



**HAL**  
open science

# Dynamique des elements majeurs et des metaux sur un petit bassin versant mediterraneen

Olivier Ribolzi

► **To cite this version:**

Olivier Ribolzi. Dynamique des elements majeurs et des metaux sur un petit bassin versant mediterraneen. Sciences du Vivant [q-bio]. 1992. hal-02845651

**HAL Id: hal-02845651**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02845651>**

Submitted on 7 Jun 2020

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

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

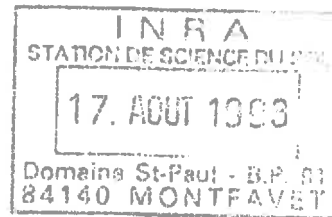
TH - CE 4

UNIVERSITES D'AIX-MARSEILLE III, NANCY, PARIS VI,  
PARIS VII ET TOULOUSE III

D.E.A.  
GEOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

UNITE DE SCIENCE DU SOL DE MONTFAVET



DYNAMIQUE DES ELEMENTS MAJEURS ET DES METAUX  
SUR UN PETIT BASSIN VERSANT MEDITERRANEEN

par  
Olivier RIBOLZI

Responsable: V. VALLES

Année: 1991-1992

DYNAMIQUE DES ELEMENTS MAJEURS ET DES METAUX  
SUR UN PETIT BASSIN VERSANT MEDITERRANEEN

par

Olivier RIBOLZI

Rapport de D.E.A. soutenu le 30 juin 1992

## RESUME

Dans ce travail, le comportement des éléments majeurs et des métaux est étudié dans la nappe d'eau souterraine et les eaux de ruissellement superficiel d'un bassin versant méditerranéen cultivé d'environ 1,25 km<sup>2</sup>.

La nappe d'eau souterraine se concentre de l'amont vers l'aval du bassin versant par évapotranspiration et par un enrichissement en ions à partir de la matrice poreuse. Précipitation de calcite légèrement manganique, échanges ioniques, précipitation d'oxydes métalliques, permettent de comprendre l'essentiel des variations observées. L'hétérogénéité lithologique et l'organisation géomorphologique induit une forte variabilité spatiale de la géochimie des eaux du bassin versant. Seuls l'alcalinité résiduelle calcite et les ions Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> et ont un comportement conservatif. La silice dissoute, la pCO<sub>2</sub> et la conductivité électrique permettent de distinguer l'écoulement profond de l'écoulement superficiel. La mesure Eh-pH trace la nappe d'eau de la dépression de même que les ions Mg<sup>2+</sup>. Les ions Cu<sup>2+</sup> sont spécifiques des eaux de ruissellement des versants alors que les colloïdes et/ou les oxydes ferriques caractérisent le ruissellement de la zone amont du bassin versant.

Mots clefs : bassin versant, géochimie, éléments majeurs, métaux, traceurs.

## AVANT-PROPOS

Je tiens avant tout à remercier Messieurs D. NAHON, R. FLICOTEAUX et M. BENEDETTI responsables du D.E.A. de Géosciences de l'Environnement, ainsi que Monsieur J.P. AMBROSI, rapporteur de mon étude.

Je remercie également Messieurs P. STENGEL et L. BRUCKLER pour m'avoir accueilli en stage à la station de Science du Sol de l'Institut National de Recherche Agronomique d'Avignon.

Toute ma gratitude va vers M. V. VALLES, spécialiste de la géochimie des sols salés et naturaliste passionné, qui m'a encadré dans ce travail avec un intérêt et une efficacité remarquable. Aussi, je n'oublierai jamais l'après midi où nous avons observé l'Orchis tridentata, à quatre pattes dans la pelouse.

Que A. M. de COCKBORNE reçoive mes plus vifs remerciements pour ses conseils dans mes travaux de laboratoire, toutes ses suggestions lors de la rédaction de ce rapport et sa gentillesse même quand j'avais du retard dans ma vaisselle.

Je suis très reconnaissant à Monsieur M. BOURLET, pour sa collaboration en laboratoire et sur le terrain. Je n'ai cependant pas oublié les nombreux flacons qu'il m'a perdu dans les puits...

Un grand merci à Magalie AUGÉ de l'unité d'Agronomie à l'INRA d'Avignon, spécialiste de spectrophotométrie d'absorption atomique, pour son dévouement et sa bonne humeur permanente.

Je n'oublie pas B. BES et le remercie d'avoir accepté de m'accompagner prélever sous la pluie, nos cirés jaunes tels deux boutons d'or.

Je suis très reconnaissant à Messieurs P. ANDRIEUX, R. BOUZIGUES, et M. VOLTZ de l'INRA de Montpellier pour leur collaboration et les renseignements qu'ils m'ont fournis sur le bassin versant de Roujan.

Une pensée toute particulière pour A. MELAYAH spécialiste des transferts de vapeur dans la porosité des sols, et dans le couscous Tunisien..., ainsi qu'à W. TRAMBOUZE pour ses encouragements, leur amitié m'est précieuse.

## SOMMAIRE

	Page
RESUME.....	2
AVANT-PROPOS.....	3
SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION.....	5
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE ET METHODOLOGIE</b>	
<b>I - PRESENTATION DU BASSIN VERSANT</b>	
1. Localisation géographique.....	7
2. Géomorphologie.....	7
3. Climatologie.....	7
4. Géologie.....	8
5. Pédologie.....	8
6. Hydrogéologie.....	9
<b>II - METHODOLOGIE</b>	
1. Prélèvements.....	10
2. Analyses.....	11
3. Prétraitement des données et rappels sur le concept d'alcalinité résiduelle calcite.....	12
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>I - RESULTATS</b>	
1. Composition chimique des eaux.....	13
2. Diagrammes de concentration des paramètres géochimiques.....	18
3. Aération du sol et phénomènes d'oxydoréduction.....	19
4. Variation temporelle de la conductivité électrique et de la teneur en nitrates.....	19
<b>II - DISCUSSION</b>	
1. Mécanismes géochimiques principaux.....	21
2. Synthèse par unité morphologique.....	27
3. Quels traceurs envisager ? .....	29
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	32
BIBLIOGRAPHIE.....	34
ANNEXES.....	36
LISTES DES FIGURES.....	47
TABLE DES MATIERES.....	50

## INTRODUCTION

Ce travail s'intègre dans le cadre d'un programme d'études scientifiques pluridisciplinaire sur le bassin versant de la Peyne (affluent de l'Hérault). Deux sous bassins versants représentatifs ont été sélectionnés dont l'un, cultivé sur la commune de Roujan dans la partie aval de la Peyne, fait l'objet de ce travail.

L'objectif initial de ce rapport était, à partir du découpage géochimique d'un hydrogramme de crue, de déterminer la contribution des différentes composantes de l'écoulement à l'exutoire du bassin versant. D'une manière générale, la connaissance du cheminement de l'eau et de son séjour dans les différents réservoirs des bassins versants a des répercussions dans de nombreux domaines tels que:

- la compréhension de la dynamique des éléments dans les écosystèmes terrestres (GAC, 1980 ; MEYBECK, 1984, 1986 ; VALLES et al., 1990), polluants en particulier (PROBST et al., 1987, 1990, 1991 ; BLOWES et GILLHAM, 1988),

- l'étude de l'altération des roches et des processus de pédogénèse (PROBST, 1990),

- la prédiction des crues et de leurs effets,

- l'établissement de bilans d'exportation en substances dissoutes et particulières (PROBST, 1983 ; GAC et KANE, 1986 ; ETCHANCHU, 1988 ; PROBST, 1990 ; MORTATTI et al, 1992).

Les modèles hydrologiques basés sur la séparation des composantes de l'écoulement fluvial à partir des hydrogrammes de crues ou hydrogrammes annuels sont basés sur la loi de tarissement, où la décrue d'un réservoir souterrain est exprimée par une fonction exponentielle décroissante. La méthode de décomposition graphique consiste à tracer l'hydrogramme en coordonnées semi-logarithmiques (BARNES, 1939), ce qui permet de déterminer la contribution des trois réservoirs principaux (PROBST, 1983):

- le ruissellement superficiel,

- le ruissellement hypodermique (eau libre qui circule gravitairement dans les horizons supérieurs des sols),

- les écoulements des nappes d'eau souterraine (superficielles et profonde).

Cependant, les méthodes de décomposition graphiques sont délicates et approximatives (LOYE-PILOT et JUSSERAND, 1990), elles associent au ruissellement de surface la plus grande part de l'écoulement des rivières en période de crue, l'écoulement de base du aux eaux souterraines variant peu. Ainsi, ces méthodes ont été relayées par la décomposition géochimiques des hydrogrammes. Les études les plus récentes associent généralement de manière complémentaire les traceurs isotopiques naturels et les marqueurs chimiques (JEFFREY et al., 1990 ; WELS et al., 1991), et accordent une importance prépondérante à l'écoulement souterrain dans le flux global mesuré à l'exutoire en période de crue (WELS et al., 1991). Cependant, deux tendances s'opposent sur l'importance de la contribution du ruissellement hypodermique par rapport à celle de l'écoulement de la nappe d'eau souterraine.

Le travail devait s'articuler en deux phases, la caractérisation initiale de la chimie des réservoirs, puis lors d'un épisode pluvieux, la reconnaissance de la contribution de chaque réservoir à l'alimentation de l'exutoire. Faute d'épisode pluvieux suffisamment important, l'objectif initial de cette étude a été réorienté, seule la première étape a pu être réalisée, elle a permis:

- une compréhension plus détaillée des principaux mécanismes géochimiques à l'échelle du bassin versant,
- la détermination d'unités en rapport avec la géomorphologie et la lithologie,
- la déduction de marqueurs chimiques potentiels utilisables en association avec des traceurs isotopiques ( $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ ).



# CHAPITRE I

## PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE ET METHODOLOGIE

Ce premier chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à la présentation physique du bassin versant (géomorphologie, climatologie, géologie,...), la seconde concerne les techniques de prélèvement et les analyses.

### I - PRESENTATION DU BASSIN VERSANT

#### 1. Localisation géographique

Le secteur étudié se situe dans le sud de la France, à proximité de Pézenas (fig. 1). C'est un sous-bassin versant de 1,25 km<sup>2</sup> représentatif de la zone aval du bassin versant de la Peyne (affluent de l'Hérault).

#### 2. Géomorphologie

Le bassin versant est orienté selon un axe Sud-Nord (fig. 2). Son altitude varie entre 124 et 80 mètres. Il est formé de quatre unités géomorphologiques en allant de l'amont vers l'aval : le plateau, les terrassettes aménagées, le glacis et la dépression centrale. L'exutoire, non permanent, se trouve au nord. Ce bassin versant, presque entièrement couvert par la viticulture, est sillonné par de nombreux fossés d'assainissement agricole, terrassettes, talus et chemins.

#### 3. Climatologie

Le bassin de l'Hérault en général est soumis à un climat typiquement méditerranéen qui se caractérise par une sécheresse d'été et une prépondérance des pluies en automne (50 %) et au printemps (20 %). La plupart de ces pluies tombent sous forme d'averses violentes. La hauteur annuelle moyenne des précipitations à Pézenas est de l'ordre de 651 mm. La moyenne annuelle des températures est de 15° C. Les vents du Nord, desséchants, sont dominants en fréquence et en intensité (carte géologique Pézenas, 1981). Enfin, l'évapotranspiration potentielle (E.T.P.) annuelle moyenne, évaluée par la méthode de PENMAN, est d'environ 1000 mm avec un maximum de 170 mm en juillet. Le rapport total moyen de précipitation (du premier mars au premier septembre) au total moyen correspondant à l'E.T.P. est de 0,35 (ATLAS CLIMATIQUE DE LA FRANCE, 1969).

#### 4. Géologie

La zone étudiée appartient au bassin miocène du golfe de l'Hérault (carte géologique, Pézenas). Les formations géologiques sous jacentes sont de trois types :

##### *a) Miocène moyen (Langhien-Serravalien)*

Il s'agit probablement de marnes bleues pyriteuses dans la dépression centrale et de molasses sablo-gréseuses au niveau des versants. Au niveau du plateau et de sa bordure le faciès terminal du miocène, constitué de molasse calcaire en bancs plus ou moins constellés d'amandes de quartz, marque une disymétrie entre les versants, il est plus puissants à l'Est.

##### *b) Pliocène continental et Villafranchien*

Ils reposent sur le miocène moyen et sont localisés essentiellement dans la partie sud du bassin au niveau du plateau. Ces formations détritiques sont principalement caillouteuses à dominante siliceuse, leur épaisseur ne dépasse pas 3 mètres.

##### *c) Colluvions*

Elles recouvrent le Miocène moyen au niveau des versants jusque dans la dépression. Leur épaisseur peut atteindre 3 mètres en aval.

#### 5. Pédologie

##### *a) Les sols au niveau du plateau et de sa bordure*

Ils sont surtout caillouteux, acides sur Villafranchien, calcaires sur Pliocène et très calcaires en bordure sur Miocène à banc calcaire.

##### *b) Les sols de versants aménagés en terrassettes*

Ils sont en majorité calcaires sur formation sablo-gréseuse litée ou feuilletée. Selon les stations, ils sont très caillouteux à peu caillouteux et limono-sableux. Au niveau des versants concaves, à l'ouest en particulier, les sols ont une texture plus fine, limono-argileuse. Le Miocène moyen se trouve à une profondeur plus importante.

*c) Les sols du glacis*

Ils reposent sur la formation sablo-gréseuse, leur profondeur augmente d'amont en aval. En limite de dépression, ils sont soit calcaires et limono-sableux, soit peu ou pas calcaire et limono-argileux. En amont, ils sont calcaires limono-sableux ou limono-argileux.

*d) Les sols de la dépression*

La dépression comprend deux grands types de sols calcaires, des sols limono-sableux d'une part, et des sols essentiellement limono sablo-argileux d'autre part. Ils ont une profondeur importante de plus de 3 mètres en aval. Ces sols présentent des caractères d'hydromorphie temporaire. (INRA Montpellier, 1992)

## **6. Hydrogéologie**

Le Miocène moyen peut présenter jusqu'à deux niveaux d'aquifère. Dans la région de Roujan, les débits restent faibles, de l'ordre de quelques m<sup>3</sup>/h (carte géologique Pézenas, 1981). La surface piézométrique du premier niveau suit assez bien la topographie à une profondeur de trois mètres en moyenne.

## II - METHODOLOGIE

### 1. Prélèvements

#### *a) Technique et nature des prélèvements*

Les eaux prélevées étaient limpides après filtration très lente sur le terrain (Whatman, 5), à l'exception d'un échantillon d'eau de ruissellement du plateau où une coloration rouille persistait. Les prélèvements ont été stockés à l'obscurité dans des flacons en plastique. Les origines des eaux prélevées sont le ruissellement de surface et la nappe profonde. Les eaux de nappe ont été prélevées au fond de quinze puits dont la profondeur varie entre 4 et 10 mètres et dans un trou à la tarière de 2 mètres de profondeur.

En ce qui concerne l'eau des puits, elle est bien en rapport avec l'eau de la matrice poreuse, puisqu'à la suite d'un épisode pluvieux la teneur en nitrates a augmenté dans tous les puits prélevés sans doute par lixiviation (fig. 18a), alors que la conductivité a diminué à l'exception du puits le plus en aval (fig. 18b). Par ailleurs, nous nous sommes assurés qu'elle avait une composition chimique représentative de l'aquifère en la comparant à celle d'une eau prélevée à proximité dans un trou réalisé à la tarière qui a atteint la nappe (fig. 1 et 2).

#### *b) Localisation et fréquence*

Les eaux de ruissellement ont été recueillies à l'occasion de deux épisodes pluvieux de faible intensité, le 25 février et le 5 mars 1992. Elles ont été récoltées en plein champs de vigne sur le plateau (1 prélèvement le 5 mars), dans des ornières de chemin en bordure de plateau (2 prélèvements le 25 février et le 5 mars) et dans des fossés au niveau du glacis (3 prélèvements le 5 mars)(fig. 1). Sur l'ensemble du bassin versant, et en aval, on trouve quatre puits sur le plateau (H, S, E et X), deux en bordure de plateau (F et J), un sur les terrassettes (V), deux sur le glacis (C et D) et six dans la dépression (G, R, T, Q, U, et B) (fig. 1 et 2). Les prélèvements ont eu lieu à cinq reprises avec un pas de temps d'environ trois semaines. Le trou fait à la tarière a été fait le 5 mars, dans la dépression centrale en amont des deux bassins de décantation. Bien que l'échantillonnage soit assez faible (15 puits pour 125 ha) la spatialisation des paramètres géochimiques a permis de faire ressortir des informations qualitatives.

## 2. Analyses

### a) Analyses de terrain

Les paramètres suivants ont été mesurés sur le terrain:

- La température et le pH (BIOBLOCK, pHmètre 93314). Le pH a été lu dans la minute qui a suivi chaque prélèvement (avant équilibration de la  $p\text{CO}_2$  avec l'atmosphère).

- Le potentiel redox (Eh) a été mesuré dans un flacon bruni afin de limiter la photosensibilité de l'électrode (électrode de platine INGOLD Pt-4805-S7 pour les prélèvements d'eau de puits, Sonde ORP 93365 pour les échantillons de ruissellement). En ce qui concerne la mesure du potentiel redox des eaux de ruissellement nous n'avons pu disposer d'une électrode de platine, ce qui peut expliquer les valeurs de Eh anormalement basses pour des eaux a priori oxydantes (comparaison mesures faites avec les deux types d'électrodes)(Annexe B).

- La pente de la relation  $Eh=f(\text{pH})$  a été mesurée après filtration en faisant varier le pH par des ajouts de quelques microlitres de NaOH 0,1N et d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N.

La profondeur de la surface piézométrique a été mesurée dans les puits le 22 avril 1992.

### b) Analyses de laboratoire

Les analyses ont été faites dans une pièce thermostatée à 25°C (+ ou - 1°C) par:

- électrode spécifique pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  (ORION, électrode 93-20, Limite de Détection= $10^{-6}\text{M}$ ),  $\text{Na}^+$  (84-11, L.D.= $10^{-5}\text{M}$ ),  $\text{K}^+$  (93-19, L.D.= $10^{-5}\text{M}$ ),  $\text{Cl}^-$  (94-17B, L.D.= $5.10^{-5}\text{M}$ ) et  $\text{NO}_3^-$  (93-07, L.D.= $10^{-5}\text{M}$ ) (ORION, ionomètre EA 940).

- spectrométrie d'absorption atomique (PERKIN-ELMER, 2100) pour les éléments Mg (L.D.=0,01mg/l), Fe (L.D.=0,1mg/l), Mn (L.D.=0,05mg/l), Zn (L.D.=0,02mg/l) et Cu (L.D.=0,08mg/l).

- émission plasma (JOBIN-YVON, J.Y.24) pour la silice (L.D.=0,1mg/l) et le soufre (L.D.=0,5mg/l).

- titration à l'acide sulfurique 0,1 N jusqu'à  $\text{pH}=2,7$  (Burette automatique METROHM, 655 Dosimat) pour l'alcalinité totale, complétée par un dosage en retour par de la soude 0,1 N après dégazage du  $\text{CO}_2$  pour déterminer l'alcalinité carbonatée (annexe C).

Enfin, la conductivité électrique a été mesurée au laboratoire (CRISON, 522).

Compte tenu des conditions de pH et de redox, la teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  a pu être déduite de la teneur en soufre total analysé sur une dizaine d'échantillons. Par ailleurs, le  $\text{SO}_4^{2-}$  ayant une bonne corrélation avec les  $\text{Cl}^-$ , nous avons pu estimer la teneur en sulfate des autres échantillons.

### 3. Prétraitement des données et rappels sur le concept d'alcalinité résiduelle calcite

#### a) Traitement informatique

Les diagrammes de répartition spatiale des paramètres géochimiques ont été faits par krigeage avec le logiciel de géostatistique SURFER.

Les équilibres géochimiques ont été étudiés à l'aide du modèle d'association ionique AQUA (INRA Avignon, en cours d'élaboration). Les calculs d'activités ont été effectués à partir des concentrations totales dissoutes, de la température du pH et du Eh mesurés sur le terrain. La balance ionique était correcte pour 80% des échantillons, pour les prélèvements restants une correction a été effectuée au prorata sur chaque analyse.

#### b) La loi du T appliquée à la calcite

Soit l'équilibre:  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$

La concentration de la solution entraîne, dans un premier temps, une augmentation de l'alcalinité carbonatée (A.C.) et la teneur en ions calcium inversement proportionnelle à la réduction de volume. Dès que l'équilibre est atteint,  $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = K_s$ , la calcite précipite et soustrait des ions à la solution. Cependant, avec l'évaporation, on aura malgré tout une augmentation de l'ion initialement le plus abondant et une diminution du plus faible (fig. 3).

#### c) L'alcalinité résiduelle calcite

L'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.) découle de la loi du T appliquée à la calcite (AL-DROUBI, 1976).

$$\text{A.R.C.} = \text{A.C.} - 2(\text{Ca}^{2+})$$

Au cours du processus d'évaporation, avant d'atteindre l'équilibre avec la calcite, l'A.R.C. reste constante. Dès que l'équilibre est atteint, celle-ci augmente proportionnellement au facteur de concentration.

## CHAPITRE II

### RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre comporte deux parties. La première concerne la présentation des résultats de répartition spatiale et temporelle des paramètres géochimiques (composition chimique, phénomènes d'oxydoréduction,...). La deuxième traite des flux et des grandes unités géochimiques ainsi que des traceurs potentiels.

#### I - RESULTATS

Les répartitions spatiales des paramètres géochimiques se rapportent aux prélèvements d'eau réalisés dans tous les puits lors de la campagne du 22 avril 1992. Les données concernant les eaux de ruissellement de surface sont celles des campagnes du 25 février et du 5 mars 1992.

##### 1. Composition chimique des eaux

###### A - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET CHARGE TOTALE DISSOUTE

###### *a) Répartition spatiale de la conductivité électrique*

La conductivité électrique (C.E.) de la nappe d'eau souterraine et des eaux de ruissellement de surface augmente d'amont en aval. L'eau de nappe du plateau Nord-Est fait exception, sa C.E. est élevée, bien que inférieure en moyenne à celle de la dépression (fig. 4). Par ailleurs, les deux versants sont dissymétriques, la nappe d'eau souterraine du versant Est présentent en moyenne des C.E. deux fois plus élevées que le versant opposé. En ce qui concerne l'eau provenant du trou à la tarière, sa C.E. (1,3 mS), est voisine de celle du puits le plus proche (1,5 mS).

###### *b) Relation entre la conductivité électrique et la charge totale dissoute*

La relation entre la C.E. et la charge totale dissoute (C.T.D.) fait ressortir trois groupes d'eaux. Par conductivités croissantes, on distingue (fig. 5) : les eaux de ruissellement, la nappe d'eau souterraine du plateau et la nappe de la dépression. Ce dernier groupe peut être subdivisé en deux sous ensembles, celui de la dépression centrale, comparable à certaines eaux du plateau au point de

vu quantitatif mais de composition différente, et le sous ensemble de l'aval de l'exutoire représenté par les eaux les plus concentrées et dont la composition diffère qualitativement du reste du bassin.

## B - REPARTITION SPATIALE DES SUBSTANCES DISSOUTES

### *a) Le magnésium et le sodium*

La répartition des teneurs en ions sodium et magnésium de la nappe d'eau souterraine révèle une opposition entre le plateau et la dépression (fig. 6a et 6b). En effet, les molarités augmentent lorsque l'on s'approche de la dépression.

Sur le plateau, les teneurs en sodium des eaux de ruissellement (Annexe B) sont comparables à celle des eaux de la nappe d'eau souterraine. En ce qui concerne la teneur en magnésium des eaux de ruissellement, elle s'accroît d'amont en aval tout comme la teneur de la nappe, mais en restant inférieure à celles-ci.

### *b) Le chlorure et le sulfate*

Les teneurs les plus faibles correspondent aux eaux de ruissellement superficiel (Annexe B). Seules les eaux de nappe de la partie Sud-Ouest sont peu concentrées. Dans l'aquifère, la molarité en ions sulfates et chlorures de la dépression est supérieure à celle du plateau (fig. 6d et 6e). Cette opposition n'est pas aussi nette que dans les cas du magnésium et du sodium car la partie Sud-Est du plateau montre des teneurs relativement élevées.

### *c) Le potassium*

Dans la nappe d'eau souterraine, la teneur en ions potassium est supérieure sur le versant Ouest par rapport à la dépression et le versant Est (fig. 6c). Sur le plateau, cette opposition existe aussi pour les eaux de ruissellement (Annexe B).

### *d) Le nitrate*

Cet ion se distingue de tous les autres par une diminution générale de sa concentration de l'amont vers l'aval du bassin. En effet, sa molarité dans l'aquifère profond décroît du plateau vers la dépression centrale (fig. 6f), puis s'élève légèrement vers l'aval de l'exutoire. Les teneurs sont particulièrement élevées dans la partie Sud-Est du bassin versant avec une moyenne de 70 mg/l. En revanche elles plafonnent aux environs de 5 mg/l dans le centre de la dépression.

Les eaux de ruissellement de surface ont une teneur moyenne de 9 mg/l (+ ou - 3 mg/l).



*a) le calcium, l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité résiduelle calcite*

La répartition spatiale de la teneur en ions calcium dans la nappe d'eau souterraine (fig. 7a) est similaire à celles des ions chlorures et du sulfates: elle augmente vers la dépression centrale s'accroissant en aval de celle-ci, avec néanmoins des teneurs assez élevées au Sud-Est.

L'alcalinité carbonatée, présente dans l'ensemble des variations similaires au calcium. Cependant, contrairement aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et aux autres ions, le maximum se situe un peu en amont de l'exutoire. (fig. 7b).

L'alcalinité résiduelle calcite (fig. 7c) est négative ( $(\text{Ca}^{2+}) > \text{Ac}$ ) sur l'ensemble du bassin versant. Elle décroît régulièrement de l'amont vers l'aval, et présente des valeurs faibles au Sud-Est sur le plateau. Cette distribution est comparable à celle des ions chlorure.

Enfin, les eaux de nappe ont une alcalinité totale égale à l'alcalinité carbonatée ce qui les distingue des eaux de ruissellement.

## C - ETAT DE SATURATION PAR RAPPORT AUX MINERAUX

Les constantes d'équilibre ont été calculées à la température moyenne de 12,5 °C mesurée sur le terrain.

### *a) Etat de saturation par rapport à la calcite*

Sur le plateau et sa bordure, les eaux de ruissellement de surface sont sous saturées par rapport à la calcite, en particulier sur Villafranchien (fig. 8a). Sur le glacis, elles sont proches de la saturation, voire légèrement sur-saturées pour le prélèvement le plus en aval.

La nappe d'eau souterraine est en équilibre avec la calcite sur l'ensemble de la zone d'étude.

### *b) Etat de saturation par rapport au gypse*

Les eaux de ruissellement sont toutes fortement sous-saturées par rapport au gypse, surtout sur le plateau (fig. 8b).

L'eau de la nappe est sous saturée par rapport au gypse sur la majeure partie du bassin. En aval de la dépression, et au Sud-Est sur le plateau, l'équilibre avec le gypse est atteint (fig. 8b et 9).

### *c) Etat de saturation par rapport au quartz à la stevensite et la sépiolite*

La description de ces résultats est limitée par le faible nombre de dosages de la silice dissoute. De même, l'absence de données sur la teneur en aluminium limite l'étude de l'équilibre des eaux par rapport aux argiles.

Afin d'apprécier qualitativement le comportement des eaux par rapport aux smectites, nous avons calculé l'état de saturation des eaux par rapport à des argiles magnésiennes non alumineuses (stevensite et sépiolite). Ces minéraux n'existent vraisemblablement pas dans le bassin versant. Cependant, pour des teneurs moyennes en aluminium dissous, l'équilibre avec des smectites est voisin de celui avec ces deux minéraux.

La nappe d'eau souterraine est sursaturée par rapport au quartz (I.S. = 0,5 en moyenne) et proche de la saturation par rapport à la stevensite et la sépiolite. Le seul échantillon d'eau de ruissellement de surface analysé est sous saturé par rapport au quartz, la stevensite et la sépiolite.

*b) Etat de saturation par rapport à la sidérite, la rhodocrosite, la ténorite et la zincite*

Les eaux de ruissellement de surface et de nappe souterraine sont sous-saturées par rapport à la sidérite et la zincite (fig. 10a et 10d).

Dans le diagramme de la rhodocrosite (fig. 10b), les eaux sont réparties parallèlement à la droite d'équilibre dans le domaine des ions  $Mn^{2+}$ .

Contrairement au trois cas précédent, les eaux se répartissent autour de la droite d'équilibre par rapport à la ténorite. En particulier pour les eaux les moins acides ( $pH=7,7$ ), ont est franchement dans le domaine de précipitation de  $CuO$ .

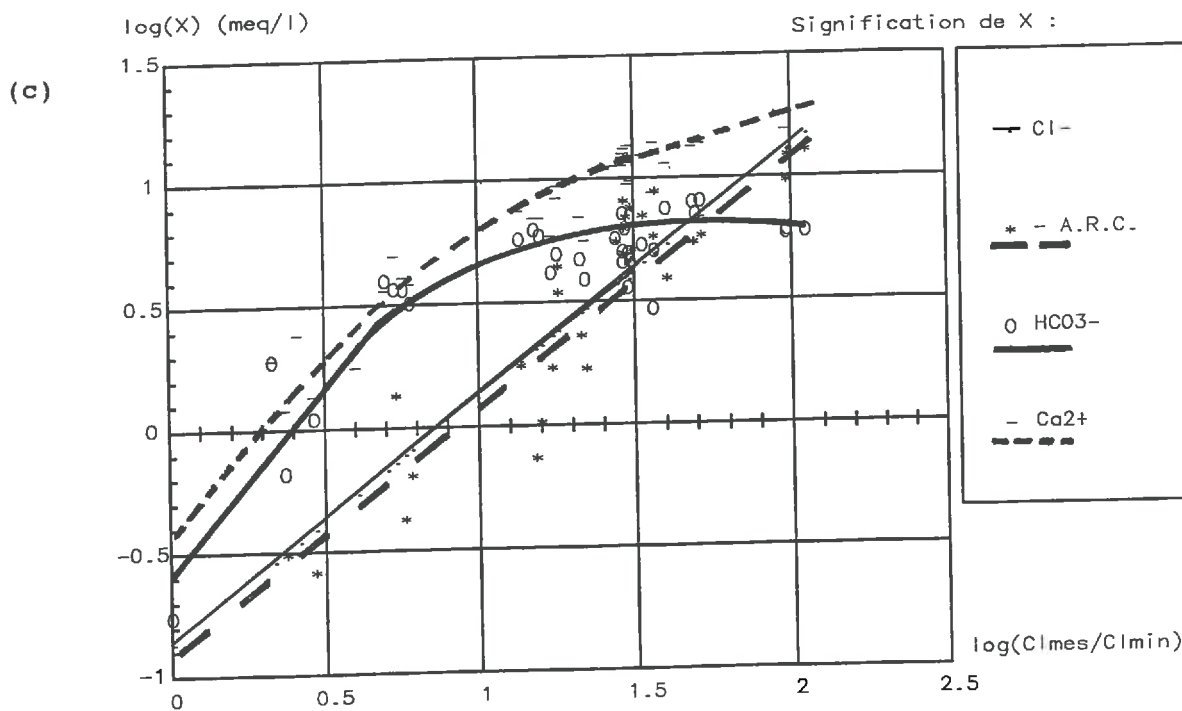
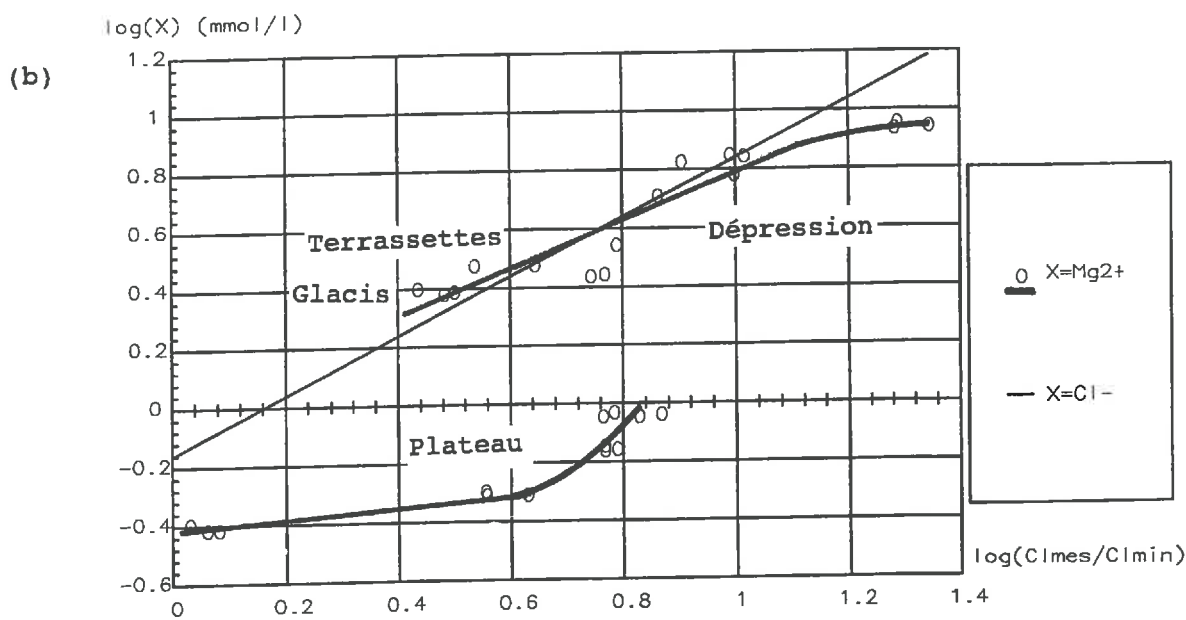
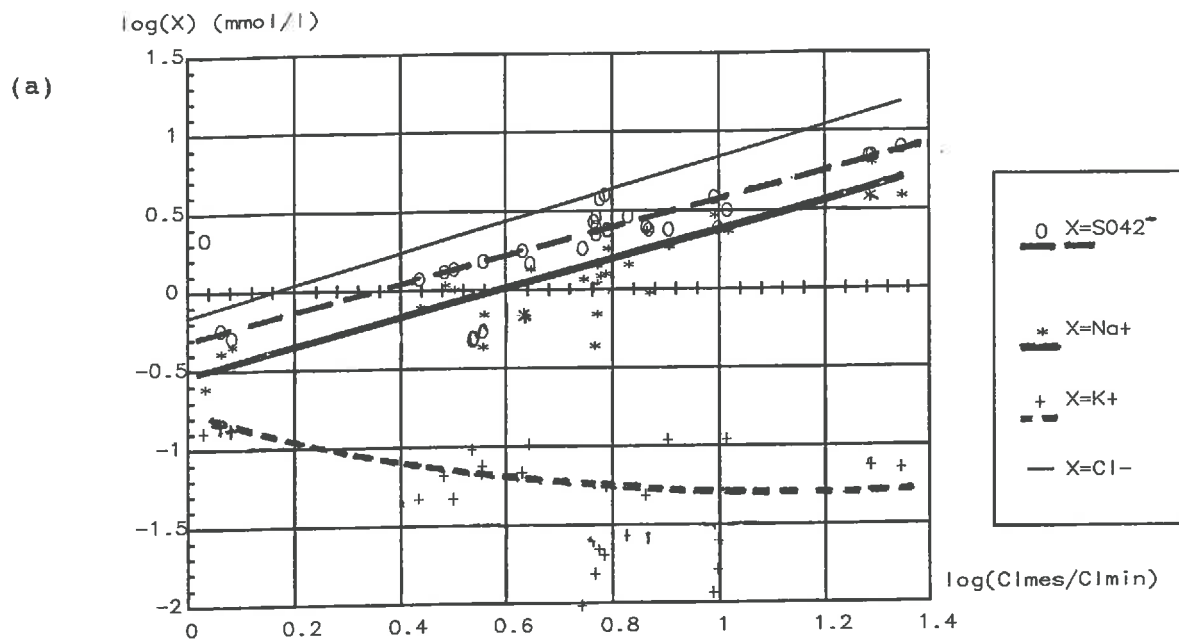


Fig.13 - Diagramme de concentration des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> (a), des ions Mg<sup>2+</sup> (b), de l'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.), des ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (c)

## 2. Diagrammes de concentration des paramètres géochimiques

Les ions  $Cl^-$  sont des substances chimiques conservatives, ils ne réagissent pas avec la matrice poreuse (SCHULIN et al., 1987 ; VALLES, 1987) de plus, leur répartition spatiale n'est pas en désaccord avec le milieu naturel (pas de dispersion irrégulière d'origine anthropique). Les ions  $Cl^-$  sont des traceurs que l'on peut envisager de les utiliser pour estimer le facteur de concentration en faisant le rapport entre la teneur en  $Cl^-$  mesurée et celle de l'échantillon le moins concentré (GALLALI, 1980).

### *a) Evolution de la conductivité électrique, du potentiel redox et du pH en fonction du facteur de concentration estimé*

La conductivité électrique évolue à peu près linéairement avec une pente inférieure à 1 (fig. 11).

Le pH augmente d'abord dans les eaux de ruissellement, puis décroît sensiblement vers les eaux de nappe les plus concentrées (fig. 12).

Les valeurs de Eh sont très dispersées, elles présentent néanmoins une tendance légèrement à la baisse vers les eaux de l'aval du bassin versant (fig. 12).

### *b) Diagrammes de concentration et des éléments majeurs*

Dans les diagrammes de concentration des éléments majeurs, les cas les plus simples semblent être ceux de l'alcalinité résiduelle calcite et secondairement du sulfate dont les teneurs suivent celle du chlorure (fig. 13a et 13c).

Le sodium évolue selon une droite de pente légèrement inférieure à 1 (fig. 13a). Le magnésium présente une allure comparable (fig. 13b), de même que la calcium dont la pente est nettement plus faible (fig. 13c). La concentration en potassium est assez stable, bien que irrégulière (fig. 13a).

L'alcalinité carbonatée évolue de façon comparable à la droite des chlorures puis décroît (fig. 13c).

Pour le magnésium, les eaux se répartissent en deux groupes (fig. 13c). Les eaux de la dépression dont l'évolution suit le facteur de concentration, bien qu'elles s'en éloignent pour les eaux les plus concentrées. Les eaux du plateau, dont le facteur de concentration est faible ont une teneur faible et constante en magnésium. Cependant, elle augmente pour les eaux les plus concentrées du Sud-Est du bassin.

Enfin, contrairement aux autres éléments, les teneurs nitrate sont très dispersées (fig. 14). Elles présentent par ailleurs une tendance générale assez stable.

### *c) Diagrammes de concentration des métaux et de la silice*

Les teneurs en fer, manganèse, (zinc) et cuivre et silice restent assez stables quelque soit le facteur de concentration (fig. 15, 16). Le cuivre présente des concentrations plus dispersées que les autres métaux.

## **3. Aération du sol et phénomènes d'oxydoréduction**

### **A - REPARTITION SPATIALE DU POTENTIEL REDOX**

Dans la dépression centrale, la nappe d'eau souterraine est moins oxydante que sur plateau (fig. 16b), bien que trois puits dans la partie Nord-Est de la dépression présentent des potentiels redox (Eh) assez élevés. Ils restent néanmoins inférieurs aux valeurs de Eh du plateau.

### **B - REPARTITION SPATIALE DU pH ET DE LA PRESSION PARTIELLE EN CO<sub>2</sub> ET EN O<sub>2</sub> ESTIMEES**

La répartition du pH de la nappe d'eau souterraine est corrélée à la pression partielle en dioxyde de carbone (pCO<sub>2</sub>) estimée à partir de l'équilibre calco-carbonique (fig. 16a et 16c). La pCO<sub>2</sub> augmente lorsqu'on passe du plateau au glacis puis à la dépression. Dans l'eau de nappe, elle est significativement supérieure à l'eau de ruissellement de surface, quant à la pression partielle en oxygène dissout (pO<sub>2</sub>) estimée à partir de l'équilibre de dissociation de l'eau, elle a une répartition spatiale inverse de la pCO<sub>2</sub> (fig. 16d). Dans l'eau provenant du trou à la tarière, pCO<sub>2</sub> et pO<sub>2</sub> sont comparables à celles des puits voisins. L'eau des puits est donc révélatrice des conditions régnant dans la nappe. Cette remarque reste vraie pour d'autres paramètres tel que la conductivité électrique.

Le pH des eaux de ruissellement de surface est de 6,7 sur le plateau (Villafranchien), il augmente progressivement en bordure du plateau et se stabilise au niveau du glacis aux environs 7,8. Quant à celui de l'eau de pluie, mesuré au laboratoire à 25°C, il est de 7,0.

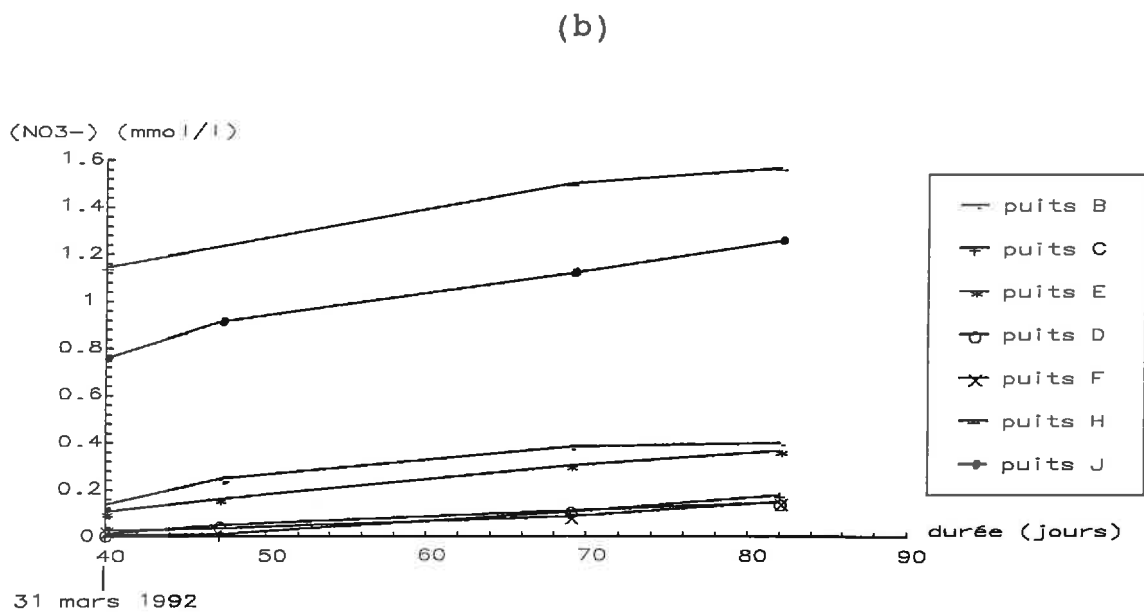
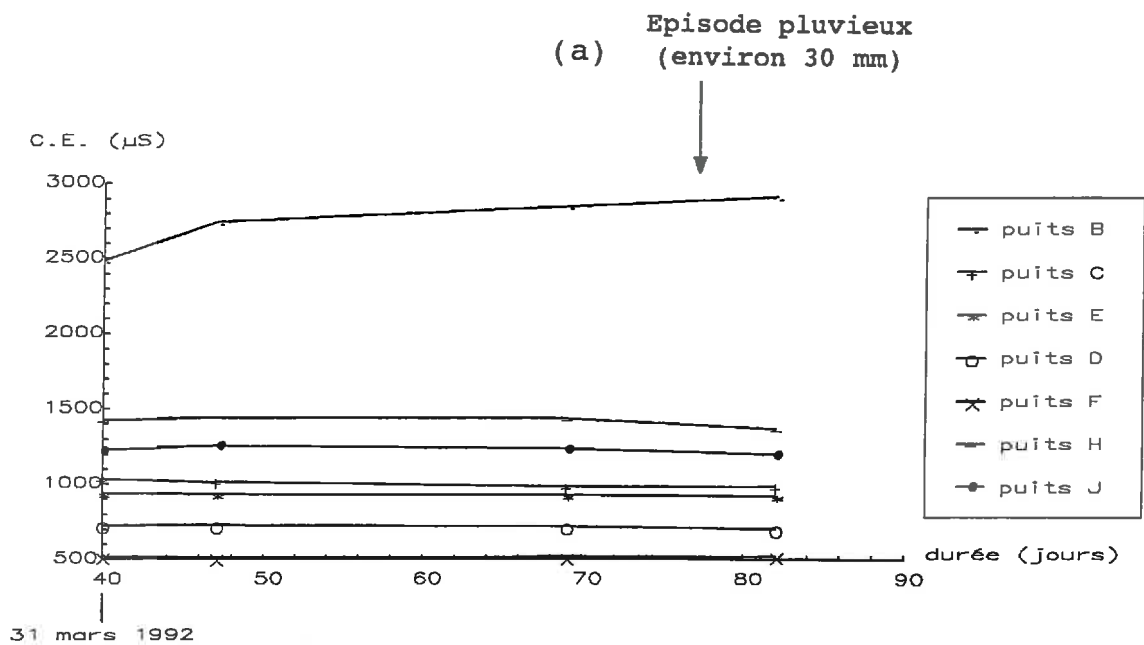


Fig. 10 - Evolution de la conductivité électrique (a) et de la molarité du nitrate (b) dans la nappe. Plateau sud-est: puits H et J. Plateau ouest: puits E et F. Glacis: puits C et D. Dépression: puits B.

## C - DIAGRAMMES EH-PH

### *a) Diagramme de l'azote excluant $N_2$*

Les eaux de la nappe souterraine se répartissent en trois groupes (fig. 17a). Sur le plateau, elles se situent franchement dans le domaine de stabilité du nitrate. Dans la dépression centrale, les eaux les plus en aval semblent marquées par l'équilibre  $NO_3^-/NO_2^-$  alors qu'au centre elles se distribuent autour de l'équilibre théorique  $NH_4^+/NO_2^-$ .

### *b) Diagramme Eh-pH du fer*

La nappe d'eau souterraine se trouve dans le domaine de prédominance de la forme  $Fe(OH)_3^o$  (fig. 17b).

## 4. Variation temporelle de la conductivité électrique et de la teneur en nitrates

Ces résultats concernent l'eau des puits représentatifs des différentes unités géomorphologiques. Elles ont fait l'objet d'un prélèvement systématique à chaque campagne. Seuls les résultats postérieurs au 31 mars 1992 sont présentés, les prélèvements antérieurs ayant été faits dans les eaux de surface des puits et non pas au fond.

### A - EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

En 42 jours, la conductivité électrique de la nappe d'eau souterraine en aval de l'exutoire (puits B), a augmenté de 2,5 à 2,9 mS (fig. 18a). Au cours de cette même période, la conductivité électrique de l'eau de la nappe au niveau du plateau et du glacis est restée assez constante, mais a diminué sensiblement à la suite d'un épisode pluvieux.

### B - EVOLUTION DE LA TENEUR EN NITRATES

Quelque soit le point de prélèvement, la tendance a été à la hausse (fig. 18b). Sur la durée de l'échantillonnage (42 jours), l'augmentation moyenne en  $umol.l^{-1}.j^{-1}$  a été de 8,3 sur l'ensemble des points de prélèvement.



## II - DISCUSSION

Cette partie s'articule autour de trois axes. L'étude des principaux mécanismes géochimiques et la présentation des processus caractéristiques de chaque unités morphologiques constituent les deux premiers points. Une discussion sur les marqueurs chimiques potentiels des réservoirs d'alimentation de l'exutoire du bassin versant clôture cette partie.

### 1. Mécanismes géochimiques principaux

#### A - UNE MAUVAISE AERATION DES SOLS DE LA DEPRESSION

##### *a) Deux origines possibles à l'état d'aération*

Les différents paramètres décrivant l'aération du sol ( $pO_2$ ,  $pCO_2$ , Eh, Couple redox) montrent une diminution de celle-ci en allant vers la dépression centrale. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette variabilité spatiale:

##### - Le facteur stationnel

Au niveau du plateau, la proximité des versants favorise l'écoulement de la nappe d'eau souterraine. La porosité du sol, rapidement libérée, permet les échanges gazeux avec l'atmosphère. Dans la dépression, la faible pente gêne les écoulements. La stagnation de l'eau engorge la porosité et réduit les échanges gazeux, la consommation d'oxygène et la production de dioxyde de carbone induite par l'activité respiratoire des organismes telluriques sont mal compensés par les échanges avec l'atmosphère.

##### - La perméabilité du sol

Les sols de la dépression centrale présentent un niveau argileux imperméable vers 1,1 m de profondeur. Par ailleurs, ils ont une texture plus fine et une épaisseur plus importante que les sols du plateau qui sont dans l'ensemble assez caillouteux et peu épais.

##### *b) Une réduction du nitrate dans la dépression centrale ?*

Certains arguments poussent à croire qu'il existe une réduction de l'azote nitrique dans le bas fond (par la pyrite contenue dans la molasse Miocène notamment), mais la preuve n'est pas faite. En effet, la répartition spatiale du nitrate pourrait s'expliquer par d'autres processus tels que: des apports d'origine anthropique supérieurs sur le plateau, un substratum plus perméable et donc plus propice à

la lixiviation des ions  $\text{NO}_3^-$  ou encore une minéralisation plus intense de la matière organique sur le plateau.

Cependant, les valeurs de Eh et de pH de la nappe dans la dépression centrale sont répartis autour de l'équilibre théorique  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  dans le diagramme Eh-pH de l'azote. Le couple nitrate-nitrite est donc très certainement actif dans cette zone. A cela s'ajoute que les teneurs en ions nitrates sont nettement plus faibles dans la dépression centrale comparées au plateau. De plus, la nappe du bas fond est la moins oxydante du bassin versant: la différence de Eh par rapport au plateau est que de 140 mV et la  $\text{pO}_2$  équilibrante est faible. Ces arguments convergent vers l'hypothèses d'une réduction du nitrates dans la dépression centrale. Aussi, les évolutions spatiales de la teneur en  $\text{NO}_3^-$ , du Eh et de la  $\text{pO}_2$  ont été étudiés par de nombreux auteurs (cités in MARIOTTI, 1992) et a permis de mettre en évidence la dénitrification naturelle dans des aquifères captifs et libres. Dans le cas du bassin versant de Roujan, la position des points dans le diagramme Eh-pH confirme cette dénitrification naturelle.

## B - UNE CONCENTRATION DES EAUX D'AMONT EN AVAL

### *a) Les mécanismes de concentration*

Dans l'ensemble, les molarités des différents éléments présentent une évolution régulière des eaux les moins concentrées vers les plus concentrées montrant que les eaux du bassin versant appartiennent à la même famille chimique. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité électrique de l'amont vers l'aval du bassin révèle une concentration générale des eaux, lors de leur cheminement selon cet axe. Comment expliquer cette concentration générale ?

L'eau souterraine du bas fond résulte très probablement de la concentration des eaux de l'amont. L'évapotranspiration est probablement un des principaux mécanismes. En effet, recouverte par la vigne dont la profondeur d'enracinement est supérieure à 2,5 m dans la dépression, la zone étudiée est également sujette à un climat méditerranéen avec entre autre des vents du nord desséchants.

Cependant, la conductivité électrique évolue progressivement avec une pente inférieure à 1, des eaux les moins concentrées vers les plus concentrées. Ceci reflète une évolution qualitative de la composition chimique de l'eau de la nappe souterraine. Cette évolution tire vraisemblablement son origine de la précipitation de la calcite avec la concentration des eaux. Cette remarque implique que le processus d'évolution de la composition chimique n'est pas une simple concentration.

*b) Diversité comportementale des éléments majeurs face à la concentration*

La teneur en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et l'alcalinité carbonatée évoluent en deux étapes successives:

- Les eaux de ruissellement s'enrichissent en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  par dissolution de la calcite, jusqu'à atteindre l'équilibre avec celle-ci.

- Puis, dans la nappe souterraine, la concentration se poursuit par évapotranspiration. L'eau étant en équilibre avec la calcite, la molarité en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et l'alcalinité carbonatée vont suivre la loi du T (fig. 3): l'augmentation de la teneur en ions  $\text{Ca}^{2+}$  est tempérée, l'alcalinité se stabilise puis décroît ( avec  $(\text{Ca}^{2+})$  en meq/l  $>$   $(\text{HCO}_3^-)$  ).

Cependant, la répartition spatiale de l'alcalinité carbonatée dans la nappe d'eau souterraine permet de voir plus en détail que celle-ci augmente vers le centre de la dépression avant de décroître. Cette augmentation est liée à une dissolution de calcite consécutivement à une baisse du pH ( $\text{pCO}_2$  élevée au centre de la dépression).

La répartition du magnésium ne correspond pas au schéma général. En effet, elle fait ressortir deux groupes:

-les eaux du plateau peu concentrées en magnésium,  
-la nappe de la dépression et du glacis nettement plus concentrées à facteur de concentration équivalent.

Ceci montre l'existence d'une fonction source vraisemblablement à partir du glacis.

Par ailleurs, la teneur en ions  $\text{Mg}^{2+}$  augmente de manière à peu près constante, en particulier pour le groupe des eaux de l'aval du bassin. Par conséquent, elle n'est pas liée à la dissolution d'une calcite magnésienne. Cependant, elle évolue avec une pente sensiblement inférieure à 1, ce qui révèle l'existence d'un contrôle. Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont probablement adsorbés sur le complexe absorbant.

La teneur en ions  $\text{K}^+$  est stable quelque soit le facteur de concentration. Elle n'est donc pas affectée par un mécanisme de précipitation mais certainement contrôlée par une fixation énergétique des ions  $\text{K}^+$  sur les argiles.

L'évolution de la teneur en ions nitrate avec le facteur de concentration présente deux caractéristiques principales:

- une dispersion des valeurs pouvant s'expliquer soit par un caractère géographique des épandages d'engrais soit par une plus ou moins grande sensibilité des sols au lessivage de l'azote nitrique, ces deux hypothèses ne s'excluent pas.

- une pente voisine de 0 sans doute en rapport avec un contrôle d'origine biologique (nutrition des végétaux ou processus microbiologique de réduction du nitrate).

Un effet de dilution par des eaux moins chargées (HOWARD, 1985) est exclue puisque les eaux les plus concentrées se trouvent dans la dépression.

Les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , contrairement aux autres éléments, ne semblent pas interagir avec la matrice poreuse n'y même être affectés par des processus biologiques. Toujours dissous, ils suivent l'eau.

Les ions  $\text{Na}^+$  ont un comportement qui les différencie des deux éléments précédents, leur teneur augmente sensiblement moins vite avec le facteur de concentration. Il est possible que ces ions soient, comme le magnésium, légèrement contrôlés par le complexe absorbant.

### *c) Stabilité des métaux et de la silice dissoute vi-à-vis de la concentration*

Les molarités en fer et en manganèse ont des stabilités qui sont très comparables, elles sont contrôlées dans les deux cas.

Les eaux du bassin versant sont sous-saturées par rapport à la sidérite, les teneurs en ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont donc pas liées à une précipitation par les carbonates, mais sont probablement sous le contrôle de précipitations d'oxydes voire d'argiles.

En ce qui concerne le manganèse, les eaux sont sous-saturées par rapport à la rhodocrosite. Cependant, les échantillons sont regroupés parallèlement à la droite d'équilibre. Trois hypothèses peuvent expliquer ce comportement:

- un mauvais calage de la droite d'équilibre théorique, ce qui est peu probable étant donné l'état d'avancement des connaissances sur la rhodocrosite,

- un contrôle des ions  $\text{Mn}^{2+}$  par des oxydes de manganèse (cournachite ou pyrolusite par exemple), leur teneur seraient alors influencées par le pH. Ainsi, aux pH acides les teneurs en ions

$Mn^{2+}$  seraient élevées avec une alcalinité carbonatée faible, respectivement l'inverse pour les pH basiques.

- un contrôle par un minéral carbonaté mixte.

Il est très probable que le contrôle soit lié à une solution solide calcite-rhodocrosite  $Mn_xCa_{1-x}CO_3$  avec  $x$  très petit (fig. 19), mais cela n'explique pas les fortes teneurs en manganèse en aval de l'exutoire (deux points proches de l'intersection entre les deux droites d'équilibre).

Le cuivre, contrairement au fer et au manganèse, a des teneurs assez dispersées quelque soit le facteur de concentration. Son origine est certainement anthropique pour l'essentiel. Les eaux de ruissellement de surface, à l'exception de celle du plateau, ont à la fois les molarités en ions  $Cu^{2+}$  les plus fortes et une alcalinité non carbonatée. Des anions organiques pourraient être à l'origine d'une solubilisation du cuivre par complexation, et permettrait d'expliquer une part de l'alcalinité non carbonatée. Le ruissellement de plateau est acide, sa teneur en cuivre est inférieure à la limite de détection, alors que sur le glacis le pH est nettement supérieur avec des teneurs importantes en cuivre. Un contrôle par la ténorite est donc peu probable dans les eaux de ruissellement.

La stabilité de la teneur en silice dans la nappe d'eau souterraine révèle l'existence d'un mécanisme de contrôle de la concentration dissoute. Elle se maintient sursaturée par rapport au quartz celui-ci n'en est donc pas à l'origine. Par contre, l'eau de la nappe est proche de l'équilibre avec les argiles magnésiennes, la formation d'argile pourrait être le mécanisme recherché. Par ailleurs, la supériorité des teneurs en silice dans la nappe profonde par rapport à l'eau de ruissellement du plateau prouve l'existence d'une concentration des eaux d'amont en aval. Dans le cas contraire, les teneurs en aval seraient au mieux égales à l'équilibre avec le quartz.

#### *d) Evolutions du pH et du Eh: pas de relation directe avec le facteur de concentration*

Le pH augmente par dissolution de la calcite dans les eaux de ruissellement puis décroît sensiblement dans l'eau de nappe de la dépression par augmentation de la  $pCO_2$ .

Le Eh présente une dispersion importante quelque soit le facteur de concentration. Ceci illustre sa dépendance vis-à-vis des conditions d'aération et l'absence de relation avec le degré de concentration des eaux. Néanmoins, on peut discerner une décroissance générale vers les eaux les plus concentrées qui s'explique par leur localisation géographique, justement dans la zone la moins aérée.

*e) En conclusion de ce paragraphe*

Il ressort de cette analyse que la composition chimique de l'aquifère dans la dépression résulte à la fois d'une concentration de l'eau de nappe du plateau par évapotranspiration et d'interactions avec les phases solides lors de son cheminement vers l'aval. Certains ions "non réactifs" tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Na}^+$  suivent vraisemblablement l'eau sans interagir avec la phase solide, alors que les autres substances dissoutes subissent un contrôle par:

- le complexe absorbant et des argiles dans le cas des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ ,
- la calcite en ce qui concerne  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$
- des oxydes probablement pour le fer et le zinc,
- une calcite légèrement manganique pour le manganèse,
- des argiles pour la silice.

Ces hypothèses déduites du diagramme de concentration ont été confirmées par les diagrammes d'équilibre.

## C - L'ALCALINITE NON CARBONATEE DES EAUX DE RUISSELLEMENT

Contrairement à l'eau de l'aquifère, l'eau de ruissellement de surface présente une alcalinité totale supérieure à l'alcalinité carbonatée. La fraction non carbonatée de l'alcalinité peut avoir plusieurs origines (BOURRIE, 1978).

Deux origines réalistes:

-Les eaux de ruissellement du plateau et de bordure de plateau avaient une coloration rouge qui persistait après filtration fine. Les oxydes ferriques amorphes et colloïdes ferriques, certainement à l'origine de cette coloration, représentent vraisemblablement la majeure partie de l'alcalinité non carbonatée.

-Les anions d'acide organique n'ont pas été analysés, il est probable que qu'ils sont à l'origine d'une part non négligeable de l'alcalinité non carbonatée, ce qui expliquerait par ailleurs, comme nous l'avons vu ci-dessus, la répartition des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Trois hypothèses peu probables:

-Au regard des conditions redox, les ions sulfures n'existent sans doute pas sur le bassin versant, a fortiori dans les eaux de ruissellement.

-Les ions phosphates sont certainement bloqués dans les sols par le calcium.

-Les ions borates s'ils existent dans ces eaux, ne sont certainement pas en quantité significative pour exprimer une alcalinité non carbonatée détectable. En effet, on les trouve principalement dans les solutions concentrées telle que l'eau de mer (STUMM, 1981).

## 2. Synthèse par unité morphologique

### A - LES EAUX PEU CONCENTREES ET OXYDANTES DU PLATEAU

#### *a) Ruissellement sur Villafranchien: un écoulement acide et très peu concentré*

Le ruissellement superficiel sur la formation détritique caillouteuse et siliceuse du plateau constitue l'écoulement le plus acide et le moins concentré du bassin versant. Il se distingue par son alcalinité non carbonatée, probablement liée à des oxydes et/ou des colloïdes ferriques, et par des teneurs élevées en métaux (fer en particulier).

#### *b) Les eaux de nappe du plateau: des caractéristiques communes mais une opposition entre l'Est et l'Ouest...*

La nappe souterraine, sur la zone amont, a la concentration globale la plus basse, bien qu'au Sud-Est elle ait une conductivité électrique assez élevée. Les caractéristiques communes aux eaux de nappe du plateau sont: des teneurs faibles en ions  $Mg^{2+}$  et  $Na^+$ , un potentiel redox et un pH élevés. Ces deux derniers paramètres impliquent une prédominance de la forme  $Fe(OH)_3^o$  pour le fer et une prédominance de la forme  $NO_3^-$  pour l'azote. Enfin, il est très important de noter les teneurs élevées en potassium dans la partie Ouest du bassin versant, celle-ci met en évidence une dissymétrie entre les deux versants, probablement en rapport avec la lithologie.

### B - UNE UNITE DE TRANSITION: LA BORDURE DU PLATEAU ET LE GLACIS

La bordure du plateau et le glacis constituent une zone de transition tant au niveau de la géomorphologie qu'au niveau de la lithologie. Ceci explique l'hétérogénéité de la chimie des eaux aux différents points de prélèvement, contrairement aux autres unités décrites dans ce paragraphe.

*a) Eaux de ruissellement: une composition chimique dynamique*

Leur concentration globale s'accroît vers l'aval, ce qui témoigne d'un enrichissement en substances dissoutes. Elles approchent l'équilibre avec la calcite à partir du glacis. Elles se caractérisent également par une teneur élevée en cuivre, une  $p\text{CO}_2$  faible et une fraction non carbonatée de leur alcalinité.

*b) Eaux de nappe: une unité géochimique mal individualisée*

La concentration globale de ces eaux est l'intermédiaire entre le plateau et la dépression. Les eaux prélevées à différents points sur le glacis et une terrassette ne présentent pas une composition chimique homogène. Celle prélevée au Nord-Est du bassin versant a une concentration globale plus faible que celle prélevée plus au sud. Les prélèvements au niveau d'une terrassette au Nord-Ouest ont montré des valeurs de pH nettement plus élevées que le reste du bassin.

C - DEUX SOUS UNITES DANS LA DEPRESSION: LA MOINS AEREE DU BASSIN VERSANT AU CENTRE ET LA PLUS CONCENTREE EN AVAL DE L'EXUTOIRE

La charge totale dissoute élevée de l'aquifère dans la dépression, générée par la concentration des eaux depuis le plateau, constitue sa principale spécificité. Deux sous unités se distinguent néanmoins.

*a) La dépression centrale: la zone la moins aérée du bassin versant*

Au centre de la dépression, le potentiel redox ainsi que la  $p\text{O}_2$  équilibrante et le pH sont faibles contrairement à la  $p\text{CO}_2$ . Parallèlement, le couple  $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$  est actifs dans la partie amont alors que le couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  prend la relève en aval. Les mauvaises conditions d'aération sont la principale spécificité de cette zone.

*b) L'aval de l'exutoire: la zone la plus concentrée du bassin versant*

L'eau de nappe, en l'aval de l'exutoire, est la plus concentrée de la zone d'étude, et atteint l'équilibre avec le gypse. Elle redeviennent plus oxydantes comparées aux eaux de la dépression centrale. Le couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  semble toujours actif.



### 3. Quels traceurs envisager ?

Les traceurs devront permettre de distinguer à l'exutoire du bassin versant, et pour chaque unités, la part des écoulements attribuables:

- au ruissellement de surface,
- au ruissellement hypodermique,
- et à la nappe d'eau souterraine.

#### A - CE QU'ON ATTEND DES TRACEURS CHIMIQUES

Un des objectifs de cette étude est de déterminer des marqueurs géochimiques originaux potentiellement utilisables pour réaliser le découpage d'un hydrogrammes de crue. De cette manière, on espère évaluer la participation quantitative (voire qualitative) des différents réservoirs du bassin versant à l'alimentation de l'exutoire.

Quelles doivent être les caractéristiques de ces traceurs ? Il doit apparaître dans l'eau lorsque celle-ci s'achemine au travers du réservoir. Ces caractéristiques intrinsèques et les conditions biogéochimiques du milieu ne doivent pas s'opposer à ce qu'il atteigne l'exutoire, l'évolution de sa teneur doit être inversement proportionnelle à la variation du volume d'eau. Il doit être spécifique du réservoir d'origine, sinon y être largement représenté.

#### B - L'ALCALINITE RESIDUELLE CALCITE UN TRACEUR CONSERVATIF ORIGINAL

L'alcalinité carbonatée (A.C.) et la teneur en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dépendent de la précipitation ou de la dissolution rapide de la calcite, minéral largement représenté sur ce bassin versant. Aussi, il paraît illusoire de vouloir les utiliser comme traceurs.

L'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.), bien que déduite des deux paramètres précédents ( $\text{A.R.C.} = \text{A.C.} - 2(\text{Ca}^{2+})$ ), présente un comportement conservatif. En effet, aucun minéral calcique ne précipite en dehors de la calcite, les eaux de la nappe souterraine n'étant pas suffisamment concentrées. Ainsi, l'alcalinité résiduelle augmente proportionnellement à la réduction de volume. L'A.R.C. se comporte comme les ions chlorure.

## C - DES TRACEURS CONSERVATIFS DIRECTS: $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ET $\text{Na}^+$

Les teneurs en ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  augmentent proportionnellement à la concentration des eaux. Ils ont un caractère conservatif. Très solubles, ils suivent l'eau. Le chlorure et le sulfate ont des teneurs systématiquement supérieures dans la nappe d'eau souterraine par rapport au ruissellement de surface, ils permettent donc de distinguer ces deux écoulements.

## D - LA MESURE pH-Eh: UN TRACEUR DURABLE

Les processus redox ont généralement une cinétique lente, ils sont donc susceptibles de durer depuis le point de départ des eaux jusqu'à l'exutoire. Par ailleurs, dans les diagrammes Eh-pH, les points sont regroupés en fonction des unités géomorphologiques. Ainsi, la dépression est essentiellement caractérisée par l'équilibre  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  alors que le plateau est franchement dans le domaine du nitrate et de la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ . Il existe donc une spécificité des unités vis-à-vis des mesures Eh-pH qui permettrait de les différencier dans le cadre d'un découpage d'hydrogramme de crue.

## E - LA SILICE DISSOUE, LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET LA $\text{pCO}_2$ POUR DISTINGUER L'EAU DE RUISSELLEMENT DE SURFACE DE LA NAPPE D'EAU SOUTERRAINE

La silice dissoute, la conductivité électrique et la  $\text{pCO}_2$  estimée sont significativement supérieures dans la nappe d'eau souterraine par rapport à l'eau de ruissellement de surface.

La conductivité électrique n'est pas parfaitement conservative, il en va de même pour la silice dissoute et la  $\text{pCO}_2$  qui sont contrôlés. Néanmoins, ces paramètres semblent a priori utilisables pour distinguer qualitativement le réservoir nappe d'eau souterraine du réservoir eaux de ruissellement de surface.

## F - DES PARAMETRES CHIMIQUES CONTROLES MAIS SPECIFIQUES: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , Fe et Cu

Bien qu'ils ne soient pas conservatifs, ces éléments se caractérisent par une abondance plus importante dans certains réservoirs. Ainsi, le cuivre est plus particulièrement abondant dans l'eau de ruissellement en bordure de plateau et sur le glacis alors que le fer sous forme d'oxydes voire de

colloïdes est spécifique du ruissellement sur Villafranchien. Le potassium caractérise l'ensemble du plateau ouest, le magnésium est particulièrement abondant dans la dépression. Tout comme la silice et la  $pCO_2$  ces paramètres représentent des informations qualitatives sur l'origine des écoulement.

## CONCLUSION

Les objectifs de ce travail étaient de déterminer à l'échelle du bassin versant cultivé méditerranéen:

- les grands traits de la géochimiques des eaux,
- les principales unités en relation avec la topographie et la lithologie
- des traceurs chimiques originaux.

L'étude des mécanismes géochimiques a mis en évidence une concentration de la nappe d'eau souterraine et des eaux de ruissellement superficiel depuis le plateau vers l'aval du bassin versant. Cette concentration résulte très probablement de deux processus: enrichissement des eaux à partir de la matrice poreuse et évapotranspiration. Face à cette concentration, les substances dissoutes ont une grande diversité de comportement. Ainsi, les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Na}^+$  ne semblent pas interagir avec les phases solides alors que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , la silice et la plupart des métaux analysés sont contrôlés par des précipitations/dissolutions de minéraux,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  par des échanges ioniques solution/complexe argilo-humique.

Les processus géochimiques et la répartition des paramètres chimiques ont révélé une forte variabilité spatiale structurée permettant de distinguer des grands ensembles:

-Le plateau contient une nappe d'eau souterraine peu concentrée, oxydante et dont la teneur en potassium est élevée à l'Ouest. Les eaux de ruissellements sur Villafranchien sont acides riches en fer (dissous et colloïdal) et très peu concentrées.

-Les versants constituent une unité de transition, assez mal individualisée, entre le plateau et la zone avale.

-La zone aval est enrichie en ions  $\text{Mg}^{2+}$  par rapport au plateau. Au centre, elle constitue la zone la moins aérée du bassin versant, et est très probablement le siège d'une réduction des nitrates. Enfin, l'aval de l'exutoire représente l'unité dont les eaux sont les plus concentrées de la zone d'étude, elles atteignent l'équilibre avec le gypse et présentent une conductivité électrique relativement élevée.

A l'issue de cette étude, il ressort deux groupes de traceurs. Les premiers sont conservatifs, leur teneur augmente proportionnellement à la réduction de volume, il s'agit des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  et de l'alcalinité résiduelle calcite. Le second groupe est constitué de marqueurs non conservatifs mais spécifiques d'un écoulement ou d'une unité géomorphologique. Ainsi, la silice dissoute, la  $\text{pCO}_2$ , et la conductivité électrique permettent de distinguer le ruissellement superficelle de la nappe d'eau

souterraine. Les ions  $K^+$  sont spécifiques de la partie Ouest du bassin versant, les oxydes et/ou les colloïdes ferriques représentent les écoulement de surface sur plateau siliceux-caillouteux alors que les ions  $Cu^{2+}$  marquent les eaux de ruissellement de la bordure du plateau et du glacis. Enfin, les ions  $Mg^{2+}$  et la mesure Eh-pH permettent de distinguer la l'eau de nappe du plateau de celle de la dépression.

Le bassin versant de Roujan est contrasté au niveau géomorphologique et lithologique, ceci est confirmé au niveau de la géochimie des eaux. De nombreux traceurs, originaux pour certains, ont été proposés a priori, ils devront être testés lors d'un épisode de crue. Enfin, la réduction des nitrates dans la dépression mériterait d'être approfondie par un suivi saisonnier notamment, et par l'extension des recherches grâce à des méthodes isotopiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- BARNES B.S., (1939) - The structure of discharge-recession curve. *Trans. Am. Geophys. Un.*, 20, p. 721-725.
- BLOWES D.W. et GILLHAM R.W. (1988) - The generation and quality of streamflow on inactive uranium tailing near Elliot Lake, Ontario. *J. Hydrol.*, 97, p. 1-22.
- BOURRIE G. (1978) - Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Sci. Géol., Mem.*, 52, 174 p.
- CARTE GEOLOGIQUE AU 1/50 000 (1981)- PEZENAS. Ed. BRGM, ORLEANS.
- DROUBI A. (1976) - Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Mém. Sci. Géol.*, 46, 177 p.
- ETCHANCHU D. (1988) - Géochimie des eaux du bassin de la Garonne. Transferts de matières dissoutes et particulaires vers l'océan Atlantique. Thèse de troisième cycle, Université Paul Sabatier de Toulouse, 178 p.
- GAC J.Y. (1980) - Géochimie du bassin du lac Tchad. Documents et Travaux de l'O.R.S.T.O.M., 123, 251 p.
- GAC J.Y. et KANE A. (1986) - Le fleuve Sénégal : I. Bilan hydrologique et flux de matières particulaires à l'embouchure. *Sci. Géol., Bull.*, 39, 1, p. 99 - 130.
- GALLALI T. (1980) - Transferts de sels-matière organique en zone aride méditerranéennes. Th. Doc. Sci., Université Nancy I, 202 p.
- HOWARD K. W. F. (1985) - Denitrification in a major limestone aquifer. *J. Hydrol.* 76, p.265-280.
- I.N.R.A. Montpellier (1992) - Carte pédologique du bassin versant de Roujan.
- JEFFREY V., TURNER K., DUNCAN K., MACPHERSON (1990) - Mechanisms affecting streamflow and stream water quality : an approach via stable isotope, hydrochemical and time series analysis. *Water Resour. Res.*, 26, 12, p. 3005-3019.
- LOYE-PILOT M.D., JUSSERAND C. (1990) - Décomposition chimique et isotopique d'un hydrogramme de crue d'un torrent méditerranéen - Réflexions méthodologiques. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, p. 211-231.
- MARIOTTI A. (1992) - La dénitrification in situ dans les eaux souterraines, processus naturels ou provoqués. Ministère de l'Environnement, 61 p.
- MEYBECK M. (1984) - Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).
- MEYBECK M. (1986) - Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. *Sci. Géol., Bull.*, 39, 1, p. 3 - 77.
- MORTATTI J., PROBST J.L., FERREIRA J.R. (1992) - Hydrological and geological characteristics of the Jamari and Jiparana River Basins (Rondonia, Brazil). *GeoJournal*, sous presse.

- PROBST A., DAMBRIME E., VIVILLE D., FRITZ B. (1987) - Forest influence on the surface water chemistry of granitic bassins receiving acid precipitation in the Vosges massif, France. Actes du colloques Hydrologie Forestière et Aménagement des Bassin Hydrologiques. Vancouver août 1987, 167, p. 109-120.
- PROBST A., DAMBRIME E., VIVILLE D., FRITZ B. (1990) - Influence of acide atmosferic imputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). J.Hydrol., 116, p. 101-124.
- PROBST A., VIVILLE D., FRITZ B., AMBROISE B., DAMBRINE E.(1991) - Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition : the strengbach catchment case study (Vosges massif, France). Water, Air, and Soil Pollution (reçu pour publication)
- PROBST J.L.(1983)-Hydrologie du bassin de la Garonne. Thèse Sci. de 3e cycle Univ. Paul Sabatier de Toulouse. 148 p.
- PROBST J.L. (1990) - Géochemie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 185 p.
- STUMM W.et MORGAN J.J. (1981) - Aquatic chemistry. Seconde édition. Wiley-Interscience, New York, 780 p.
- SCHULIN R., VAN GENUCHTEN M.T., FHULER H. et FERLIN P. (1987) - An experimental study of solute transport in a stony field soil. Water Ressources Research, 23, 9, p. 1785-1794.
- VALLES V. (1987) - Modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux application au calcul des doses d'irrigation. Sci. Géol., Mém., 79, 148 p.
- VALLES V., GHOLAMI M., LAMBERT R. (1990)-Chimie des eaux et alimentation du bassin versant de Djajerud (Iran).Hydrol. continent., 5, 1, p. 61-69.
- WELS C., CORNETT R.J., LAZERTE B.D. (1991)-Hydrograph separation: a comparaision of geochemical and isotopic tracers. Journal of Hydrology, 122, p. 253-274.

## ANNEXE A: TABLEAU I-1

Composition chimique des eaux prélevées dans les puits et le trou fait à la tarière (P)

(année: 1992)

13 février	(1),	25 février	(2),
31 mars	(3),	05 mars	(P),
24 mars	(4),	22 avril	(5).

	T (°C)	C.E. (mS)	Alc (mmol/l)	pH	Eh (mV)	K <sup>+</sup> (mmol/l)
B1	11,5	2,060	4,20	7,7	?	0,090
B2	10,5	1,943	3,00	7,7	372	0,073
B3	11,7	2,370	6,11	7,3	423	0,085
B4	10,8	2,640	6,20	7,6	435	0,075
B5	11,4	2,844	6,27	7,2	353	0,078
C1	12,1	0,716	4,40	7,5	?	0,060
C2	10,1	0,766	4,48	7,6	398	0,047
C3	12,5	0,980	6,44	7,2	360	0,055
C4	12,4	0,971	6,10	7,6	420	0,049
C5	13,8	0,979	5,89	7,4	418	0,049
D2	9,55	0,540	4,59	7,4	?	0,028
D3	11,8	0,692	5,90	7,1	358	0,028
D4	14,8	0,698	6,00	7,5	453	0,024
D5	13,0	0,716	6,11	7,3	455	0,030



Suite du TABLEAU I-1

	T (°C)	C.E. (mS)	Alc (mmol/l)	pH	Eh (mV)	K <sup>+</sup> (mmol/l)
E1	10,5	0,746	5,10	7,7	?	0,083
E2	11,0	0,720	3,96	7,7	?	0,068
E3	11,1	0,895	5,10	7,4	398	0,079
E4	10,8	0,895	4,85	7,7	427	0,072
E5	14,5	0,923	5,12	7,5	385	0,071
F2	10,1	0,465	3,40	7,6	?	0,133
F3	10,0	0,497	3,76	7,4	443	0,147
F4	10,0	0,493	3,30	7,8	444	0,141
F5	13,2	0,516	3,76	7,4	501	0,135
G2	11,6	0,894	3,132	7,5	?	0,039
H2	13,0	1,193	3,711	7,2	?	0,026
H3	12,3	1,376	5,527	7,1	517	0,028
H5	15,1	1,429	5,216	7,2	475	0,027
J2	?	0,947	3,109	?	?	<i>E</i>
J3	11,8	1,186	5,200	7,1	510	<i>E</i>
J4	11,7	1,203	4,800	7,3	484	<i>E</i>
J5	15,0	1,229	4,686	7,2	494	0,016
P	11,0	1,333	3,025	7,0	315	0,051

Suite du TABLEAU I-1

	T (°C)	C.E. (mS)	Alc (mmol/l)	pH	Eh (mV)	K <sup>+</sup> (mmol/l)
Q4	11,1	1,525	7,200	6,9	306	0,058
Q5	12,1	1,589	6,436	7,2	464	0,023
R4	11,1	1,919	8,200	6,9	413	0,012
R5	13,7	1,951	7,356	6,9	467	0,017
S4	11,2	1,155	4,746	7,2	467	0,031
S5	15,2	1,224	5,120	7,4	448	0,021
T4	13,2	1,966	8,275	7,2	321	0,115
T5	12,3	1,961	7,733	7,1	321	0,114
U4	11,8	1,415	7,400	7,0	427	<i>E</i>
U2	12,1	1,446	5,855	7,1	391	0,010
V4	13,2	1,003	4,016	8,2	321	0,108
V5	12,7	1,036	4,305	8,0	449	0,101
X5	14,7	0,490	4,086	7,5	443	0,081

TABLEAU II-2

Composition chimique des eaux prélevées dans les puits et le trou fait à la tarière (P)  
(année: 1992)

13 février (1), 25 février (2),  
31 mars (3), 05 mars (P),  
24 mars (4), 22 avril (5).

(mmol/l)	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
B1	4,069	6,912	4,195	11,402	6,362	0,157
B2	4,250	7,057	4,134	10,143	6,082	0,126
B3	3,965	8,017	4,401	13,201	7,261	0,137 <sup>**</sup>
B4	4,028	9,647	4,483	15,25	8,271	0,245 <sup>**</sup>
B5	6,622	9,443	4,627	13,354	7,337	0,381 <sup>**</sup>
C1	1,038	3,437	1,234	1,935	1,519	0,020
C2	1,101	4,138	1,275	1,648	1,522	0,018
C3	1,129	3,597	1,234	2,092	1,376	0,009 <sup>**</sup>
C4	1,052	3,580	1,250	2,180	1,428	0,012 <sup>**</sup>
C5	0,814	3,846	1,283	1,870	1,243	0,106 <sup>**</sup>
D2	1,164	2,009	1,407	0,801	0,396	0,011
D3	1,107	1,786	1,431	0,984	0,691	0,015 <sup>**</sup>
D4	1,043	1,814	1,226	2,180	1,428	0,051 <sup>**</sup>
D5	0,717	2,125	1,464	0,880	0,629	0,112 <sup>**</sup>

<sup>\*\*</sup> teneur en soufre total calculée

Suite du TABLEAU II-2

(mmol/l)	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
E1	0,845	3,952	0,243	2,607	1,141	0,048
E2	1,295	4,691	0,234	2,090	1,129	0,034
E3	0,726	4,325	0,251	2,477	1,602	0,107 <sup>**</sup>
E4	0,752	3,614	0,251	2,933	1,867	0,160 <sup>**</sup>
E5	0,454	4,835	0,259	2,470	1,598	0,301 <sup>**</sup>
F2	1,571	2,503	0,185	0,569	0,440	0,029
F3	0,429	2,098	0,197	0,791	0,572	0,029 <sup>**</sup>
F4	0,470	1,975	0,197	0,831	0,598	0,037 <sup>**</sup>
F5	0,257	2,583	0,206	0,738	0,537	0,087 <sup>**</sup>
G2	0,751	3,474	0,786	2,857	1,946	0,547
H2	0,455	7,002	0,461	3,988	2,270	1,217
H3	1,507	6,368	0,461	4,634	2,821	1,146 <sup>**</sup>
H5	0,982	7,14	0,469	5,073	3,061	1,497 <sup>**</sup>
J2	1,136	6,273	0,346	3,505	1,784	0,752
J3	1,143	5,808	0,354	4,028	2,486	0,760 <sup>**</sup>
J4	1,035	6,308	0,358	4,232	2,599	0,910 <sup>**</sup>
J5	0,726	6,504	0,366	4,026	2,485	1,116 <sup>**</sup>
P	2,454	4,483	2,632	5,012	3,028	0,070 <sup>**</sup>

<sup>\*\*</sup> teneur en soufre total calculée

Suite du TABLEAU II-2

(mmol/l)	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Q4	1,902	5,970	1,789	4,232	2,599	0,092 <sup>**</sup>
Q5	1,274	6,786	1,892	4,095	2,523	0,223 <sup>**</sup>
R4	3,079	6,918	3,620	6,715	3,944	0,051 <sup>**</sup>
R5	1,885	7,140	3,085	6,846	4,013	0,193 <sup>**</sup>
S4	1,592	5,012	0,461	4,267	2,619	0,478 <sup>**</sup>
S5	1,318	4,876	0,477	4,184	2,573	0,805 <sup>**</sup>
T4	2,439	7,132	3,579	7,114	4,155	0,260 <sup>**</sup>
T5	1,934	5,875	3,435	5,527	3,308	0,401 <sup>**</sup>
U4	1,489	6,249	1,423	4,028	2,486	0,175 <sup>**</sup>
U5	1,215	5,777	1,398	3,808	2,363	0,307 <sup>**</sup>
V4	1,420	2,881	1,530	3,031	1,923	0,061 <sup>**</sup>
V5	1,008	3,034	1,530	2,367	1,538	0,119 <sup>**</sup>
X5	0,405	1,872	0,280	0,689	0,505	0,587 <sup>**</sup>

<sup>\*\*</sup> teneur en soufre total calculée

TABLEAU II-3

Composition chimique des eaux prélevées dans les puits et le trou fait à la tarière (P)  
(année: 1992)

13 février	(1),	25 février	(2),
31 mars	(3),	05 mars	(P),
24 mars	(4),	22 avril	(5).

	Si (mmol/l)	Fe (umol/l)	Mn (umol/l)	Cu (umol/l)	Zn (umol/l)
B1	0,160	0,536		0,315	0,153
B2	0,155	0,179	0,182	0,157	0,153
B3	?		0,364		0,153
B4	?	0,179		0,315	0,153
B5	?		0,364		0,153
C1	0,198	0,358			0,153
C2	0,196		0,182	0,157	0,306
C3	?		0,364		
C4	?		0,0182	0,315	
C5	?				0,153
D2	0,169		0,182		0,306
D3	?		0,364		0,153
D4	?			0,315	
D5	?			0,157	0,153

(Absence de valeur: teneur inférieure à la limite de détection)

Suite du tableau II-3

	Si (mmol/l)	Fe (umol/l)	Mn (umol/l)	Cu (umol/l)	Zn (umol/l)
E1	0,136	0,536		0,472	0,153
E2	0,141		0,364	0,315	
E3	?		0,182		0,153
E4	?	0,358		0,157	0,153
E5	?			0,315	0,153
F2	0,114	0,358	0,364	0,629	0,153
F3	?		0,364		0,153
F4	?		0,364		
F5	?				0,306
G2	0,189	0,716	0,364	0,629	0,153
H2	0,17		0,364	0,157	0,153
H3	?		0,182		0,153
H5	?			0,157	0,306
J2	0,154	0,179	0,182	0,472	
J3	?	0,179	0,182		
J4	?	0,358		0,472	
J5	?			0,157	0,306
P	?	0,179	0,543		0,153

(Absence de valeur: teneur inférieure à la limite de détection)

Suite du tableau II-3

	Si (mmol/l)	Fe (umol/l)	Mn (umol/l)	Cu (umol/l)	Zn ( umol/l)
Q4	?		0,364		0,153
Q5	?				0,306
R4	?	0,179	0,182	0,315	
R5	?		0,728	0,157	0,153
S4	?	0,179		0,315	0,153
S5	?		0,182	0,157	0,153
T4	?		2,73	0,157	
T5	?		4,733		0,153
U4	?		0,182	0,472	0,153
U5	?		0,182	0,157	
V4	?			0,157	0
V5	?		0,182	0,157	0,153
X5	?		0,182		0,153

(Absence de valeur: teneur inférieure à la limite de détection)



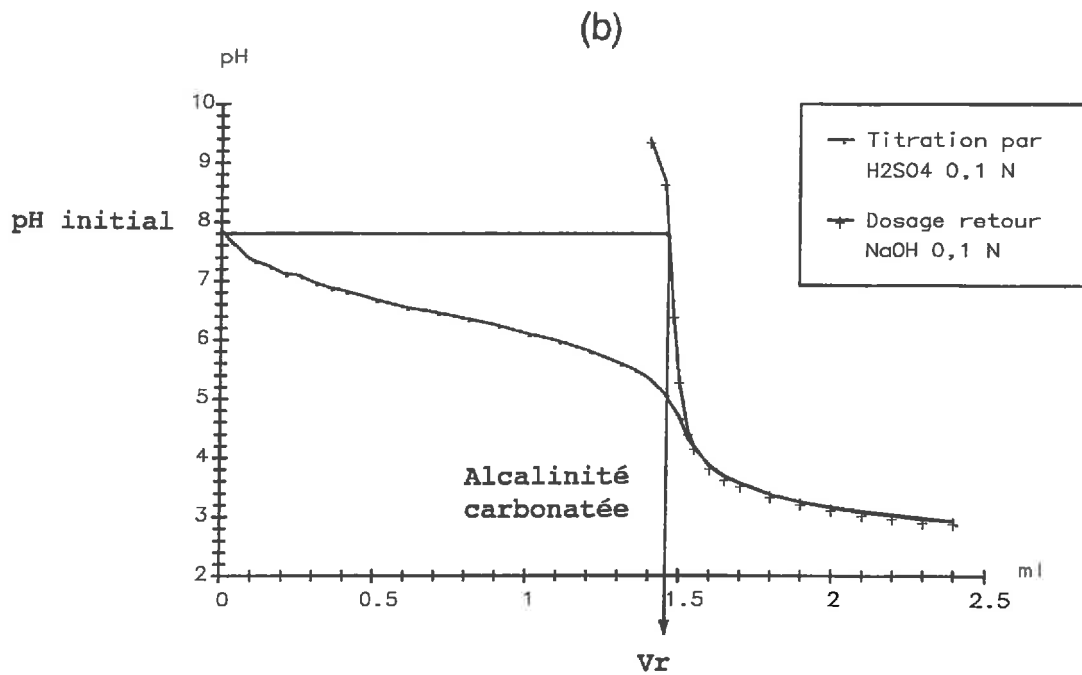
**ANNEXE B: Tableau II**

Composition chimique des eaux de ruissellement de surface, du plateau (W), en bordure de plateau (A, L) et sur le glaciais (M, N et O)

	W	A	L	M	N	O
T (°C)	10.0	10.3	10.0	10.3	10.3	10.0
C.E.(mS)	0.056	0.286	0.234	0.299	0.24	0.338
pH	6.69	6.97	7.20	7.75	7.74	7.83
Eh (mV) (*)	328	358	300	308	335	307
molarité (mmol/l)						
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.180	0.494	0.916	2.261	1.357	3.888
Alc. non carbonaté	0.090	0.149	0.236	0.305	0.226	0.259
K <sup>+</sup>	0.165	0.216	0.130	0.071	0.156	0.106
Na <sup>+</sup>	0.091	0.547	0.304	0.291	0.329	0.651
Ca <sup>2+</sup>	<i>E</i>	0.909	0.617	0.982	0.700	1.251
Mg <sup>2+</sup>	0.021	0.107	0.074	0.103	0.078	0.333
Cl <sup>-</sup>	0.139	0.553	0.325	0.296	0.402	0.357
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.119	0.515	0.256	0.235	0.310	0.279
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.059	0.395	0.264	0.099	0.187	0.143
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	?	0.043	?	?	?	?
molarité totale (mol/l)						
Fe	34.324	<i>E</i>	<i>E</i>	0.179	0.716	0.358
Mn	0.728	0.182	0.182	0.364	0.364	0.182
Cu	<i>E</i>	0.472	0.629	0.629	0.629	0.787
Zn	0.612	0.153	<i>E</i>	0.153	0.153	<i>E</i>

(\*) mesure avec la sonde ORP sous estimant le Eh

# ANNEXE C



$$F(V, pH) = (V + V_0) 10^{-pH}$$

(fonction de GRAN)

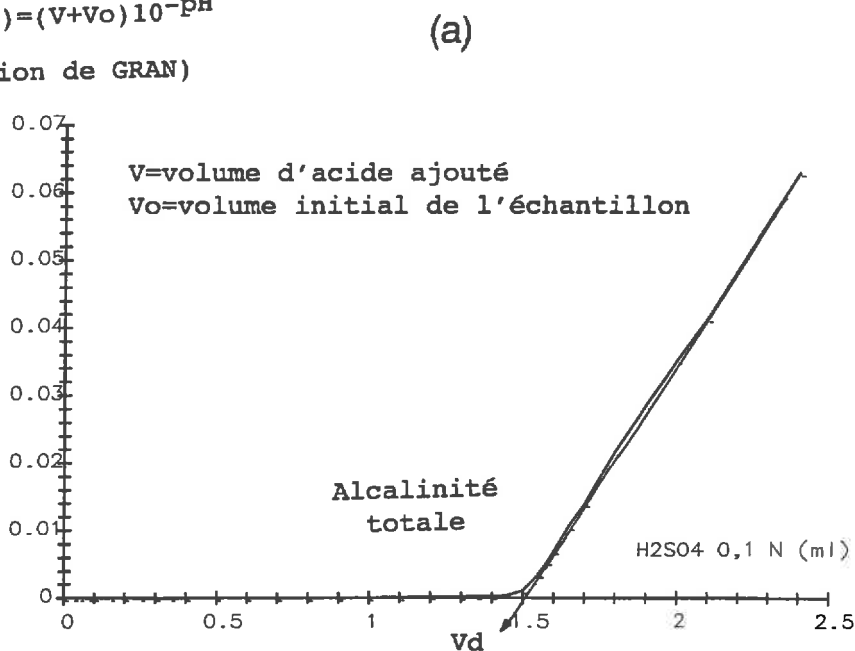


Fig. 20 - Exemple de dosage de l'alcalinité totale (a) et de l'alcalinité carbonatée (b) dans un échantillon d'eau de nappe d'eau souterraine (prélèvement dans un trou à la tarière, dépression centrale)

## LISTE DES FIGURES

1 - Localisation générale du bassin versant de Roujan.....	7
2 - Géomorphologie du bassin versant de Roujan. Localisation des puits et du trou fait à la tarière.....	7
3 - "Loi du T" appliquée à la précipitation de la calcite.....	12
4 - Répartition spatiale de la conductivité électrique de la nappe d'eau souterraine, moyenne des trois dernières campagnes de prélèvements.....	13
5 - Relations entre la conductivité électrique et la charge totale dissoute. Eaux de ruissellement, nappe d'eau souterraine du plateau, de la dépression centrale et de l'aval de l'exutoire.....	13
6 - Répartition spatiale dans la nappe d'eau souterraine des molarités en ions $Mg^{2+}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ estimées et $NO_3^-$ .....	14
7 - Répartition spatiale de la molarité en ions $Ca^{2+}$ , de l'alcalinité carbonatée, et de l'alcalinité résiduelle calcite dans la nappe d'eau souterraine.....	15
8 - Diagrammes de saturation par rapport à la calcite et par rapport au gypse. Eaux de ruissellement, nappe d'eau souterraine de la dépression du plateau et des versants.....	16
9 - Répartition spatiale de l'indice de saturation par rapport au gypse dans la nappe d'eau souterraine.....	16
10 - Diagrammes de saturation par rapport à la sidérite, la rhodocrosite, la ténorite et la zincite. Nappe d'eau souterraine et eaux de ruissellement de surface.....	17
11 - Evolution de la conductivité électrique en fonction du facteur de concentration.....	18
12 - Evolution du Eh et du pH en fonction du facteur de concentration estimé à partir de la teneur en ions chlorures.....	18
13 - Diagrammes de concentration des ions $SO_4^{2-}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Cl^-$ , $Mg^{2+}$ , $HCO_3^-$ et de l'alcalinité résiduelle calcite.....	18
14 - Diagramme de concentration des ions $NO_3^-$ et $Cu^{2+}$ .....	18
15 - Diagrammes de concentration du fer, du manganèse, du zinc et de la silice dissoute.....	18
16 - Répartition spatiale du pH, du Eh, de la $pCO_2$ estimée et de la $pO_2$ équilibrante.....	19
17 - Diagrammes Eh-pH de l'azote sans $N_2$ et du fer. Nappe d'eau souterraine dans la dépression centrale, le glacis et le plateau.....	19
18 - Evolution temporelle de la conductivité électrique et de la molarité du nitrate dans la nappe.....	20
19 - Solution solide calcite-rhodochrosite.....	25

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	2
AVANT-PROPOS.....	3
SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION .....	5

### .CHAPITRE I PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE ET METHODOLOGIE

#### I - PRESENTATION DU BASSIN VERSANT

1. Localisation géographique.....	7
2. Géomorphologie.....	7
3. Climatologie.....	7
4. Géologie.....	8
<i>a) Miocène moyen (Langhien-Serravalien).....</i>	8
<i>b) Pliocène continental et Villafranchien.....</i>	8
<i>c) Colluvions.....</i>	8
5. Pédologie.....	8
<i>a) Les sols au niveau du plateau et de sa bordure.....</i>	8
<i>b) Les sols de versants aménagés en terrassettes.....</i>	8
<i>c) Les sols du glacis.....</i>	9
<i>d) Les sols de la dépression.....</i>	9
6. Hydrogéologie.....	9

#### II - METHODOLOGIE

1. Prélèvements.....	10
<i>a) Technique et nature des prélèvements.....</i>	10
<i>b) Localisation et fréquence.....</i>	10
2. Analyses.....	11
<i>a) Analyses de terrain.....</i>	11
<i>b) Analyses de laboratoire.....</i>	11
3. Prétraitement des données et rappels sur le concept d'alcalinité résiduelle calcite.....	12
<i>a) Traitement informatique.....</i>	12
<i>b) La loi du T appliquée à la calcite.....</i>	12
<i>c) L'alcalinité résiduelle calcite.....</i>	12

CHAPITRE II  
RESULTATS ET DISCUSSION

I - RESULTATS

1. Composition chimique des eaux.....	13
A - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET CHARGE TOTALE DISSOUE.....	13
a) Répartition spatiale de la conductivité électrique.....	13
b) Relation entre la conductivité électrique et la charge totale dissoute.....	14
B - REPARTITION SPATIALE DES SUBSTANCES DISSOUTES.....	14
a) Le magnésium et le sodium.....	14
b) Le chlorure et le sulfate.....	14
c) Le potassium.....	14
d) Le nitrate.....	14
a) le calcium, l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité résiduelle calcite.....	15
C - ETAT DE SATURATION PAR RAPPORT AUX MINERAUX.....	16
a) Etat de saturation par rapport à la calcite.....	16
b) Etat de saturation par rapport au gypse.....	16
c) Etat de saturation par rapport au quartz à la stevensite et la sépiolite.....	10
b) Etat de saturation par rapport à la sidèrite, la rhodocrosite, la ténorite et la zincite.....	17
2. Diagrammes de concentration des paramètres géochimiques.....	17
a) Evolution de la conductivité électrique, du potentiel redox et du pH en fonction du facteur de concentration estimé.....	17
b) Diagrammes de concentration et des éléments majeurs.....	17
c) Diagrammes de concentration des métaux et de la silice.....	18
3. Aération du sol et phénomènes d'oxydoréduction.....	18
A - REPARTITION SPATIALE DU POTENTIEL REDOX.....	18
B - REPARTITION SPATIALE DU pH ET DE LA PRESSION PARTIELLE EN CO <sub>2</sub> ET EN O <sub>2</sub> ESTIMEE.....	19
C - DIAGRAMMES EH-PH.....	19
a) Diagramme de l'azote excluant N <sub>2</sub> .....	19
b) Diagramme Eh-pH du fer.....	19
4. Variation temporelle de la conductivité électrique et de la teneur en nitrates.....	19
A - EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	20
B - EVOLUTION DE LA TENEUR EN NITRATES.....	20

## II -DISCUSSION

1. Mécanismes géochimiques principaux.....	21
A - UNE MAUVAISE AERATION DES SOLS DE LA DEPRESSION.....	21
a) Deux origines possibles à l'état d'aération.....	21
b) Une réduction du nitrate dans la dépression centrale ?.....	21
B - UNE CONCENTRATION DES EAUX D'AMONT EN AVAL.....	22
a) Les mécanismes de concentration.....	22
b) Diversité comportementale des éléments majeurs face à la concentration.....	23
c) Stabilité des métaux et de la silice dissoute vi-à-vis de la concentration.....	25
d) Evolutions du pH et du Eh: pas de relation directe avec le facteur de concentration.....	25
e) En conclusion de ce paragraphe.....	26
C - L'ALCALINITE NON CARBONATEE DES EAUX DE RUISSELLEMENT.....	26
2. Synthèse par unité morphologique.....	27
A - LES EAUX PEU CONCENTREES ET OXYDANTES DU PLATEAU.....	27
a) Ruissellement sur Villafranchien: un écoulement acide et très peu concentré.....	27
b) Les eaux de nappe du plateau: des caractéristiques communes mais une opposition entre l'Est et l'Ouest.....	27
B - UNE UNITE DE TRANSITION: LA BORDURE DU PLATEAU ET LE GLACIS.....	27
a) Eaux de ruissellement: une composition chimique dynamique.....	28
b) Eaux de nappe: une unité géochimique mal individualisée.....	28
C - DEUX SOUS UNITES DANS LA DEPRESSION: LA MOINS AEREE DU BASSIN VERSANT AU CENTRE ET LA PLUS CONCENTREE EN AVAL DE L'EXUTOIRE.....	28
a) La dépression centrale: la zone la moins aérée du bassin versant.....	28
b) L'aval de l'exutoire: la zone la plus concentrée du bassin versant.....	28
3. Quels traceurs envisager ? .....	29
A - CE QU'ON ATTEND DES TRACEURS CHIMIQUES.....	29
B - L'ALCALINITE RESIDUELLE CALCITE UN TRACEUR CONSERVATIF ORIGINAL.....	29
C - DES TRACEURS CONSERVATIFS DIRECTS: Cr, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ET Na <sup>+</sup> .....	30
D - LA MESURE pH-Eh: UN TRACEUR DURABLE.....	30
E - LA SILICE DISSOUTE, LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET LA pCO <sub>2</sub> POUR DISTINGUER L'EAU DE RUISSELLEMENT DE SURFACE DE LA NAPPE D'EAU SOUTERRAINE.....	30
F - DES PARAMETRES CHIMIQUES CONTROLES MAIS SPECIFIQUES: Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Fe et Cu.....	30
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	32
BIBLIOGRAPHIE.....	34
ANNEXES.....	36
LISTES DES FIGURES.....	47