

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE

THESE

Dr Christian AMBLARD
Directeur de Recherche CNRS

présentée à l'Université Denis Diderot pour l'obtention du grade de

Docteur d'Université

Spécialité : Géochimie

par

Eric VIOLLIER

Géochimie des éléments traces en milieu lacustre

Soutenue publiquement le 30 novembre 1995 devant le jury :

Gil MICHARD	Directeur de thèse	Université Denis Diderot-Paris 7
Jean-François GAILLARD	Rapporteur	Northwestern University, Evanston
Laura SIGG	Rapporteur	Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich
Christian AMBLARD	Examineur	CNRS, Clermont-Ferrand
Laurent CHARLET	Examineur	Université Joseph Fourier, Grenoble
Claude JAUPART	Examineur	Université Denis Diderot-Paris 7
Gérard SARAZIN	Examineur	Université Denis Diderot-Paris 7

Résumé

? sédiments ?

Le comportement des éléments traces dans les colonnes d'eau de trois lacs du Massif central (le lac du Bouchet, le lac d'Aydat et le lac Pavin) a été étudié. L'objectif était de préciser la nature des réactions biogéochimiques impliquant ces éléments en relation avec les variations des conditions d'oxydoréduction, dans l'espace et dans le temps. Les concentrations en éléments traces ont été dosées par ICP-MS. Les limites de détections opérationnelles vont de 10^{-8} mol.l⁻¹ pour les éléments légers à 10^{-11} mol.l⁻¹ pour les éléments les plus lourds.

Les concentrations de 21 éléments ont été retenues pour être discutées : Li, B, Al, V, Co, Ni, Cu, As, Rb, Y, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Yb, W, Pb et U. Le transport de masse est pris en compte à travers des modèles de boîtes et mono-dimensionnels verticaux. L'utilisation du programme CHEMSEE permet de simuler de façon satisfaisante l'évolution des profils de concentrations en arsenic au cours de l'année 1994 dans le lac d'Aydat. Dans le lac du Bouchet et le lac d'Aydat, en période d'anoxie de nombreux éléments traces aux propriétés chimiques différentes diffusent de l'interface eau-sédiment (IES) vers la colonne d'eau (Al, V, Co, As, Mo, Ce et Pb au Bouchet ; Al, V, Co, As, Cs, Ba, La, Ce, W et U à Aydat), avec les produits majeurs de la minéralisation des composés organiques (NH₄⁺, PO₄³⁻, ΣCO₂), de façon concomitante avec Fe(II). En hiver, les particules de fer(III) authigènes concentrées à la surface du sédiment constituent, associées au floc bactérien, une véritable opposition à la diffusion. Les gradients chimiques, également très prononcés 20 m au-dessus de l'IES (Al, V, Cu, Mo, Sb, Ba, La, Ce, Pb et U). Ces éléments sont éliminés de la solution par la coprécipitation des éléments traces avec un solide néoformé riche en Fe et P ou l'adsorption à sa surface ou à la surface des diatomées sédimentant dans la colonne d'eau. L'étude des eaux interstitielles du sédiment indique qu'il existe un recyclage intense à l'IES qui pourrait contrebalancer la précipitation de ces éléments et maintenir le monimolimnion dans son état stationnaire. Au-dessus de l'interface d'oxydoréduction, Co et Ba sont adsorbés à la surface des oxydes de manganèse. Ces derniers sont réduits sous l'oxycline et libèrent Co et Ba en solution. Ba est plutôt lié au fer qui précipite au-dessus du fond dans le lac Pavin. Al, V, Cu, Mo sont sensibles à l'état de stratification redox ou thermique dans les 3 lacs. Par contre, Li et Rb ne sont pas affectés directement par les processus redox. C'est aussi le cas pour Ni à Aydat mais pas au Pavin où Ni est libéré en solution dans le haut du monimolimnion avant d'être éliminé plus bas. As dans le Pavin a un comportement assez similaire. Dans le même lac, B et Cs sont également conservatifs dans la colonne d'eau. L'origine de l'enrichissement du monimolimnion en ces éléments se trouve dans les eaux interstitielles du sédiment. Les produits des réactions diagénétiques et d'échanges d'ions diffusent vers la colonne d'eau.

lacs
Aydat -
lacs du
Bouchet -

quel ?
lac ?

Abstract

Trace elements behaviour was studied in the water column of 3 lakes, in the french Massif Central (Le Bouchet lake, Aydat lake and Pavin lake). The aim was to precise nature of biogeochemical reactions involving trace elements. The interpretation was related to the redox conditions spatio-temporal variations. Trace elements concentrations were determined by ICP-MS allowing operational detection limits lying from 10^{-8} to 10^{-11} mol.l⁻¹.

Results for 21 elements are discussed : Li, B, Al, V, Co, Ni, Cu, As, Rb, Y, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Yb, W, Pb and U. Mass transport is taken into account using simple boxes models and monodimensionnal vertical models. Satisfactory simulation of As profiles evolution (1994) is performed with the CHEMSEE program. In the Bouchet and Aydat lake, elements with different chemical properties diffuse from the sediment-water interface (SWI) into the water column (Al, V, Co, As, Mo, Ce and Pb for the Bouchet lake ; Al, V, Co, As, Cs, Ba, La, Ce, W and U for the Aydat lake) with dissolved Fe(II). In winter, the oxygen water content may prevent the diffusion by forming an oxidised layer associated with bacterial floc. In the Pavin lake, trace elements are removed from solution 20 m above the SWI (Al, V, Cu, Mo, Sb, Ba, La, Ce, Pb et U). Coprecipitation with authigenous hydrated ferrous phosphate or adsorption on the diatom skeletons surface are hypothesized to explain the previous observations. Strong recycling occur at the SWI and may explain the steady state preservation of the monimolimnion despite of trace elements precipitation. Co and Ba are adsorbed onto MnO₂ in the epilimnion and released in the hypolimnion. Ba in the Pavin lake is however linked to the iron cycle. Al, V, Cu, Mo are sensitive to thermal or redox change in the water column. Contrary to Li and Rb which are not influenced by redox processes. It is also the case of Ni which is released into solution at the top of the Pavin lake monimolimnion and removed above the SWI. As exhibits a similar behaviour in this lake. The monimolimnion waters enrichment with conservative or reactive compounds is well explained by diffusion from the interstitial waters.

3

Sommaire

<i>Avant propos et remerciements</i>	2
<i>Résumé - Abstract</i>	3
<i>Sommaire</i>	5
1. INTRODUCTION	8
1. 1. Les éléments traces dans l'hydrosphère	
1. 1. 1. Dans les océans	10
1. 1. 2. Dans les lacs	12
1. 2. Transport de masse	
1. 2. 1. Régime thermique et stratification verticale	14
1. 2. 2. Diffusion turbulente et advection	17
1. 2. 3. Distinction entre "dissous" et "particulaire"	21
1. 2. 4. Coagulation et sédimentation	23
1. 2. 5. Interactions entre le sédiment et la colonne d'eau	24
1. 3. Photosynthèse et minéralisation de la matière organique	24
1. 4. Dynamique des populations phytoplanktoniques	26
1. 5. Régulation des éléments traces dans les lacs	29
1. 5. 1. La sorption : interactions solides-solutés	29
1. 5. 1. 1. Coefficient de partage	29
1. 5. 1. 2. Adsorption	31
1. 5. 1. 3. Absorption	33
1. 5. 1. 4. Précipitation de surface	34
1. 5. 2. Influence des réactions d'oxydoréduction	34
1. 5. 2. 1. Cycles du fer et du manganèse	35
1. 5. 2. 2. Oxydoréduction et éléments traces	36
1. 5. 3. Résumé : sources et puits potentiels d'éléments traces dans l'écosystème lacustre	37
1. 6. Références bibliographiques	38

2. METHODES EXPERIMENTALES

2. 1. Prélèvement, stockage et préparation	42
2. 2. Analyses par ICP-MS	44
2. 2. 1. Composants de l'instrument	44
2. 2. 2. Interférences	48
2. 2. 3. Conditions opératoires	49
2. 2. 4. Sensibilité et qualité des analyses	53
2. 2. 5. Perspectives	54
2. 3. Références bibliographiques	55

3. RESULTATS et DISCUSSIONS

3. 1. Le lac du Bouchet : un jeune lac de 750 000 ans	
3. 1. 1. Présentation du site et des processus biogéochimiques majeurs dans le sédiment	58
<i>Geochemical study of the Bouchet lake - Part II : water-sediment-organic matter interactions during the last 2500 years</i>	
3. 1. 2. Géochimie de la colonne d'eau : alimentation et évolution saisonnière	84
<i>Geochemical study of the Bouchet lake - Part I : water balance and biogeochemical implications</i>	
3. 2. Le lac d'Aydat : eutrophie et cycles des éléments traces	
3. 2. 1. Gradients chimiques dans la colonne d'eau	109
<i>Panoramic study of dissolved trace elements in a seasonally anoxic lake, Aydat lake, France - Part I : the stratification period (September 1993 and September 1994)</i>	
3. 2. 2. Evolution spatio-temporelle des concentrations en éléments traces de janvier à novembre 1994	149
<i>Panoramic study of dissolved trace elements in a seasonally anoxic lake, Aydat lake, France - Part II : the annual survey</i>	

3. 3. Le lac Pavin : sa méromicticité, une aubaine pour les géochimistes	
3. 3. 1. Présentation du site	188
<i>Risques d'éruption gazeuse carbonique en Auvergne</i>	
3. 3. 2. Réactions biogéochimiques majeures dans la colonne d'eau	204
<i>Geochemical study of a crater lake : the Pavin lake, France - Identification, location and quantification of the chemical reactions in the lake</i>	
3. 3. 3. Réactivité des éléments traces dans le monimolimnion	218
<i>Geochemical study of a crater lake : the Pavin lake, France - Trace elements behaviour in the monimolimnion</i>	
3. 3. 4. Etude des particules sédimentant dans la colonne d'eau	248
<i>Pavin crater lake geochemistry : recycling in the monimolimnion</i>	
4. CONCLUSIONS	291