

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 96 (2017)

Artikel: Caractérisation hydrogéochimique des eaux de source alpines
Autor: Derron, Marc-Henri / Pfeifer, Hans-Rudolf
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-736800>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 13.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Caractérisation hydrogéochimique des eaux de source alpines

Marc-Henri DERRON¹ & Hans-Rudolf PFEIFER¹

DERRON M.-H. & PFEIFER H.-R., 2017. Caractérisation hydrogéochimique des eaux de source alpines. *Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles* 96: 5-29.

Résumé

Afin d'analyser la façon dont le soubassement rocheux influence la composition chimique des eaux, plus de 700 analyses d'eaux de sources alpines ont été rassemblées. Toutes ces eaux sont froides et peu profondes (échange avec l'O₂ et le CO₂ de l'atmosphère). Chaque eau est rattachée à un type de roche: granitique, mafique, ultramafique, calcaire ou gypseuse. Pour chaque élément en solution, des valeurs indicatives de concentration (en percentiles) sont proposées en fonction du type de roche.

Les éléments majeurs permettent de définir la signature hydrogéochimique du soubassement rocheux. Les eaux des roches gypseuses se distinguent par de fortes concentrations en SO₄, Ca et Mg; celles des roches ultramafiques par un rapport Mg/Ca > 1. Les eaux des autres types de roche sont plus homogènes, avec les ions Ca et HCO₃ qui dominent massivement. Afin de mieux les discriminer, un diagramme ternaire est proposé (Ca-5Mg-10Si). Les propriétés de dissolution (solubilité et vitesse de dissolution) de quelques minéraux (gypse, calcite, brucite) semblent contrôler en premier ordre la composition de ces eaux.

Les concentrations des éléments trace dans ces eaux de source sont très variables, souvent sur plusieurs ordres de grandeur pour un élément. Dans la plupart des cas, il n'y a pas de relation directe entre l'abondance dans la roche et celle dans l'eau. Par contre, les propriétés chimiques (valences, spéciation) et la mobilité relative de ces éléments apportent un éclairage sur les processus chimiques qui prennent place dans le système eau-roche considéré (dissolution, complexation, adsorption, précipitation).

Mots clés: hydrogéochimie, Alpes, sources, majeurs, traces.

DERRON M.-H. & PFEIFER H.-R., 2017. Hydrogeochemistry of alpine Spring Waters. *Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles* 96: 5-29.

Extended abstract

In order to investigate the influence of bedrock on the chemical composition of alpine spring waters, more than 700 chemical analyses for major and trace elements have been collected from regional reports or thesis. All these waters are from shallow aquifers (no deep or geothermal circulation), where water is cold and oxic, with pH neutral to basic. Five types of bedrock have been distinguished: granite, mafite, ultramafite, limestone and gypseous rocks (mostly gypseous dolomite). Classical physicochemical parameters (pH, temperature and electrical conductivity), major elements and, depending on the authors, about 15 trace elements are usually provided. The concentration ranges of each element in solution, for each type of bedrock, are provided as percentiles in annexes (online). These values are indicators of common water compositions encountered in moderate to high altitude alpine environment.

¹ Institut des Sciences de la Terre, Géopolis, Université de Lausanne, 1015 Lausanne.
Marc-Henri.Derron@unil.ch, Hans-Rudolf.Pfeifer@unil.ch

Results for major elements show that the total dissolved load depends directly on the nature of the bedrock: silicated, carbonated or sulfate-bearing rocks (figure 1). Classical diagrams of Schoeller (figure 2) and Piper (figure 3), as well as the hydrogeochemical facies of JAECKLI (1970), are used to characterize each water type, corresponding to the five types of rocks considered. Two types of water are well differentiated from the others. Waters of gypseous rocks are strongly enriched in Ca, Mg and SO_4 , with $\text{SO}_4/\text{HCO}_3 > 1$. Waters from ultramafic rocks are enriched in Mg, with usually $\text{Mg}/\text{Ca} > 1$. In all the other types of water (from granites, mafites or limestones), Ca and HCO_3 strongly dominate. This convergence of compositions towards an undifferentiated calco-hydrogenocarbonated facies is known in metamorphic rocks. It can be attributed to traces of calcite in the silicate rocks and that metamorphic silicate minerals are much less reactive than calcite. In order to improve the discrimination of these water types, a new ternary diagram is proposed, using relative Ca, Mg and Si concentrations (figure 4). It appears from these analyzes that dissolution properties of minerals (i.e. solubility and dissolution rate) strongly control the content in major elements of these spring waters (figure 9). In particular, a low amount of a highly soluble and rapidly dissolved mineral may play the main role: gypsum or anhydrite in gypseous rocks, brucite in ultramafites, or calcite in the other rock types.

Dissolved contents of trace elements are highly variables, several orders of magnitude for most of them. Median values and overall distributions, by type of rocks, are displayed in figure 5 and figure 6 respectively. For most of trace elements, there is no obvious relationship between rock contents and concentrations in solution. Some exceptions are: 1) water from gypseous rocks are enriched in Li, Rb and Sr; 2) concentrations of U, Mo, As are higher in water from granite. In order to interpret these data and to identify the processes regulating the concentrations of trace elements in solution, the valence, the speciation and a mobility index are used (figure 10). Dissolution properties of minerals seem to control the concentrations of alkaline elements (Li, Rb, Sr, Ba). Very low concentrations of dissolved Fe, Al, Mn and Ti may be due to precipitation as oxy-hydroxides. Adsorption of transition metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) on mineral surfaces or suspensions can regulate their concentrations in these basic waters. Higher valence elements (Si, U, Mo, Cr, As) form anionic complexes in natural waters. If they are present in soluble minerals, these anionic complexes may explain the observed enrichment of these elements in some specific types of water (granitic and gypseous).

Keywords: hydrogeochemistry, Alps, spring, major, trace.

INTRODUCTION

Au cours de ces cinquante dernières années, deux problèmes environnementaux majeurs ont accru l'intérêt des scientifiques pour les eaux ordinaires du domaine alpin; ces eaux banales qui ne sont ni thermales, ni particulièrement minéralisées, ni très contaminées, et auxquelles on ne prête aucune vertu thérapeutique particulière. Le premier de ces problèmes fut l'arrivée dès les années 1970 des pluies acides (LIKENS *et al.* 1972, BARBIERI & MOSELLO 2000, ROGORA *et al.* 2006, STEINGRUBER & COLOMBO 2006, PANNATIER *et al.* 2012), particulièrement au Sud des Alpes (avec l'épisode très médiatisé de la « mort des forêts »). Il a fallu alors définir des compositions chimiques de référence pour des eaux non ou peu affectées, le background hydrochimique, afin de pouvoir comparer les versants Nord et Sud des Alpes et suivre les évolutions chimiques des eaux de surface au cours du temps. Le second de ces problèmes est l'augmentation du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. En effet, la dissolution des minéraux des roches par les eaux de pluie est un processus majeur de la régulation des concentrations de CO_2 dans l'atmosphère (ROTARU *et al.* 2006, BERNER & BERNER 2012). Les interactions

eau-roche prenant place dans les chaînes de montagnes jouent un rôle primordial dans cette régulation et donc dans la compréhension du réchauffement climatique. Mais toutes les roches ne se valent pas. Lorsqu'elles sont dissoutes par les eaux de pluie, elles ont des capacités très variables à tamponner l'acidité des pluies ou à piéger le CO₂ de l'atmosphère. C'est dans ce contexte que la caractérisation chimique des eaux de sources alpines en fonction du contexte géologique a pris de l'intérêt ces dernières années.

Hydrogéochimie - un bref historique

Déjà durant l'antiquité, des naturalistes s'intéressent à l'influence des roches sur la composition chimique des eaux souterraines. Vers l'an 77, Pline l'Ancien y consacre un chapitre de son *Histoire Naturelle* (Livre XXXI, chapitre XXVIII) : *Différences des eaux d'après les espèces de terrains* (LITTRÉ 1877). Mais l'exploration chimique des eaux et roches ne démarre vraiment qu'avec l'arrivée des techniques analytiques du début du xx^e siècle. Au Service Géologique des Etats-Unis, Frank W. Clarke s'attache alors à décrire la composition chimique des minéraux, des roches, des eaux de surface (lacs et rivières) et des eaux thermales (CLARKE 1924, CLARKE & WASHINGTON 1924). Ces travaux font date en initiant un nouveau domaine de recherche, la géochimie. Ce sont alors surtout des compilations d'analyses chimiques et les processus ne sont que peu évoqués. En ce qui concerne les eaux naturelles, ce travail de compilation sera continué par Hem (HEM 1959, HEM 1985). Ce dernier étend considérablement le spectre des éléments analysés en incluant de nombreux éléments traces. Il distingue quatre types de soubassements rocheux : les roches ignées, sédimentaires, évaporitiques et métamorphiques. Plus pointu du point de vue de la distinction entre lithologies, WHITE *et al.* (1963) propose un inventaire des compositions chimiques d'une centaine d'eaux souterraines froides provenant d'une trentaine de roches différentes. Ce travail donne un aperçu de la diversité hydrochimique des eaux naturelles, mais souvent avec seulement une ou deux analyses par type de roche. À ce stade, aux Etats-Unis d'Amérique et en Europe de l'Ouest, l'on dispose donc d'un catalogue remarquable d'analyses chimiques d'eaux naturelles. Mais des études portant sur les processus d'interactions eau-roche, comme celle de (GARRELS & MACKENZIE 1967), sont encore peu fréquentes.

Durant cette même période, l'école russe de « géochimie du paysage » s'intéresse aux transferts et interactions entre les différents compartiments environnementaux (eaux, roches, sols, bio- et and anthropo-sphères). Cette approche, précurseur de la géochimie de l'environnement, est initiée par Vasily Dokuchaev, père de la pédologie (FORTESCUE (1992) pour une revue). Un élève de ce dernier, Vladimir Ivanovich Vernadsky produit les premiers travaux de ce qui deviendra l'hydrogéochimie (VERNADSKY (1924, 1933-1936) ; SHVARTSEV *et al.* (2006), EDMUNDS & BOGUSH (2013) pour des revues). Avec cette approche plus holistique des géochimistes russes, (VERNADSKY 1933-1936) propose une classification universelle des eaux tenant compte du contexte hydrologique, géographique et de moult paramètres chimiques et physiques. Avec plus de 500 classes décrites, et plus de 1 500 prédites, cette classification trop complexe n'a pas rencontré le succès escompté.

Néanmoins, tant à l'Est qu'à l'Ouest, il devient alors nécessaire d'organiser le nombre grandissant d'analyses d'eau. C'est ainsi que depuis le milieu du xx^e siècle, des dizaines de systèmes de classification des eaux naturelles ont été proposés, en fonction des contextes hydrologiques, chimiques ou du potentiel en ressources hydriques (TIKHOMIROV 2016). Pour la description des interactions eau-roche, une classification ressort du lot, celle des faciès hydrochimiques du

Suisse Heinrich Jaeckli (JAECKLI 1970). Cette classification est basée sur les éléments majeurs en solution (ceux qui sont indiqués sur les bouteilles d'eau minérale commerciale). Elle est simple d'emploi et donne une première image fiable des processus de dissolution qui ont eu lieu dans le substratum. Parallèlement aux classifications, de nombreux outils graphiques ont été développés pour permettre de visualiser et d'interpréter des grands jeux de données (ZAPOROZEC 1972, DREVER 1997, TIKHOMIROV 2016) En particulier, les diagrammes développés par les pionniers de l'hydrochimie sont souvent les plus utiles et font partie des classiques de toute étude hydrochimique : les diagrammes de Durov (DUROV 1948), Piper (PIPER 1944), Schoeller (SCHOELLER 1955) et Stiff (STIFF 1951).

Dans cette brève et partielle histoire de l'hydrogéochimie, il faut encore mentionner la « méthode » des bassins-versants monolithologiques introduites par Meybeck (MEYBECK 1986, 1987). Par bassin-versant monolithologique, on entend un bassin hydrogéologique dont le substratum n'est composé que d'une seule roche. En comparant les compositions chimiques d'eaux de rivières sortant de bassins-versants monolithologiques en France, Meybeck (MEYBECK 1986) illustre clairement la façon dont certaines roches du soubassement influencent la composition chimique des eaux qui les traversent. Il met en évidence en particulier les grandes différences qui existent entre les roches composées de silicates, carbonates ou sulfates. Depuis, cette méthode des bassins-versants monolithologiques a été utilisée à maintes reprises, à l'échelle globale (MEYBECK 1987) ou plus régionalement, dont en Suisse (PARRIAUX *et al.* 1990b, PFEIFER *et al.* 2000, KILCHMANN *et al.* 2004).

Il va de soi que l'hydrogéochimie moderne s'est considérablement développée durant ces deux dernières décennies. La géochimie isotopique des eaux est maintenant utilisée en routine dans les études hydrogéologiques (CLARK & FRITZ 1997). Mais surtout, les moyens analytiques et de spectroscopie actuels permettent de scruter les processus d'interaction eau-minéral à l'échelle moléculaire (O'DAY 1999, BROWN & STURCHIO 2002, SPARKS 2013). Néanmoins, avec les préoccupations actuelles sur la régulation du CO₂ atmosphérique, une autre échelle de travail est aussi d'actualité, celle des interactions entre grands compartiments environnementaux (ROTARU *et al.* 2006, BERNER & BERNER 2012). Cette approche n'est d'ailleurs pas sans rappeler la « géochimie du paysage » des pionniers de la géochimie russe du début du XX^{ème} siècle.

Buts de l'étude

Proposer des valeurs indicatives, par type de roche

L'objectif premier de cette étude est de faire un état des lieux hydrogéochimique des eaux de source alpines, c'est-à-dire de définir les compositions chimiques de ces eaux en fonction du type de soubassement rocheux. Le concept même de « background », ou fond naturel, est encore discuté en géochimie de l'environnement, ainsi que la manière de l'estimer (MATSCHULLAT *et al.* 2000, GAŁUSZKA 2006). C'est pourquoi nous parlerons plutôt de valeurs indicatives. Pour ce faire, les analyses de plus de 700 eaux alpines ont été examinées en regard du contexte géologique. Afin de pouvoir distinguer l'effet d'une roche par rapport à une autre, les sources sélectionnées sont situées dans des bassins-versants monolithologiques. Cinq types de roches ont été distingués : 1) granitiques, 2) mafiques, 3) ultramafiques, 4) calcaires et 5) gypseuses. Les trois premiers types correspondent à des roches composées de minéraux silicatés, le quatrième aux roches formées principalement de carbonates. Sous roches gypseuses on entend

des roches composées essentiellement de sulfates (gypse ou anhydrite), mais aussi des roches majoritairement carbonatées contenant des sulfates (en particulier les dolomies gypseuses des assises Triasiques alpines).

Dans les Alpes, l'écrasante majorité des eaux de sources sont froides, ont un pH neutre à basique et contiennent de l'oxygène (O₂) et du gaz carbonique (CO₂) dans des teneurs indiquant des échanges avec l'atmosphère. Ces caractéristiques les distinguent clairement des eaux géothermales ou de circulations profondes à long temps de séjour (BIANCHETTI *et al.* 1992, VUATAZ *et al.* 1993, SONNEY & VUATAZ 2008). Ces dernières étant beaucoup moins fréquentes dans l'arc alpin, elles n'ont pas été considérées dans cette étude.

Mettre en évidence l'influence du substrat sur la composition chimique des eaux

Une spécificité des Alpes est que quasiment toutes les roches de cette chaîne de montagne ont été affectées par une ou plusieurs phases de métamorphisme. Pour les roches silicatées, ceci signifie que leur minéralogie initiale a été drastiquement transformée par les conditions de pression et de température qui régnaient dans la croûte terrestre au moment de la formation des Alpes ou lors d'une orogénèse précédente. Par exemple, la composition minéralogique d'un méta-basalte alpin (amphibole verte, plagioclase sodique, chlorite, épidote) n'a pas grand-chose à voir avec la composition minéralogique d'une lave basaltique non-métamorphisée (olivine, pyroxène, plagioclase calcique). Or les minéraux silicatés issus du métamorphisme sont généralement plusieurs ordres de grandeur moins altérables que leurs « équivalents » non-métamorphiques, principalement à cause des vitesses de dissolution très inférieures des minéraux métamorphiques (LASAGA 1998). Cela a pour conséquences : 1) que la composition chimique d'une eau provenant d'une roche métamorphique peut différer fortement de celle d'une eau de la même roche mais non-métamorphisée (en particulier pour les roches mafiques) ; 2) que les contrastes chimiques entre des eaux de différents substrats sont souvent plus faibles en régions métamorphisées qu'en régions dépourvues de métamorphisme (en particulier pour les roches silicatées). C'est pour cette raison que dans de nombreux travaux hydrogéochimiques, les eaux des roches métamorphiques sont regroupées en une classe unique (HEM 1985, MEYBECK 1986).

Pour mettre en évidence l'influence du substratum rocheux sur la composition des eaux de sources, les outils classiques d'interprétation hydrochimique ont été utilisés, tels que le diagramme de Piper ou les faciès hydrochimiques de Jaekli (JAECKLI 1970). Pour affiner cette caractérisation en tenant compte des spécificités alpines, un nouveau diagramme (ternaire Ca-5Mg-10Si) est proposé.

Explorer les processus de régulation des éléments en solution

Finalement, grâce à l'examen des relations entre les compositions des roches et des eaux, il est possible d'indiquer dans les grandes lignes les processus ou propriétés chimiques permettant d'expliquer les compositions finales des eaux. Par exemple, il apparaît très clairement que la cinétique de dissolution des minéraux est primordiale pour expliquer les teneurs en éléments majeurs dans ces eaux. Mais d'autres processus que la dissolution (tels qu'adsorption, précipitation ou complexation) sont aussi nécessaires pour comprendre le comportement des éléments traces.

DONNÉES

Données hydrochimiques

Les analyses utilisées dans ce travail proviennent de plusieurs études hydrogéochimiques faites en Suisse, Italie et France, sur les versants Nord et Sud des Alpes. Ces eaux ont été échantillonnées à toutes les périodes de l'année (aussi bien en hautes qu'en basses eaux). Certaines de ces études n'incluent que les éléments majeurs, c'est-à-dire les anions et cations qui sont généralement indiqués sur les bouteilles d'eau minérale commerciales (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, Cl). Mais depuis les années 1990, avec l'arrivée de la technique d'ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), l'analyse des éléments traces est devenue courante. Il est à noter que plusieurs des travaux indiqués ci-dessous (MANDIA 1991, BASABE-RODRIGUEZ 1992, DUBOIS 1992, DEMATTEIS 1995) se sont faits dans le cadre du projet *AquiTyp* de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne qui avait aussi pour finalité d'identifier dans les eaux souterraines les signatures chimiques des roches aquifères typiques (PARRIAUX *et al.* 1990b). Bon nombre d'autres références sont des rapports, travaux de diplôme ou de thèse de l'Université de Lausanne (tableau 1).

Tableau 1: Minéralogie des cinq substrats rocheux et références bibliographiques des analyses d'eaux utilisées pour chaque type de substrat. Dans ce travail, le terme mafique (riche en Mg et Fe) est utilisé mais peut être remplacé indifféremment par basique (pauvre en Si).

Substrat rocheux	Références bibliographiques
Roches granitiques: quartz, plagioclase(s), feldspath potassique, mica(s).	DUBOIS 1992, PFEIFER <i>et al.</i> 1992, BAUMER & COLOMBI 1995, MARÉCHAL 1998, PASTORELLI 1999, SCHEDER <i>et al.</i> 1999.
Roches mafiques: Ca-amphibole, Na-plagioclase, chlorite, épidote.	DERRON 1999.
Roches ultramafiques: serpentine, olivine, pyroxène, brucite, chlorite, magnésite, talc.	PFEIFER 1977, BAUMER & COLOMBI 1995, SCHEDER & STREIFF 1997, SCHLEGEL 1997.
Roches calcaires: calcite, Mg-calcite, quartz, mica(s), kaolinite.	BASABE-RODRIGUEZ 1992, CALMBACH <i>et al.</i> 1994, DEMATTEIS 1995.
Roches gypseuses: calcite, dolomite, gypse, anhydrite, epsomite, mica(s).	MANDIA 1991, SCHEDER & STREIFF 1997.

Le nombre d'analyse (N) diffère pour chaque élément et chaque type de roche (indiqué dans les annexes). Afin de s'approcher au mieux du fond naturel, les échantillons dans lesquels on pouvait suspecter une forte influence anthropique (teneurs anormalement élevées en Na-Cl ou NO₃ ou prélèvements proches d'infrastructures) ont été écartés, dans la mesure des connaissances disponibles. Néanmoins, même en haute altitude et loin d'infrastructures, l'impact anthropique est présent, par exemple sous forme de dépôts atmosphériques d'oxydes d'azote, de soufre ou de plomb (PARRIAUX *et al.* 1990a, ROGORA *et al.* 2006).

Les formules chimiques des minéraux mentionnés ci-dessus sont indiquées dans les annexes. Des compositions chimiques « roches totales » représentatives des cinq lithologies considérées sont aussi en annexe. Les concentrations sont exprimées en pourcent poids (%wt) pour les éléments majeurs et en mg/kg (=ppm) pour les traces.

MÉTHODES

Éléments majeurs des eaux

Les procédures analytiques utilisées varient quelque peu en fonction des auteurs. Ça ne pose pas de problème pour les ions majeurs qui ont tous été analysés par chromatographie ionique liquide (IC) ou des techniques d'ICP. Les températures, conductivités électriques, acidités (pH) et potentiels redox (Eh) ont tous été mesurés sur le terrain. L'alcalinité a été mesurée par titration sur le terrain dans la plupart des cas, au labo le cas échéant, et convertie en concentration d'ion HCO_3^- . La balance ionique a servi à vérifier la qualité des analyses en éléments majeurs; dans une eau la somme des charges positives égale toujours la somme des charges négatives. Seules les analyses avec une balance ionique inférieure à 8 % ont été retenues :

$$\text{Balance ionique} = [(\text{Cat} - \text{An}) / (\text{Cat} + \text{An})] < 8 \%$$

Cat = somme des concentrations en cations (milliéquivalent par litre)

An = somme des concentrations en anions (milliéquivalent par litre)

Éléments traces des eaux

Même si tous les éléments traces ont été dosés par ICP-MS, les différentes procédures utilisées peuvent rendre difficile la comparaison des résultats de différents auteurs. En particulier, certains échantillons ont été filtrés avant analyse (filtre capsule cellulose 0.45 mm) et d'autres pas. Afin d'estimer si cette filtration pouvait influencer les résultats dans le cas des eaux de sources alpines, nous avons analysé les mêmes eaux de roches mafiques avec et sans filtration. Les différences sont toujours non-significatives par rapport aux limites de détermination des procédures analytiques. De plus, aucune différence de distribution des valeurs n'apparaît entre les jeux de données quand plusieurs auteurs ont analysé des eaux du même type de roche. C'est pourquoi nous considérons comme relativement sûr de comparer des données avec une précision de 2 µg/L. Cette hypothèse n'est bien sûr valide que pour des eaux avec très peu de matière en suspension, comme la plupart des eaux de sources alpines.

Les faciès hydrochimiques de JAECKLI (1970)

La classification des faciès hydrochimiques est souvent utilisée en hydrologie pour décrire la composition chimique d'eaux naturelles. Les principes de cette classification sont : 1) Seules les concentrations relatives en ions dissout supérieures à 10% milliéquivalent sont considérées ; 2) On indique d'abord les cations en ordre décroissant, puis les anions de la même façon ; 3) Les concentrations supérieures à 50% sont soulignées et celles entre 10% et 20% mises entre parenthèses.

Calcul du total des solides dissous TDS

Le total des solides dissous (TDS, total dissolved solid) est une grandeur utilisée depuis la fin du XIX^e siècle pour rendre compte de la quantité totale de matière en solution (HOWARD 1933). Elle est encore utilisée actuellement et intervient dans de nombreuses normes de qualité des eaux (RODIER & LEGUBE 2016). La technique de mesure originelle ne requiert pas d'analyse chimique. Elle consiste à peser le résidu après évaporation d'un volume d'eau et elle s'exprime en mg/L (SHERRARD *et al.* 1987). Actuellement, pour des eaux de surface peu

chargée en matière organique, on calcule souvent le TDS à partir de la composition chimique (HOWARD 1933). C'est ce qui a été fait dans ce travail :

$$\text{TDS} = [\text{Ca}] + [\text{Mg}] + [\text{Na}] + [\text{K}] + [\text{HCO}_3]/2.03 + [\text{SO}_4] + [\text{Cl}] + [\text{NO}_3] + [\text{SiO}_2]$$

TDS et concentrations sont exprimés en mg/L. La concentration de HCO_3 est pondérée pour la transformation en équivalent CO_3 et en considérant que la moitié du HCO_3 provient du CO_2 atmosphérique et non pas de la roche, avec le facteur: $2 \cdot M_{\text{HCO}_3} / M_{\text{CO}_3} = 2 \cdot 61 / 60 = 2.03$ (M = masse molaire).

Conductivité électrique

La conductivité électrique (EC) est le paramètre le plus communément mesuré pour l'étude des eaux sur le terrain, car elle donne une indication immédiate de la charge dissoute. La conductivité électrique est exprimée en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($1 \text{ S} = 1 \text{ Siemens} = 1/\text{ohm}$) et normalisée pour une température de 25°C . Pour les eaux de surface, la conductivité électrique EC est directement liée au TDS (GUSTAFSON & BEHRMAN 1939, RODIER & LEGUBE 2016), tel que :

$$\text{TDS} [\text{mg}/\text{L}] = f \cdot \text{EC} [\mu\text{S}/\text{cm}] \quad \text{avec } f = 0.6 \text{ à } 1.2 \text{ selon le type d'eau}$$

En fait, une majorité des valeurs de TDS publiées sont des mesures indirectes obtenues par mesure de l'EC. Il faut donc être attentif au facteur f utilisé.

Calculs thermodynamiques

Les solubilités des minéraux aux conditions de surface ont été calculées à l'aide du code d'hydrochimie PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999). Un modèle d'activité Debye-Hückel étendu et la base de données thermodynamiques phreeqc.dat sont utilisés pour ces calculs.

RÉSULTATS

La compilation des données hydrochimiques a permis de définir des gammes de concentrations pour les éléments majeurs et trace en solution dans les eaux des sources alpines. Ce travail a été réalisé pour chacune des roches considérées et fourni donc des valeurs indicatives pour les eaux les plus fréquemment rencontrées dans le domaine alpin. Les résultats sont présentés sous forme de tableaux des percentiles (voir annexe en ligne). Afin de mieux cerner ce qui différencie les eaux d'un type de roche par rapport à celles d'un autre type, les propriétés les plus caractéristiques sont présentées ci-après. D'un point de vue chimique, ce sont les éléments majeurs qui sont utiles à cette typologie. Les résultats concernant les éléments en trace seront discutés par la suite.

Caractérisation des eaux par type de roche

Paramètres physiques

Comme expliqué précédemment le total des solides dissous (TDS) et la conductivité électrique (EC) sont intimement liés puisque tous deux sont des mesures indirectes de la charge totale en solution. Pour les eaux des sources alpines, les valeurs types de EC sont: 1) 20-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les eaux des roches silicatées (indifférenciées); 2) 200-600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les eaux des roches calcaires; 3) 1000-3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les eaux des roches contenant du gypse (figure 1).

Ces valeurs reflètent directement la propension des minéraux de ces différentes roches à se dissoudre: les silicates sont les moins solubles et les plus lents à se dissoudre, les sulfates

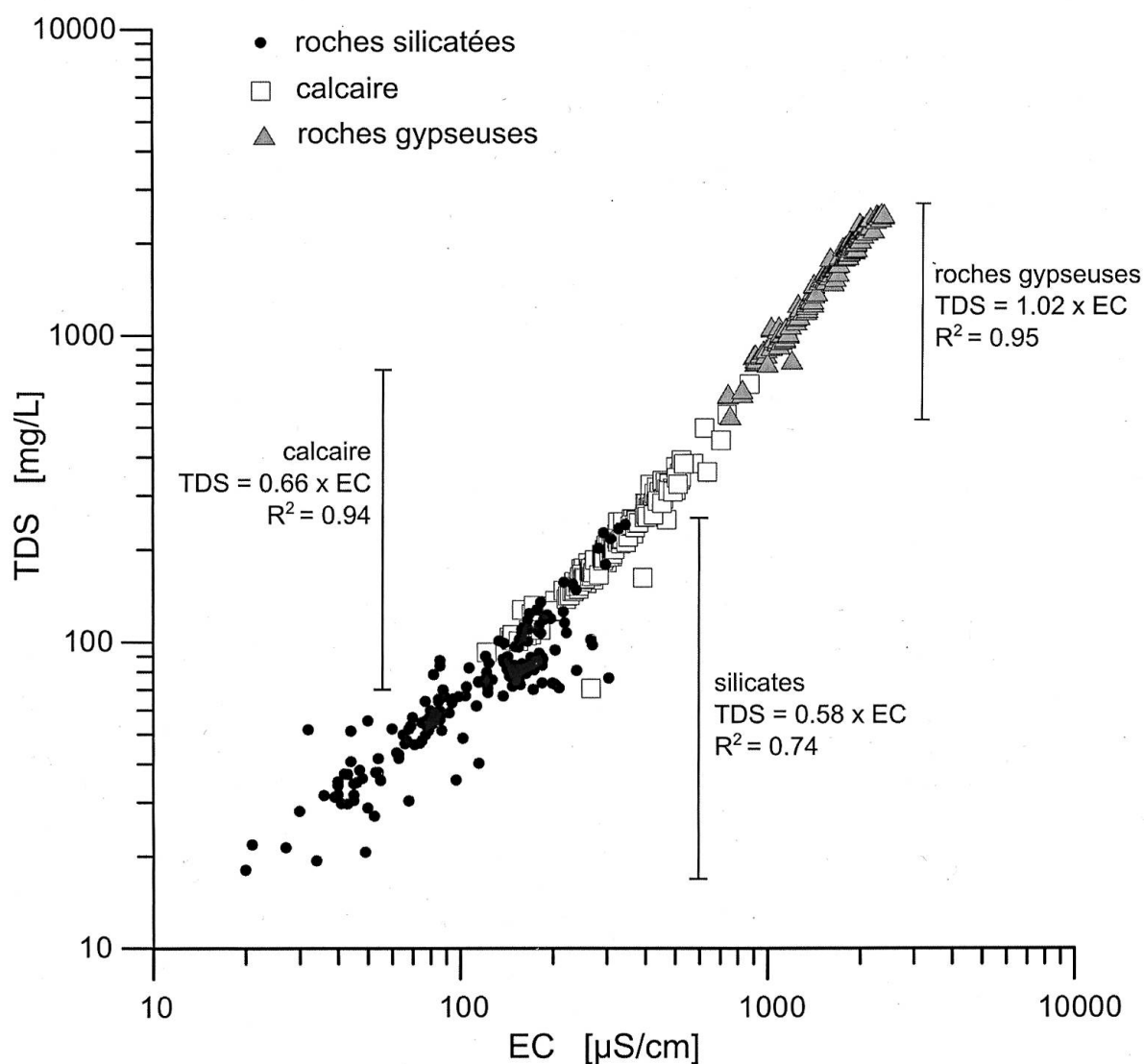


Figure 1: total des solides dissous (TDS calculé grâce à la composition chimique) en fonction de la conductivité électrique (EC) pour les eaux des roches silicatées, calcaires et gypseuses (N = 696).

se dissolvent en grande quantité et très rapidement, et les carbonates ont des propriétés de dissolution intermédiaires aux deux autres classes. Les facteurs de proportionnalité entre EC (en $\mu\text{S/cm}$) et TDS (mg/L) sont indiqués dans la figure 1 et varient d'environ 0.6 à 1.0 selon le type de roches.

Compositions chimiques

Dans le but de caractériser les eaux de source alpines en fonction du type de roche formant l'aquifère, trois « outils » hydrogéochimiques classiques ont été utilisés: 1) le diagramme de Schoeller, qui utilise les concentrations absolues des ions majeurs (figure 2); 2) le diagramme de Piper basé sur les abondances relatives des ions en solution (figure 3); et 3) les faciès hydrogéochimiques de Jaeckli. Dans le diagramme de Schoeller ne figurent que les compositions médianes de chaque type eau, alors que le diagramme de Piper est susceptible de contenir un grand nombre d'analyses.

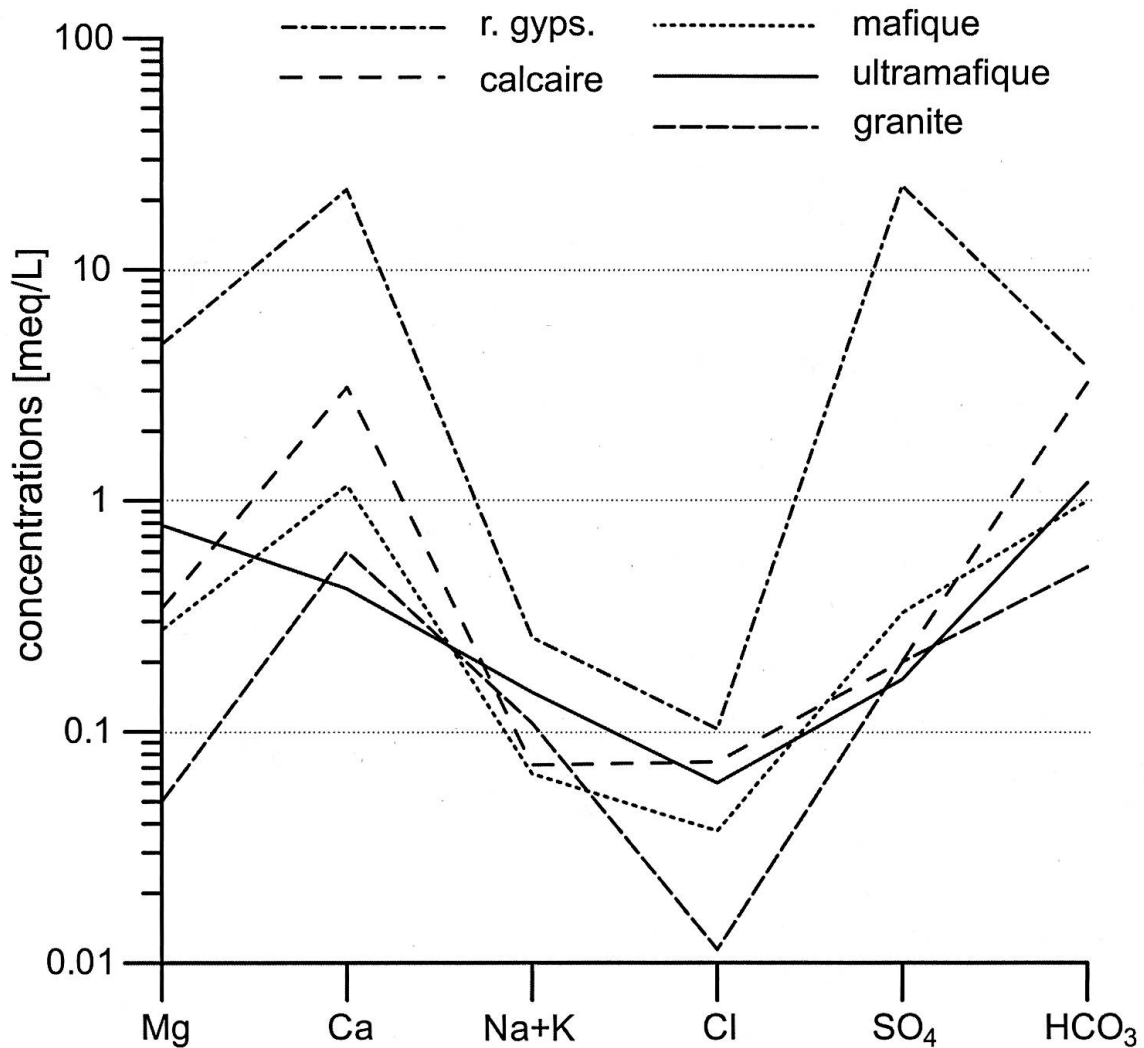


Figure 2: Diagramme de Schoeller, concentrations médianes de majeurs pour les cinq types considérés [en milli-équivalent par litre].

Les principales caractéristiques chimiques de chacun de ces types d'eau sont :

- Type « roches granitiques » : ces eaux sont les plus diluées (i.e. avec la charge dissoute la plus faible) de toutes les eaux de sources alpines. Elles ont pour la plupart un faciès hydrochimique $\underline{\text{Ca}}\text{-(Na)}\text{-}\underline{\text{HCO}}_3\text{-SO}_4$ et une conductivité électrique inférieure à 100 $\mu\text{S/cm}$ (EC median = 75 $\mu\text{S/cm}$). Environ 10% de ces eaux sont légèrement enrichies en Na, mais seules quelques-unes ont un rapport molaire $\text{Na/Ca} > 1$ (figures 3 et 7).
- Type « roches mafiques » : le faciès hydrochimique $\underline{\text{Ca}}\text{-(Mg)}\text{-}\underline{\text{HCO}}_3\text{-SO}_4$ de ces eaux est similaire à celui des eaux calcaires. Avec une conductivité médiane de 160 $\mu\text{S/cm}$ les eaux des roches mafiques sont généralement plus diluées que ces dernières (figure 2). Néanmoins les champs couverts par les conductivités électriques de ces deux types d'eaux se superposent et ne permettent pas de les distinguer à coup sûr (données en annexe).
- Type « roches ultramafiques » : la principale caractéristique de ces eaux est une forte concentration de Mg relativement à celle de Ca, d'où le faciès hydrochimique $\underline{\text{Mg}}\text{-Ca-}\underline{\text{HCO}}_3\text{-(SO}_4\text{)}$. Cette concentration en Mg relativement élevée apparaît aussi dans les

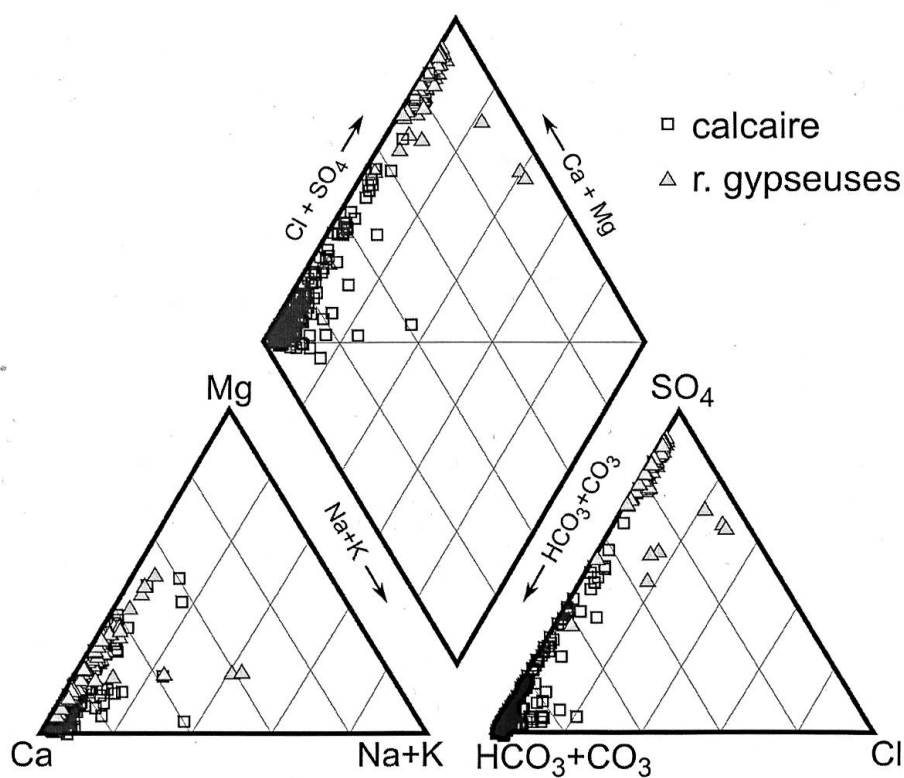
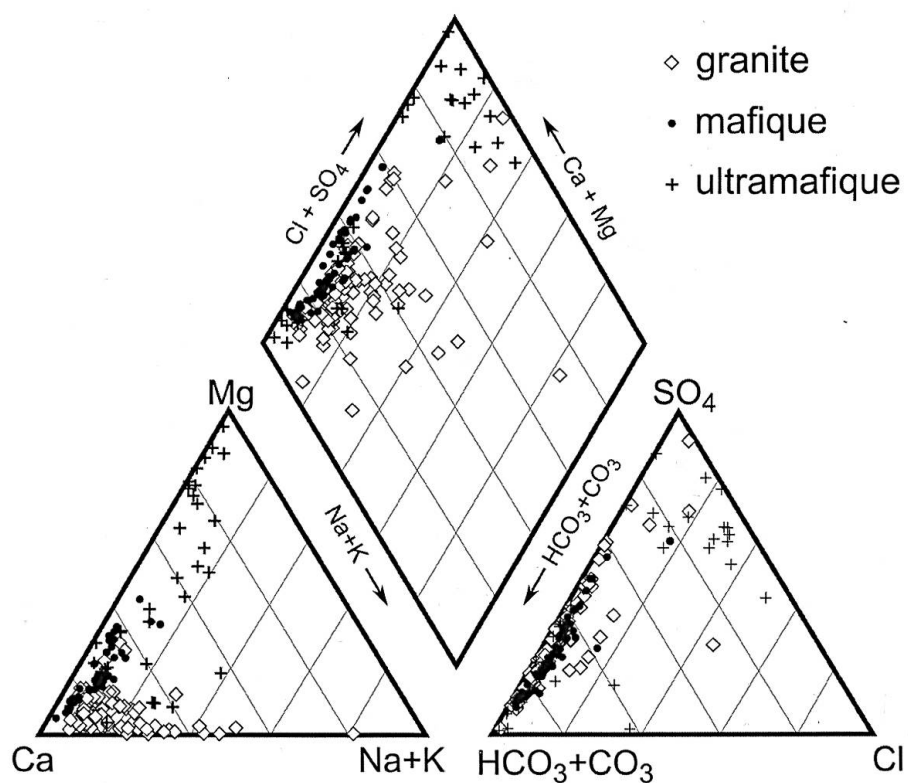


Figure 3 : Haut : diagramme de Piper pour les eaux des roches silicatées : granite, mafique et ultramafique (N = 98, 61 et 36 respectivement). Bas : diagramme de Piper pour les eaux de calcaires et de roches gypseuses (N = 294 et 207 respectivement).

diagrammes de Schoeller (figure 2) et Piper (figure 3). La conductivité électrique (EC médian = 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) est similaire à celles des autres eaux de roches silicatées (granitique et mafique).

- d) Type « roches calcaires »: le faciès hydrochimique est $\underline{\text{Ca}}\text{-(Mg)-}\underline{\text{HCO}_3}\text{-(SO}_4\text{)}$. La charge dissoute totale est plus haute pour ce type d'eau (EC médian = 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que pour les eaux des roches silicatées. Dans le diagramme de Piper (figure 3), la plupart de ces eaux sont confinées proches des apex Ca et HCO_3 .
- e) Type « roches gypseuses »: les concentrations de Ca, Mg et SO_4 de ces eaux sont très nettement supérieures à celles des autres types d'eau (figure 2). La conductivité est habituellement supérieure à 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (EC médian = 1 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Le faciès hydrochimique $\underline{\text{Ca}}\text{-(Mg)-}\underline{\text{SO}_4}\text{-(HCO}_3\text{)}$ ressort clairement dans le diagramme de Piper (figure 3).

Il apparaît de cette description que deux types d'eau sont facilement distinguables des autres: 1) les eaux des roches ultramafiques avec leurs teneurs relativement élevées en magnésium ($\text{Mg} > \text{Ca}$); 2) les eaux riches en sulfates des roches gypseuses ($\text{SO}_4 > \text{HCO}_3$). Ces deux cas particuliers s'expliquent par la présence de minéraux hautement et rapidement solubles: 1) la brucite (Mg(OH)_2) et la magnésite (MgCO_3) dans les roches ultramafiques; 2) le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et l'anhydrite (CaSO_4) dans les roches gypseuses. Mais dans les Alpes, ces deux types de roches sont relativement peu abondants, et surtout beaucoup moins fréquentes que les trois autres types considérés dans cette étude. Néanmoins, même si peu abondantes, les roches Triasiques alpines (gypseuses) jouent un rôle important dans l'hydrologie régionale (MANDIA 1991, SONNEY 2010); ce qui n'est pas le cas des roches ultramafiques. Pour tous les autres types de roches, Ca et HCO_3 sont les ions dominants en solution. C'est pourquoi on observe une sorte de convergence hydrochimique de la composition de la plupart des eaux de sources et de surface alpines vers un type calcium-hydrogencarbonaté indifférencié.

Ternaire Ca-5Mg-10Si

Afin de contourner l'effet de convergence vers des faciès hydrochimiques $\underline{\text{Ca}}\text{-}\underline{\text{HCO}_3}$, et de mieux distinguer les eaux en fonction de la nature du substrat, nous proposons un nouveau diagramme ternaire. Ce diagramme utilise les concentrations molaires relatives de Ca, Mg et Si (figure 3) multipliées par des coefficients afin de mieux distribuer les données dans le diagramme. L'avantage d'utiliser des concentrations relatives est de pouvoir présenter dans la même figure des eaux avec des charges totales dissoutes très différentes.

Dans la figure 4, les eaux des sources alpines figurent selon les cinq types roches définis précédemment. Des lignes de conductivité électrique (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) sont surimposées au diagramme ternaire. Elles indiquent grossièrement la tendance générale de EC, et donc de la charge totale en solution (elles ont été obtenues par interpolation des valeurs de EC et lissées à la main; les eaux ultramafiques n'ont pas été utilisées pour tracer ces lignes). Les différentes eaux se distribuent dans ce diagramme de la façon suivante:

- a) Type « roches granitiques »: Ces eaux sont les plus diluées, les moins conductrices, et relativement pauvres en Mg. Elles figurent le long du bord Ca-Si, proche de l'apex du silicium.
- b) Type « roches mafiques »: Comparées aux eaux granitiques, ces eaux sont plus riches en Mg, mais la charge totale dissoute est généralement inférieure à celle des calcaires.

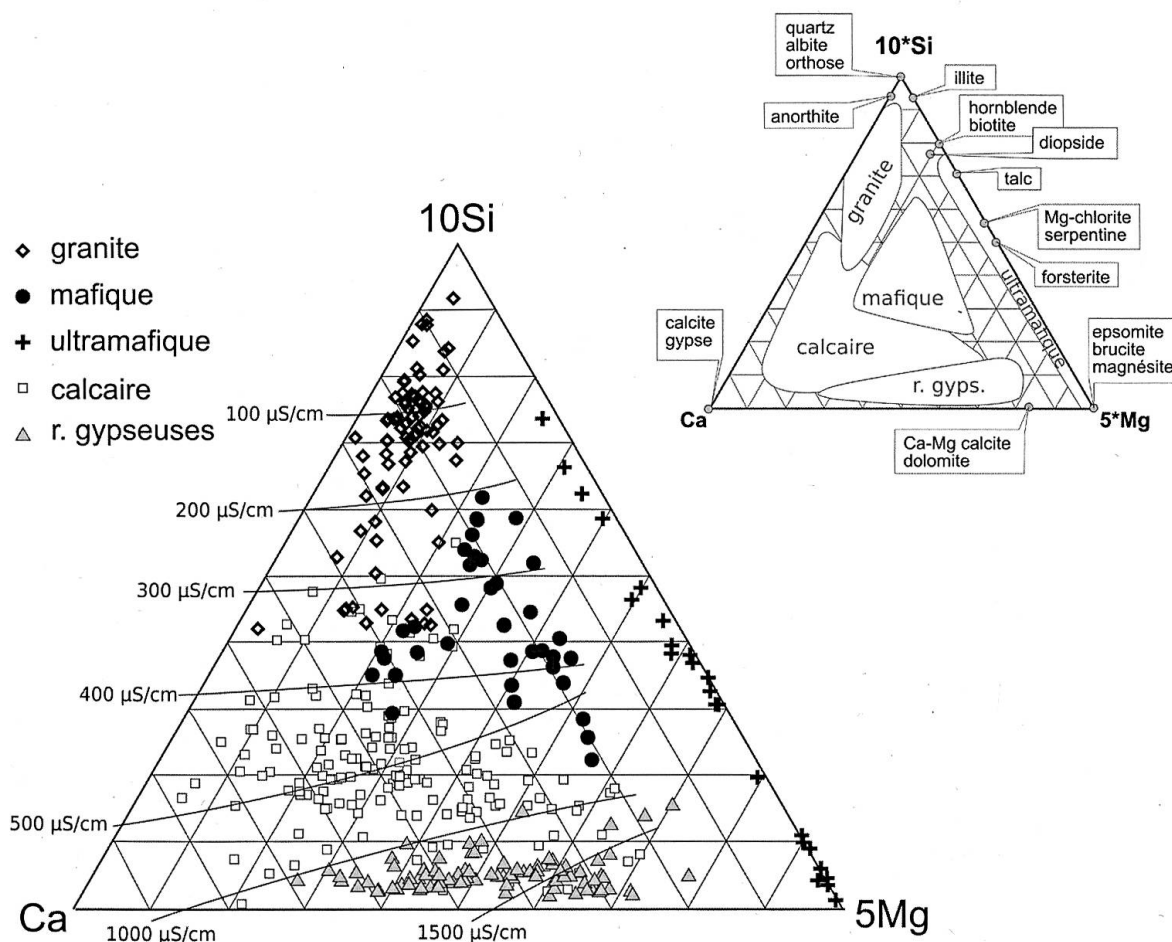


Figure 4: diagramme ternaire Ca-5Mg-10Si (en mMole/L) des eaux de sources alpines par type de roche (N = 442), avec courbes d'iso-conductivité indicative. Les positions des principaux minéraux constituant les roches considérées sont indiquées dans le triangle du haut.

- c) Type « roches ultramafiques » : Ces eaux figurent de la bordure Mg-Si du diagramme à cause des concentrations élevées de Mg relativement à celles de Ca.
- d) Type « roches calcaires » : Ces eaux occupent un large champ dans la moitié inférieure du diagramme ($10Si < 50\%$, avec souvent $10Si < 30\%$).
- e) Type « roches gypseuses » : Avec des concentrations en Ca et Mg beaucoup plus fortes, ces eaux se placent à la base du diagramme ternaire.

Ce nouveau diagramme améliore significativement la capacité de discriminer en fonction de la nature du soubassement les eaux considérées dans ce travail. Le problème et les causes possibles de la convergence hydrochimique des eaux alpines seront discutés par la suite.

Éléments en traces

Les distributions des concentrations de chaque élément trace ont été déjà décrites pour chacune des lithologies considérées dans les références bibliographiques du tableau 1. Nous allons ici plutôt tenter de synthétiser toute cette information en deux figures. La première, la figure 5, présente les concentrations médianes des éléments traces en solution selon chaque type de roche. Il est aussi utile de compléter cette information en précisant sous quelle forme(s)

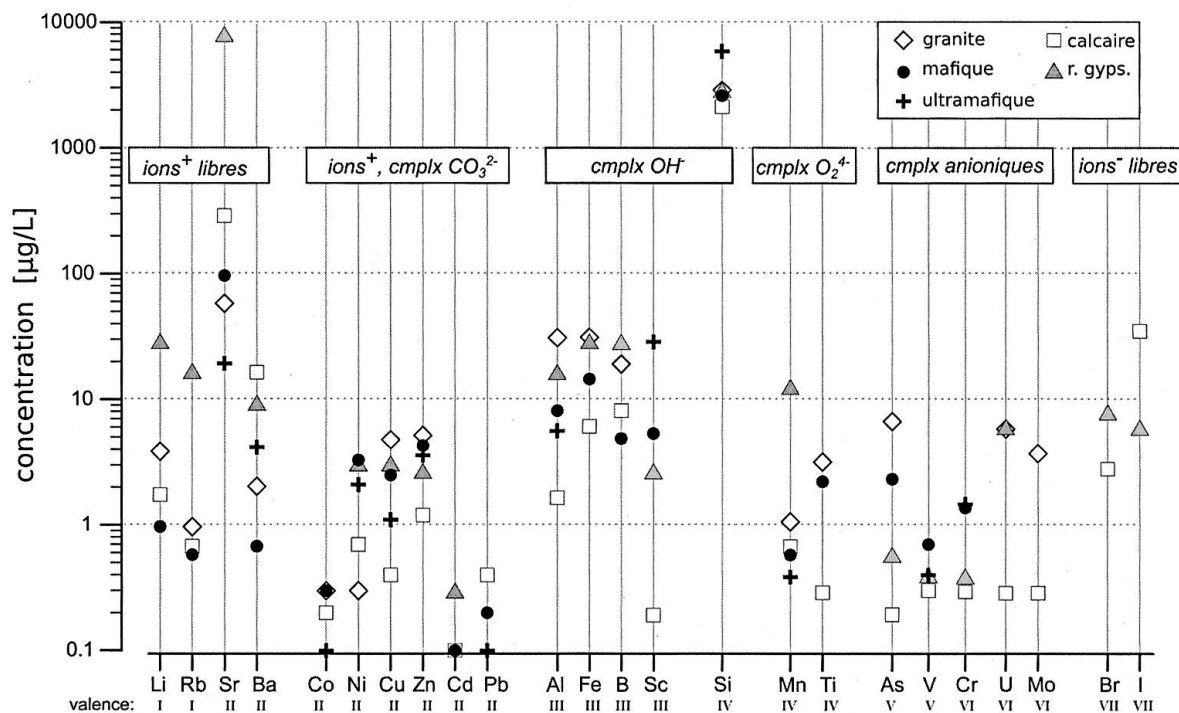


Figure 5: Concentrations médianes des éléments traces dans les eaux de sources alpines par type de substrat rocheux (classé par valence). Spéciation des éléments dans les eaux de surface d'après Stumm & Morgan (1996); cmplx = complexe aqueux.

principale(s) chaque élément est présent dans ces eaux (ions libres ou complexes aqueux); techniquement on parle d'espèces. Cette spéciation des éléments dans l'eau, selon STUMM & MORGAN (1996), est fonction du groupe chimique de l'élément considéré (la colonne du tableau périodique des éléments dans laquelle il figure) et de sa valence (le nombre maximal de liaisons chimiques qu'il peut former avec d'autres éléments; de I à VII). Elle permet de regrouper des éléments ayant un comportement similaire dans le système roche-sol-eau considéré.

La seconde figure pour les éléments traces, la figure 6, illustre sous forme d'un diagramme polaire la distribution et variabilité des concentrations. Chaque tranche de la roue correspond à un élément. Toutes les analyses disponibles y sont représentées, avec des concentrations exprimées sur une échelle logarithmique de 10^{-1} à 10^4 µg/L.

De façon générale, on observe une forte variabilité des concentrations en éléments traces, souvent sur 3 ordres de grandeur (figure 6, ici les concentrations inférieures à 0,1 µg/L ne sont pas représentées). Les concentrations d'un élément pour un type de roche en particulier varient sur au moins 1 ordre de grandeur.

Malgré ces très fortes variabilités, quelques cas particuliers de relations eau-roche pour les éléments traces méritent d'être notés:

Les eaux des roches gypseuses sont significativement plus riches en Li, Rb, Sr par rapport aux autres eaux (environ un ordre de grandeur) - une observation déjà faite par dans (MANDIA 1991). En solution ces éléments alcalins sont présents sous forme de cations libres. Les roches gypseuses alpines sont particulièrement riches en Sr, mais ce sont les granites qui contiennent le plus Li et Rb. On peut donc supposer que ces fortes concentrations en solution proviennent de la dissolution des sulfates facilement solubles du

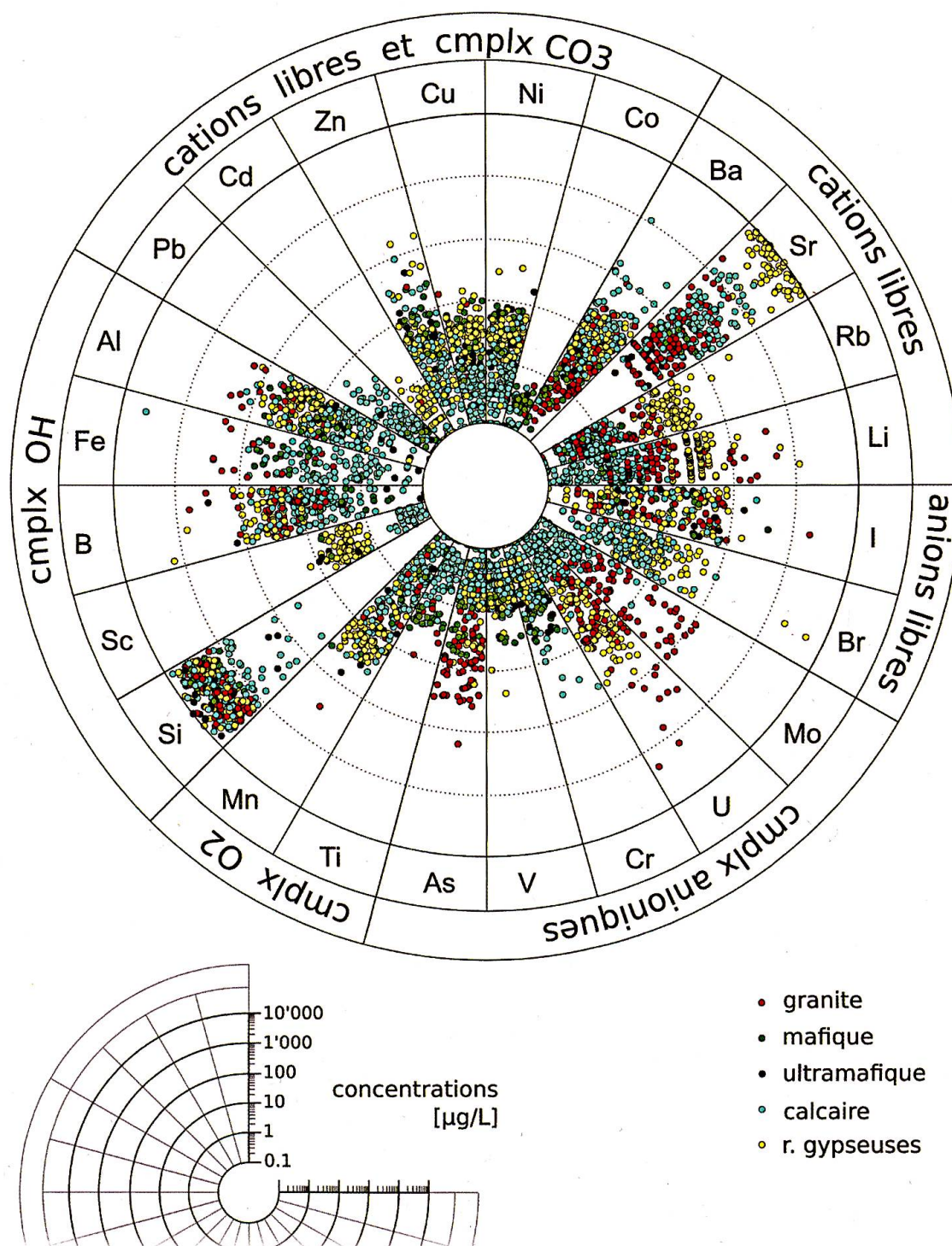


Figure 6: Roues des éléments traces en solution pour les cinq roches considérées (dans une tranche les points sont distribués latéralement de façon aléatoire sur le rayon qui correspond à la concentration).

gypse; et, au contraire, les minéraux riches mais peu solubles des granites ne relâchent que peu ces éléments.

Les eaux des roches granitiques ont les concentrations les plus élevées en U, Mo et As, comme déjà observé par (DOMINIK & MANGINI 1986, DOMINIK *et al.* 1992, DUBOIS 1992, PFEIFER *et al.* 1994, PFEIFER & ZOBRIST 2002, PFEIFER *et al.* 2004). La disso-

lution des minéraux uranifères et de l'arsénopyrite des granites expliquent ces valeurs. À noter que les eaux du gypse ont aussi des valeurs élevées en U. Ceci peut s'expliquer par le fait que les gypses dans les Alpes Penniques sont des roches Triasiques souvent associées à des unités Permo-Carbonifères connues pour contenir des minéralisations d'uranium (MANDIA 1991).

Pour la plupart des métaux relativement abondants dans les roches (Fe, Al, Cu, Ni, Zn), aucun lien direct entre concentrations dans l'eau et dans la roche n'apparaît clairement. Par exemple, les roches ultramafiques sont beaucoup plus riches en Cr, Cu et Ni que toutes les autres; mais les eaux associées à ces roches ne le sont pas. D'autres processus qu'une simple mise en solution interviennent donc dans la régulation des concentrations de ces éléments (adsorption et précipitation). Rappelons que toutes les eaux des roches mafiques et ultramafiques sélectionnées ici sont neutres à basiques et oxiques. Or la solubilité de ces métaux peut être très différente, parfois plusieurs ordres de grandeurs plus élevées, en milieu réduit ou acide (MOREL & HERING 1993, STUMM 1992).

Faute d'analyses assez nombreuses, ou à cause de seuils de détermination trop élevés, le comportement de certains éléments reste peu clair (Co, Cd, Sc, Ti, V, Cr). Ces analyses sont présentées à titre indicatif et devraient être complétées par d'autres travaux. Des limitations liées aux procédures analytiques ne sont pas à exclure non plus; des techniques plus récentes permettraient peut-être de s'en affranchir.

DISCUSSIONS

Spécificité des eaux alpines

Comme déjà indiqué, les eaux alpines convergent vers des faciès où les ions Ca^{2+} et HCO_3^- dominant largement, à l'exception des eaux provenant de soubassements gypseux ou ultramafiques. En effet, à quelques exceptions près, le calcium est le cation le plus abondant dans toutes les eaux de sources alpines. Le rapport des concentrations molaires Na/Ca est 1 à 0.01 (figure 7). Même si les teneurs en Na des granites surpassent largement celle du Ca, peu d'eaux des granites montrent un rapport Na/Ca supérieur à 1. Ce rapport décroît selon la séquence roches silicatées, carbonatées, sulfatées. Le rapport des concentrations molaires Mg/Ca s'étend de 1 à 0.01 (figure 7), à l'exception des eaux des roches ultramafiques où il est généralement supérieur à 1.

Le ion HCO_3^- est l'anion le plus abondant dans les eaux des roches silicates et calcaires. Dans les eaux des roches gypseuses, c'est l'anion SO_4^{2-} , le sulfate, qui domine. Dans la figure 8, les concentrations molaires de HCO_3^- et SO_4^{2-} sont représentées en fonction de la concentration de Ca^{2+} . Les réactions de dissolution de la calcite (CaCO_3) et du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) aux conditions atmosphériques sont indiquées dans cette figure. Les droites ont des pentes correspondant aux rapports moléculaires $\text{HCO}_3^-/\text{Ca} = 2$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca} = 1$. Les eaux des roches silicatées et calcaires s'alignent sur la droite correspondant à la dissolution de la calcite, signalant le rôle prépondérant de la dissolution de ce minéral dans la composition de ces eaux. Les eaux des roches gypseuses sont distribuées le long de la droite correspondant à la dissolution du gypse. Dans les eaux très riches en sulfate ($> 12 \text{ mMole/L} = 1630 \text{ mg/L}$), il y a un excès de sulfate par rapport au calcium. Ceci provient probablement de la présence du minéral epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) dans ces roches, une autre source de sulfate.

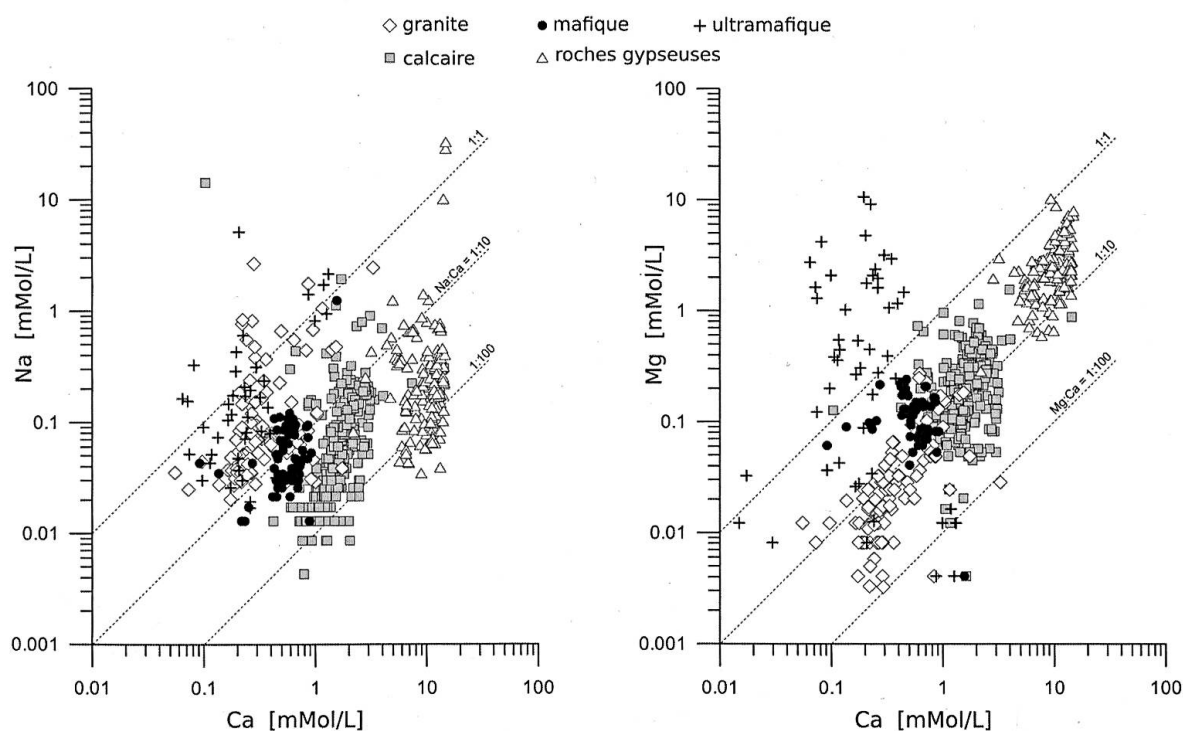


Figure 7: Concentrations en solution de Na et Mg relativement à celle de Ca, par type de roche (N = 709).

Toutes ces observations tendent à montrer que la composition de ces eaux est contrôlée en premier ordre par le minéral « le plus facilement soluble » présent dans la roche. Pour préciser ce minéral, on doit considérer les deux propriétés qui contrôlent la propension d'un minéral à se dissoudre, la solubilité et la vitesse de dissolution (figure 9). La solubilité désigne la quantité maximale dissoluble dans un litre d'eau (en Mol/L ou mg/L). Mais un minéral très soluble nécessitant des millions d'années pour se dissoudre n'aurait que peu d'impact dans ces eaux de subsurface au temps de séjours beaucoup plus courts. Le second paramètre important est donc sa vitesse de dissolution, souvent exprimée en quantité dissoute par surface de minéral par unité de temps ($\text{Mol}/\text{m}^2/\text{sec}$). Dans la figure 9, la vitesse de dissolution est donnée en temps nécessaire pour dissoudre un grain sphérique de 1 mm de diamètre dans de l'eau pure en contact avec l'atmosphère (selon la méthode de RIMSTIDT 2014). Les valeurs de solubilité s'étendent sur six ordres de grandeur; celles de vitesse sur douze ordres de grandeur. Cette énorme variabilité a pour conséquence que quelques traces d'un minéral abondamment et rapidement soluble peuvent complètement masquer le signal de la dissolution des autres minéraux.

Dans les eaux des roches gypseuses, le minéral le plus soluble est un sulfate (gypse ou anhydrite, voire epsomite si présente). Les solubilités et vitesses de dissolution des sulfates sont plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles des carbonates ou silicates. Donc quelques traces de sulfate dans la roche suffiront à contrôler la composition de l'eau.

Dans les roches ultramafiques, brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et serpentine sont de bons candidats pour expliquer les teneurs particulièrement élevées en Mg de ces eaux. D'autre part les eaux des roches ultramafiques ont souvent des pH très élevés pour des eaux de surface (pH = 9-11). La dissolution de la brucite permet d'expliquer ces pH aux conditions atmosphériques de CO_2 , contrairement aux carbonates et silicates.

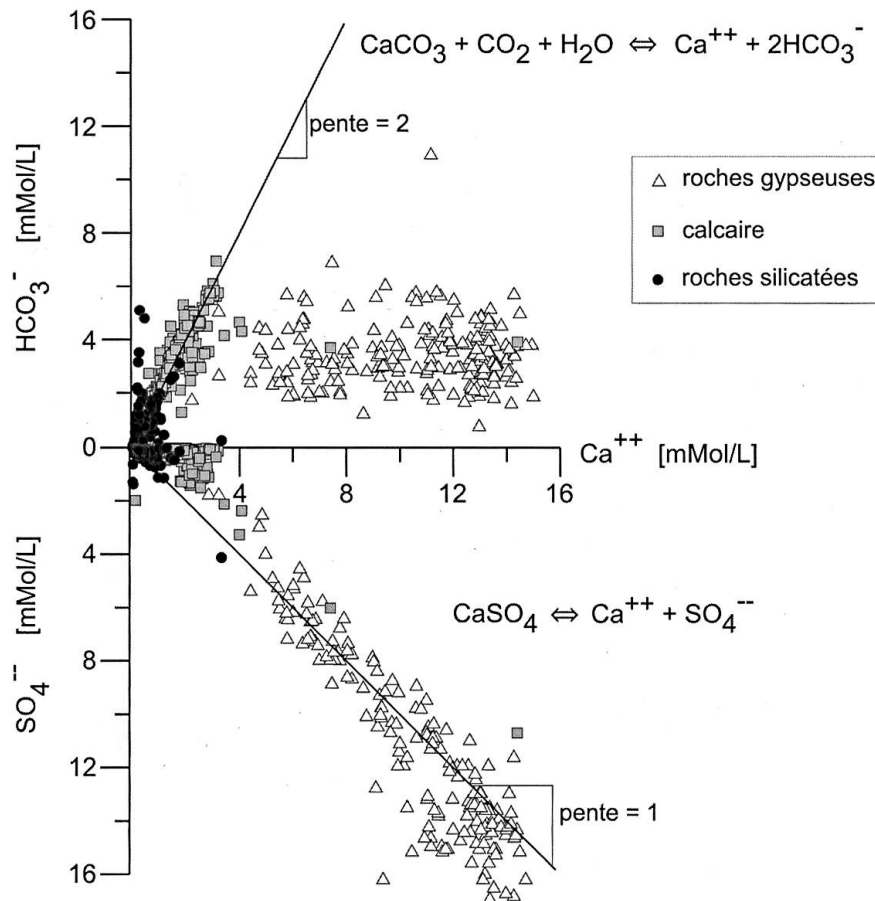


Figure 8: Concentrations en solution de HCO_3^- et SO_4^{--} relativement à celle de Ca^{++} , par type de roche (N = 707). Les droites correspondent au rapport stœchiométrique résultant de la dissolution de la calcite et du gypse.

Pour toutes les autres eaux, celles aux faciès Ca-HCO_3 , la calcite est susceptible d'être le minéral clef (c'est évident pour les calcaires). La calcite est en effet à peu près un million de fois plus rapide à se dissoudre que les silicates des roches métamorphiques alpines. Donc quelques traces de calcite dans la roche auront plus d'influence sur la composition de l'eau que tous les autres minéraux présents. Cette hypothèse du rôle prépondérant de traces de calcite disséminées au sein d'une roche silicatée a déjà été avancée par WHITE *et al.* (1999). De plus, à l'échelle du bassin du versant considéré ici, et dans des régions géologiquement aussi déformées et complexes que les Alpes, il est fort probable que toutes ces eaux aient été en contact avec de la calcite sur leur parcours.

GOLDICH (1938) propose, dans une étude faisant référence pour l'altération des roches, deux séquences de stabilité des minéraux aux conditions de surface (ou d'altérabilité si lues dans le sens opposé). Ces séquences, une pour les minéraux mafiques (riches en Mg et Fe) et une autre pour les sialiques (riches en Si et Al), ont été déterminées par des observations de terrain, bien avant les études de cinétique de dissolution. En figurant ces séquences dans la figure 9, on observe qu'elles suivent scrupuleusement l'ordre des vitesses de dissolution (et non pas des solubilités) et que, comme déjà indiqué par GOLDICH (1938), les minéraux mafiques sont significativement plus altérables que les sialiques.

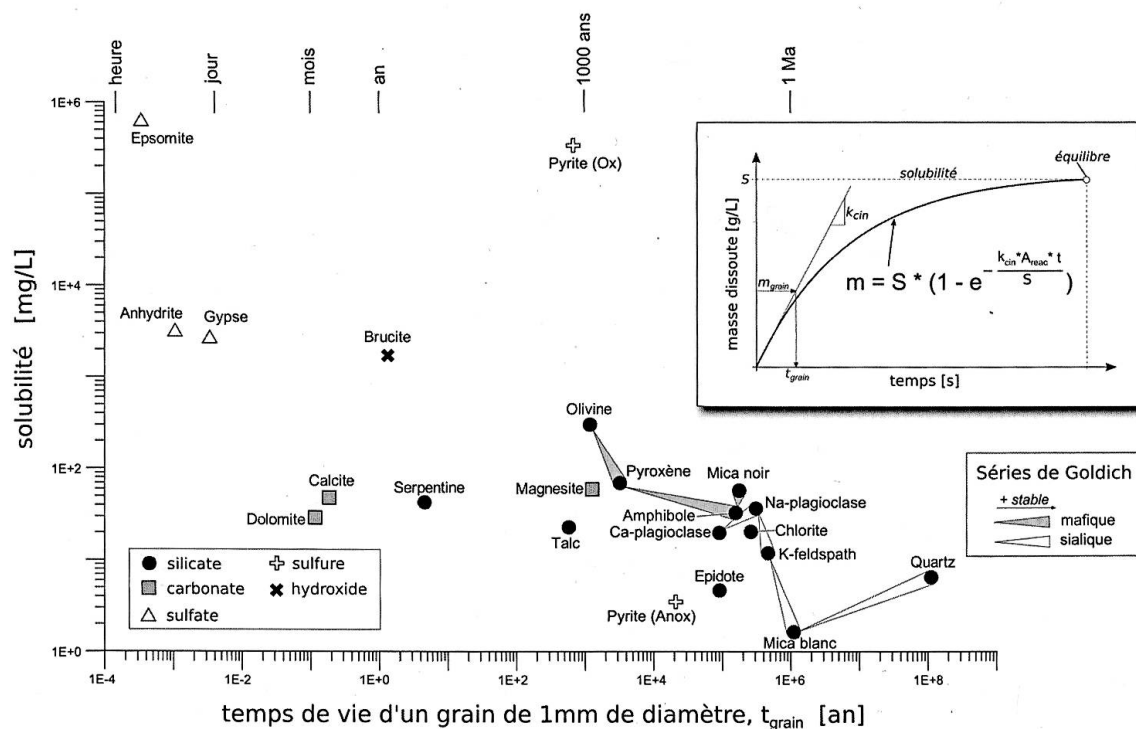


Figure 9: Solubilité en fonction de la vitesse de dissolution des principaux minéraux formant les roches alpines (dissolution dans une eau pure à 25 °C et à l'équilibre avec les pressions atmosphériques d'O₂ et de CO₂). La vitesse est exprimée en temps de vie d'un grain sphérique de 1 mm de diamètre. Les symboles figurent la famille chimique de chaque minéral. Les deux séquences de stabilité de Goldich (1938) sont figurées pour les silicates. L'encart illustre une expérience type de dissolution, avec la masse m de minéral dissoute au cours du temps (k_{cin} = vitesse de dissolution en début de réaction [g/m²/s], utilisée pour estimer t_{grain} ; S = solubilité [g/L], A_{reac} = surface réactive du minéral [m²/L]; la formule illustre une des lois cinétiques empiriques possibles de dissolution (Brantley et al. 2008).

Mobilité relative et processus de régulation

Comme vu précédemment il n'y a pas forcément de relation directe entre l'abondance d'un élément dans la roche et celle dans l'eau associée. Typiquement, Fe et Al peuvent être abondants dans des roches silicatées mais ne le sont jamais dans l'eau.

Pour quantifier cette propension d'un élément à passer dans l'eau et à y rester sous forme dissoute, on peut définir un indice de mobilité comme le rapport de la concentration médiane dans l'eau sur la concentration dans la roche, toutes deux exprimées en % Mol (figure 10).

Cet indice de mobilité s'étend sur environ six ordres de grandeur. Malgré sa simplicité, il permet d'esquisser les processus majeurs intervenant dans la régulation des teneurs en solution des divers éléments. Ces processus sont connus grâce à des travaux beaucoup plus pointus sur la spéciation, la complexation, l'adsorption sur les suspensions et la formation de colloïdes (pour les eaux de surface on peut se référer à STUMM (1992), SALBU & STEINNES (1994) et SPOSITO (2004)).

De façon générale, les éléments les plus mobiles sont les alcalins et alcalino-terreux (Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba). En solution ils sont sous forme de ions libres et y restent (une fraction peut précipiter sous forme de carbonates ou de sulfates, ou être adsorbée, mais elle demeure faible dans ces eaux relativement peu chargées). Leur concentration en solution dépend directement

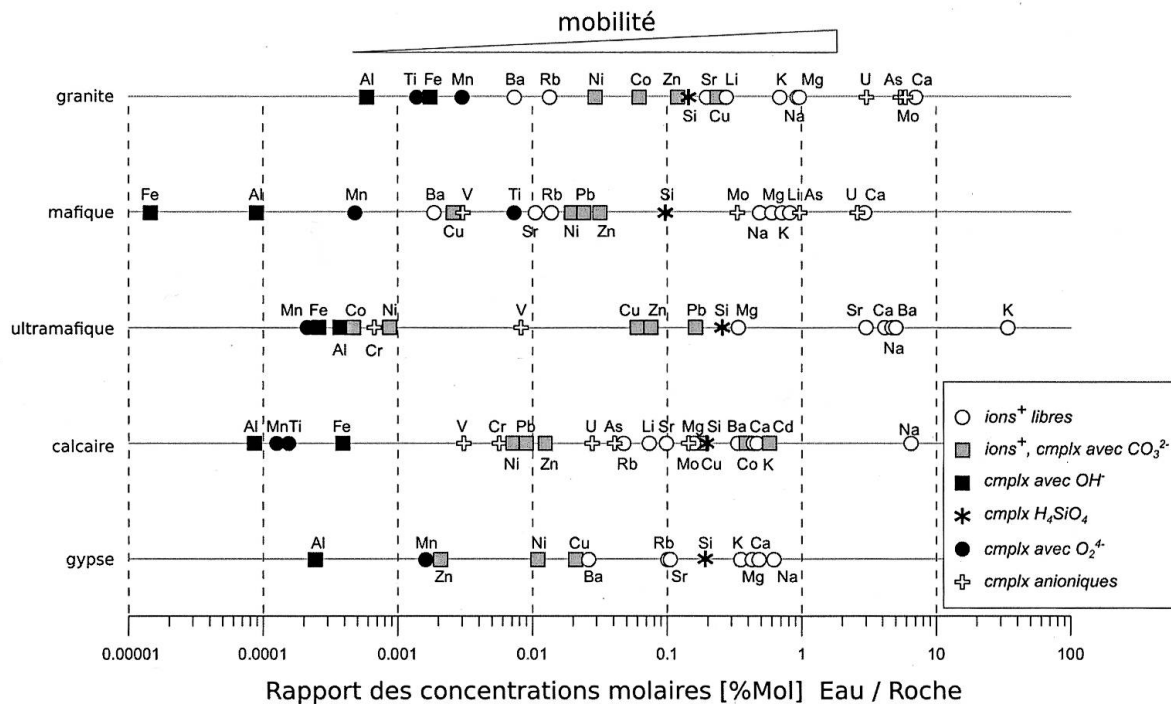


Figure 10: Rapport de la concentration médiane dans l'eau sur la concentration dans la roche des éléments majeurs et traces, par type de roche. Plus ce rapport est élevé, plus l'élément est mobile dans le système eau-roche considéré. Les compositions des roches et eaux ayant servi aux calculs sont dans les annexes disponibles en ligne.

de la dissolution des minéraux sources. Si le minéral est un carbonate ou un sulfate, une grande quantité pourra passer en solution. Si, comme dans le cas des granites, les minéraux riches en Ba et Rb sont peu solubles (feldspaths, micas), la mobilité de ces éléments reste basse (figure 10).

À l'autre extrémité de l'échelle des mobilités on trouve Fe, Al, Mn, Ti. En solution, ces éléments forment des complexes avec OH^- ou O_2^{4-} (STUMM & MORGAN 1996). Ces complexes s'agglomèrent et précipitent sous forme d'oxy-hydroxides (souvent amorphes). Ces éléments sont donc retirés rapidement de la phase liquide (si le pH est neutre à basique). C'est pourquoi on les retrouve typiquement dans les horizons d'accumulation des sols ou dans les produits d'altération des roches.

Les métaux de transitions Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb ont une mobilité intermédiaire aux deux précédents groupes. Ces métaux sont tous sous forme de ions chargés positivement, or dans ces eaux à pH neutre à basiques, les surfaces solides (minéraux ou suspensions) sont chargées négativement (STUMM 1992, SPOSITO 2004). Ces métaux ont donc tendance à s'adsorber sur ces surfaces, comme par exemple celles des oxy-hydroxides de Fe et Al. Ils restent donc liés à des surfaces immobiles ou sédimentent avec les suspensions et précipitats, et sont donc retirés de la charge dissoute.

Dans les eaux de surface, de pH neutre à basique, le silicium forme un complexe $\text{Si}(\text{OH})_4$, l'acide silicique (STUMM & MORGAN 1996). Les teneurs observées dans les eaux sont bien supérieures à celle nécessaire pour précipiter du quartz, mais ce dernier est beaucoup trop lent à précipiter pour jouer un rôle. C'est en fait la précipitation de la silice amorphe qui régule la concentration de silicium en solution. Néanmoins une part significative de silicium reste en solution, souvent sous forme colloïdale, et donc sa mobilité demeure relativement élevée.

Les éléments à valence élevée sont présents dans l'environnement principalement dans deux états d'oxydation ($U^{4+/6+}$, $Mo^{4+/6+}$, $Cr^{3+/6+}$, $As^{3+/5+}$, $V^{3+/5+}$). L'état réduit est très peu soluble. L'état oxydé est lui plus soluble et c'est celui que l'on retrouve dans les eaux de surface sous forme de complexes anioniques: par exemple $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ pour l'uranium, MoO_4^{4-} pour le molybdène, ou $HAsO_4^{2-}$ pour l'arsenic (STUMM & MORGAN 1996). Tous ces complexes ont en commun d'être chargés négativement et donc de ne pas s'adsorber sur les surfaces solides, elles aussi chargées négativement. La mobilité de ces éléments va donc grandement dépendre de l'état d'oxydation dans lequel se trouve l'élément dans la roche. S'il est sous forme réduite et difficilement oxydable, il sera peu mobile. C'est par exemple le cas du chrome, généralement sous forme trivalente (chromite) dans les roches et quasi insoluble (en particulier dans les roches ultramafiques où il est très abondant). On peut suspecter un comportement similaire pour le vanadium. U, Mo et As sont manifestement plus mobiles, en particulier dans les roches granitiques (figure 10). Pour la mobilisation de l'arsenic, l'oxydation et la dissolution de l'arsénopyrite ($FeAsS$, avec As^{3+}) jouent un rôle prépondérant (PFEIFER & ZOBRIST 2002). L'uranium peut se trouver dans ses deux états d'oxydation dans les minéraux des roches, typiquement l'uraninite (UO_2 avec U^{4+}) et sa forme oxydée U_3O_8 pour U^{6+} . Sa mobilité et son enrichissement dans les eaux liées aux granites alpins ont été reconnus par (DOMINIK *et al.* 1992, PFEIFER *et al.* 1994). Faute de données, on ne peut que supposer que le molybdène suit un comportement similaire à celui de l'uranium.

CONCLUSIONS

Les données utilisées dans cette étude ne sont pas parfaites. Elles sont issues de différents travaux, ont été analysées par différents opérateurs et selon des techniques variées. D'autre part, les différentes sources des éléments (géogène, anthropique, atmosphérique) ne peuvent pas être distinguées sur la base de ces données. On peut bien sûr suspecter qu'un élément comme le plomb provienne grandement de sources anthropiques; sources qui ont elles-mêmes évolué au cours du temps (RÜHLING & STEINNES 1998, ROGORA *et al.* 2006). Mais malgré toutes ces imperfections, cette compilation de données hydrochimiques a permis (1) de proposer des teneurs indicatives d'environ une vingtaine d'éléments pour les eaux de sources alpines, (2) d'identifier des spécificités propres à chaque type de roche considéré, et (3) d'indiquer les processus les plus probables contrôlant les teneurs en solution, en soulignant l'importance des propriétés cinétiques de dissolution des minéraux. En ce qui concerne le problème de la convergence des faciès hydrochimiques, le diagramme Ca-5Mg-10Si (figure 4) permet d'affiner quelque peu la discrimination entre les eaux des différentes roches.

Les cinq roches considérées dans cette étude ne couvrent de loin pas tout le spectre des lithologies alpines. Il serait probablement intéressant d'étoffer ces données avec d'autres roches, en particulier sédimentaires. Néanmoins, comme montré, un peu de calcite dans une roche donne rapidement une signature « calcaire » à l'eau qui la traverse. Un autre point à développer est l'influence des sulfures, par exemple la pyrite, sur la composition des eaux. Les sulfures peuvent être très solubles en présence d'oxygène, produisant de l'acide sulfurique par dissolution, d'où un abaissement du pH. L'effet de la pyrite sur la composition des eaux est bien connu dans le cas des eaux de mines (DERRON *et al.* 2002, BLOWES *et al.* 2003), mais aussi dans de roches marneuses (MONTETY *et al.* 2007).

Comprendre précisément la géochimie d'un système eau-sol-roche donné nécessite d'examiner les nombreux processus intervenant dans les sols, les composés organiques, les interactions avec les suspensions et colloïdes, et les apports atmosphériques. En n'utilisant que de simples analyses de chimie de l'eau, la présente étude perd évidemment en « précision », mais elle permet de synthétiser l'information disponible dans divers travaux et de proposer une vue d'ensemble, des ordres de grandeur et des tendances générales. Comme mentionné au début de ce travail, ces deux approches ont toujours nourri la géochimie de l'environnement.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été rendu possible grâce aux analyses mises à disposition par feus les laboratoires du GEOLEP (EPFL) et du CAM (UNIL). La quasi-totalité de ces données est disponible dans des rapports ou publications en accès libres, mais les auteurs tiennent à remercier tous les étudiants, doctorants et collaborateurs de ces laboratoires pour le travail effectué durant de nombreuses années. Nous remercions également les deux relecteurs pour leurs commentaires constructifs.

ANNEXES EN LIGNE

Toutes les annexes de ce travail sont réunies dans un fichier MS-Excel disponible en ligne sur le site de la SVSN. Ces annexes comprennent 1) les compositions des eaux par type de substrat sous forme de percentiles, 2) les compositions chimiques des roches de référence, 3) le calcul des indices de mobilité, 4) les réactions de dissolution et d'altération des minéraux fréquentes aux conditions de surface, 5) les vitesses de dissolution utilisées dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- BARBIERI A. & MOSELLO R. 2000. Recent trends in chemistry and mass budget of a high altitude lake in the southern Alps (Laghetto Inferiore, Canton Ticino, Switzerland). *Journal of Limnology* 59: 103-112.
- BASABE-RODRIGUEZ P. 1992. Typologie des eaux souterraines du Flysch de la nappe tectonique du Niesen (Préalpes suisses). Thèse de doctorat, EPFL, Lausanne.
- BAUMER A. & COLOMBI A. 1995. Classificazione delle sorgenti. Comune di Gorduno. Studio di Geologia Baumer.
- BERNER E. K. & BERNER R. A. 2012. Global environment: water, air, and geochemical cycles. Princeton University Press.
- BIANCHETTI G., ROTH P., VUATAZ F.-D. & VERGAIN J. 1992. Deep groundwater circulation in the Alps: Relations between water infiltration, induced seismicity and thermal springs. The case of Val d'Illicz, Wallis, Switzerland. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 85: 291-305.
- BLOWES D., PTACEK C., JAMBOR J. & WEISENER C. 2003. The geochemistry of acid mine drainage. *Treatise on geochemistry* 9: 612.
- BRANTLEY S. L., KUBICKI J. & WHITE A. F. 2008. Kinetics of water-rock interaction. Springer, New York, NY. 833 p.
- BROWN G. E. & STURCHIO N. C. 2002. An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49: 1-115.
- CALMBACH L., KRULL L. & PFEIFER H.-R. 1994. Etude des sources bicarbonatées sodiques dans la galerie d'aménée d'eau de Jaman (Préalpes Vaudoises). *Bulletin d'Hydrogéologie CHYN* 13.
- CLARK I. D. & FRITZ P. 1997. Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis, Boca Raton. 328 p.
- CLARKE F. W. 1924. The composition of the river and lake waters of the United States. USGS - Professional Paper. Report 135.

- CLARKE F. W. & WASHINGTON H. S. 1924. The composition of the earth's crust. USGS - Professional Paper. Report 127.
- DEMATTEIS A. 1995. Typologie géochimique des eaux des aquifères carbonatés des chaînes alpines d'Europe centrale et méridionale. EPFL, Lausanne.
- DERRON M.-H. 1999. Interaction eau – roche de basse température: géochimie des métaux dans l'altération météorique des roches mafiques alpines. Thèse de doctorat, Université de Lausanne.
- DERRON M.-H., HUNZIKER J. & PFEIFER H.-R. 2002. Géochimie des eaux acides de l'ancienne mine de cuivre de Libiola (Ligurie, Italie). *Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles* 88: 175-194.
- DOMINIK J., CUCCODORO S., GOURCY L. & SANTIAGO S. B. V. J. P. 1992. Uranium enrichment in surface and ground waters of the Alpine Rhone watershed. *Trace Metals in the Environment* 2: 397-416.
- DOMINIK J. & MANGINI A. B. S. P. G. 1986. High natural content of uranium in the Upper Rhone and Lake Geneva (Switzerland). In: *Sediments and Water Interactions*. Springer-Verlag New York (U.S.). pp. 27-34.
- DREVER J. I. 1997. The geochemistry of natural waters. 3rd edition. Prentice Hall Englewood Cliffs.
- DUBOIS J. D. 1992. Typologie des aquifères du cristallin: exemple des massifs des Aiguilles rouges et du Mont-blanc (France, Italie et Suisse). Thèse de doctorat, EPFL.
- DUROV S. 1948. Natural waters and graphic representation of their composition. Pages 87-90. In: *Proceedings of Dokl Akad Nauk SSSR*. 59. 87-90.
- EDMUNDS W. M. & BOGUSH A. A. B. A. 2013. V. I. Vernadsky; holistic thinker and geochemical pioneer. *Mineralogical Magazine* 77.
- FORTESCUE J. A. C. 1992. Landscape geochemistry; retrospect and prospect-1990. *Applied Geochemistry* 7: 53.
- GAEUSZKA A. 2006. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology* 52: 861-870.
- GARRELS R. M. & MACKENZIE F. T. 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In: *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. ACS Publications. pp. 222-242.
- GOLDICH S. S. 1938. A study in rock-weathering. *The Journal of Geology* 46: 17-58.
- GUSTAFSON H. & BEHRMAN A. 1939. Determination of total dissolved solids in water by electrical conductivity. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 11: 355-357.
- HEM J. D. 1959. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGS - Water Supply Paper. Report 1473.
- HEM J. D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGS - Water Supply Paper. Report 2254.
- HOWARD C. 1933. Determination of total dissolved solids in water analysis. *Industrial and Engineering Chemistry* 5: 4-6.
- JAECKLI H. 1970. Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen. Translated Title: Criteria for the classification of ground-water occurrences. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 63: 389-434.
- KILCHMANN S., WABER H. N., PARRIAUX A. & BENSIMON M. 2004. Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. *Hydrogeology Journal* 12: 643-661.
- LASAGA A. C. 1998. Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, Princeton, N.J. X, 811 S.
- LIKENS G. E., BORMANN F. H. & JOHNSON N. M. 1972. Acid rain. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* 14: 33-40.
- LITTRÉ É. 1877. Plin l'Ancien: Histoire naturelle. *Tome II XXXI*.
- MANDIA Y. 1991. Typologie des aquifères évaporitiques du trias dans le bassin lémanique du Rhône (Alpes occidentales). Thèse de doctorat, EPFL.
- MARÉCHAL J.-C. 1998. Les circulations d'eau dans les massifs cristallins alpins et leurs relations avec les ouvrages souterrains. Thèse de doctorat, EPFL.
- MATSCHULLAT J., OTTENSTEIN R. & REIMANN C. 2000. Geochemical background - can we calculate it? *Environmental Geology* 39: 990-1000.
- MEYBECK M. 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. Translated Title: Chemical composition of unpolluted drainage basins in France. *Sciences Géologiques Bulletin* 39: 77.
- MEYBECK M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287: 401-428.
- MONTEY V., MARC V., EMBLANCH C., MALET J. P., BERTRAND C., MAQUAIRE O. & BOGAARD T. A. 2007. Identifying the origin of groundwater and flow processes in complex landslides affecting black marls: insights from a hydrochemical survey. *Earth Surface Processes and Landforms* 32: 32-48.

- MOREL F., HERING J., 1993. Principles of aquatic chemistry. J. Wiley, New York. ix, 588 p.
- O'DAY P. A. 1999. Molecular environmental geochemistry. *Reviews of Geophysics* 37: 249-274.
- PANNATIER E. G., THIMONIER A., SCHMITT M., WALDNER P. & WALTHERT L. 2012. Impacts des dépôts atmosphériques acides sur l'eau des sols forestiers. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 163: 363-373.
- PARKHURST D. L. & APPELO C. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS - Water-Resources Investigations Report. Report 99-4259.
- PARRIAUX A., DUBOIS J.-D. & DRAY M. 1990a. Chemical composition of snow cover on the western Swiss Alps. *Coordinates* 3: 4.
- PARRIAUX A., DUBOIS J. D., MANDIA Y., BASABE P. & BENSIMON M. B. P. A. 1990b. The AQUITYP Project; towards an aquifer typology in the Alpine Orogen. *Memoires Association Internationale des Hydrogeologues = Memoires International Association of Hydrogeologists* 22, Part 1-2: 254-262.
- PASTORELLI S. 1999. Low enthalpy geothermal resources of the western Alps. Geochemical and isotopic considerations and tectonic constraints. Examples from the Cantons of Ticino and Bern (Switzerland). Thèse de doctorat, Université de Lausanne.
- PFEIFER H.-R., DERRON M.-H., REY D., SCHLEGEL C., ATTEIA O., DALLA PIAZZA R., DUBOIS J.-P. & MANDIA Y. 2000. Natural trace element input to the soil-sediment-water-plant system: examples of background and contaminated situations in Switzerland, Eastern France and Northern Italy. *Trace Metals in the Environment* 4: 33-86.
- PFEIFER H.-R., GUEYE-GIRARDET A., REYMOND D., SCHLEGEL C., TEMGOUA E., HESTERBERG D. L. & CHOU J. W. B. W. J. B. K. A. 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, southern Switzerland; field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma* 122: 205-234.
- PFEIFER H. R. 1977. A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 57: 361-396.
- PFEIFER H. R., VUST M., MEISSER N., DOPPENBERG R., TORTI R. C., DOMERGUE F. L., KELLER C. & HUNZIKER J. B. P. H. R. B. H. E. 1994. Uranium-enrichment in soils and plants in the vicinity of a pitchblende vein at La Creusaz/Les Marecottes (W of Martigny, Valais, Switzerland). *Eclogae Geologicae Helvetiae* 87: 491-501.
- PFEIFER H. R. & ZOBRIST J. B. A. 2002. Arsenic in deep groundwater of Switzerland and their environmental impact and health risk. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66.
- PFEIFER H. R. SANCHEZ, A. & DEGUELDRE, C. 1992. Thermal springs in granitic rocks from the Grimsel Pass (Swiss Alps); the late stage of a hydrothermal system related to Alpine Orogeny. *Proceedings of the 7th international symposium on Water-rock interaction* 7. 1327-1331.
- PIPER A. M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 25: 914-928.
- RIMSTIDT J. D. 2014. Geochemical rate models an introduction to geochemical kinetics. Cambridge University Press, Cambridge. 232 p.
- RODIER J. & LEGUBE B. 2016. L'analyse de l'eau-10e éd. : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod.
- ROGORA M., MOSELLO R., ARISCI S., BRIZZIO M. C., BARBIERI A., BALESTRINI R., WALDNER P., SCHMITT M., STÄHLI M. & THIMONIER A. 2006. An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends. *Hydrobiologia* 562: 17-40.
- ROTARU M., GAILLARDET J., STEINBERG M. & TRICHET J. 2006. Les climats passés de la Terre. Vuibert.
- RÜHLING Å. & STEINNES E. 1998. Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. Nordic Council of Ministers.
- SALBU B. & STEINNES E. 1994. Trace elements in natural waters. Springer Science & Business.
- SCHEDER M., PFEIFER H.-R. & BEATRIZOTTI G. 1999. La composition chimique des eaux de source du Tessin. Ist. scienze della terra, SUPSI, Lugano.
- SCHEDER M. & STREIFF A. 1997. Etude biogéochimique du bassin-versant de la Borgne (val d'Hérens, Valais, Suisse). Diplôme, Universités de Lausanne et Genève.
- SCHLEGEL C. 1997. Contamination des sols, plantes et eaux en Ni, Cr, Co et V au voisinage de roches ultramafiques à Baldissero-Canavese (Italie). Diplôme, Université de Lausanne.
- SCHOELLER H. 1955. Géochimie des eaux souterraines; application aux eaux des gisements de pétrole. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 10: 181-213.
- SHERRARD J. H., MOORE D. R. & DILLAHA T. A. 1987. Total Dissolved Solids: Determination, Sources, Effects, and Removal. *The Journal of Environmental Education* 18: 19-24.

- SHVARTSEV S. L., RYZHENKO B. N., KIRYUKHIN V. A., SHVETS V. M. & CHUDAEV O. V. 2006. V. I. Vernadsky and main research avenues in modern hydrogeochemistry. *Geochemistry International* 44: 619-634.
- SONNEY R. 2010. Groundwater flow, heat and mass transport in geothermal systems of a Central Alpine Massif. The cases of Lavey-les-Bains, Saint-Gervais-les-Bains and Val d'Illeiez. PhD, Université de Neuchâtel.
- SONNEY R. & VUATAZ F.-D. 2008. Properties of geothermal fluids in Switzerland: a new interactive database. *Geothermics* 37: 496-509.
- SPARKS D. L. 2013. Advances in the use of synchrotron radiation to elucidate environmental interfacial reaction processes and mechanisms in the earth's critical zone. *In: Molecular Environmental Soil Science*. Springer. pp. 93-114.
- SPOSITO G. 2004. The surface chemistry of natural particles. Oxford University Press.
- STEINGRUBER S. & COLOMBO L. 2006. Impact of air pollution on Alpine lakes and rivers. *Environmental studies no. UW-0619. Federal Office for the Environment. Berne, Switzerland*: 76.
- STIFF H. A. 1951. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology* 3: 15-13.
- STUMM W. 1992. Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Son Inc.
- STUMM W. & MORGAN J. J. 1996. Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters. Third edition. Wiley, New York XVI, 1022 S.
- TIKHOMIROV V. V. 2016. Hydrogeochemistry Fundamentals and Advances, Groundwater Composition and Chemistry. Volume 1. John Wiley & Sons.
- VERNADSKY V. I. 1924. La géochimie. Alcan Paris.
- VERNADSKY V. I. 1933-1936. History of Natural Waters (in Russian). Goshimtehizdat edition.
- VUATAZ F., ROUILLER J., DUBOIS J., BIANCHETTI G. & BESSON O. 1993. Programme Géothermoval: Résultats d'une prospection des ressources géothermiques du Valais, Suisse. *Bulletin du Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel* 12: 1-37.
- WHITE A. F., BULLEN T. D., VIVIT D. V., SCHULZ M. S. & CLOW D. W. 1999. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1939-1953.
- WHITE D. E., HEM J. D. & WARING G. 1963. Chemical composition of subsurface waters. USGS - Water Supply Paper. Report 2330-7102.
- ZAPOROZEC A. 1972. Graphical Interpretation of Water-Quality Data. *Ground Water* 10: 32-43.

