

Vitesses des réactions de dissolution et précipitation au voisinage de l'interface oxydo-réducteur dans un lac méromictique : le lac Pavin (Puy de Dôme, France)

Dissolution and precipitation reactions at the redox interface in a meromictic lake (Pavin lake, France)

G. MICHARD*, D. JEZEQUEL et É. VIOLLIER

Reçu le 7 mai 2002, accepté le 10 décembre 2002**.

SUMMARY

Lake Pavin, French Massif Central, is the main meromictic lake in France and has been extensively studied from more than 50 years. The upper part (mixolimnion) at a depth of less than about 60 m behaves as an oligotrophic lake and is oxic during the major part of the year. The lower layer (monimolimnion) has a higher salinity and is permanently anoxic. Unlike the top of the mixolimnion, element concentrations in the monimolimnion can be considered at steady state. The boundary between mixolimnion and monimolimnion is a redox interface. At this interface, an important number of both chemical and biochemical reactions occur.

This boundary, where element concentrations vary greatly, was studied at the centimeter scale between 58 and 64 m depth. The present paper is focused on five elements showing very different behaviours: rubidium, iron, manganese, vanadium and barium. Sodium was used as a reference element. Sodium and rubidium concentrations had similar patterns: a progressive increase began at 61 m depth and the maximal gradient was located at 63 m. They continue to increase towards the bottom of the lake. Iron concentrations were low ($< 1 \mu\text{mol/L}$) at a depth less than 62.8 m and increased very sharply below this depth. Manganese concentrations were very low in the mixolimnion ($< 0.01 \mu\text{mol/L}$), exhibited a peak between 62.4 and 63.5 m depth (up to $60 \mu\text{mol/L}$ at 63 m) and reached a value of about $30 \mu\text{mol/L}$ at 85 m. Barium concentrations began to increase only at depths greater than 65-67 m. Vanadium concentrations in the mixolimnion were about 14nmol/L , decreased to a minimum below the detection limit at 62.2 m and then increase drastically (150nmol/L at 85 m).

In order to derive the accurate location of the chemical reactions and an estimation of their rates from the concentration profiles, knowledge of the trans-

Laboratoire de Géochimie des Eaux, Université Paris 7 et IPGParis, Tour 53/54, 2, place Jussieu, 75251 Paris cedex 05, France.

* Correspondance. E-mail : michargf@noos.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 2003.

port parameters was needed. As advection can be considered to be negligible, the major parameter of interest is the vertical eddy diffusion coefficient K_z . Na is assumed to be unreactive in the studied layer. Its concentrations can be represented by an analytical function

$$C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2} * th [P(z)] + \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2}$$

with $P(z) = 0.0016 * (z - z_0)^3 - 0.0493 * (z - z_0)^2 + 0.5735 * (z - z_0) - 0.4811$

This allows the determination of the coefficient K_z .

$$K_z = \lambda \text{ch}^2[P(z)] / [P'(z)]$$

λ is determined from the value of K_z at 85 m depth previously obtained from an hydrodynamic study of the lake (AESHBACH-HERTIG *et al.*, 1999). This coefficient is about 0.1 m²/day at the bottom of the monimolimnion. It is very low at the redox interface (0.0017 m²/day), far below the molecular thermal diffusion coefficient. It increases very sharply at the bottom of the mixolimnion. The K_z profile is in fair agreement with the results obtained from the earlier hydrodynamic study.

A quantitative study of the dissolution-precipitation reactions at the center of the lake at depths between 55 and 85 m can then be undertaken. The 55 m limit corresponds to a depth where inputs of fresh water can occur. The 85 m limit is about 7 m above the bottom of the lake. Below this depth important inputs from the pore waters occur which are not taken into account by the present modeling. Concentrations of Rb, Fe, Ba and V can be accurately represented by polynomial functions of the Na concentration. The parameter $u = th[P(z)]$ represents the concentrations of these 4 elements by polynomials:

$$X(u) = \sum_0^N a_n \cdot u^n$$

The rate of dissolution-precipitation for each element as a function of depth can be derived.

$$R = -\lambda [P'(z)] * \text{ch}^{-2}[P(z)] \sum_0^N a_n n(n-1) * \text{th}^{n-2}[P(z)]$$

Rb concentrations are a linear function of the Na ones and therefore rubidium is not reactive. Fe concentrations can be related to sodium concentrations by a parabolic relationship. From this relationship, it can be derived that strong iron precipitation occurs in the 63-65 m depth layer. V concentrations are related to sodium ones by a 4th degree polynomial. It can be derived that V deposition occurs at depths of 63-65 m and at 70 m.

Ba precipitates around 70 m depth. Mn concentrations are represented by

$$[Mn] = a_0 + a_1 u + b_1 \exp[-(z - z_0)^2 / z^*2]$$

and the derivation shows that Mn is strongly dissolved between 62.8 and 63 m and precipitated just above. These results are in good agreement with a previous study of particles fluxes derived from sediment trap analysis (VOLLIER *et al.*, 1997).

This study shows the complexity of this interface and more comprehensive studies including all major elements, dissolved organic carbon (DOC) and pH are needed.

RÉSUMÉ

Une étude à l'échelle centimétrique de l'interface redox situé à la limite entre mixolimnion et monimolimnion d'un lac méromictique (le lac Pavin) a permis d'observer très finement l'évolution de la concentration d'un certain nombre d'éléments chimiques. Nous avons choisi de présenter ici des résultats concernant 5 éléments qui présentent des comportements très contrastés : le rubidium, le fer, le baryum, le vanadium et le manganèse. La comparaison avec un élément conservatif, le sodium, montre que Rb est conservatif, que Fe, Ba et V sont précipités et que Mn est dissous dans cette zone.

Une modélisation de ces concentrations en vue de préciser à quelle profondeur et avec quelle vitesse se produisent les réactions concernant ces éléments nécessite la détermination des paramètres de transport au voisinage de cet interface.

Une représentation analytique des concentrations de sodium permet de calculer le coefficient de diffusion turbulente K_z en fonction de la profondeur. Au voisinage de l'interface redox, ce coefficient est très petit ($0,0017\text{m}^2/\text{jour}$) et inférieur au coefficient de diffusion thermique moléculaire.

Les concentrations des éléments étudiés ont pu être représentées avec précisions par des polynômes en fonction de la concentration en sodium.

Cela permet d'estimer les vitesses des réactions de précipitation dissolution en fonction de la profondeur. Le rubidium n'est affecté par aucune réaction. Le fer précipite entre 63 et 65 m, le baryum entre 68 et 72 m tandis que le vanadium précipite à la fois dans ces 2 zones. Le manganèse réagit dans une zone très étroite : il est précipité entre 61,5 et 62 m et dissous entre 62,8 et 63,1 m.

Une étude similaire de tous les éléments majeurs (y compris pH et COD) pourrait permettre d'élucider les processus qui conduisent à ces comportements complexes.

1 - INTRODUCTION

Les lacs constituent de gigantesques réacteurs chimiques (Gaillard, 1995). Le couplage de la stratification thermique et des réactions de photosynthèse respiration conduisent à des variations spatiales et temporelles des concentrations des espèces dissoutes. Ces variations concernent en premier lieu les nutriments (cf. WETZEL, 1983 ; GAILLARD, 1995 ; MICHARD, 2002), les éléments dont la solubilité est liée aux conditions redox, comme le fer et le manganèse (MORTIMER, 1941 ; DAVISON, 1993 ; HAMILTON-TAYLOR and DAVISON, 1995) et aussi des éléments trace comme le cobalt (BALISTRERI *et al.*, 1992, 1994 ; TAILLEFERT *et al.*, 2002), le baryum (SUGIYAMA *et al.*, 1992 ; VIOLLIER, 1995) ou le vanadium (Viollier *et al.*, 1995).

Si des variations de concentrations ont été décrites dans de nombreux articles, leur compréhension quantitative est encore abordée de façon très fragmentaire. A l'inverse, les eaux interstitielles des sédiments, dans lesquelles se produisent des réactions analogues ont fait depuis longtemps l'objet de modélisation concernant d'abord un composé, comme les sulfates (BERNER, 1964) ou le manganèse (MICHARD, 1971), puis l'ensemble des réactions qui s'y

produisent (RABOUILLE et GAILLARD, 1991 ; VAN CAPPELLEN et WANG, 1996 ; WANG et VAN CAPPELLEN, 1997). Toutes ces modélisations sont effectuées à l'état stationnaire et les processus de transport se réduisent à la diffusion moléculaire (plus ou moins ralentie par les effets de tortuosité et l'adsorption des éléments à la surface des particules) et à l'advection liée à la vitesse de sédimentation. Les difficultés de la modélisation de la colonne d'eau d'un lac tiennent d'une part aux importantes variations temporelles des grandeurs à modéliser, d'autre part à la difficulté de connaître les paramètres de transport, car la diffusion y est turbulente (IMBODEN and WUEST, 1995).

Dans cet article, nous nous limiterons à une étude à l'état stationnaire d'une des rares zones d'un système lacustre à laquelle on peut envisager d'appliquer cette hypothèse simplificatrice : le monimolimnion d'un lac méromictique. Dans un lac suffisamment creux (dont le paramètre sans dimension creux = profondeur maximale divisée par la racine carrée de la surface du lac est supérieur à 0,1), le mélange des eaux qui se produit à l'automne et éventuellement au printemps, quand la température du lac est uniforme, ne concerne pas les couches les plus profondes. Elles forment alors une couche stable appelée monimolimnion ; le lac est alors qualifié de méromictique (DUSSART, 1966).

La deuxième difficulté, la détermination des coefficients de diffusion turbulente, sera par contre un problème à résoudre.

L'exemple que nous présentons ici est relatif au principal lac méromictique français, le lac Pavin, qui a fait l'objet de nombreuses études (BERTHOULE, 1896 ; DELEBECQUE, 1898 ; OLIVIER, 1952 ; ALVINERIE *et al.*, 1966 ; PELLETIER, 1968 ; MEYBECK *et al.*, 1975 ; DEVAUX *et al.*, 1983 ; AMBLARD et RESTITUITO, 1984 ; RESTITUITO, 1984, 1987 ; MARTIN, 1985 ; MARTIN *et al.*, 1992 ; CAMUS *et al.*, 1993 ; COSSA *et al.*, 1994 ; MICHARD *et al.*, 1994 ; VIOLLIER *et al.*, 1995, 1997 ; AESCHBACH-HERTIG *et al.*, 1999 ; ALBÉRIC *et al.*, 2000). Il ne s'agit pas, comme dans les modélisations de la chimie des eaux interstitielles citées précédemment, de prévoir la composition chimique à partir d'une série de réactions posées *a priori*, mais d'obtenir à partir des concentrations observées des informations sur les réactions faisant passer les éléments de la phase dissoute à la phase solide ou inversement. Nous appellerons par la suite ces réactions de précipitation ou de dissolution, bien que par exemple les premières, outre les réactions de précipitation proprement dites, incluent aussi la consommation par les organismes et les adsorptions à la surface de solides.

2 – SITE D'ÉTUDE ET MÉTHODOLOGIE

Le lac Pavin est un lac de cratère situé par 45°55' N et 2°54' E, à l'écart de toute ville et de tout centre industriels importants. L'altitude de la surface est de 1197 m. Il est de forme circulaire de 750 m de diamètre et sa profondeur maximale est de 92 m (DELEBECQUE, 1898). L'aire du bassin de drainage est de 0,8 km².

Il est divisé en 2 couches :

- le mixolimnion qui est affecté par le mélange d'hiver et qui se comporte comme un lac oligotrophe avec épilimnion et hypolimnion en été où l'oxygène reste présent pendant une bonne partie de l'année,

- le monimolimnion aux profondeurs supérieures à 60-62 m qui est stable et anoxique en permanence.

Les échantillons ont été prélevés en juin 1998 tous les 5 ou 10 m de profondeur au voisinage du centre du lac par une seringue dont le déclenchement est assuré par l'envoi d'un message. Pour mieux cerner les variations au voisinage de l'interface mixolimnion - monimolimnion (IMM), des prélèvements spécifiques ont été faits en utilisant des regards à sédiments ou « peepers » (Hesslein, 1976). Ordinairement utilisés pour le prélèvement des eaux interstitielles, ces outils se sont révélés très précieux pour l'analyse à l'échelle de quelques cm de l'IMM. Des études préliminaires ont montré que dans une eau libre, le temps d'équilibration était inférieur à 24 heures. Cinq peepers, dont les loges sont distantes de 2,5 cm environ, ont été mis bout à bout entre les profondeurs de 58,12 et 63,50 m le long d'un câble de nylon tendu entre un corps mort et une bouée de subsurface. L'ensemble a été maintenu en place pendant 48 heures. Les peepers sont alors retirés, rapidement stockés dans des sacs de polyéthylène gonflés à l'azote et le prélèvement du contenu de chacune des loges se fait en piquant, à la fois à travers le sac et la membrane de la loge, l'aiguille d'un dispositif analogue à celui que l'on utilise pour les prélèvements sanguins. Dans une première étape, les échantillons ont été stockés après acidification (avec HNO_3 de haute pureté) et analysés au laboratoire.

La précision sur la profondeur des prélèvements avec la seringue est de l'ordre de 1 à 2 % ; elle est liée à un défaut possible de verticalité du câble. Les différents prélèvements correspondent à des descentes différentes du dispositif et les erreurs sont indépendantes. Par contre, l'incertitude est beaucoup plus faible sur les prélèvements par peeper, car le câble est maintenu en position fixe et surtout l'intervalle entre 2 profondeurs de prélèvement reste fixe puisqu'il correspond à l'intervalle entre 2 loges du peeper.

L'inconvénient de ce procédé est que l'on obtient simultanément une centaine d'échantillons sur lesquels il faudrait, outre le traitement par acidification, effectuer les mesures immédiates des composés instables à l'air : sulfure, phosphate, ammonium, et alcalinité.

C'est pourquoi, dans ce premier temps, nous ne nous sommes intéressés qu'à des éléments dont le traitement par acidification préserve les concentrations. Dans cet article, nous présentons les résultats concernant 5 éléments dont le comportement est différent : Rb, Fe, Ba, V, et Mn. Le sodium a été choisi comme élément de référence.

Les analyses ont été effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique, en flamme pour les éléments alcalins et alcalino terreux majeurs, en four graphite pour Fe et Mn. Les éléments trace ont été analysés par ICP-MS au Laboratoire Pierre Süe à Saclay. Les résultats obtenus sur les standards internationaux ont été déjà publiés (VIOLLIER *et al.*, 1995).

3 - RÉSULTATS

Les données analytiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 Concentrations de Na, Rb, Fe, V, Ba et Mn en fonction de la profondeur.
Table 1 Na, Rb, Fe, V, Ba and Mn concentrations versus depth.

Profondeur (m)	Na (mmol/m ³)	Fe (mmol/m ³)	Mn (mmol/m ³)	V (μmol/m ³)	Ba (μmol/m ³)	Rb (μmol/m ³)
50	227	0,05				
55	227	0,05	0,001	14,4	9,1	101
57,50	228	0,05	0			105
58,12	228		0,003	13,0	9,0	107
58,24	228			12,55	8,8	106
58,25	230				8,7	
58,32	228				8,3	
58,45	227		0,004	12,96	8,0	108
58,52	225		0,002	12,24	8,6	108
58,65	226			11,96	7,6	107
58,72	224		0,007	12,24	7,7	108
58,85	223			11,24	6,4	106
58,91	223	0,1		11,50	7,7	112
59,05	222		0,003		7,7	
59,31	230			7,48	8,3	102
59,37	228	0,02	0,007	9,69	8,0	105
59,49	235		0,011	7,82	8,6	111
59,51	228	0,08		8,23	7,6	104
59,58	227	0	0,015	8,79	7,7	108
59,71	228			8,07	6,4	107
59,77	228		0,016	8,03	7,7	107
59,91	228	0,04		7,58	7,7	107
59,97	228		0,019	7,23	6,5	108
60,10	229	0,01		6,76	6,8	105
60,17	228	0,01	0,027	6,74	6,8	105
60,30	228			5,58	6,9	105
60,58	225			4,11	6,4	106
60,74	228	0,07	0,062	4,79	6,2	110
60,77	231			3,71	6,6	112
60,83	229	0,08	0,075	4,55	6,5	111
60,97	230			4,62	7,7	108
61,03	231	0,07	0,102	3,85	7,5	112
61,16	244			3,50	6,5	114
61,23	243		0,355	3,34	7,3	115
61,36	243	0,09		3,08	7,1	114
61,43	241		1,43	3,15	7,0	119
61,56	242	0,01		4,66	7,1	117
61,91	245	0,01	10,9	1,67	7,7	116
61,96	247			0,58	8,5	117
62,06	246		15,2	1,05	10,0	117
62,11	249				14,9	113
62,21	251		20,1	0,80	8,7	114
62,26	253				7,2	117
62,36	254		29,8		7,6	
62,41	256				6,4	
62,78	270		51,6	0,98	9,1	125
62,81	271	0,04		0,38	8,1	125
62,87	273			1,42	0,0	129
62,89	275	49,1	59,5	2,97	0,0	129
62,97	283			5,98	14,3	135
63,00	285			8,52	14,5	133
63,03	291	85,2	60,4	10,10	15,3	139
63,11	303			16,61	15,3	141
63,14	304			18,47	14,7	150

Tableau 1 Concentrations de Na, Rb, Fe, V, Ba et Mn en fonction de la profondeur.**Table 1** Na, Rb, Fe, V, Ba and Mn concentrations versus depth.

Profondeur (m)	Na (mmol/m ³)	Fe (mmol/m ³)	Mn (mmol/m ³)	V (μmol/m ³)	Ba (μmol/m ³)	Rb (μmol/m ³)
63,19	309			20,02	14,4	144
63,22	311		50,4	20,96	14,3	146
63,50		200	35,6	46,10	10,2	
65	384	580	28,4	47,0	10,3	192
67,5		700	28,6	71,5	30	
70	430	837	30,5	97,1	96	234
75	456	996	34	123,9	264	253
80	463	1084	35,9	144,9	525	253
85	469	1154	35,2	154,2	718	260
87	474	1184			841	266

Les concentrations des six éléments sont nettement plus élevées dans le monimolimnion, au moins à sa partie inférieure, que dans le mixolimnion. Cela est dû en grande partie aux réactions qui se produisent au fond du lac et à un degré moindre à l'apport d'une source minérale de très faible débit (VIOLLIER *et al.*, 1997 ; MICHARD *et al.*, 2002). Mais la façon dont les concentrations augmentent au voisinage de l'IMM est très variable entre les 6 éléments.

Les concentrations de rubidium, comme celles de sodium, commencent à augmenter à la profondeur de 61m ; la croissance est de plus en plus forte jusqu'à 63 m, puis elle diminue tout en restant positive.

Les teneurs en fer sont faibles (< 0,1 μmol/L) aux profondeurs inférieures à 62,8 m ; puis elle croissent très rapidement : 49 μmol/L dix cm plus bas et 85 μmol/L 23 cm plus bas (63,03 m) pour atteindre 1 150 μmol/L à 85 m.

Les concentrations en manganèse sont faibles (< 0,01 μmol/L) jusqu'à 59 m puis croissent faiblement de 59,4 m (0,007 μmol/L) à 61,0 m (0,1 μmol/L), puis très vite en passant par un maximum très aigu (30 μmol/L à 62,36 m ; 60,4 μmol/L à 63,03 m ; 35,6 μmol/L à 63,5 m) décroissent jusqu'à 28 μmol/L (65-67,5 m de profondeur) pour remonter à 35 μmol/L à 85 m.

Les teneurs en baryum dans le mixolimnion sont en moyenne de 9 nmol/L. Elles oscillent entre 8 et 15 nmol/L jusqu'à la profondeur de 65m et croissent très fortement en dessous (30 nmol/L à 67,5 m et 718 nmol/L à 85 m).

Les concentrations en vanadium sont en moyenne de 14 nmol/L dans le mixolimnion. Elles décroissent et passent par un minimum inférieur à la limite de détection (0,2 nmol/L) à 62,2 m, et croissent rapidement en dessous (8 nmol/L à 63 m ; 150 nmol/L à 85 m).

4 - DISCUSSION

Dans des discussions précédentes (en particulier Michard *et al.*, 1994 et VIOLLIER *et al.*, 1995), des corrélations entre concentrations d'éléments avaient

permis de distinguer entre les éléments non réactifs, liés entre eux par des corrélations linéaires, que l'on avait appelés éléments *conservatifs* et les éléments « *réactifs* ». Les éléments conservatifs ne subissent aucune réaction de dissolution – précipitation dans la zone considérée, ce qui n'est certainement pas le cas au fond du lac où des réactions importantes se produisent. Ces éléments sont par exemple Na, K, Cl, Mg, Li, Rb, etc.

Les concentrations des éléments réactifs présentent des corrélations non linéaires avec la concentration d'un conservatif : au-dessous de la droite de mélange si l'élément est précipité, au-dessus s'il subit des dissolutions. Ce sont ces réactions dont nous voulons préciser la localisation et l'intensité.

Pour cela, nous allons utiliser le profil d'un élément conservatif pour contraindre le coefficient de diffusion turbulente verticale K_z en fonction de la profondeur et utiliser ce résultat pour déterminer en fonction de la profondeur la vitesse de la réaction de dissolution – précipitation pour chaque élément réactif.

4.1 Détermination du coefficient de diffusion turbulente verticale K_z

Dans un lac, les processus de transport sont beaucoup plus lents dans le sens vertical et les concentrations dans un plan horizontal sont sensiblement constantes sauf au proche voisinage des bords (BOYCE and HAMBLIN, 1975) et les concentrations sont constantes dans un plan horizontal. L'invariance de la température et des concentrations dans le plan horizontal a été vérifiée dans le lac Pavin (MICHARD *et al.*, 2002). On peut donc traiter le problème à 1 dimension. Pour ne pas tenir compte des effets de la berge, nous limiterons la modélisation à des profondeurs (< 85 m) auxquelles les dimensions horizontales sont importantes (200 m de diamètre). Au centre du lac, la variation de concentration d'un élément à la cote z et au temps t s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \omega \frac{\partial C}{\partial z} + R \quad (1)$$

où ω désigne la vitesse d'advection, R le terme de réaction chimique à la cote z .

Pour un élément conservatif, $R = 0$.

Dans le lac Pavin, ω est très petit, voire nul (Aeschbach-Hertig *et al.*, 2002). En outre, ces auteurs montrent que l'on peut considérer que la composition du lac peut être considérée comme étant à l'état stationnaire.

Pour un élément conservatif, on peut donc réécrire l'équation (1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0$$

soit :

$$K_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \text{constante} = \alpha \quad (2)$$

4.1.1 Représentation analytique de la concentration d'un élément conservatif

L'utilisation de la relation (2) nécessite la représentation de la concentration C d'un élément conservatif par une fonction continue et dérivable.

Posons

$$u = \frac{C - \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2}}{\frac{C_{\max} - C_{\min}}{2}} \quad (3)$$

où C_{\min} et C_{\max} représentent respectivement la concentration minimale et la concentration maximale de l'élément conservatif.

$$-1 \leq u \leq 1$$

En portant u en fonction de z , on obtient une courbe assez similaire à

$\text{th}(z-z_0)$. On peut améliorer la représentation en portant la fonction inverse $\text{Arth}(u)$ en fonction de z . On obtient alors une série de points auxquels on peut ajuster un polynôme en z , soit $P(z)$.

Nous choisirons le sodium comme élément conservatif type. La figure 1a montre comment $P(z)$ peut être obtenu (en posant $z' = z - z_0$, avec $z_0 = 63,5$ m,

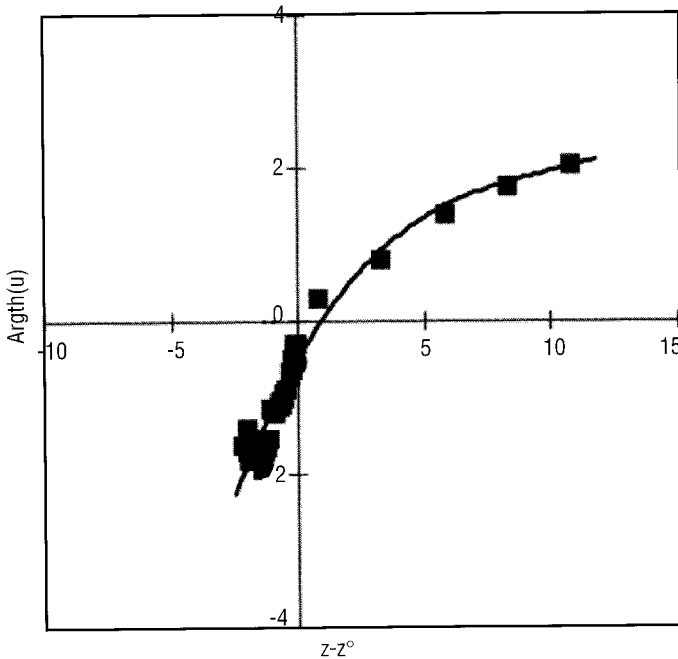


Figure 1a Ajustement de $\text{Arth}(u)$ en fonction de la profondeur ; $z^0 = 63,5$ m.
Fit of $\text{Arth}(u)$ versus depth ; $z^0 = 63.5$ m.

valeur qui donne pour la relation polynomiale le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,96$).

$$\text{Argth}(u) P(z) = 0,0016.z^3 - 0,0493.z^2 + 0,5735.z' - 0,4811$$

Le relation (3) conduit à

$$C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2} \cdot u + \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2}$$

$$C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2} \cdot \text{th}[P(z)] + \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2} \quad (4)$$

La figure 1b démontre que la fonction proposée représente correctement les observations. Le seul point qui n'est pas sur la courbe est celui qui correspond à la profondeur de 65 m. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'incertitude sur la différence de profondeur entre ce point et la base du peeper le plus profond est maximale et peut atteindre 1 m.

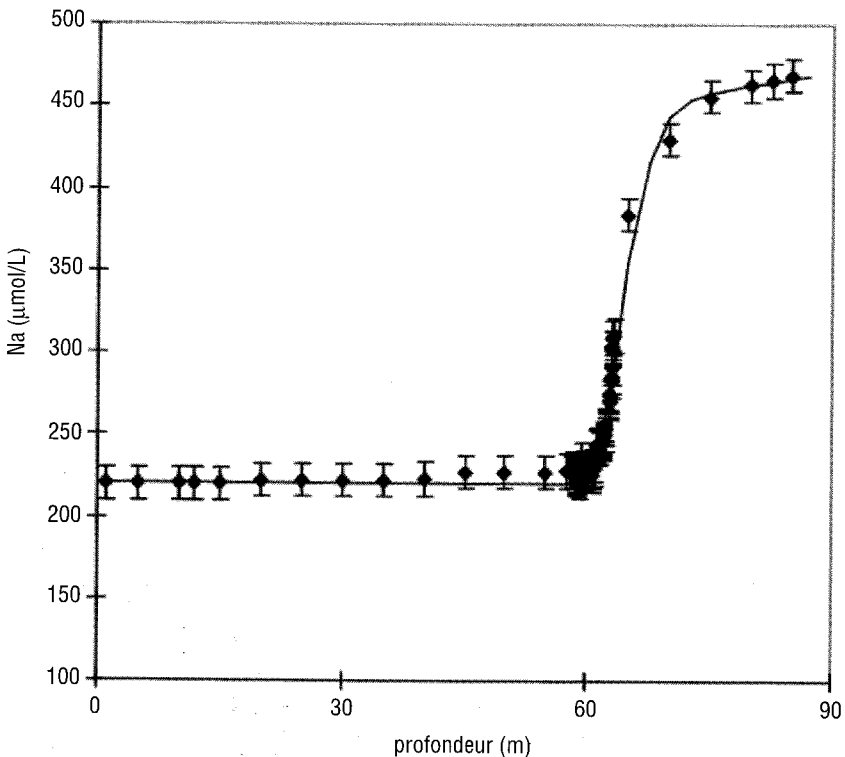


Figure 1b Concentration du sodium dans le lac Pavin en fonction de la profondeur. Les losanges représentent les valeurs observées ; la courbe en noir est la fonction définie par l'équation (3).

Sodium concentration in lake Pavin versus depth. Diamonds are the observed concentrations; the black curve is the function defined by equation (3).

Dans la suite, pour alléger l'écriture, nous écrirons :

$$C = A \cdot \text{th}[P(z)] + B \quad (4')$$

4.1.2 Calcul du coefficient de diffusion turbulente verticale

Il suffit de reporter les expressions des dérivées première et seconde de (4') dans l'équation (2)

$$dC/dz = A \cdot P'(z) \cdot \text{ch}^{-2}[P(z)]$$

soit en reportant dans (2) et en posant $\lambda = \alpha/A$

$$K_z = \lambda \text{ch}^2[P(z)] / [P'(z)] \quad (5)$$

λ étant déterminé par une valeur particulière de K_z .

Aeschbach-Hertig *et al.* (2002) proposent pour le monimolimnion en dehors de la chemocline (soit entre 70 et 90 m de profondeur) une valeur de

$5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ j}^{-1}$, ce qui est en accord avec la valeur de $0,1 \text{ m}^2 \text{ j}^{-1}$ que nous avons choisie pour 85 m.

Cette relation sera valable jusqu'à environ 55 m où une advection devient possible (présence de sources sous-lacustres vers 50 m de profondeur).

La figure 2 montre l'évolution du coefficient de diffusion turbulente en fonction de la profondeur. Comme ces variations sont très importantes, l'échelle utilisée est logarithmique.

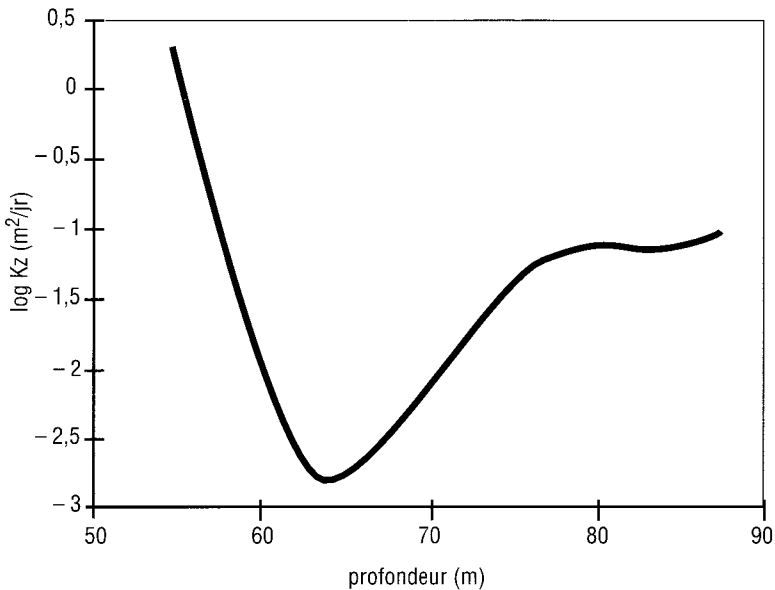


Figure 2 Coefficient de diffusion turbulente verticale (échelle logarithmique) en fonction de la profondeur.

Vertical eddy diffusion coefficient versus depth (logarithmic scale).

Le coefficient K_z est très faible au niveau de 63 m ($K_z = 0,0017 \text{ m}^2/\text{j}$) et nettement inférieur au coefficient de diffusion thermique moléculaire ($K_{th} = 0,011 \text{ m}^2/\text{j}$; Carslaw and Jaeger, 1959). Les concentrations des éléments conservatifs et la température n'obéissent pas au même coefficient de diffusion. Bien que la température soit une quantité conservative, les relations concentration des conservatifs en fonction de la température ne sont pas linéaires, ce qui est effectivement observé dans le Pavin (VIOLLIER *et al.*, 1995). La très faible valeur de K_z avait été notée par AESCHBACH-HERTIG *et al.* (2002), mais à défaut d'un échantillonnage suffisamment serré, ils n'avaient pu déterminer qu'une valeur moyenne dans ce qu'ils avaient appelé la chemocline (entre 60 et 68 m de profondeur) et qu'ils avaient chiffré à $0,0043 \text{ m}^2/\text{j}$.

4.2 Estimation des vitesses de réaction

Pour un élément réactif dont la concentration est notée X , la relation (1) devient :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \cdot \frac{\partial X}{\partial z} \right) + R = 0 \quad (6)$$

4.2.1 Calcul général

Les courbes « de mélange » $X = f(C)$ se prêtent relativement bien à une représentation polynomiale ; comme C et u sont liés par une relation linéaire, on cherchera à représenter X en fonction d'un polynôme en u

$$X(u) = \sum_0^N a_n \cdot u^n$$

Considérons alors le terme général $a_n \cdot u^n$, et reportons-le dans l'équation (5)

Le calcul montre que

$$R_{X,n} = -n(n-1) \lambda a_n \text{th}^{n-2}[P(z)] \cdot [P'(z) \text{ch}^{-2}[P(z)]]$$

$$R_X = -\lambda P'(z) \cdot \text{ch}^{-2}[P(z)] \sum_0^N a_n n(n-1) \cdot \text{th}^{n-2}[P(z)] \quad (7)$$

Cette expression montre, entre autres, que si la concentration de l'élément est constante ($N=0$) ou si elle est liée linéairement à C donc à u ($N=1$), le terme réactionnel est nul, ce qui est pris en compte dans la définition des éléments conservatifs.

Nous avons représenté les concentrations des différents éléments en fonction de u par des polynômes de degré n quand un polynôme de degré $n+1$ n'améliorait par le coefficient de corrélation R^2 .

4.2.2 Rubidium, fer, vanadium, baryum

Les concentrations de ces éléments peuvent être représentées en fonction de u par des polynômes. Le tableau 2 donne les valeurs de a_n pour les différents éléments et les coefficients de corrélation correspondants. Les

concentrations recalculées sont comparées aux concentrations mesurées sur les figures 3 à 6.

Tableau 2 Coefficients des polynômes représentant les concentrations des éléments en fonction de u . Pour le manganèse les coefficients correspondent à l'équation (7).

Table 2 Coefficients of the polynomial representing element concentrations as a function of u . For manganese, the coefficients correspond to equation (7).

	Rb	Fe*	V	Ba		Mn
a_0	180,92	350,16	49,62	18,505	a_0	17,5
a_1	76,52	579,24	40,226	34,871	a_1	17,5
a_2		209,48	-73,101	1,1867		
a_3			40,14	-242,54	b_1	53
a_4			122,17	-45,836		
a_5				644,82	z^*	0,698
a_6				479,69		
R^2	0,988	0,994	0,983	0,982		

* pour une profondeur supérieure à 62,8 m.

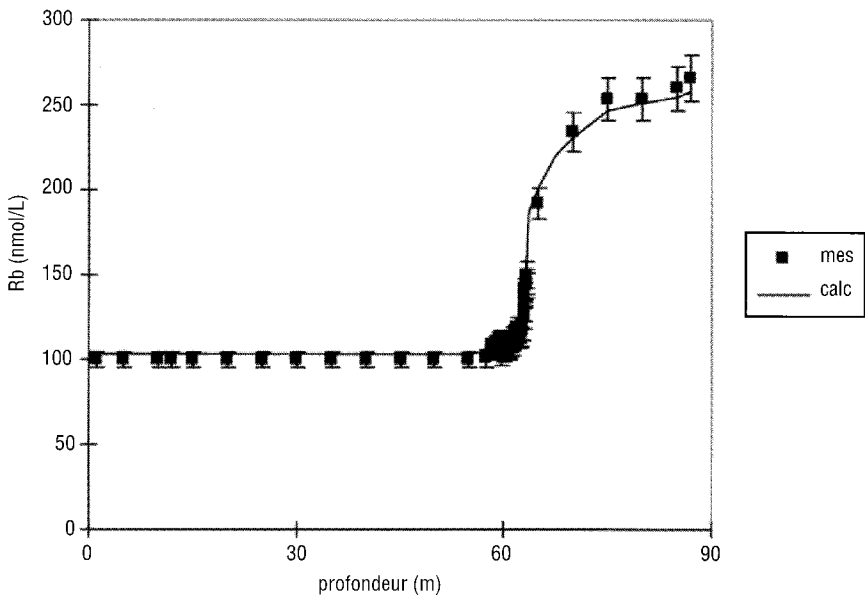


Figure 3 Concentration du rubidium dans le lac Pavin en fonction de la profondeur. Les carrés représentent les valeurs observées ; la courbe en noir est la fonction calculée.

Rubidium concentration in lake Pavin versus depth. Squares are the observed concentrations; the black curve is the modeled concentrations.

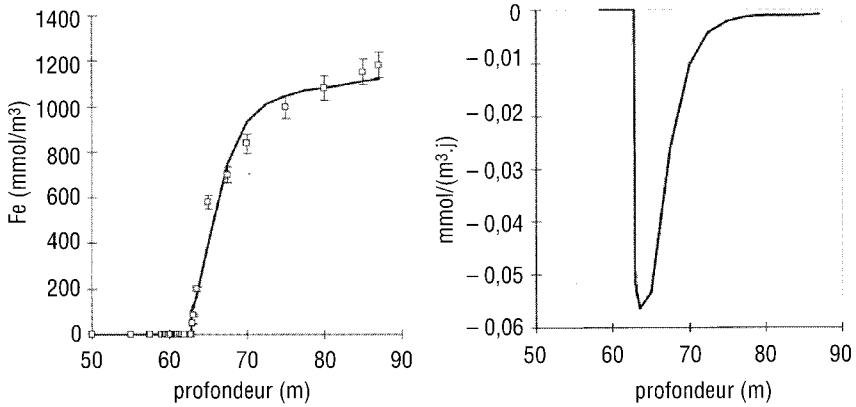


Figure 4 A gauche, concentration en fer en fonction de la profondeur (carrés : concentration observée ; courbe : concentration modélisée)
 A droite, quantité de fer dissoute par m^3 et par jour en fonction de la profondeur.
On the left, iron concentration versus depth (squares : observed concentrations ; curve : modeled concentrations).
On the right, amount of dissolved iron per m^3 and per day versus depth.

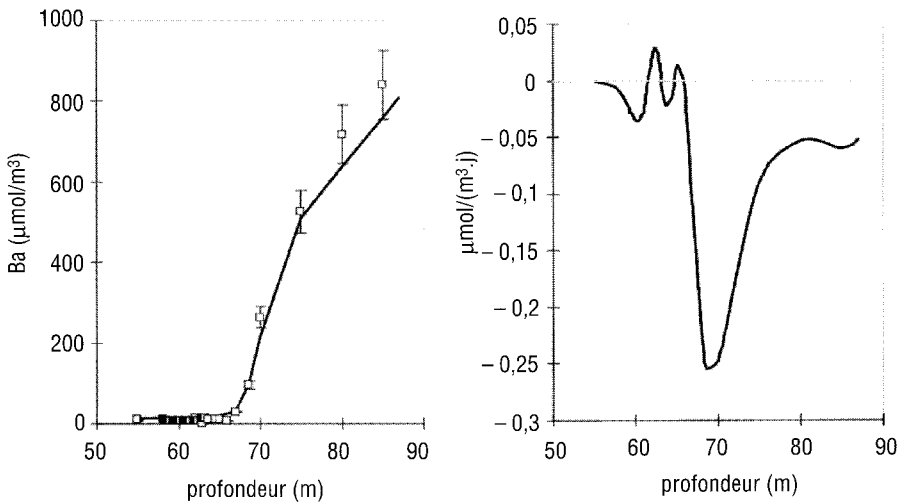


Figure 5 A gauche, concentration en baryum en fonction de la profondeur (carrés : concentration observée ; courbe : concentration modélisée).
 A droite, quantité de baryum dissoute par m^3 et par jour en fonction de la profondeur.
On the left, barium concentration versus depth (squares : observed concentrations ; curve : modeled concentrations).
On the right, amount of dissolved barium per m^3 and per day versus depth.

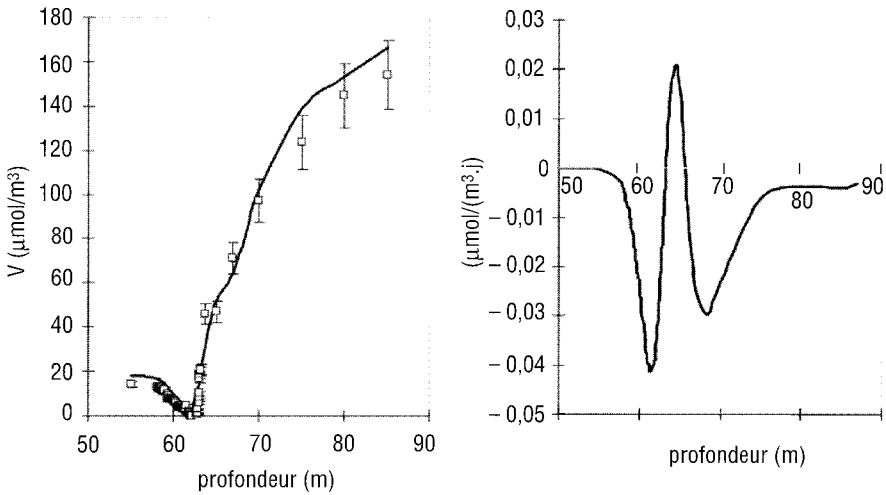


Figure 6 A gauche, concentration en vanadium en fonction de la profondeur (carrés : concentration observée ; courbe : concentration modélisée). A droite, quantité de vanadium dissoute par m^3 et par jour en fonction de la profondeur.

On the left, vanadium concentration versus depth (squares : observed concentrations ; curve : modeled concentrations).

On the right, amount of dissolved vanadium per m^3 and per day versus depth.

Les concentrations de rubidium sont liées linéairement à celles de sodium et à u. L'élément est donc conservatif et $R(\text{Rb}) = 0$ à toute profondeur.

Les concentrations de fer sont extrêmement faibles jusqu'à une profondeur de 63 m puis croissent très rapidement. Elles peuvent être représentées par une fonction du 2^e degré en fonction de u.

La fonction représentant la dissolution, calculée en utilisant la formule (6) se réduit à un seul terme, est représentée sur la figure 4b. On voit qu'il y a précipitation dans toute la zone 55-85 m et que la vitesse de précipitation est maximale vers 63-64 m juste en dessous de l'IMM.

Comme pour les exemples suivants, la réaction de dissolution se produit au voisinage de l'interface eau-sédiment et devrait être étudiée à l'échelle du centimètre, voire du millimètre. Ceci n'est pas abordé dans cet article.

Les concentrations en baryum peuvent être représentées par un polynôme de degré 6 en fonction de u avec un coefficient de corrélation satisfaisant. La courbe de dissolution est représentée sur la figure 5b. Il y a encore précipitation quelle que soit la profondeur, mais le maximum de précipitation se produit vers une profondeur de 70 m.

Les concentrations de vanadium peuvent être représentées par un polynôme de degré 4 en fonction de u avec un coefficient de corrélation satisfaisant. Il y a précipitation en dessous de l'interface vers 63 m ; une faible

dissolution à des profondeurs un peu supérieures et une précipitation importante vers 70 m. Le vanadium suit donc vers 63 m le comportement du fer et vers 70 m celui du baryum.

4.2.3 Manganèse

Pour représenter la très forte augmentation de Mn au voisinage de l'interface nous avons choisi une fonction du type

$$Mn = a_0 + a_1 u + b_1 \exp [-(z-z^0)/z^{*2}] \tag{8}$$

Les coefficients correspondants figurent dans le tableau 2.

Les deux premiers termes ne correspondent à aucune réaction. Il reste donc à calculer la réaction correspondant au 3^e terme en reprenant directement la formule (6). On voit qu'il y a une très forte réactivité au voisinage de l'interface redox avec précipitation au dessus dans une zone à K_z un peu plus élevé et une intense dissolution en dessous aux profondeurs de K_z minimale.

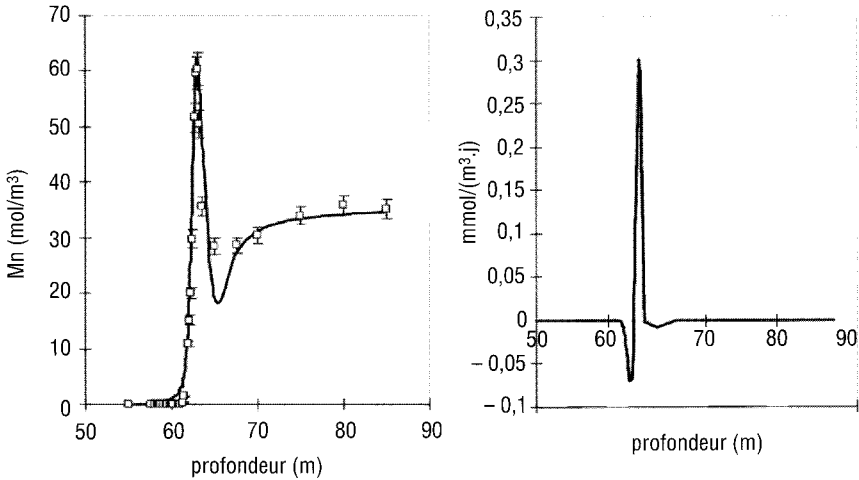


Figure 7 A gauche, concentration en manganèse en fonction de la profondeur (carrés : concentration observée ; courbe : concentration modélisée). A droite, quantité de manganèse dissoute par m³ et par jour en fonction de la profondeur.

On the left, manganese concentration versus depth (squares : observed concentrations ; curve : modeled concentrations).

On the right, amount of dissolved manganese per m³ and per day versus depth.

Contrairement aux éléments précédents, le manganèse semble peu concerné par les réactions sur le fond du lac.

4.3 Comparaison avec les flux particulaires

En 1994-1995, Viollier *et al.* (1997) avaient mesuré les flux d'éléments à l'aide de trappes à sédiment disposées à 55, 68 et 85 m de profondeur. Les trappes étaient relevées en moyenne tous les mois. Le tableau 3 rappelle les résultats concernant les 5 éléments.

Tableau 3 Flux descendants d'éléments sous forme particulaire (en $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jr}^{-1}$) déduits de l'étude de Viollier *et al.* (1997).

Table 3 Downwards fluxes of particulate elements ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$) from Viollier *et al.* (1997).

Élément	Rb	Fe	Ba	V	Mn
55 m	0,050	190	0,19	0,68	54,8
68 m	0,057	440	0,27	1,48	7,4
85 m	0,060	460	1,70	1,78	7,3

Une comparaison quantitative est impossible car on ignore les vitesses de chute des particules solides. On peut néanmoins pour chaque élément localiser les profondeurs de réactions.

Comparativement aux autres éléments, les flux de rubidium sont très petits et l'augmentation absolue entre les 3 profondeurs est très faible ; ceci est en accord avec la faible réactivité de cet élément.

Les flux de fer sont nettement plus élevés à 68 m qu'à 55 m, ce qui indique une importante précipitation entre ces 2 profondeurs ; la faible différence entre les flux à 68 et 85 m montrent que la précipitation de fer est moindre en dessous qu'au-dessus de 68 m. Tout ceci est en accord avec les résultats de la présente étude (voir fig 4b).

Le flux de baryum particulaire est nettement plus important à 85 m qu'à 68 m, ce qui montre que la précipitation de baryum se fait surtout en dessous de 68 m.

Le flux de vanadium croît avec la profondeur, indiquant que la précipitation a lieu à la fois entre 55 et 68 m et entre 68 et 85 m.

Enfin la très importante diminution du flux particulaire de manganèse entre 55 et 68 m montre que cet élément subit une dissolution entre ces 2 profondeurs.

Les résultats que l'on a obtenus ici confirment et permettent de préciser ce que VIOLLIER *et al.* (1997) avaient déduit de l'étude des trappes à sédiment.

5 – CONCLUSIONS

Cette étude montre la très grande complexité des processus intéressant les éléments métalliques au voisinage de l'interface redox dans un lac. On peut distinguer 3 principales zones de réaction :

- le fond du lac (qui n'est pas abordé dans cette étude mais qui l'a été par exemple dans VIOLLIER *et al.* (1997)).
- la couche juste en dessous de l'interface redox
- une zone vers 70 m qui ne correspond pas à une limite précédemment identifiée.

En outre les réactions peuvent s'étaler sur un ou plusieurs mètres (précipitation de fer et du vanadium à 63 m ou précipitations à 70 m) ou au contraire être très intenses et limitées à 12 ou 20 cm (précipitation ou dissolution du manganèse).

Seule une étude de tous les éléments majeurs (incluant des mesures de pH et COD) à la même échelle de travail pourrait, avec l'aide de l'examen des phases solides, permettre d'identifier les processus qui entraînent ces variations.

REMERCIEMENTS

D. Lavergne et M. Evrard ont effectué les analyses d'éléments majeurs et M. Pépe a contribué à celle des éléments trace.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AESCHBACH-HERTIG W., HOFER M., KIPFER R. and IMBODEN D.M. (1999).- Accumulation of mantle gases in a permanently stratified volcanic lake : lake Pavin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3357-3372.
- AESCHBACH-HERTIG W., HOFER M., SCHMID M., KIPFER R. and IMBODEN D.M. (2002). The physical structure and dynamics of a deep meromictic lake (Lac Pavin ,France). *Hydrobiologia*, 487, 111-136.
- ALBÉRIC P., VIOLLIER E., JÉZÉQUEL D., GROSBOIS C. and MICHARD G. (2000). Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the anoxic deep layer of Lake Pavin, Puy de Dôme, France. *Limnol. Oceanog.*, 45, 1088-1096.
- ALVINERIE J., DÉGOT B., LÉVÈQUE P. and VIGNEAUX M. (1966). Activité en tritium et caractéristiques chimiques des eaux du Lac Pavin - *C. R. Acad. Sci.*, 262, 846-849.
- AMBLARD C. and RESTUITO F. (1984).- Observations complémentaires en faveur de l'origine biogénique de la couche à hydrogène sulfuré d'un lac de moyenne montagne. *C. R. Acad. Sci.*, 296, série II, 1787-1790.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. and PAUL B. (1992). The hydrogeochemical cycling of trace metals in the water column of lake Sammamish, Washington : response to seasonally anoxic conditions - *Limnol. Oceanog.*, 37, 529-548.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. and PAUL B. (1994). The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 19, 3993-4008.
- BERNER R.A. (1964). An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1497-1503.
- BERTHOULE A. (1896). Les lacs de Besse en Chandesse. *Congrès Intern. Hydrol. Climatol. Geol. L'Auvergne*, pp.298-308.
- BOYCE F.M. and HAMPLIN P.F. (1975).- A simple diffusion model of the mean field distribution of soluble materials in the Great Lakes. *Limnol. Oceanog.*, 20, 511-517.
- CAMUS G., MICHARD G., OLIVE Ph., BOIVIN P., DESGRANGES Ph., JÉZÉQUEL D., MEYBECK M., PEYRUS J.C., VINSON J.M., VIOLLIER E. and KORNPROBST J. (1993). Risque d'éruption gazeuse carbonique en Auvergne. *Bull. Sci. Geol. Fr.*, 164, 767-78.
- CARSLAW H.S. and JAEGER J.C. (1959). Conduction of heat in solids. *Oxford*, 510 p.
- COSSA D., MASON R.P. and FITZGERALD W.F. (1994). Chemical speciation of mercury in a meromictic lake - in *Mercury pollution, Integration and synthesis*, Watras C.J. and Huckabee J.W. eds, *Lewis publ.*, pp. 57-67.
- DAVISON W. (1993). Iron and Manganese in lakes. *Earth sci. Rev.*, 34, 119-163.
- DELEBECQUE A. (1898). Les lacs français, 1 vol., Chamerot et Renouard (publ.), Paris
- DEVAUX J., LAIR N. et AMBLARD C. (1983). Un écosystème lacustre profond : le lac Pavin. In *Ecosystèmes limniques*, Lamotte M. et Bourlière P. ed., *Masson* pp. 1-49.
- DUSSART B. (1966). Limnologie. *Masson. Paris*.
- GAILLARD J.-F. (1995). Limnologie chimique, in *Pourriot R. et Meybeck M. Limnologie générale*, pp.115-153, *Masson, Paris*.
- HAMILTON Taylor J. and DAVISON W. (1995). Redox driven cycling of trace elements in lakes. In *Physics and Chemistry of lakes*, A. Lerman, D. Imboden and J. Gat ed., *Springer*, 217-264.
- HESSLEIN R. (1976). An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanog.*, 21, 912-914.
- IMBODEN D. and WUEST A. (1995). Mixing mechanisms in lakes. In *Physics and Chemistry of lakes*, A. Lerman, D. Imboden and J. Gat ed., *Springer*, 83-138.
- MARTIN J.M. (1985). The Pavin crater lake. In *W. Stumm, ed, Chemical Processes in Lakes*, *Wiley New York*, 169-188.
- MARTIN J.M., MEYBECK M., NIJAMPURKAR V.N. and SOMAYAJULU B.L.K. (1992).

- ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{32}Si in Pavin lake. *Chem. Geol.*, 94, 173-181.
- MEYBECK M., MARTIN J.M. and OLIVE P. (1975). Géochimie des eaux et des sédiments de quelques lacs volcaniques du Massif Central - *Vehr. Int. Ver. Limnol.*, 19, 1150-1165.
- MICHARD G. (1971). Theoretical model for manganese distribution in calcareous sediment cores. *J. Geophys. Res.*, 76, 2179-2186.
- MICHARD G. (2002). Chimie des eaux naturelles, *Ed. Publisud*, Paris 480 p.
- MICHARD G., VIOLLIER E., JÉZÉQUEL D. and SARAZIN G. (1994). Geochemical study of a crater lake. The Pavin lake, France : Identification, location and quantification of the chemical reactions in the lake - *Chem. Geol.* 115, 103-115.
- MICHARD G., JÉZÉQUEL D., PRÉVOT F., SARAZIN G., VIOLLIER E. and ALBÉRIC P. (2002). Biogeochemical processes in Lake Pavin. *Hydrobiologia, Special Issue (sous presse)*.
- MORTIMER C.H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. (Parts I and II). *J. Ecol.*, 29, 280-329.
- OLIVIER L. (1952). Note sur la présence en été, dans le lac Pavin, d'une couche dépourvue d'oxygène vers 70 m de profondeur. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 234, 743-745.
- PELLETIER J.P. (1968). Un lac méromictique : le Pavin (Auvergne), *Ann. Stat. Biol. Besse en Chandesse*, 3, 147.
- RABOUILLE C. et GAILLARD J.-F. (1991). Toward the EDGE : Early diagenetic global explanation : a model depicting the early diagenesis of organic matter, O_2 , NO_3^- , Mn and PO_4 , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2511-2525.
- RESTITUITO F. (1984). Contribution à l'étude du sédiment d'un lac oligomésotrophe d'origine volcanique (le lac Pavin, France) *Hydrobiol.*, 109, 229-234.
- RESTITUITO F. (1987). Consequences of redox conditions on the distribution of cations in a meromictic oligotrophic lake. *Hydrobiol.*, 144, 63-75.
- SEYLER P. and MARTIN J.M. (1989). Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1258-1263.
- SUGIYAMA M., HORI T., KIHARA S. and MATSUI M. (1992). A geochemical study of the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 597-605.
- TAILLEFERT M., MACGREGOR B., GAILLARD J.F., LIENEMANN C.P., PERRET D. and STAHL D.A. (2002). Evidence for a dynamic cycle between Mn and Co in the water of a stratified lake. *Envir. Sci. Technol.*, 36, 468-476.
- VAN CAPPELLEN Ph. and WANG Y. (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments : a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. *Am. J. Sci.*, 296, 197-243.
- VIOLLIER E. (1995). Géochimie des éléments traces en milieu lacustre. *Thèse Université Paris 7*, 306 p.
- VIOLLIER E., ALBÉRIC P., JÉZÉQUEL D., MICHARD G., PÉPE M. and SARAZIN G. (1995). Geochemical study of a crater lake, the Pavin lake, France. Trace element behavior in the monimolimnion. *Chem Geol.*, 125, 61-72.
- VIOLLIER E., JÉZÉQUEL D, MICHARD G., PÉPE M. and SARAZIN G. (1997). Geochemical study of a crater lake : lake Pavin, Puy de Dôme, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake. *Chem. Geol.*, 142, 225-241.
- WANG Y. and VAN CAPPELLEN Ph. (1996). A multicomponent reactive transport model of early diagenesis : application in redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2993-3014.
- WETZEL R.G., (1983). Limnology, *Saunders college, Philadelphie*, 766 p.