2.72E-08	3.41E-08	3.49E-08
HE52	ch	7.15	1381	n.d.	1.20E-06	4.17E-07	4.2E-09	5.05E-06	n.d.	2.04E-05	1.61E-06	1.09E-07	5.2E-10	3.41E-08	2.38E-08	3.63E-08
HE19	Cd	5.94	381	n.d.	1.54E-07	1.13E-06	2.6E-09	9.28E-06	1.69E-08	2.55E-06	3.34E-07	9.22E-08	n.d.	5.57E-09	1.19E-08	4.25E-08
HE38	Cd	5.77	255	3.62E-05	1.36E-06	6.95E-07	2.0E-09	7.59E-06	1.48E-08	1.18E-06	3.88E-07	n.d.	1.25E-09	2.32E-09	9.79E-09	3.21E-08
HE42	Cd	5.83	259	n.d.	7.58E-08	7.57E-07	8.5E-09	8.82E-06	1.29E-08	1.23E-06	2.41E-07	7.38E-08	1.09E-09	2.96E-09	3.71E-09	3.76E-08
HE43	Cd	5.31	215	3.74E-05	1.05E-06	1.10E-06	1.32E-08	5.26E-06	1.35E-08	6.5E-07	3.21E-07	3.26E-08	1.97E-09	9.1E-10	5.4E-10	3.86E-08
HE46	Cd	6.55	478	n.d.	3.28E-08	1.41E-06	1.11E-08	6.29E-06	2.81E-08	4.47E-06	5.66E-07	3.71E-08	2.76E-09	9.34E-09	1.39E-08	4.23E-08
HE53	Cd	6.80	704	3.61E-08	3.37E-07	2.73E-06	n.d.	8.07E-06	2.44E-08	6.38E-06	2.53E-07	2.91E-08	2.36E-09	9.08E-09	1.24E-08	3.11E-08
HE28	O	6.96	3427	4.52E-04	1.58E-05	9.47E-06	8.5E-09	2.92E-05	2.12E-08	3.79E-05	4.56E-07	6.53E-08	9.0E-10	8.76E-08	1.83E-07	2.35E-08
HE37	O	6.97	872	n.d.	8.2E-09	2.21E-06	1.E-10	1.30E-05	7.4E-09	7.76E-06	7.06E-07	2.41E-07	4.1E-10	2.41E-08	3.5E-10	3.27E-08

Label	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb	Th	U	
HE4	V	2.91E-07	5.71E-08	n.d.	1.1E-09	1.07E-08	1.23E-08	1.70E-07	2.24E-08	4.E-11	1.23E-09	n.d.	1.41E-09
HE17	V	3.61E-07	1.47E-07	3.8E-09	1.9E-09	4.9E-09	2.16E-08	2.34E-07	3.35E-09	n.d.	5.94E-10	n.d.	1.95E-08
HE25	V	2.85E-07	2.27E-07	n.d.	9.E-10	5.1E-09	7.2E-09	1.60E-07	3.09E-09	n.d.	7.2E-11	n.d.	3.26E-09
HE27	V	2.55E-07	2.37E-07	2.3E-09	1.8E-09	1.39E-08	1.64E-08	4.89E-07	1.31E-08	1.6E-10	1.05E-09	n.d.	2.03E-08
HE29	V	3.81E-07	1.14E-07	8.0E-09	2.2E-09	8.7E-09	2.34E-08	8.97E-07	1.51E-08	9.E-11	7.24E-10	n.d.	1.14E-08
HE47	V	6.47E-07	7.26E-08	5.8E-09	1.7E-09	1.19E-08	2.20E-08	6.13E-07	5.21E-09	8.9E-10	9.65E-10	n.d.	4.20E-10
HE48	V	3.52E-07	4.88E-08	2.1E-09	1.2E-09	4.1E-09	1.87E-08	2.37E-07	3.72E-09	n.d.	3.19E-10	n.d.	5.9E-11
HE31	ch	3.68E-07	3.68E-07	4.4E-09	1.8E-09	4.6E-09	1.56E-08	1.13E-07	1.23E-09	5.E-11	8.16E-10	n.d.	8.26E-09
HE32	ch	8.69E-07	7.65E-07	9.9E-09	4.9E-09	2.10E-08	3.51E-08	1.36E-07	1.84E-09	1.1E-10	1.33E-09	n.d.	1.08E-08
HE34	ch	3.11E-07	3.44E-07	2.7E-09	2.9E-09	9.4E-09	2.09E-08	1.01E-07	6.16E-09	9.E-11	6.18E-10	n.d.	5.42E-09
HE49	ch	2.05E-07	3.43E-07	n.d.	8.9E-09	2.47E-08	6.37E-08	3.34E-07	8.67E-09	2.9E-10	1.83E-09	n.d.	8.18E-09
HE50	ch	5.10E-07	7.14E-07	7.8E-09	3.0E-09	1.17E-08	3.33E-08	1.30E-07	4.08E-09	n.d.	6.61E-10	n.d.	7.58E-09
HE52	ch	4.73E-07	4.39E-07	n.d.	5.8E-09	2.47E-08	3.01E-08	1.14E-07	1.03E-09	n.d.	9.51E-10	n.d.	6.64E-09
HE19	Cd	9.26E-08	1.48E-07	n.d.	4.E-10	1.36E-08	9.0E-09	1.68E-07	2.33E-09	1.8E-10	9.32E-10	n.d.	1.51E-09
HE38	Cd	9.48E-08	n.d.	n.d.	1.82E-08	7.09E-08	7.57E-07	7.87E-07	7.0E-10	2.5E-10	1.48E-09	n.d.	3.91E-10
HE42	Cd	8.39E-08	5.67E-08	1.83E-08	5.E-10	1.39E-08	7.6E-09	2.05E-07	2.4E-10	1.2E-10	n.d.	n.d.	1.47E-10
HE43	Cd	4.11E-08	1.26E-08	n.d.	5.5E-09	1.39E-08	2.37E-08	6.50E-07	1.5E-10	1.8E-10	2.63E-09	n.d.	3.4E-11
HE46	Cd	1.59E-07	1.43E-07	7.7E-09	n.d.	8.5E-09	2.36E-08	1.72E-06	2.08E-09	n.d.	3.38E-09	n.d.	1.68E-09
HE53	Cd	4.03E-07	2.68E-07	n.d.	2.6E-09	4.4E-09	1.70E-08	1.16E-07	3.88E-09	n.d.	2.32E-10	n.d.	7.52E-10
HE28	O	1.06E-06	1.60E-07	1.19E-08	2.47E-08	1.64E-07	4.78E-08	5.33E-06	4.67E-08	1.E-10	1.01E-09	n.d.	5.01E-09
HE37	O	6.77E-07	1.78E-07	7.4E-09	2.6E-09	1.08E-08	4.16E-08	1.19E-07	1.86E-08	9.E-11	1.16E-09	n.d.	1.81E-08

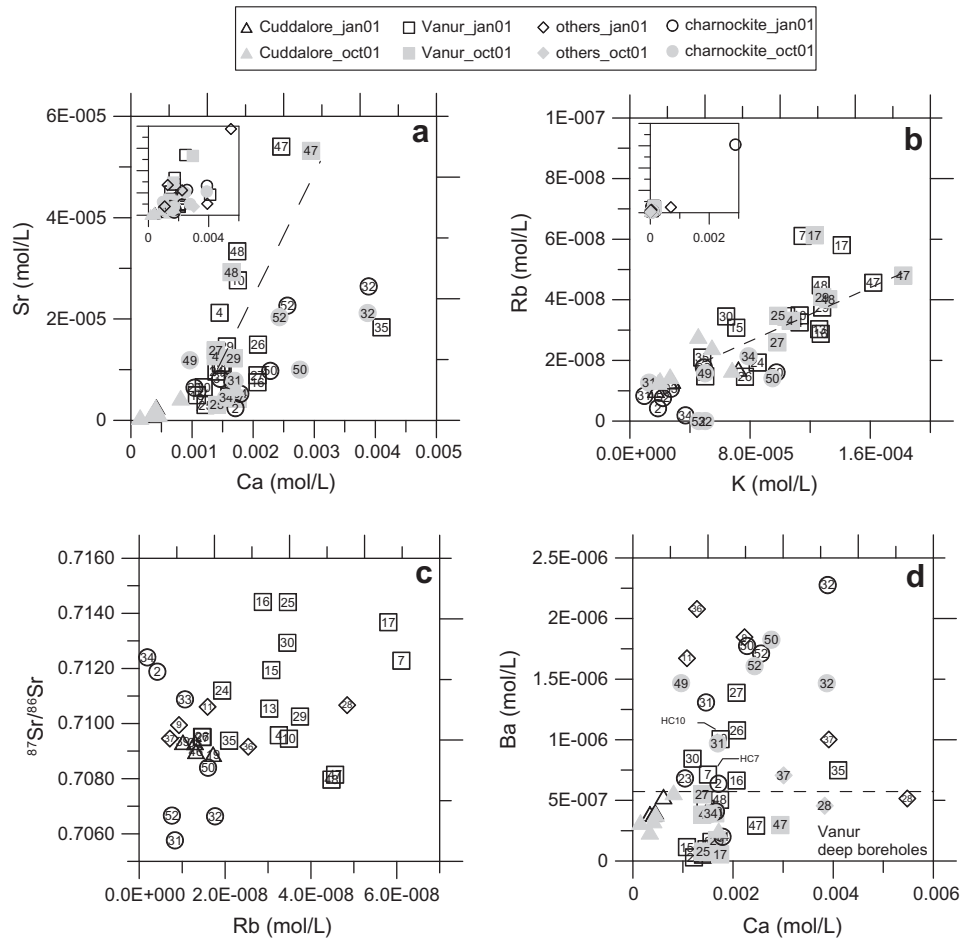


Fig. 4. Distribution of: (a) Sr versus Ca, (b) Rb versus K, (c)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio versus Rb, and (d) Ba versus Ca in water samples (molar concentrations except  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in ‰).

For Be, in contrast to rock analyses (Table 3), water samples did not display any difference between the aquifers (Table 4b). Concentrations of this element remained low and within the same range for all the samples. The chemical properties of Be are closer to those of Al than to those of the alkaline earth elements (Greenwood and Earnshaw, 1997). This could explain the difference observed.

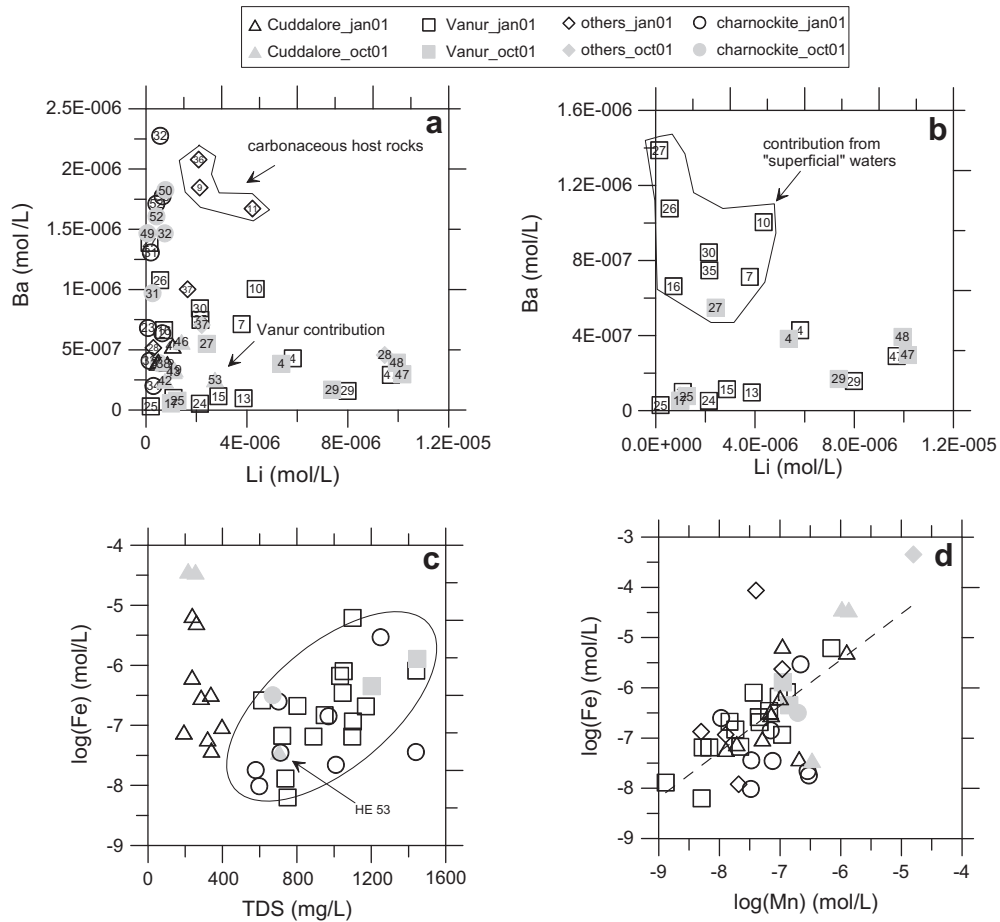
Alkali and alkaline earth elements are very soluble and are not sensitive to the redox state of the solution. Their input to solution mainly depends on the available stock present in the host rock and on the reaction time between water and rock. The rate of release of one trace element may vary considerably depending on the bearing mineral and its dissolution characteristics.

In the water samples studied, Rb appears to originate from the same minerals in all the aquifers, but Li and Sr in the Vanur and charnockite aquifers could originate from different minerals. The available stock of Be was too low to lead to different concentrations in solution, and it, therefore, cannot be used as a discriminating tracer. The difference between the weathering properties of Li-bearing minerals (biotite, other micas and pyroxenes) was sufficiently significant to distinguish between aquifers, but this was not the case for Sr. The main factor explaining the differences observed for Ba appears to be the available stock of the parent rock. Thus, of the alkali and alkaline earth metals, only Li and Ba can be used to characterize the aquifers in this study. The trace element/major element ratios recorded in waters were systematically inferior to ratios measured in the host rock (Table 5). This result was expected due to the incongruent mineral dissolution.

## 6.2. Transition elements, and Ga, Ge, As, Se

This group comprises redox-sensitive elements whose solubility mainly depends on the redox characteristics of water (Stumm and Morgan, 1970). Low circulation and/or confined parts of these aquifers may show anoxic conditions. Iron and Mn are the most abundant elements of this group, and their oxides control the solubility of most trace elements (e.g. Jenne, 1968; Salomons and Forstner, 1984; Dzombak and Morel, 1990; Ponthieu et al., 2006). Iron and Mn (in the dissolved phase) exhibited a wide range of concentrations (Tables 4a, b): from below detection limit to  $4.52 \times 10^{-4}$  mol/L for Fe; from below detection limit to  $1.58 \times 10^{-5}$  mol/L for Mn. Borehole #28 (the Ottai aquifer) exhibited the highest concentrations. The redox potential may reduce along the flow path and as the water travels deeper the solution may become enriched in dissolved Fe and Mn. This pattern was observed for all the aquifers (Fig. 5c) except for the Cuddalore, which was characterized by Fe- and Mn-enriched waters (Tables 4a and 4b). This result was unexpected for a superficial aquifer with high transmissivity. This redox window can only be explained by the degradation of organic matter occurring in the soils and consuming  $\text{O}_2$  during the infiltration of water. This respiration signature was also noticed from the high content of carbonate species (Gassama et al., 2011). A weak correlation between Fe and Mn was found in all the aquifers (for January and October 2001 series) (Fig. 5d) as follows:

$$\log([\text{Fe}]) = 0.92 \log([\text{Mn}]) + 0.058 \quad n = 44 \quad R^2 = 0.415 \quad (4)$$



**Fig. 5.** Distribution of: (a) Ba versus Li in water samples, (b) Ba versus Li, and (c) log(Fe) versus TDS in the Vanur aquifer, (d) log(Fe) versus log(Mn) in water samples (molar concentrations).

**Table 5**  
Li/Na, Sr/Ca, Rb/K and Ti/Ca ratio recorded in waters and host rock of the Vanur aquifer.

Ratio (mol/mol)	Vanur aquifer	
	Water	Host rock
Li/Na	$9.2 \times 10^{-4}$	0.38
Sr/Ca	$2.4 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-2}$
Rb/K	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-2}$
Ti/Ca	$2.5 \times 10^{-4}$	0.51

In contrast to what is generally observed in superficial waters, no correlation between Fe or Mn and any trace elements was observed. This lack of relationship could be attributed to a modification of the redox state during pumping, when air bubble cavitations in the pump body oxidize the solution. Each element reacts according to its specific redox potential and oxidation rate. Therefore, any relationships between elements in the aquifer would have been erased during pumping.

Within this group of elements, Ti, As and Sc exhibited interesting patterns (Fig. 6). Sodium and Ca showed a positive correlation with Ti. For Na, 3 types of water can be distinguished (Fig. 6a): (i) “recharge” (Cuddalore, Vanur and low TDS charnockite waters), (ii) Vanur, and (iii) high TDS charnockite waters. #47 seemed to have an input from another aquifer. Calcium and Ti were correlated throughout the aquifer (Fig. 6b). For the October 2001 series:

$$[Ca] = 4.04 \times 10^3 [Ti] + 2.03 \times 10^{-4} \quad n = 21 \quad R^2 = 0.957 \quad (5)$$

Two main parameters regulate the concentrations of elements such as Ti in water: available stock in rock-forming minerals, and water–rock reaction rate. As expected, analyses of whole rocks

(Table 2) revealed higher levels of Ti in the Vanur and Cuddalore sandstones than in charnockite. In charnockite, Ti-bearing minerals were observed to be rutile crystals on plagioclase cleavage planes (Fig. 7). In the two sandstones, Ti was still present in detrital parent material and was also observed as rutile and sphene in the Cuddalore. Differences observed in Vanur and charnockite waters (Fig. 6a) can be attributed to the nature of the feldspar from which the Na and Ca originated. As feldspar weathering increases with Ca content, Vanur sandstone is Ca-feldspar-depleted in comparison with the charnockite, but it is enriched in alkali feldspars, which are not associated with Ti-bearing minerals. The available stock of Na was higher in the Vanur aquifer formation than in the charnockite. However, because Na is a major element, its input in water is also regulated by the electroneutrality of the solution. As a result, Na and Ti distribution differs in the Vanur and charnockite aquifers (Fig. 6a): Na concentrations in the two aquifers were within the same range, but the charnockite rocks were richer in Ti-bearing plagioclase. As expected, the Ti/Ca ratio recorded in waters was inferior to the ratio measured in the host rock (Table 5).

Titanium is a low-mobility element, but examples of Ti mobility have been reported in some saprolites under equatorial (Gardner, 1980) and temperate (Chiquet et al., 2000) climates. This mobility can be related to specific conditions such as high concentrations of organic acids (Colin et al., 1993).

Of the redox-sensitive elements, only As appears to record the redox condition of the aquifers (Fig. 6c and d), the deepest boreholes (see Table 1 in Gassama et al., 2011) exhibiting the highest As concentrations. The boreholes can be differentiated by

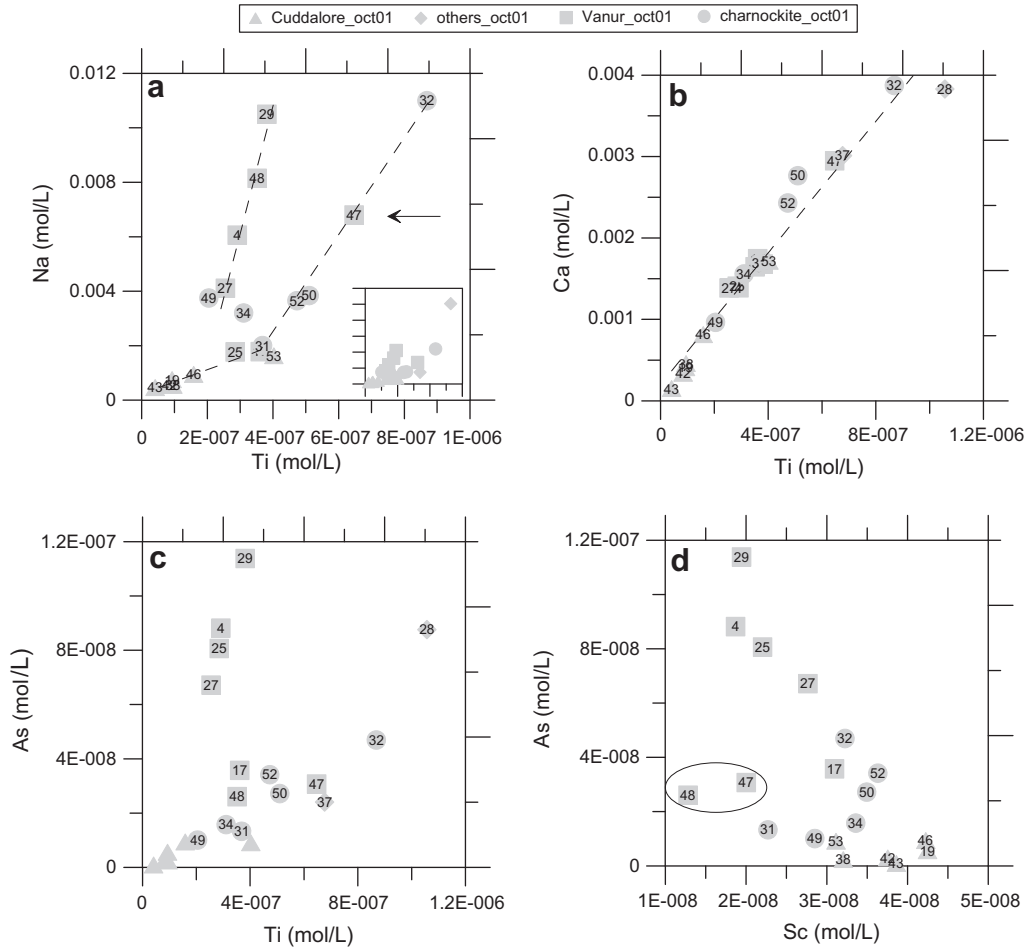


Fig. 6. Distribution of: (a) Na versus Ti, (b) Ca versus Ti, (c) As versus Ti, and (d) As versus Sc in water samples from October 2001 (molar concentrations).

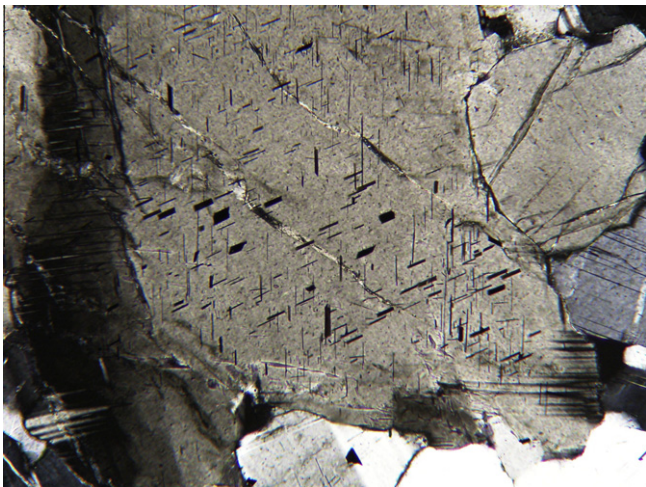


Fig. 7. Example of rutile inclusions in charnockite plagioclase (on cleavage planes). The thin section length measures about 3.2 mm.

comparing the distribution of As and Sc concentrations (Fig. 6d), which revealed that #47 and 48 were mixed with oxic or low-As-containing waters. This apparently “conservative” behavior (depending on sampling conditions) was recorded in some shallow and deep aquifers (Dhar et al., 2008), where Fe and Mn distributions over time were erratic, whereas As exhibited a regular seasonal distribution. Arsenic(III) oxidation by  $O_2$  is slow (Eary and

Schramke, 1990; Kuhn and Sigg, 1993). A half-life of around 4–9 days in air-saturated water (pseudo first-order reaction) with low Fe contents and pH between 7.6 and 8.5 has been measured (Kim and Nriagu, 2000). This half-life depends on Fe content because of removal of As by adsorption on  $Fe(OH)_3$  during oxidation.

Results for this group of elements illustrate the difficulty in preserving redox conditions when sampling water from boreholes, which have not been designed for experimental studies. In experimental boreholes, it is possible to measure the aquifer redox potential (Grenthe et al., 1992) and even to preserve species when sampling shallow or deep aquifers (Schürch et al., 2004) through the use of packers and  $N_2$  pressure (Roy and Fouillac, 2004). However, this type of operating procedure cannot be applied to boreholes used for agriculture and, therefore, these elements cannot be used as tracers. However, under certain conditions, it seems that the As concentrations were only slightly modified during water pumping. The distribution of Na versus Ti and of Ca versus Ti in the water samples allows differentiating between water sources.

### 6.3. Lanthanides, Y, Th, U, HFSE

This group comprises very insoluble species. Only La, Ce, Th and U concentrations were measured (Tables 4a and 4b, Fig. 8). These elements did not exhibit a regular pattern with regard to water–rock interaction (Figs. 8a and c). HC38 and 39 (Cuddalore) were richest in La, whereas HC13 and 24 (Vanur) were richest in U. No correlation with any element was recorded. Lanthanum and Ce showed a slight trend (Fig. 8b), but Th and U were not correlated (Fig. 8d).

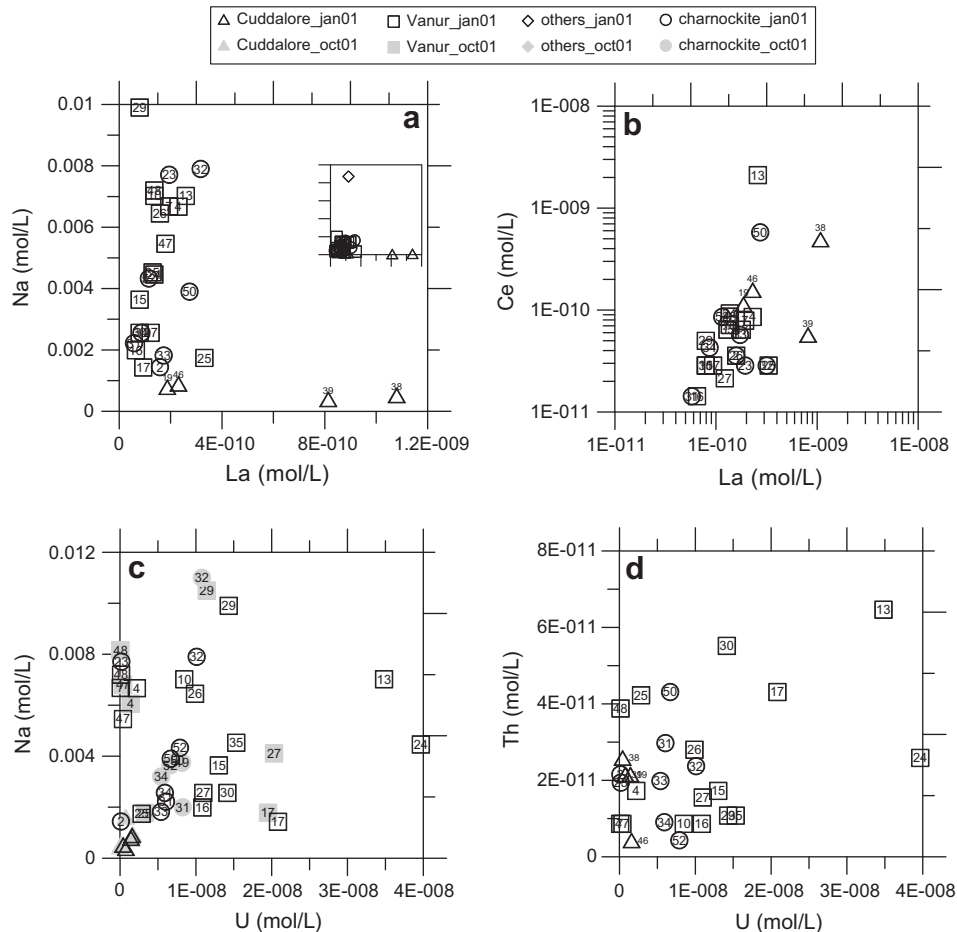


Fig. 8. Distribution of: (a) Na versus La, (b) Ce versus La, (c) Na versus U, and (d) Th versus U in water samples (molar concentrations).

The marked contrast in concentrations observed in rocks was not recorded in waters, and, therefore, these elements cannot be used as fingerprints to identify the aquifer through which the waters flow.

## 7. Conclusions

The results confirm that weathering and lateritization have led to different trace element contents in sandstone and the parent rock. However, the aquifer formation signature recorded by trace elements is not necessarily observed in the water flowing within it. Three categories of trace elements can be identified: (i) mobile elements, (ii) elements whose solubility depends on the oxidation state, (iii) low-solubility elements.

The first group comprises alkali and alkaline earth elements. In the study, aquifers could be differentiated by Li and Ba contents, Li because it originates from different minerals in sandstone (such as micas) and in charnockite (not micas because of the Li/Mg ratio), and Ba because the available stock is greater in charnockite (plagioclase).

The second group comprises most of the transition elements and As, Se, Pb and U. Potentially, some of these elements could be used to characterize aquifers, but the difficulty is to preserve Eh conditions during sampling. However, As may preserve the aquifer signature due to its slower oxidation rate.

The third group comprises low-mobility transition elements such as Ti, lanthanides, Y, Th and HFSE. These elements are potentially the most suitable for use as tracers, their main limitation being their very low solubility (with corresponding low concentrations). The only one that could be used in the studied aquifers is Ti.

Titanium-bearing minerals which are associated with plagioclases appeared to be less stable than isolated ones, leading to a good correlation between Ca and Ti throughout the aquifer. This correlation integrates both available stock (plagioclase) and reaction rate. The Vanur and charnockite aquifers could also be differentiated by Na due to their different plagioclase contents.

This study showed that trace elements can be used as specific tracers to assess sources of waters and mixing within the aquifer. However, the mineralogical composition of the aquifer formation (trace element-bearing minerals), rate of alteration (for low-solubility species), and specific physico-chemical conditions (e.g. Ti solubility) may restrict their use to aquifers with similar origin or long-residence time groundwater.

## Acknowledgements

This work was supported by UMR-Sisyphé, G EAC, Harvest AWS (field logistics), NEB (Grant for 1999 survey), and a CNRS-INSU Grant (ACI Eau, 2000–2002). We would like to thank G. de Marsily, T. Gablier, G. Boulicot and S. Violette for their kind support. We are grateful to O. Henin and J. Mac e in the Geosciences department in Rennes for their assistance with analysis of Sr isotope ratio measurements by TIMS.

## References

- Achyuthan, H., 1996. Geomorphic evolution and genesis of laterites around the east coast of Madras, Tamil Nadu, India. *Geomorphology* 16, 71–76.
- Armstrong, S.C., Sturchio, N.C., Hendry, M.J., 1998. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Appl. Geochem.* 13, 463–475.

- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 387–406.
- Banfield, J.P., Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays Clay Miner.* 37, 113–127.
- Banks, D., Hall, G., Reimann, C., Siewers, U., 1999. Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway. *Appl. Geochem.* 14, 27–39.
- Bau, M., Alexander, B., Chesley, J.T., Dulski, P., Brantley, S., 2004. Mineral dissolution in the Cape Cod aquifer, Massachusetts, USA: I. Reaction stoichiometry and impact of accessory feldspar and glauconite on strontium isotopes, solute concentrations, and REY distribution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1199–1216.
- Beaucaire, C., Michard, G., 1982. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochim. J.* 16, 247–258.
- Bernard-Griffiths, J., Jahn, B.-M., Sen, S.K., 1987. Sm–Nd isotopes and REE geochemistry of Madras granulites, India: an introductory statement. *Precambrian Res.* 37, 343–355.
- Bhattacharya, S., 1996. Eastern Ghats granulite terrain of India: an overview. *J. Southeast Asian Earth Sci.* 14, 165–174.
- Bourgeon, G., 1988. Esquisse sur les grandes zones de sols du Sud de l'Inde. *Cahier de l'ORSTOM, Série Pédologie XXIV*, 303–328.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 781–795.
- Brenot, A., Baran, N., Petelet-Giraud, E., Négrel, P., 2008. Interaction between different water bodies in a small catchment area in the Paris basin (France): Sr isotopic tracing of multiple Sr sources. *Appl. Geochem.* 23, 58–76.
- Brookins, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Rev. Mineral.* 21, 201–225.
- Buffle, J., De Vitre, R.R., 1994. Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems. Lewis Publishers, CRC Press, Inc.
- Chiquet, A., Colin, F., Hamelin, B., Michard, A., Nahon, D., 2000. Chemical mass balance of calcrete genesis on the Toledo granite (Spain). *Chem. Geol.* 170, 19–35.
- Colin, F., Vieillard, P., Ambrosi, J.P., 1993. Quantitative approach to physical and chemical gold mobility in equatorial rainforest lateritic environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 269–285.
- de Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., 1997. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquatic Geochem.* 3, 357–389.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liwig, N., Leprun, J.C., 2002. Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$  disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1197–1210.
- Dhar, R.K., Zheng, Y., Stute, M., van Geen, A., Cheng, Z., Shanewaz, M., Shamsudduha, M., Hoque, M.A., Rahman, M.W., Ahmad, K.M., 2008. Temporal variability of groundwater chemistry in shallow and deep aquifers of Araihaaz, Bangladesh. *J. Contam. Hydrol.* 99, 97–111.
- D'Ozouville, N., Violette, S., Gassama, N., Dia, A., Jendrzewski, N., 2006. Origin and modelling of water salinization in a coastal aquifer of the Bay of Bengal: the Kaluvelly watershed, Tamil Nadu, India. *Bull. Soc. Géol. France* 177 (6), 333–345.
- Dulski, P., 2001. Reference materials for geochemical studies: new analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values. *Geostand. Newslett. J. Geostand. Geoanal.* 25, 87–125.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modelling – Hydrous Ferric Oxide. John Wiley, New York.
- Eary, L.E., Schramke, J.A., 1990. Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. In: Melchior, D.C., Bassett, R.L. (Eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. American Chemical Society Symp. Series 416, pp. 379–396.
- Gardner, L.R., 1980. Mobilization of Al and Ti during weathering – isovolumetric evidences. *Chem. Geol.* 30, 151–165.
- Gassama, N., Dia, A., Violette, S., 2011. Origin of salinity in a multilayered aquifer with high salinization vulnerability. *Hydrol. Process.* 1. doi:10.1002/hyp.8125.
- Gosselin, D.C., Harvey, F.E., Frost, C., Stotler, R., Macfarlane, P.A., 2004. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Appl. Geochem.* 19, 359–377.
- Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newslett., Spec. Iss. XVIII*, 1–158.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the Elements*, second ed. Butterworth Heinemann, Oxford.
- Grethe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A.-C., Wikberg, P., 1992. Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.* 98, 131–150.
- Hodge, V.F., Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., 1996. Rhenium, molybdenum, and uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: evidence for conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3197–3214.
- Jaya Kumar, B., Chandra, P.C., Veeranjayulu, D., Adil, Md., Narayana Raju, V., Tata, S.N., 1984. Hydrological Conditions in Auroville. Government of India, Central Ground Water Board, Ministry of Water Resource, Southern Region, Hyderabad, May 1984, Report.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.), *Trace Inorganics in Water*. American Chemical Society Advances in Chemistry Series 73, pp. 337–387.
- Kaufmann, R.S., Frappe, S.K., McNutt, R., Eastoe, C., 1993. Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters. *Appl. Geochem.* 8, 403–407.
- Kim, M.J., Nriagu, J., 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total Environ.* 247, 71–79.
- Kuhn, A., Sigg, L., 1993. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland: influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1052–1059.
- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France):  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4949–4961.
- Lucas-Girod, A., Hernandez, O., Oudadesse, H., 2007. Re-examination of the structural properties of solid solutions  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ . *Mater. Res. Bull.* 42, 1061–1068.
- Mezger, K., Cosca, M.A., 1999. The thermal history of the Eastern Ghats Belt (India) as revealed by U–Pb and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of metamorphic and magmatic minerals: implications for the SWEAT correlation. *Precambrian Res.* 94, 251–271.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. *J. Afr. Earth Sci.* 50, 305–328.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1659–1666.
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., 2010. Dynamic structure of humic substances: rare earth element as a fingerprint. *J. Colloid Interface Sci.* 345, 206–213.
- Ponthieu, M., Juillot, F., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Benedetti, M.F., 2006. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2679–2698.
- Raiber, M., Webb, J.A., Bennetts, D.A., 2009. Strontium isotopes as tracers to delineate aquifer interactions and the influence of rainfall in the basalt plains of southeastern Australia. *J. Hydrol.* 367, 188–199.
- Rickers, K., Mezger, K., Raith, M.M., 2001. Evolution of the Continental Crust in the Proterozoic Eastern Ghats Belt, India and new constraints for Rodinia reconstruction: implications from Sm–Nd, Rb–Sr and Pb–Pb isotopes. *Precambrian Res.* 112, 183–210.
- Roy, S., Fouillac, A.-M., 2004. Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater. *Trends Anal. Chem.* 23, 185–193.
- Salomons, W., Forstner, V., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Sánchez-Martos, F., Pulido-Bosch, A., Molina-Sánchez, L., Vallejos-Izquierdo, A., 2002. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ion (Lower Andarax, Southeast Spain). *Sci. Total Environ.* 297, 43–58.
- Schürch, M., Edmunds, W.M., Buckley, D., 2004. Three-dimensional flow and trace metal mobility in shallow Chalk groundwater, Dorset, United Kingdom. *J. Hydrol.* 292, 229–248.
- Sen, S.K., 1974. A review of some geochemical characters of the type area (Pallavaram, India) charnockites. *J. Geol. Soc. India* 15, 413–420.
- Sholkovitz, E.R., Shaw, T.J., Schneider, D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of the Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3389–3402.
- Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Guo, C., Franham, I.M., Johannesson, K.H., 2001. Geochemical and statistical evidence of deep carbonate groundwater within overlying volcanic rock aquifer/aquifers of southern Nevada, USA. *J. Hydrol.* 243, 254–271.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1970. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley-Interscience.
- Tang, J., Köhler, S.J., Dietzel, M., 2008.  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3718–3732.
- Teng, F.-Z., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Gao, S., Tomascak, P.B., Liu, Y., 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chem. Geol.* 255, 47–59.
- Valeton, I., Schumann, A., Vinx, R., Wieneke, M., 1997. Supergene alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. *Appl. Geochem.* 12, 133–154.
- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resour. Res.* 35, 1877–1894.
- Vinson, D.S., McIntosh, J.C., Dwyer, G.S., Vengosh, A., 2011. Arsenic and other oxyanion-forming trace elements in an alluvial basin aquifer: Evaluating sources and mobilization by isotopic tracers (Sr, B, S, O, H, Ra). *Appl. Geochem.* 26, 1364–1376.
- Weaver, B.L., Tarney, J., Windley, B.F., Sugavanam, E.B., Venkata Rao, V., 1978. Madras granulites: geochemistry and P.T. conditions of crystallisation. In: Windley, B.F., Naqvi, S.M. (Eds.), *Developments in Precambrian Geology 1: Archaean Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 177–204.
- Yeghicheyan, D., Carignan, J., Valladon, M., Coz, M.B., Cornec, F.L., Castrec-Rouelle, M., Robert, M., Aquilina, L., Aubry, E., Churlaud, C., Dia, A., Deberdt, S., Dupré, B., Freyrier, R., Gruau, G., Henin, O., Kersabiec, A.-M., Macé, J., Marin, L., Morin, N., Petitjean, P., Serrat, E., 2001. A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostand. Geoanal. Res.* 25, 465–474.





Hydrology, environment

## Use of major and selected trace elements to describe mixing processes in a water reservoir

### *Utilisation des éléments majeurs et traces pour décrire les mélanges d'eaux au sein d'un lac de barrage*

Nathalie Gassama<sup>a,\*</sup>, Constantin Cocirta<sup>a</sup>, Haino Uwe Kasper<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université François-Rabelais – Tours, CNRS/INSU, université d'Orléans, UMR 6113 ISTO (institut des sciences de la terre d'Orléans), 37200 Tours, France

<sup>b</sup> Geochemisches Labor, Institut für Geologie und Mineralogie, Universität Köln, Köln, Germany

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 24 June 2011

Accepted after revision 21 November 2011

Available online 3 February 2012

Presented by Ghislain de Marsily

##### Keywords:

Reservoir

Major and trace elements

Stratification

Layers

##### Mots clés :

Lac de barrage

Constituants majeurs et traces

Stratification

Couches d'eau

#### ABSTRACT

Data on temperature, major constituents and some trace elements, measured in the dissolved and particulate phases, were used to identify the hydrodynamics of a reservoir (the Bicaz reservoir, Romania). Results revealed that the reservoir experiences two thermal stratifications per year (summer and winter). However, the summer stratification is delayed by the high river inflow of June–July. Two layers were identified, a surface and a deep layer, whose location and impact vary with time. The surface layer originates from the river inflow (intrusion layer) and the deep current is produced by the outflow (velocity current). According to season, the river inflow either supplies the deep current or remains recordable up to the dam. Consequently, the structure of the water column, and thus the biogeochemical processes within it, are governed both by thermal stratification and by these layers.

© 2011 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

#### R É S U M É

La température, les teneurs en constituants majeurs et quelques traces, en phases dissoute et particulaires, ont été utilisées pour déterminer la circulation des eaux d'un lac de barrage (le lac de Bicaz, Roumanie). Le lac est soumis à deux stratifications par an (en été et en hiver), bien que la stratification estivale soit retardée par les importants apports des rivières en juin–juillet. Une couche de surface et une profonde, dont la position et l'importance varient au cours du temps, ont été identifiées. La couche de surface est générée par les apports de rivières (couche d'intrusion) et la couche profonde est due au soutirage de la vanne (courant de vitesse). Selon les saisons, les eaux de rivières alimentent la couche profonde ou sont identifiables jusqu'au barrage. La structure de la colonne d'eau et donc les processus biogéochimiques sont contrôlés à la fois par la stratification thermique et par ces couches d'eau.

© 2011 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

## 1. Introduction

In natural lakes, thermal stratification of the water column leads to the formation of water layers (Wetzel, 1983) allowing stable chemical conditions to develop. In reservoirs, thermal and chemical stratification of the water

\* Corresponding author.

E-mail address: nathalie.gassama@univ-tours.fr (N. Gassama).

column is influenced by river inflows (Han et al., 2000) and outflows (Casamitjana et al., 2003; Fontane et al., 1981). Reservoirs are generally built in areas where river inflow is sufficiently high that they can be filled rapidly. The impact of the river inflow depends on its volume and on its penetration depth. This depth is controlled by density differences between the river and the reservoir waters, including differences in temperature and in dissolved and particulate load, as well as by the geometry of the banks and of the reservoir slope at the inflow location. As a river enters a reservoir, it pushes ambient water ahead of itself until buoyancy forces arrest the flow. If the incoming water mixes thoroughly with the upper layer or its density is less than that of the ambient, then the intrusion layer flows across the surface of the reservoir. Atmospheric conditions (temperature, wind, rain) may control the longitudinal dispersion and mixing of this layer with the reservoir water. If the inflow mixed water is denser than the reservoir surface, it will plunge under the surface and create a density current. If the density current is created, it will entrain water from the passing depths of the reservoir water until finding a level of neutral buoyancy to form an underflow in that layer depth, or will continue to the reservoir bottom down the reservoir slope. Mixing of reservoir waters with the inflow occurs in the region of the plunge (initial mixing) and after the flow has formed an intrusion layer. At the end of the reservoir basin, the outflow creates a current at the depth of the sluice, varying according to hydroelectric demand. There are thus two potential layers, one entering upstream at the top of the reservoir and one at the bottom of the water column, at the level of the sluice, with some thickness, sometimes not negligible if compared to the height of the water column. These layers, combined with, and involved in, the thermal and chemical stratification, control the ecological and geochemical behaviour of the reservoir (Bonnet and Poulin, 2002, 2004; Hamilton and Schladow, 1997; Lopes et al., 2010; Rueda et al., 2007; Søballe and Kimmel, 1987).

The Bicaz reservoir (Izvorul Muntelui-Bicaz, here called Bicaz), located in a mountainous area in the East Carpathians, Romania (Fig. 1), was built to supply hydroelectric power. The watershed of the Bistrița River, its main tributary, comprises numerous manganese and polymetallic sulfide ore deposits. A geochemical study of the Bistrița River (water and sediments) and the Bicaz reservoir has been undertaken to assess the behaviour of trace elements originating from the weathering of ore deposits.

The water quality of reservoirs is controlled by the origin and quality of the entering waters (tributaries of the reservoir) and advection, convection and dispersion processes occurring in the water column. In the case of the Bicaz reservoir, the mean annual discharge is greater than the volume of the reservoir (Apetroaei, 2003). This implies that the renewal time of water is less than one year and that water-sediment interaction within the reservoir is low. It also implies that influent waters will create a strong current. There are considerable seasonal variations in discharge, both in volume and in the accompanying dissolved and suspended load. In this mountainous area, there is low discharge in winter (snow precipitation) and high discharge in early spring (snow melt and spring precipitation). During

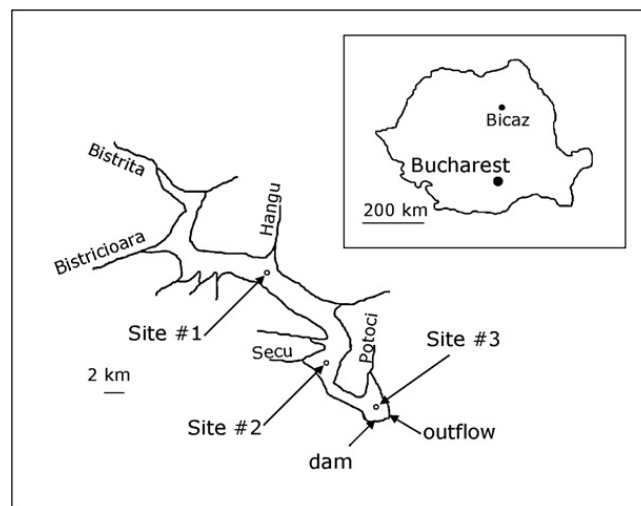


Fig. 1. Location of the Bicaz reservoir and the data collection sites.

Fig. 1. Localisation du lac de barrage de Bicaz et des points de prélèvement.

spring, river waters also carry large loads of particulate matter originating from soil erosion. At the mouth of the river, the inflowing waters may produce an intrusion layer in the reservoir, while the outflow generates a current of water whose velocity depends on the rate of withdrawal. Simulation of reservoir hydrodynamics is based on a large data set of meteorological inflow and withdrawal data and requires complex mathematical models (Boegman et al., 2001; Cole and Buchak, 1995; Herczeg and Imboden, 1988; Imberger and Patterson, 1981; Samolyubov et al., 2000). To simulate stratification and transport, these models are usually coupled to temperature (e.g. Bonnet et al., 2000; Rueda et al., 2006), isotopic composition (e.g. Bergonzini et al., 2001; Brigault et al., 1998) or to tracer numerical simulation (Hocking and Patterson, 1994; Rueda et al., 2006). In the water column, the distribution of an element depends on its origin and then on mixing of waters. Furthermore, according to element characteristics, its speciation depends on chemical conditions prevailing in the water. By studying temperature, major element and selected trace element concentrations, the aim of this paper was to assess location and extent of layers, and the thermal stratification characteristics.

## 2. Geological and hydrological characteristics of the reservoir

The geology of the drainage basin of the Bicaz reservoir is complex. The Bistrița River crosses three major geological units: a crystalline zone (schists, micaschists, gneisses, amphibolites), a flysch zone (conglomerates, sandstones, clays, marls, limestones), and a magmatic rock zone (pyroclastites, dacites, andesites, microgabbros, diorites, microdiorites). The reservoir basin itself lies within the flysch zone.

The Bicaz reservoir is long (31.1 km) and narrow (2 km) (Fig. 1). Its main tributaries are the Bistrița (catchment area 2985 km<sup>2</sup>) and the Bistricioara (770 km<sup>2</sup>). Other influents can be ignored. The outflow is located about 45 m below the maximum water level of the reservoir, between the

Potoci bay and the dam (Fig. 1). It is made of 4 sluices, disposed horizontally, with a 2.5 m diameter. The depth of the outflow varied from 30 to 50 m (centre of the outflow) depending on the water level during the survey. The Bicaz is a dimictic reservoir (Apopei, 1983). Sampling dates were chosen according to season: at the beginning of summer stratification (June–July), at the end of maximum summer stratification (October), and at the spring overturn (April) (Apopei, 1983). In view of the length of the lake, three sampling sites were selected (Fig. 1): (i) an upper site (#1) opposite Hangu River, about 10 km downstream of the confluence of the Bistrița with the reservoir, (ii) a middle site (#2) opposite Secu River, and (iii) a lower site (#3) at a point between Potoci River, the dam and the outflow.

From 1973 to 2006, the mean water discharge of the Bistrița and the Bistricioara Rivers was 1.46 km<sup>3</sup>/year (National Institute of Hydrology and Water Management of Romania, INHGA, 2008); from 1991 to 2006, the mean water outflow from the reservoir was 1.66 km<sup>3</sup>/year. Years 2005 and 2006 were particularly rainy with a mean inflow of 1.76 and 2.04 km<sup>3</sup>/year respectively, and a mean outflow of 2.09 and 2.17 km<sup>3</sup>/year. In 2005 and 2006, the Bistrița discharge accounted for a mean of 83% of the total river inflow. In July 2005, the Bistricioara discharge was higher than average, accounting for 33% of the total river inflow. The 2005 and 2006 hydrographs (drawn with monthly mean discharge data) of the reservoir showed two high-water periods per year, in spring and summer, and a low-water period in winter (Fig. 2), with maxima in April–May and August in 2005, and in April and June in 2006. In June 2006, the reservoir overflowed.

### 3. Sampling and analytical procedures

Samples were collected from a small motor boat in July 2005, October 2005, April 2006 and June 2006. In July 2005, only site #3 could be sampled (from the surface to a depth of 60 m). The water column was sampled using a vertical water sampler (transparent acrylic tube) linked to a graduated nylon rope. The water column was sampled at depths of 0, 5, 10, 15, 20 m, and then every 10 m to approximately 2 m above the bottom of the reservoir (lowest site elevation). At each sampling site, the water depth was measured with a monobeam echosounder (Cuda™ 168, Eagle). We analyzed major and minor elements and some trace elements (Fe, Ba and Rb are presented here) in filtered and bulk water. Samples were filtered on site with 0.45 μm cellulose acetate membrane filters, which had previously been rinsed with the sample. Aliquots for cation (major, minor and trace

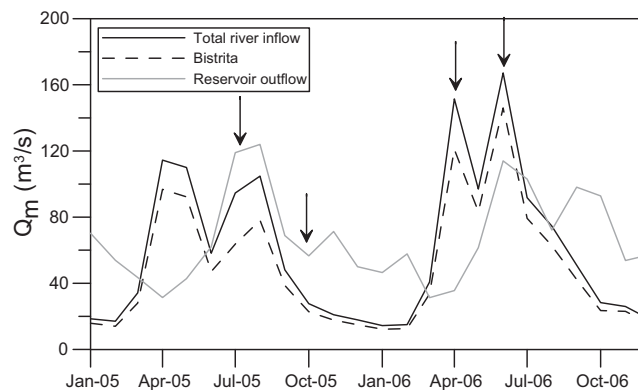


Fig. 2. Hydrographs of the Bicaz reservoir for years 2005 and 2006 (monthly mean discharges). Arrows indicate the sampling surveys.

Fig. 2. Hydrogrammes du lac de barrage de Bicaz pour les années 2005 et 2006 (débits moyens mensuels). Les flèches indiquent les campagnes de prélèvement.

elements) and nutrient determination were acidified to pH = 2 with Suprapur grade nitric acid (Merck). Before analysis, samples were stored at about 4 °C in polypropylene bottles. For bulk water samples, acid was added in the laboratory prior to analysis.

Concentrations of species in suspended particles were determined by differences between concentrations measured in filtered and unfiltered water samples. The concentration in particulate matter calculated in this way corresponds to elements present in amorphous phases, in carbonates and to elements adsorbed on stable solids such as clays. Silicate minerals and stable sulphides were not included in the analysis.

Electrical conductivity, pH and temperature were measured on site during sampling. Anion concentrations (Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> and F) were measured by ionic chromatography. Trace elements were analyzed using inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer/Sciex Elan 6000).

To gain a clearer understanding of the situation, we also studied the Bistrița and the Bistricioara before their confluence with the reservoir (Table 1).

## 4. Results and discussion

### 4.1. July 2005

The summer stratification began (Fig. 3a). A distinct layer at a depth of 10 to 20 m (Fig. 3a) was identified by

Table 1

Temperature, electrical conductivity, concentrations of sulphate and dissolved Fe measured in the rivers, before the confluence, from July 2005 to April 2006.

Tableau 1

Température, conductivité électrique, concentrations en sulfate et en Fe dissous, mesurées dans les rivières, avant la confluence, de juillet 2005 à avril 2006.

	Temperature (°C)		Electric conductivity (μS/cm)		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/L)		Fe <sub>diss</sub> (mol/L)	
	Bistrița	Bistricioara	Bistrița	Bistricioara	Bistrița	Bistricioara	Bistrița	Bistricioara
July 2005	14.6	12.6	188	250	212	186	4.77E-07	3.11E-08
October 2005	8.7	8.8	229	338	311	218	1.64E-07	6.48E-08
April 2006	4.1	3.7	151	200	149	160	6.16E-07	2.58E-06

electrical conductivity but not by temperature. The thermal contrast between an intrusion layer and reservoir waters had disappeared but the difference in conductivity was still apparent until site #3 (near the dam), after a course of 30 km.

4.2. October 2005

In October 2005, the authigenic load of organic matter was maximal, but the water column was still oxitic except at the outflow depth (Fig. 4b). This result confirms the

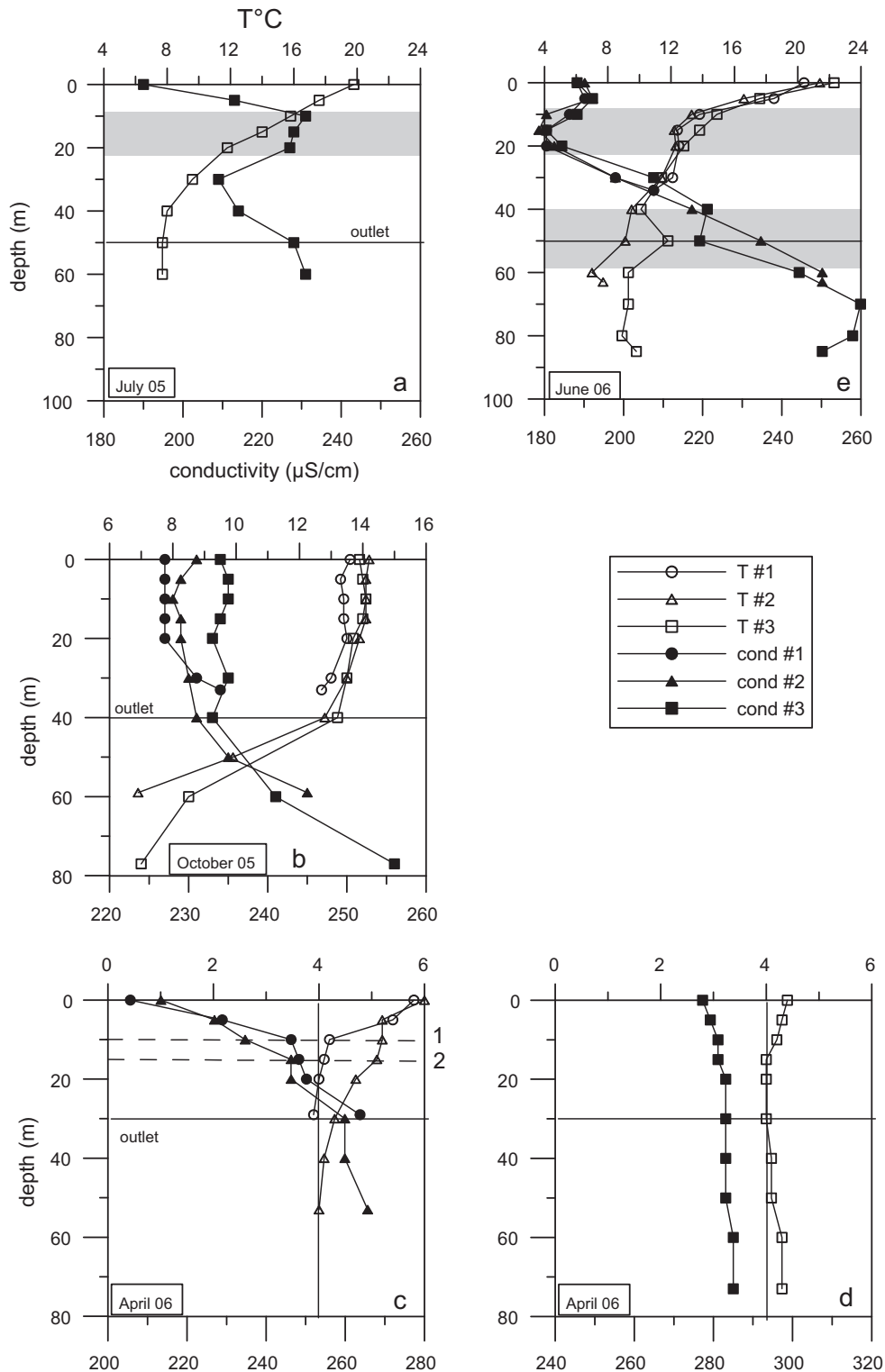


Fig. 3. Profiles of temperature and electrical conductivity measured at the three sites : a: in July 2005; b: in October 2005; c: in April 2006 at sites #1 and #2; d: in April 2006 at site #3; e: in June 2006. The black line indicates the outflow depth.

Fig. 3. Profils de température et de conductivité électrique mesurés aux trois sites : a : en juillet 2005 ; b : en octobre 2005 ; c : en avril 2006 aux sites #1 et #2 ; d : en avril 2006 au site #3 ; e : en juin 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne de soutirage.

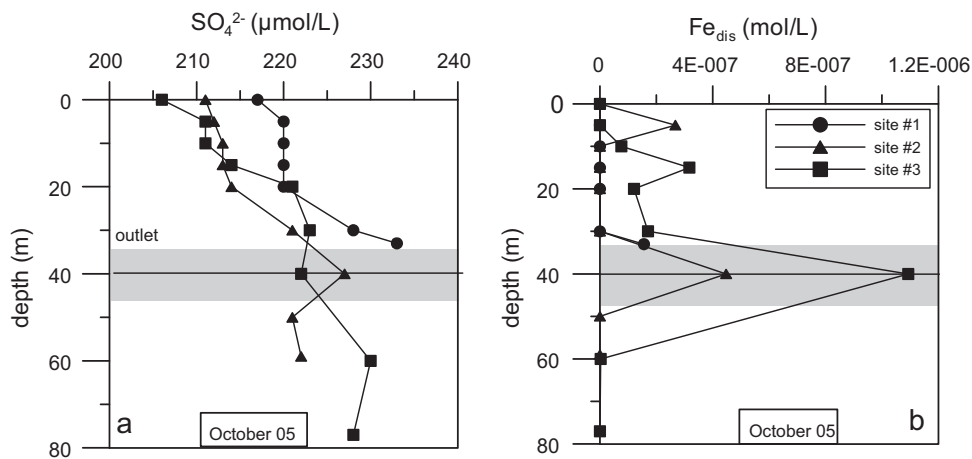


Fig. 4. Profiles of: (a)  $SO_4$ , and (b) Fe in the dissolved phase, at the three sites in October 2005. The black line indicates the outflow depth.  
 Fig. 4. Profils (a) du sulfate et (b) du Fe dissous, aux trois sites en octobre 2005. La ligne noire indique la profondeur de la vanne.

mesotrophic characteristics of the reservoir (Mazareanu et al., 1983). The Bistrița River inputs large quantities of suspended matter, about 291,000 tons/year (Ichim et al., 1976), including 14,000 tons of organic matter, mainly

carried in summer (Apetroaei, 2003). In October, the thermocline was at the level of the outflow (Fig. 3b). The river inflow was not identified by temperature and electric conductivity (Fig. 3b). The epilimnion appeared

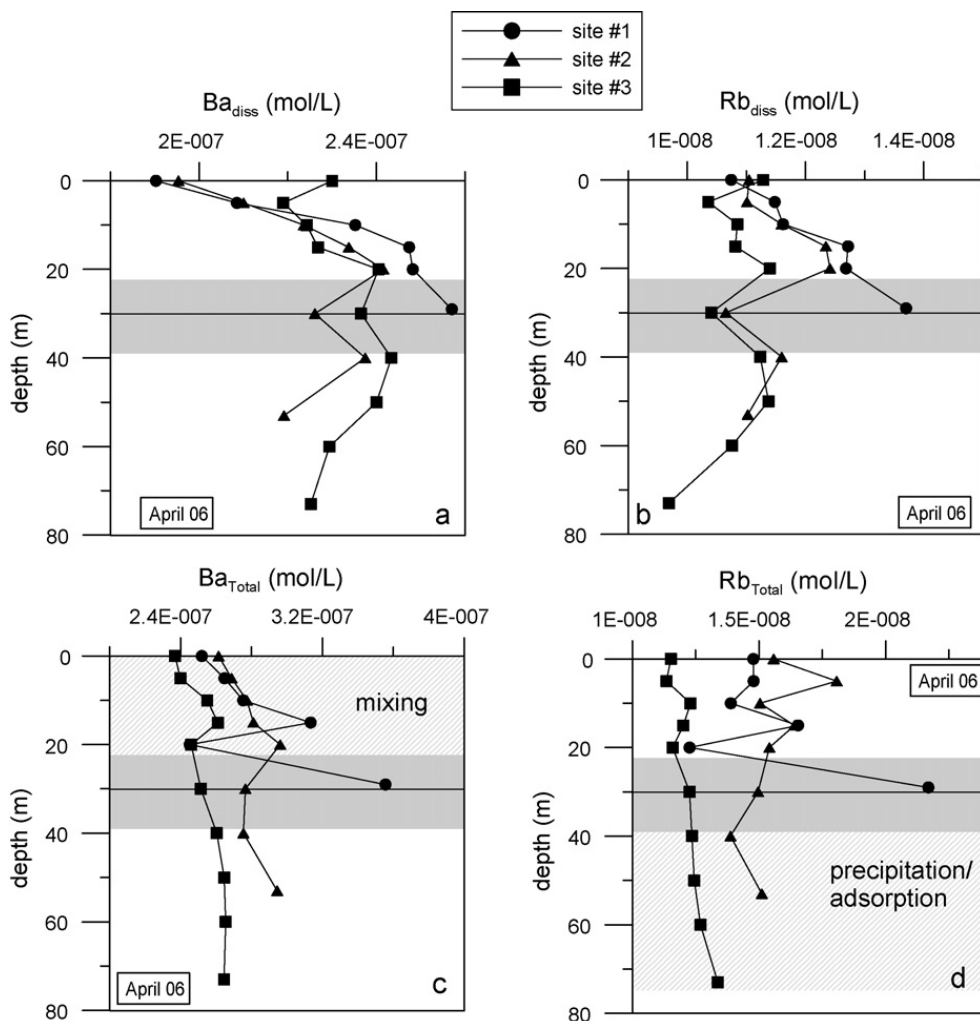


Fig. 5. Profiles of: (a) dissolved Ba, (b) dissolved Rb, (c) total Ba, and (d) total Rb, measured at the three sites in April 2006. The black line indicates the outflow depth.  
 Fig. 5. Profils (a) du Ba dissous, (b) Rb dissous, (c) Ba total, (d) Rb total, mesurés aux trois sites en avril 2006. La ligne noire indique la profondeur de la vanne.

homogeneous at each site but conductivity increased from site #1 to #3. The hypolimnion comprised waters with increased dissolved load.

Profiles of sulphate and total dissolved iron (Fig. 4) evidenced a distinct layer at a depth of 30 to 50 m. This layer had a high concentration of sulphate (Fig. 4a), becoming less marked at site #3, while dissolved iron (Fig. 4b) showed a sharp increase from site #1 to #3. This increase in  $Fe_{diss}$  suggests an anoxic layer in which oxygen consumption is due to the oxidation of detritic organic matter from rivers. At site #3, the concentration of  $Fe_{diss}$  is about 10-fold that of the Bistrița River (Table 1). The increase in sulphate concentration measured at site #1 and #2 corroborates the Bistrița input (Table 1). The decrease observed at site #3 may indicate some sulphate reduction.

During this period, the main chemical composition of the rivers (electrical conductivity, concentration in major constituents) was different from that of the reservoir (Table 1), but the low river discharge (Fig. 2) prevented the use of these parameters to identify mixing. Due to the characteristics of the Bistrița watershed and the river large load of organic matter, an intrusion layer can be identified from sulphate contents and redox sensitive elements. Our results show that river waters dropped to the outflow depth, creating an anoxic layer between the epi- and the hypolimnion. Some of the influent waters were mixed in the upper part of the water column, explaining the sulphate concentration gradient recorded from site #1 to #3 at a depth of between 5 and 20 m (Fig. 4a), and the dissolution and settling of particulate Fe from site #1 to #3 (Fig. 4b). This mixing was also recorded by the electric conductivity gradient from site #1 to site #3 in the epilimnion. The high density of river waters was caused by its temperature (Table 1).

#### 4.3. April 2006

From February to April, the surface of the reservoir was partially covered with ice (personal observation). The presence of ice, a low-density layer, prevents exchange of thermal energy between the water and the atmosphere. This insulating layer induces a winter thermal stratification with temperatures between 0 and 4 °C from the top to the bottom of the water column.

In April, the river inflow formed a diluted and a “warm” surface layer (Fig. 3c) whose chemical signature deepened from site #1 (10 m depth) to site #2 (15 m depth). After site #2, no signature of river waters was recorded (Fig. 3d). No particular layer was revealed at the outflow depth by temperature, conductivity (Figs. 3c and d) or concentration of major constituents. Trace elements including Ba or Rb indicated input and mixing of river waters with reservoir waters at site #3 (Fig. 5a and b). This mixing was weakly observed by conductivity (Fig. 3d). Barium and rubidium were carried by rivers in both particulate and dissolved forms (Fig. 5). During this period, it seems that the outflow depth acted as a mixing limit between the top of the water column (from 0 to 30 m) and the bottom. Below the outflow depth, the decrease observed in dissolved Ba and dissolved Rb (from a depth of 40 m to the bottom of the reservoir) may have been caused by

precipitation of Ba- and Rb-bearing particles or by adsorption of Ba and Rb on settling particles. The total concentration of these two elements was constant below the outflow depth.

#### 4.4. June 2006

In June, the river inflow created a distinct layer at a depth of 10 to 20 m (Fig. 3e), which was identified by electrical conductivity but not by temperature. The thermal contrast between river and reservoir waters should be less marked, at this period, and has disappeared by site #1. By contrast, the difference in conductivity was still apparent until site #3 (near the dam), after a course of

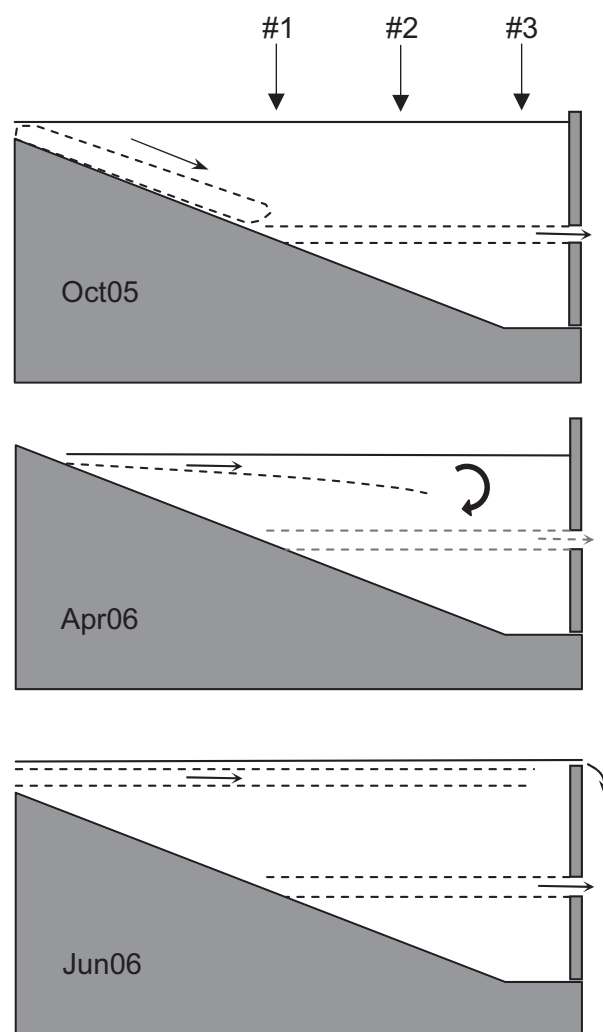


Fig. 6. Diagram of location of specific layers. In October 2005: a rapid drop of river waters forming a deep current at the outflow depth, merged with the thermocline. In April 2006: an intrusion layer becoming less marked at the downstream site and a weak deep current that restricts exchanges between the top and the bottom of the water column. In June 2006: a stable intrusion layer and a deep current.

Fig. 6. Croquis de la position des couches particulières. En octobre 2005 : un plongement rapide des eaux de rivière qui forment un courant profond à la hauteur de la vanne, confondu avec la thermocline. En avril 2006 : une couche d'intrusion qui s'estompe avant le site aval et un faible courant profond qui limite les échanges entre le haut et le bas de la colonne d'eau. En juin 2006 : une couche d'intrusion stable jusqu'au site aval et un courant profond.

30 km. In July 2005, at site #3, the same distribution than in June 2006 was observed for temperature and conductivity (Figs. 3a and e). But the intrusion layer displayed more mineralized waters than the reservoir in July 2005, and less mineralized waters in June 2006. The outflow formed a distinct current in June 2006, at a depth of 40 to 60 m (Fig. 3e), identified by temperature and electrical conductivity.

#### 4.5. Location of layers and thermal stratification

Fig. 6 summarizes the location of layers from October 2005 to June 2006.

In October 2005, the river inflow (from the Bistrița and the Bistricioara) rapidly deepened and supplied the deep current located at the outflow depth. This deep current was evidenced at each season, but displayed different characteristics. It acted as a mixing barrier between top and bottom waters of the reservoir. In April 2006, the river inflow is recorded at site #1 and #2 but not at site #3. In June 2006, the river inflow formed an intrusion layer still recorded at site #3. This implies that the velocity of the river inflow was sufficiently high during this period to prevent the exchange (vertical advection and diffusion) between intrusion layer and reservoir waters. It is conceivable that the persistence of the intrusion layer recorded at the lower site is linked to the deep current, allowing a superposition of horizontally moving layers.

The most contrasted profiles were recorded in June 2006 at the three sites, with four layers. The most homogeneous one was recorded at the lower site in April 2006 where the deep current did not change the concentration of major constituents.

Consequently, the composition of bottom waters was mainly regulated by the input of settling particles, water-sediment interaction and spring and autumn mixing.

## 5. Conclusion

Data from the 2005 and 2006 surveys demonstrate that the water column of the Bicaz reservoir exhibits winter and summer stratification. The summer stratification may be delayed due to the high river inflow of June–July. A deep current, induced by the withdrawal of water, prevents the diffusion of heat to the bottom of the water column and thus the thermocline (October) is less deep (Fontane et al., 1981).

An intrusion layer occurred, originating from the tributary rivers, together with a deep current produced by withdrawal. The deep current was recordable at every season, whereas the intrusion layer was not recorded in October (Fig. 6) because the river inflow supplied mainly the deep current. In early summer (the reservoir overflowed in June 2006), the persistence of the river inflow layer up to the dam may have originated from different causes generally observed in reservoirs: (i) the shape of the confluence (a large bay due to complete replenishment; Wetzel, 1983), (ii) the large flow of incoming river waters (Han et al., 2000), or (iii) a “lack” of mixing between the lighter current (surface) and the denser current (outflow depth) (Odulo et al., 1997). Water transit time may vary

considerably according to depth and season: some waters may transit fast (in the deep current) and some more slowly (below the deep current). This contrasted water movement may have a significant impact on biogeochemical processes (Casamitjana et al., 2003; Rueda et al., 2007).

Because chemical elements display different behaviours, their distribution in the water column registers different processes. For trace elements, as stable isotopes, the variability of their abundance permits identification of significant differences of small quantities. But the chemical reactivity, e.g. affinity to Fe oxide, solubility dependent on redox status, produces complementary information. In the Bicaz reservoir case, the use of temperature alone would not identify the location and extent of layers at every season. In October, temperature data could not detect the outflow current while chemical data exposed small input and mixing with river waters in the epilimnion and the presence of an anoxic layer at the outflow depth. Supplementing the examination of mixing conditions with data on major and trace elements can provide additional insights in the study of reservoirs.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the reviewers, Dr. W.E. Fleenor, University of California, and Dr. M. Poulin, École des Mines de Paris, for their helpful and constructive comments. Neculai A. Apetroaei (Laboratorul de Acvacultura si Ecologie Acvatica, Facultatea de Biologie, Universitatea “Al. I. Cuza” Iasi, Romania) provided invaluable assistance in sampling and data collection. The GÉEAC (Université de Tours, France) partially supported this study.

## References

- Apopei, V., 1983. Caracterizarea hidrologica a zonei lacului. In: Lacul de acumulare Izvorul Muntelui–Bicaz. Monografie limnologica., Editura Academiei RSR, Bucuresti, 44–62.
- Apetroaei, N.A., 2003. Sedimentele din lacul de baraj Izvorul Muntelui - Bicaz. Studiu geochimic. Editura Academiei Romane, Bucuresti, 196 p.
- Bergonzini, L., Gibert, E., Winckel, A., Merdaci, O., 2001. Bilans hydrologiques et isotopiques ( $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ ) du lac Massoko, Tanzanie. Quantification des échanges lac-eaux souterraines. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila 333, 617–623.
- Boegman, L., Loewen, M.R., Hamblin, P.F., Culver, D.A., 2001. Application of a two-dimensional hydrodynamic reservoir model to Lake Erie. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 58, 858–869.
- Bonnet, M.P., Poulin, M., 2002. Numerical modelling of the planktonic succession in a nutrient-rich reservoir: environmental and physiological factors leading to *Microcystis aeruginosa* dominance. Ecol. Model 156, 93–112.
- Bonnet, M.P., Poulin, M., 2004. DYLEM-1D: a 1D physical and biochemical model for planktonic succession, nutrients and oxygen cycling. Application to a hyper-eutrophic reservoir. Ecol. Model 180 (2–3), 317–344.
- Bonnet, M.P., Poulin, M., Devaux, J., 2000. Numerical modeling of thermal stratification in a lake reservoir. Methodology and case study. Aquat. Sci. 62, 105–124.
- Brigault, S., Sacchi, E., Gonfiantini, R., Zuppi, G.M., 1998. Fonctionnement d'une retenue hydroélectrique française. Approche isotopique. C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila 327, 397–403.
- Casamitjana, X., Serra, T., Colomer, J., Baserba, C., Pérez-Losada, J., 2003. Effects of the water withdrawal in the stratification patterns of a reservoir. Hydrobiologia 504, 21–28.
- Cole T.M., Buchak E.M., 1995. CE-QUAL-W2: a two-dimensional, laterally averaged, hydrodynamic and water quality model, version 2.0: user manual. Instruction Rep. EL-95-1 of the U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss., U.S.A.

- Fontane, D.G., Labadie, J.W., Loftis, B.O., 1981. Optimal control of reservoir discharge quality through selective withdrawal. *Wat. Resour. Res.* 17 (6), 1594–1604.
- Hamilton, D.P., Schladow, S.G., 1997. Prediction of water quality in lakes and reservoirs. Part I—Model description. *Ecol. Model* 96, 91–110.
- Han, B.P., Armengol, J., Garcia, J.C., Comeerma, M., Roura, M., Dolz, J., Straskraba, M., 2000. The thermal structure of Sau Reservoir (NE: Spain): a simulation approach. *Ecol. Model* 125, 109–122.
- Herczeg, A.L., Imboden, D.M., 1988. Tritium hydrologic studies in four closed-basin lakes in the Great Basin, U.S.A. *Limnol. Oceanogr.* 33, 157–173.
- Hocking, G.C., Patterson, J.C., 1994. Modelling tracer dispersal and residence time in a reservoir. *Ecol. Model* 74, 63–75.
- Ichim I., Apopei V., Surdeanu V., Radoane M., Radoane N., Bulzan M., 1976. Ritmul colmatarii in principalele zone de confluenta ale lacului Izvorul Muntelui–Bicaz. *An. Muz. St. Nat. Piatra Neamt, S. Geol. Geograf. III*, 337–365.
- Imberger, J., Patterson, J.C., 1981. A dynamic reservoir simulation model: DYRESM 5. In: *Fishe, H.B. (Ed.), Transport models of inland and coastal waters*. Academic Press, pp. 310–361.
- INHGA (Institutul National de Hidrologia si Gospodarie a Apelor), 2008. Monthly (2005 & 2006) and multi-annual (1973–2006)  $Q_{\text{mean}}$  measured on the Bistrița river (Frumosu station) and on the Bistricioara river (Bistricioara city station). Monthly (2005 & 2006) and multi-annual (1991–2006)  $Q_{\text{mean}}$  measured at the sluice of Bicaz. Contract # 136/2008, Institutul National de Hidrologie si Gospodarie a Apelor, Bucharest.
- Lopes, F., Michard, G., Poulin, M., Roué, A., Prévot, F., Jézéquel, D., Viollier, E., 2010. Biogeochemical modelling of a seasonally anoxic lake: calibration of successive and competitive pathways and processes in Lake Aydat, France. *Aquatic Geochem.* 16, 587–610.
- Mazareanu, C., Caraus, I., Miron, I., 1983. Evolutia si nivelul troficitatii lacului–Caracterizarea nivelului trofic. In: *Lacul de acumulare Izvorul Muntelui–Bicaz. Monografie limnologica*, Editura Academiei RSR, Bucuresti, 200–214.
- Odulo, A., Swanson, J.C., Mendelsohn, D., 1997. The steady flow between reservoirs with different density and level over a sill. *Cont. Shelf Res.* 17 (13), 1561–1580.
- Rueda, F.J., Fleenor, W.E., de Vicente, I., 2007. Pathways of river nutrients towards the euphotic zone in a deep-reservoir of small size: uncertainty analysis. *Ecol. Model* 202, 345–361.
- Rueda, F., Moreno-Ostos, E., Armengol, J., 2006. The residence time of river water in reservoirs. *Ecol. Model* 191, 260–274.
- Samolyubov, B.I., Zyryanov, V.N., Sluev, M.V., Kirpichnikova, N.V., 2000. The structure of flows in the Ivan'kovo reservoir. *Water Res.* 27 (6), 604–610.
- Søballe, D.M., Kimmel, B.L., 1987. A large-scale comparison of factors influencing phytoplankton abundance in rivers, lakes, and impoundments. *Ecology* 68, 1943–1954.
- Wetzel, R.G., 1983. *Limnology*. Saunders College Publishing, Philadelphia.