



QUANTERRA SHORT COURSE – 08F

28.03.2004

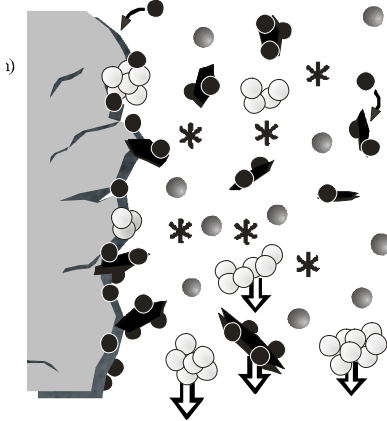
---

## QUANTERRA

INTERNATIONAL INDEPENDENT CENTER OF CLIMATE CHANGE IMPACT ON NATURAL RISK ANALYSIS IN MOUNTAINOUS AREA

*Short course*

---



# GÉOCHIMIE DES EAUX DE SOURCES ET INTERACTION EAU- ROCHE DANS LES ALPES

---

Résumé du cours donné dans le cadre du module "Altération et minéralogie industrielle" du Dr. Ph. Thélin, avril 2000, pour les étudiants de géologie des universités de Lausanne et Genève.

**Par Marc-Henri Derron**

Centre d'Analyse Minérale, Sciences de la Terre, UNI Lausanne

Adresse actuelle: Service Géologique de Norvège

Norges geologiske undersøkelse (NGU)

Leiv Eirikssons vei 39, NO-Trondheim 7491

[marcderron@yahoo.co.uk](mailto:marcderron@yahoo.co.uk)

Avec la collaboration du professeur Hans-Ruedi Pfeifer

Centre d'Analyse Minérale, Sciences de la Terre, UNI Lausanne

<http://www-sst.unil.ch/cam/>

[www.quanterra.org](http://www.quanterra.org)

**Quanterra**

Chemin de la Tour-Grise 28

1007-Lausanne

Tel. + 41 79 752 35 15

E-mail: [mail@quanterra.org](mailto:mail@quanterra.org)



# GÉOCHIMIE DES EAUX DE SOURCES ET INTERACTION EAU-ROCHE DANS LES ALPES

## 1. INTRODUCTION

Les études d'interactions fluide-roche ont pour but de décrire, quantifier et prédire les changements de compositions chimiques et minéralogiques des phases solide et liquides dans des systèmes naturels au cours du temps. Ces études ont pris une importance croissante durant ces dernières années, tant du point de vue de la compréhension théorique des systèmes naturels, que par les applications très concrètes qui en résultent. Les grandes directions de ces développements sont l'exploitation des ressources énergétiques et des matières premières de la croûte terrestre, ainsi que les aspects liés à la qualité des milieux naturels. Par exemple:

- l'exploitation des ressources géothermiques de basse et haute enthalpie, les réservoirs de type "hot dry rock".
- le stockage et l'exploitation des hydrocarbures.
- les études des gisements métallifères et des fluides minéralisateurs, l'extraction des métaux (ou du sel, depuis déjà fort longtemps) par des fluides.
- les polluants organiques et inorganiques des aquifères (mobilité, dégradation,...).
- le stockage des déchets spéciaux et radioactifs.
- l'acidification des bassins versants (pluies acides) et l'impact sur l'environnement de produits anthropogènes (mobilité du plomb).
- l'étude des processus érosifs et leur quantification.
- l'assainissement d'eaux naturellement toxiques: les eaux acides des roches sulfurées ou les empoisonnements causés par l'arsenic des aquifères du Bangladesh et d'autres régions d'Asie.

## 2. INTERACTION EAU-ROCHE DANS LES ALPES

Le but de cette étude est de mettre en évidence les façons dont les roches alpines influencent la composition chimique des eaux naturelles. Afin de caractériser la composition chimique des eaux en fonction des lithologies qui constituent le substratum, on étudie les eaux de sources de petits bassins versants monolithologiques alpins: Basabé (1992) pour les flysch, Dematteis (1995) pour les calcaires, Derron (1999) pour les roches mafiques, Dubois (1992) pour les granites, Hesske (1995) pour la molasse, Mandia (1991) pour les évaporites triasiques et Pfeifer (1977) pour les roches ultramafiques (Tables 1 et 2).

Il paraît évident qu'une eau qui a circulé à travers des lithologies triasiques de gypse ou d'anhydrite soit fortement enrichie en sulfate (par exemple les eaux d'Aproz). Mais ce simple raisonnement n'est souvent pas applicable, et en particulier aux éléments traces. Deux exemples permettent d'illustrer ceci:

- 1) il y a 10 à 100 fois plus de rubidium dans les roches granitiques que dans les gypses. Mais les eaux qui ont circulé à travers les granites ne contiennent que  $\sim 1 \mu\text{g/l}$  de Rb, alors que celles qui sortent des gypses en contiennent 10 à 30  $\mu\text{g/l}$ .
- 2) la teneur en Ni des roches ultramafiques est d'environ 2000 ppm, celle des granites de  $\sim 15$  ppm. De plus, les minéraux composants les roches ultramafiques sont plus facilement mis en solution que les minéraux des granites. Pourtant, on trouve les mêmes concentrations en nickel dans les eaux qui ont traversé l'une ou l'autre de ces lithologies (1-7  $\mu\text{g/l}$ ) !

Element (ppm)	Roches silicatées			Roches Carbonatées	
	Granite	Basalte	Peridotite	Calcaire	Dol + Gypse
Li	24	16	0.5	5	-
B	9	5	2	20	-
F	520	385	100	330	-
Na wt %	2.84	1.87	0.49	0.04	0.29
Mg wt %	0.94	4.55	23.2	4.7	4.7
Al wt %	8.2	8.28	1.2	0.42	0.24
Si wt %	31.4	23.5	19.8	2.4	0.56
P	920	1130	195	400	349
S	300	300	200	1200	9
Cl	130	55	45	150	-
K wt %	2.52	0.83	0.017	0.27	0.15
Ca wt %	2.53	7.2	1.6	30.23	32.1
Ti	3400	11400	300	400	119
V	88	225	40	20	-
Cr	22	185	1800	11	-
Mn	540	1750	1560	1100	288
Fe wt %	2.96	8.6	9.64	0.33	0.26
Co	7	47	175	0.1	33
Ni	15	145	2000	20	10
Cu	30	94	15	4	5
Zn	60	118	40	20	48
As	1.9	2.2	0.8	1	-
Rb	110	38	1.1	3	6
Sr	440	452	5.5	610	2880
Y	35	21	0	30	18
Zr	140	120	38	19	19
Nb	20	20	9	0.3	4
Mo	1	1.5	0.3	0.4	-
Ag	0.051	0.11	0.05	0.01	-
Cd	0.13	0.21	0.05	0.035	-
Ba	420	315	0.7	10	14
Hg	0.08	0.09	0.01	0.04	-
Pb	15	7	0.5	9	2
Th	8.5	3.5	0.0045	1.7	1
U	3	0.75	0.002	2.2	-

Table 1: compositions chimiques représentatives des principales lithologies alpines. Analyses de Faure (1992), Mandia (1991) pour les gypses dolomitiques.

Minéralogie simplifiée des roches considérées:

- granito-gneiss: quartz, plagioclase(s), K-feldspath, mica(s)
- metabasaltes: amphibole, albite, Mg-chlorite, (épidote, sphène)
- roches ultrabasiques: serpentine, olivine, diopside, brucite, magnésite, talc
- calcaires: calcite, Mg-calcite, quartz
- gypses dolomitiques: calcite, dolomite, gypse, anhydrite, epsomite

En essayant de mieux comprendre ces quelques observations, plusieurs questions se posent:

1) quel est l'importance, dans l'interaction eau-roche, de la composition minéralogique d'une roche par rapport à sa composition chimique? 2) quels sont les processus chimiques qui régulent les concentrations des éléments en solution dans les eaux naturelles ?

## 3. EAUX DE SOURCES ALPINES - GÉNÉRALITÉS

Les eaux dont il est question ici sont des eaux **peu profondes** (sub-surface). Les eaux profondes, comme celles échantillonnées dans des forages ou dans certaines galeries, présentent fréquemment des caractéristiques chimiques très différentes des eaux de (sub-) surface.

Ces eaux superficielles sont **froides** ( $T < 12\text{ °C}$ ), généralement **neutres à basiques** ( $\text{pH} = 7 - 9$ ), et à l'équilibre avec la pression d'  $\text{O}_2$  atmosphérique (**oxydantes**)

La Table 2 présente les concentrations médianes en éléments majeurs et traces des eaux de sources alpines pour les 5 lithologies considérées:

élément		granito-gneiss	r. mafiques	r. ultramafiques	calcaires	gypse dolom.
Al	µg/l	32.1	8.4	5.8	1.7	17.1
As	µg/l	6.9	2.4		0.2	0.6
B	µg/l	20.0	5.1		8.5	30
Ba	µg/l	2.1	0.7	4.3	17.0	9.7
Br	µg/l				2.9	8.2
Ca	mg/l	12.0	23.3	8.3	62.0	444.5
Cd	µg/l		<0.1		0.1	0.3
Cl	mg/l	0.4	1.3	2.1	2.6	3.6
Co	µg/l	0.3	0.3	0.1	0.2	
Cr	µg/l		1.4	1.5	0.3	0.4
Cu	µg/l	4.8	2.5	1.1	0.4	3.1
F	mg/l	0.20	0.10	0.07	0.05	0.09
Fe	µg/l	32.3	15.0		6.3	30
HCO3	mg/l	32	61	73	198	232
K	mg/l	1.2	0.7	0.7	0.6	1.5
I	µg/l				36.3	6.2
Li	µg/l	4.0	1.0		1.8	30
Mg	mg/l	0.6	3.3	9.4	4.1	56.9
Mn	µg/l	1.1	0.6	0.4	0.7	13.1
Mo	µg/l	3.9			0.3	
Na	mg/l	1.8	1.1	3.0	1.3	5.0
Ni	µg/l	0.3	3.3	2.1	0.7	3.1
NO3	mg/l	1.0	1.2	3.8	2.7	1.9
Pb	µg/l		0.2	0.1	0.4	
Rb	µg/l	1.0	0.6		0.7	17.4
Sc	µg/l		5.6	30	0.2	2.8
Si	mg/l	3.0	2.7	6.1	2.2	3.0
Sr	µg/l	60	100	20	300	8320
SO4	mg/l	9.6	15.7	8.1	9.7	1110
Ti	µg/l	3.3	2.3		0.3	
U	µg/l	6.1			0.3	6.35
V	µg/l		0.7	0.4	0.3	0.4
Zn	µg/l	5.2	4.3	3.6	1.2	2.7

Table 2: concentrations médianes en éléments traces et majeurs des eaux de sources alpines (Derron 1999).

## 4. ÉLÉMENTS MAJEURS

Les éléments majeurs d'une eau naturelle sont les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et les anions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , (et éventuellement Si). Ce sont les éléments indiqués classiquement sur les bouteilles d'eaux minérales. Un paramètre physico-chimique mesuré sur le terrain systématiquement pour les eaux de surface est la conductivité électrique (en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Les sources alpines ont des conductivités électriques entre 10 et 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figure 1). Les conductivités des eaux associées aux roches silicatées sont les moins élevées, jusqu'à 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les eaux des roches carbonatées ont des conductivités de 100 à 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les roches contenant des sulfates (gypses, anhydrite, epsomite) augmentent considérablement la conductivité lorsqu'elles sont dissoutes: 1000 - 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La conductivité et la somme des anions (Figure 1) indique que les minéraux sulfatés sont les plus facilement mis en solution, puis les carbonates et enfin les silicates.

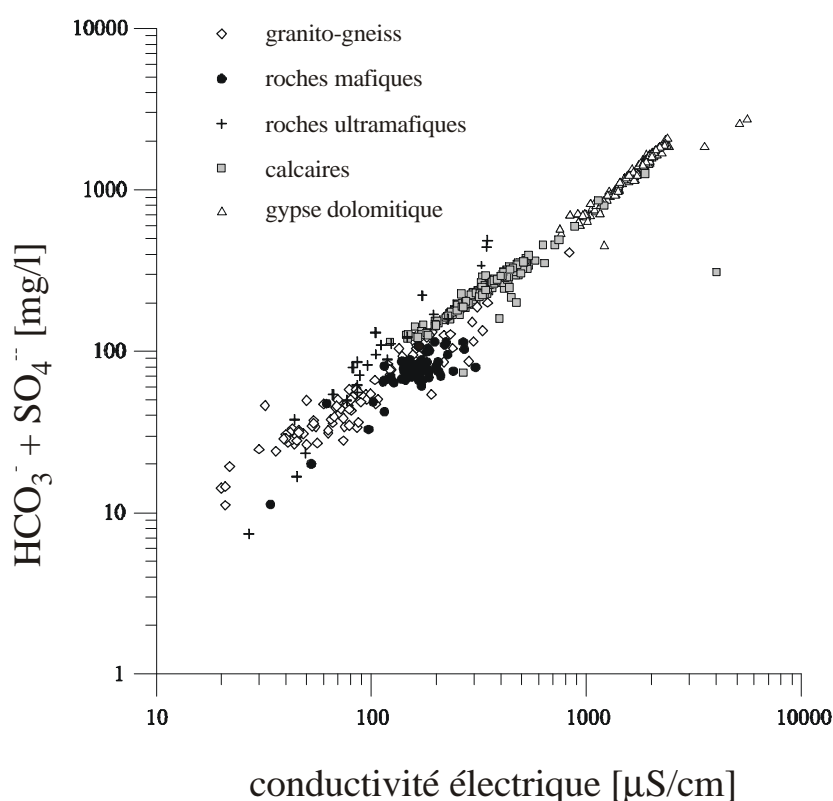


Figure 1: somme des principaux anions ( $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en fonction de la conductivité électrique, dans les eaux de sources alpines (Derron 1999).

Le **diagramme de Piper** est une des façons les plus classiques de comparer les compositions chimiques, en éléments majeurs, d'un grand nombre d'eaux (Figure 2). Pour des raisons de lisibilité, les eaux des roches silicatées et carbonatées sont présentées dans deux figures distinctes.

Les **faciès hydrochimiques**, d'après Jaeckli (1970), sont aussi fréquemment utilisés en hydrogéologie pour décrire grossièrement la composition d'eaux naturelles. Le principe est le suivant: 1) ne sont considérées que les concentrations relatives (en % de meq/l), des cations et anions, supérieures à 10% ; 2) les cations sont indiqués en premier, par ordre décroissant d'abondance, puis les anions de la même manière; 3) les teneurs supérieures à 50% sont soulignées et celles entre 10 et 20% sont mises entre parenthèses.

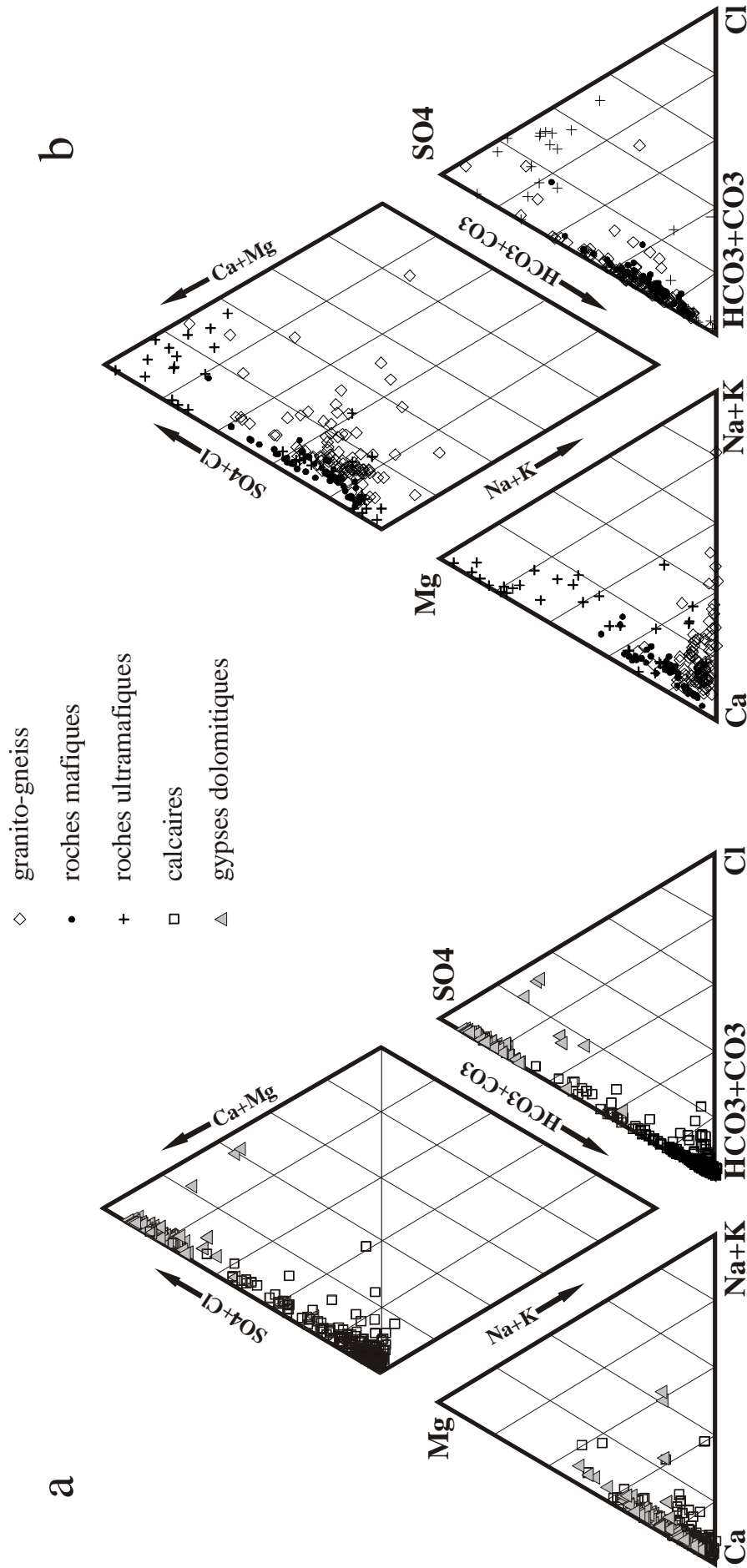


Figure 2: a) diagramme de Piper, en meq/l, pour les eaux de sources des roches calcaires (n=294) et des gypses dolomitiques (n=207). b) idem pour les roches silicatées: granito-gneiss (n=98), roches mafiques (n=61) et roches ultramafiques (n=36) (Derron 1999)

- Les eaux des granito-gneiss, de faciès hydrochimique Ca-(Na)-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> (tendance générale), sont les eaux les plus diluées observées. La conductivité électrique est fréquemment inférieure à 100 µS/cm (valeur médiane: 75 µS/cm). Dans ces eaux de surface, le calcium est le cation dominant. Une fraction de ces eaux (~20%) présentent un enrichissement relatif en sodium, qui se marque dans le diagramme de Piper. La composition de ces eaux est donc éloignée de celle d'eaux souterraines profondes, de massifs granitiques, dans lesquelles le sodium est souvent le cation dominant (Pastorelli 1999).
- Les eaux des roches mafiques ont un faciès hydrochimique Ca-(Mg)-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>. Tout en étant des eaux relativement diluées, elles sont plus chargées que celles des granito-gneiss (conductivité électrique médiane: 160 µS/cm). Proches de l'apex calcique du diagramme de Piper, elles se distribuent le long de la bordure Ca-Mg.
- Les eaux des roches ultramafiques (serpentinites et péridotites) sont caractérisées par des teneurs élevées en magnésium, et généralement: Mg<sup>++</sup> > Ca<sup>++</sup>. Le faciès hydrochimique type est Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>-(SO<sub>4</sub>). De conductivités très variables, elles peuvent avoir des pH très élevés: jusqu'à ~10 dans les Alpes et pH = 12 dans d'autres régions (Pfeifer 1977).
- Les eaux des calcaires ont un faciès hydrochimique Ca-(Mg)-HCO<sub>3</sub>-(SO<sub>4</sub>) et une charge dissoute supérieure à celle des eaux des roches silicatées (conductivité médiane: ~300 µS/cm). Elles sont évidemment, en quasi totalité, confinées aux sommets Ca<sup>++</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>-</sup> du diagramme de Piper.
- Les eaux des gypses dolomitiques se distinguent de toutes les autres par des teneurs en sulfates, calcium et magnésium beaucoup plus élevées. La conductivité électrique est généralement supérieure à 1000 µS/cm, avec une médiane à 1750 µS/cm. Le faciès hydrochimique Ca-(Mg)-SO<sub>4</sub>-(HCO<sub>3</sub>) de ces eaux se distingue très nettement dans le diagramme de Piper. Par une analyse multivariée en clusters sur Ca, Mg, Na, K, trois populations homogènes se détachent clairement parmi ces eaux sulfatées: 1) des eaux relativement peu chargées, avec Ca<sup>++</sup> ≈ 250 mg/l, Mg<sup>++</sup> ≈ 35 mg/l et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ 500 mg/l. Les eaux les plus chargées des calcaires ont une composition similaire. Mais pour des eaux circulant dans des assises gypseuses, elles sont très diluées. Ces eaux sont surtout influencées par la dissolution de cornieules et de dolomie. 2) une classe d'eaux de composition intermédiaire, avec Ca<sup>++</sup> ≈ 500 mg/l, Mg<sup>++</sup> ≈ 50 mg/l et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ 1000 mg/l, est représentative de la majorité des eaux de surface en contact avec des lithologies gypseuses. 3) la troisième catégorie se distingue de la deuxième par des teneurs particulièrement élevées en Mg (≈ 100 mg/l), avec Ca<sup>++</sup> ≈ 500 mg/l et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ 1300 mg/l. Ces eaux sont les plus conductrices parmi toutes celles rencontrées dans les Alpes, avec des conductivités parfois supérieures à 2000 µS/cm.

De cette brève description de la composition des eaux, en fonction de cinq substrats, il apparaît que deux types d'eaux se distinguent facilement des autres: 1) les eaux des roches ultramafiques, avec des concentrations relatives en Mg<sup>++</sup> très supérieures aux autres eaux; 2) les eaux sulfatées des roches gypso-dolomitiques. Mais ces deux familles d'eaux ne représentent que très peu d'occurrences dans la totalité des sources alpines. La surface occupée par des roches ultramafiques ou des dolomites gypseuses est très réduite en comparaison des autres lithologies. Néanmoins, l'empreinte des ces roches sur les eaux est souvent importante à l'échelle d'un bassin versant, à cause des solubilités et des vitesses de dissolution élevées de leurs minéraux. Hormis les deux familles citées ci-dessus, la très grande majorité des eaux de surface alpines sont calciques carbonatées.

Cette convergence hydrochimique peut être attribuées à deux raisons principales: 1) le caractère monolithologique des bassins considérés ne peut pas être assuré dans un contexte de déformations et de plissements intenses comme les Alpes. Il en est de même pour le caractère monolithologique des dépôts morainiques; 2) les silicates métamorphiques sont plus stables à l'altération que ceux à l'origine dans les roches ignées. Alors, même en faibles teneurs dans les roches, les carbonates peuvent influencer de manière prépondérante la composition des eaux. Tous ces facteurs tendent à amoindrir la signature chimique des silicates dans la composition des eaux.

Afin de mettre mieux en évidence la nature du substratum dominant, un diagramme ternaire, basé sur les concentrations molaires de Ca, Mg et Si est présenté à la figure 3. L'usage de rapports de concentrations permet de s'affranchir des effets de dilution/concentration et d'obtenir ainsi une représentation acceptable simultanément pour des eaux très chargées et des eaux très diluées.

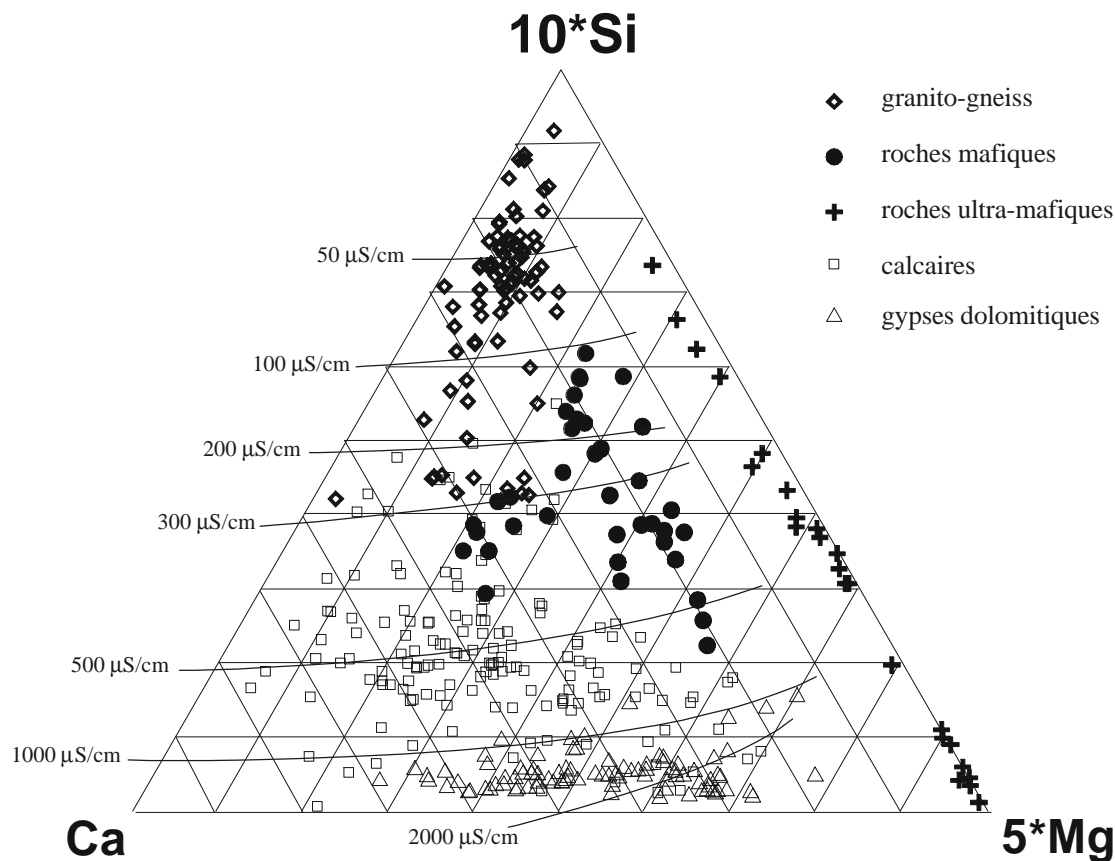


Figure 3: diagramme ternaire Ca-5\*Mg-10\*Si (molaire) pour les eaux de sources alpines froides, avec les courbes d'iso-conductivité électrique. Cinq lithologies sont distinguées: granito-gneiss ( $n=93$ ), roches mafiques ( $n=42$ ), roches ultrabasiques ( $n=31$ ), calcaires ( $n=185$ ), gypses dolomitiques ( $n=91$ ) (Derron 1999).

- Les eaux des granito-gneiss sont les plus diluées. Relativement pauvres en Mg, elles figurent près du pôle Si, plus ou moins parallèlement au bord Ca-Si du diagramme.
- Les eaux des roches mafiques se distinguent des eaux des granites par des teneurs en Mg relativement plus élevées. Elles ont une charge dissoute totale plus faible que celle des eaux circulant dans les calcaires et se situent donc plus proches du pôle Si.
- Les teneurs particulièrement importantes en magnésium des eaux des roches ultrabasiques les font figurer le long de la bordure Mg-Si du ternaire. Hors des Alpes, il existe un autre type d'eaux associées aux roches ultramafiques (Pfeifer, 1977): faciès Ca-OH, pH=11-12 et pauvre en Mg; ces eaux seraient projetées le long de la bordure Ca-Si du diagramme (pas représentées).
- Les eaux drainant les calcaires occupent un vaste champ dans la moitié inférieure du diagramme. Même si les points se concentrent pour  $10Si = 20\%$ , la distribution totale de ces eaux est assez diffuse et elle se superpose à d'autres populations.
- Dans les gypses dolomitiques, les eaux ont les concentrations maximales en Ca et Mg, diminuant fortement l'importance relative de Si. Plus la charge dissoute est importante (conductivité), plus le rapport Mg/Ca augmente.

La figure 4 présente les minéraux primaires des roches considérées dans le diagramme ternaire Ca-5Mg-10Si. Ce diagramme permet de rattacher les principales phases minérales des roches aux tendances hydrochimiques observées pour les sources alpines.



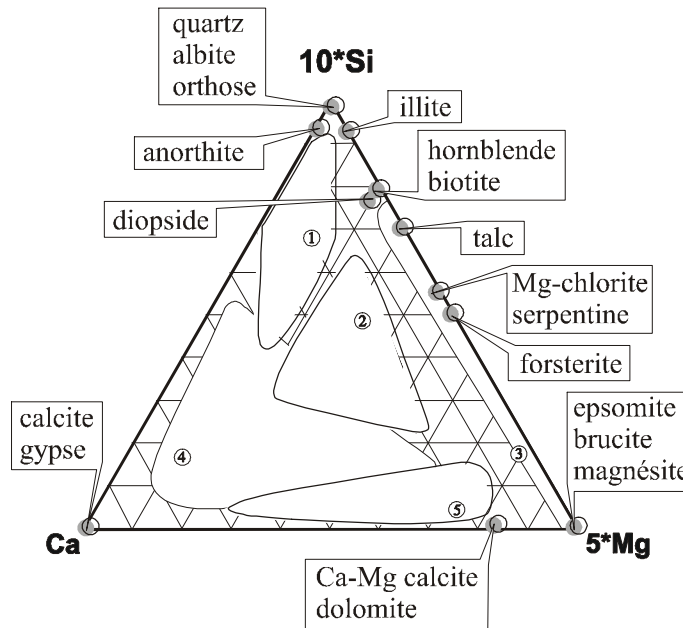


Figure 4: minéraux primaires (a) de l'interaction eau – roche dans les Alpes, dans le ternaire Ca-5Mg-10Si présenté précédemment (les champs représentent les eaux de sources alpines pour 5 lithologies: 1= granito-gneiss, 2= roches mafiques, 3= roches ultramafiques, 4= calcaires, 5= gypses dolomitiques).

Dans la table 3 sont indiquées les vitesses de dissolution de quelques minéraux primaires (en échelle logarithmique !). Ces vitesses s'échelonnent sur plus de dix ordres de grandeur (du quartz au gypse). Elles permettent de comprendre pourquoi l'altération d'un métabasalte alpin (hornblende, albite, chlorite, épidote) est totalement différente de l'altération d'un basalte frais de même composition chimique (olivine, verres, anorthite, pyroxène, amphibole). **Les interactions eau-roche sont beaucoup plus influencées par la composition minéralogique de la roche considérée que par sa composition chimique.** L'altération d'un basalte métamorphisé alpin est beaucoup plus proche de celle d'un granito-gneiss que de l'altération d'un basalte frais.

minéral	log (vitesse dissolution) mol /m <sup>2</sup> /sec	référence
quartz	-13.39	(Rimstidt, 1980)
épidote	-12.61	(Rose, 1991)
Mg-chlorite	-12.52	(May, 1995)
hornblende	-12.40	(Frogner, 1998)
K-feldspath (microcline)	-12.50	(Schweda, 1989)
albite	-12.26	(Chou, 1985)
pyroxène (diopside)	-10.15	(Schott, 1981)
verre basaltique	-9.6	(Gislason, 1987)
olivine (forstérite)	-9.5	(Blum, 1988)
anorthite	-8.55	(Fleer, 1982)
calcite	-5.64	(Schott, 1989)
gypse	~ -2	

Table 3: vitesses de dissolution des minéraux primaires, à T=25°C et pH=5.

## 5. ÉLÉMENTS TRACES

## Spéciation

Dans les eaux de surface ou subsurface, généralement oxiques et neutres à basiques, de nombreux métaux ont tendances à former des complexes. Un complexe est formé de l'association d'un métal et d'un ligand (anion ou molécule liée au métal par une plusieurs liaisons covalentes ou électrostatiques). Si un ligand possède plus d'une liaison avec un atome de métal, il est appelé "chélate". C'est le cas de nombreux composés organiques comme les oxalates (2 liaisons) ou l'EDTA (6 liaisons). Dans la table 4 sont réunis les principales espèces des métaux et métalloïdes dans les eaux de surface et les solutions du sol. La table 5 indique les ordres de grandeur des concentrations de quelques ligands fréquents dans les eaux naturelles:

	eaux naturelles de surface	solutions du sol sols acides	solutions du sol sols alcalins
<b>B(III)</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
<b>V(V)</b>	HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
<b>Cr(VI)</b>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>As(V)</b>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
<b>Se(VI)</b>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
<b>Mo(VI)</b>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Si(IV)</b>	Si(OH) <sub>4</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>
<b>Li(I)</b>	Li <sup>+</sup>		
<b>Na(I)</b>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , NaHCO <sub>3</sub> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Mg(II)</b>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> , org	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub>
<b>K(I)</b>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> , KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Ca(II)</b>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> , org	Ca <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> , CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<b>Sr(II)</b>	Sr <sup>2+</sup>		
<b>Cs(I)</b>	Cs <sup>+</sup>		
<b>Ba(II)</b>	Ba <sup>2+</sup>		
<b>Be(II)</b>	Be(OH) <sup>+</sup> , Be(OH) <sub>2</sub>		
<b>Al(III)</b>	Al(OH) <sub>3</sub> (s), Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	org, AlF <sup>2+</sup> , AlOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , org
<b>Ti(IV)</b>	TiO <sub>2</sub> (s), Ti(OH) <sub>4</sub>		
<b>Mn(IV)</b>	MnO <sub>2</sub> (s)	Mn <sup>2+</sup> , MnSO <sub>4</sub> , org	Mn <sup>2+</sup> , MnSO <sub>4</sub> , MnCO <sub>3</sub> , MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MnB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Cr(III)</b>		Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Fe(III)</b>	Fe(OH) <sub>3</sub> (s), Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> , org	Fe(OH) <sub>3</sub> , org
<b>Fe(II)</b>		Fe <sup>2+</sup> , FeSO <sub>4</sub> , FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	FeCO <sub>3</sub> , Fe <sup>2+</sup> , FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , FeSO <sub>4</sub>
<b>Co(II)</b>	Co <sup>2+</sup> , CoCO <sub>3</sub>		
<b>Ni(II)</b>	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub>	Ni <sup>2+</sup> , NiSO <sub>4</sub> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org	NiCO <sub>3</sub> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , NiB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Cu(II)</b>	CuCO <sub>3</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub>	org, Cu <sup>2+</sup>	CuCO <sub>3</sub> , org, CuB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CuB(OH) <sub>4</sub> <sub>2</sub>
<b>Zn(II)</b>	Zn <sup>2+</sup> , ZnCO <sub>3</sub>	Zn <sup>2+</sup> , ZnSO <sub>4</sub> , org	ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , ZnCO <sub>3</sub> , org, Zn <sup>2+</sup> , ZnSO <sub>4</sub> , ZnB(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Ag(I)</b>	Ag <sup>+</sup> , AgCl		
<b>Cd(II)</b>	Cd <sup>2+</sup> , CdCO <sub>3</sub>	Cd <sup>2+</sup> , CdSO <sub>4</sub> , CdCl <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , CdSO <sub>4</sub> , CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<b>La(III)</b>	LaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , La(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
<b>Hg(II)</b>	Hg(OH) <sub>2</sub>		
<b>Tl(I, (III))</b>	Tl <sup>+</sup> , Tl(OH) <sub>3</sub> , Tl(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
<b>Pb(II)</b>	PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup> , org, PbSO <sub>4</sub> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	PbCO <sub>3</sub> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Pb(OH) <sup>+</sup>
<b>Bi(III)</b>	Bi(OH) <sub>3</sub>		
<b>Th(IV)</b>	Th(OH) <sub>4</sub>		
<b>U(VI)</b>	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>		

Table 4: principales espèces des métaux et métalloïdes dans les eaux de surface et les solutions des sols acides et basiques (en parenthèse: degré d'oxydation). Pour les eaux de surface: seulement les espèces inorganiques, d'après Stumm & Morgan (1995); pour les solutions des sols: org = espèces organo-métalliques non différenciées, d'après Sposito (1989)

Ligand	log concentration [M]
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-4 à -2.3
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-6 à -4
Cl <sup>-</sup>	-5 à -3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-5 à -3
F <sup>-</sup>	-6 à -4
HS <sup>-</sup> /S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-6 à -3
Amino acides	-7 à -5
acides organiques	-6 à -4

Table 5: concentrations typiques de quelques ligands dans les eaux naturelles (Stumm & Morgan, 1995).

Comme nous le verrons par la suite, la spéciation des éléments est un paramètre majeur pour comprendre le comportement des éléments chimiques dans des systèmes naturels. Par exemple, l'arsenic est un cation As<sup>5+</sup>. Mais dans les eaux de surface, il forme un complexe anionique (HAsO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. C'est pourquoi, le comportement de l'arsenic est plus proche de celui d'un anion que du comportement des métaux lourds Pb, Hg... La spéciation d'un élément varie évidemment en fonction du milieu (conditions de Eh / pH, acides organiques, etc..). Il est donc important de connaître les conditions physico-chimiques du milieu naturel considéré (pour les eaux de sources alpines: neutre à basique, oxygène, pauvre en matière organique).

### Les métaux alcalins et alcalino-terreux: Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>

Les métaux alcalins et alcalino-terreux demeurent sous la forme d'ions libres dans les eaux de surfaces. Ils peuvent éventuellement former des complexes avec SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, dans des eaux très riches en sulfates. Les eaux de sources sont sous-saturées par rapport aux carbonates et sulfates de ces éléments (ainsi que chlorures et fluorures), à l'exception des eaux les plus chargées en sulfates qui atteignent l'équilibre vis-à-vis de la barite (BaSO<sub>4</sub>) et de la célestite (SrSO<sub>4</sub>).

- L'abondance du strontium dans les roches suit la séquence: gypses dolomitiques > calcaires > roches silicatées. Ces teneurs se répercutent directement sur les concentrations en solution, puisque les sulfates sont les plus solubles, et que les silicates, les plus pauvres en Sr, sont les moins solubles et les plus lents à se dissoudre (Figure 5).
- Le barium est abondant dans les roches granitiques et mafiques, plus que dans les calcaires et gypses. Il entre, en substitution de K et Ca, dans les feldspaths et les micas. Mais c'est dans les eaux des roches calcaires que les concentrations sont les plus fortes, d'où le rapport Ba/Rb élevé dans la Figure 5.
- Le rubidium, comme le barium, est particulièrement abondant dans les roches silicatées. Mais cette fois, ce sont les eaux sulfatées qui en sont particulièrement enrichies. Contenu des observations faites ci-dessus, Ba/Rb versus Sr permet de distinguer très grossièrement les eaux des lithologies silicatées, calcaires et gypseuses:

Les cations métalliques alcalins et alcalino-terreux sont donc influencés par les lithologies qu'ils traversent. Mais les teneurs totales dans les roches sont beaucoup moins importantes que la nature des minéraux sources: silicates, carbonates ou sulfates. La dissolution des minéraux de la roche régule les concentrations en solutions de ces éléments, ainsi que d'éventuels échanges cationiques. Cette dissolution dépend de la solubilité et des vitesses de dissolution des "minéraux-sources". Pour des eaux très chargées, la précipitation de sulfates de Sr ou Ba, ou la co-précipitation avec la calcite ou le gypse, peuvent participer à la régulation des teneurs.

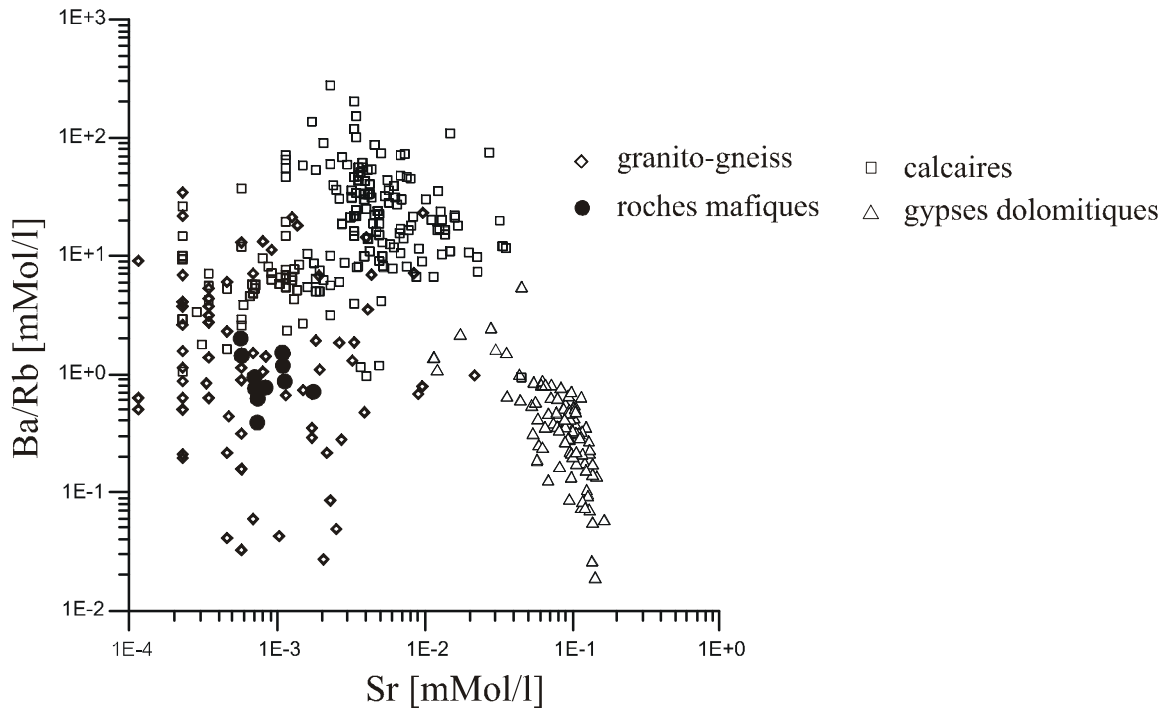


Figure 5: Ba/Rb versus Sr (molaire) pour les sources alpines et permettant la discrimination des lithologies silicatées, carbonatées et sulfatées (N=354).

### Les métaux de transition divalents: $\text{Co}^{++}$ , $\text{Ni}^{++}$ , $\text{Cu}^{++}$ , $\text{Zn}^{++}$ , $\text{Cd}^{++}$ , $\text{Pb}^{++}$

Pour des pH neutres à basiques, les espèces inorganiques des métaux de transition divalents sont des ions libres et des complexes avec  $\text{CO}_3^{2-}$ . En présence de matière organique, dans les solutions des sols par exemple, une part importante de  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Pb}^{++}$  forment des complexes organo-métalliques. Aucune relation n'est observée entre les concentrations aqueuses et les teneurs dans les roches. Le cas du nickel est particulièrement flagrant:

- dans les roches:  $\text{Ni}_{(\text{ultrabasiques})} = 2000 \text{ ppm}$ ,  $\text{Ni}_{(\text{mafiqes})} = 150 \text{ ppm}$ ,  $\text{Ni}_{(\text{gypse})} = 10 \text{ ppm}$
- dans les eaux les concentrations médianes sont:  $\text{Ni}_{(\text{ultrabasiques})} = 2.1 \text{ ppb}$ ,  $\text{Ni}_{(\text{mafiqes})} = 3.3 \text{ ppb}$ ,  $\text{Ni}_{(\text{gypse})} = 3.1 \text{ ppb}$ .

Cette homogénéité des concentrations dans les eaux est illustrée par la figure 6. Les eaux des roches silicatées et gypseuses sont indifférenciables du point de vue des teneurs en Ni et Zn. Les eaux des calcaires montrent une tendance générale à des concentrations légèrement plus basses que les autres eaux (même si les champs se recoupent). Par contre, de bonnes corrélations existent entre les métaux divalents en solution, en particulier pour les plus abondants: Cu, Ni et Zn (Figure 6).

Aucune des phases susceptibles de précipiter (oxyhydroxides, carbonates, sulfates) avec ces métaux n'est à saturation dans ces eaux. Dans des eaux naturelles basiques, ces éléments sont particulièrement sensibles à l'adsorption sur les oxyhydroxides de Fe et Al, et dans une moindre mesure sur les argiles. Par contre en milieu acide, ces métaux sont désorbés. L'adsorption des métaux de transition divalent sur les particules et les parois semble être le processus régulant les concentrations en solution

Lors d'une acidification modérée (pH=4-5), comme dans les solutions du sol, ces métaux se désorbent des surfaces. Ce processus, et une dissolution plus prononcée des minéraux primaires, peuvent expliquer les concentrations plus élevées dans les solutions acides des sols.

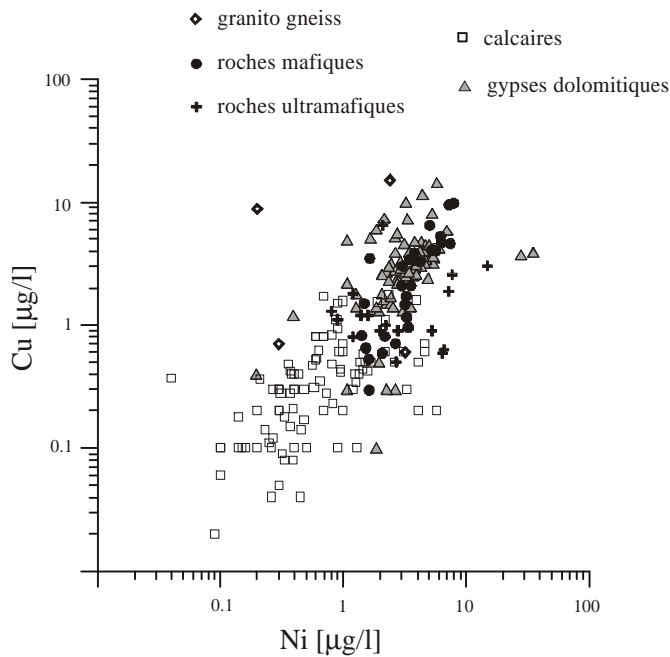


Figure 6: concentrations de Cu versus Ni, dans les eaux de sources (N=283).

### Les métaux trivalents : $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$

Le fer et l'aluminium sont des composants majeurs des roches. En milieu aqueux, ces métaux trivalents forment des complexes avec  $(\text{OH})_n$ . Ces complexes servent de précurseur à des molécules plus grandes qui précipitent (oxyhydroxides de Fe et Al). Ce sont les seuls éléments traces, avec Si et parfois Mn, à ne pas être systématiquement sous-saturés par rapport aux phases susceptibles de précipiter.

- les eaux de sources, toutes lithologies confondues, sont sous-saturées par rapport à  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ , fortement sursaturées par rapport à la goéthite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). L'indice de saturation (SI) de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$  passe de  $-4$  à  $+4$ , avec le pH qui augmente de 6 à 8.
- pour les oxyhydroxides d'aluminium, l'indice de saturation de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$  varie de 0 à  $-4$ , celui de la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de 0 à  $-2$ , et celui de la boémite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) de  $-2$  à  $+2$ .

Les oxyhydroxides de Fe et Al sont des composants importants des colloïdes et suspensions. De plus, ils offrent une surface de sorption importante pour les autres métaux. La solubilité des oxyhydroxides de fer ou d'aluminium est minimale pour  $\text{pH} = 6-9$ . Les eaux de sources sont, pour la plupart, dans une gamme de pH de 7 à 8.5, donc au minimum de ces solubilités. Par contre les solutions du sol, avec par exemple des pH de  $\sim 4.5$ , ont des concentrations en Fe et Al un à deux ordres de grandeur supérieures à celles des sources. Cette mise en solution de Al et Fe dans les horizons supérieurs du sol, puis la reprécipitation en oxyhydroxides dans les horizons d'accumulation sous-jacents est un processus pédologique classique, en particulier des podzosols.

Les oxyhydroxides de Fe et Al des sols, et les particules colloïdales des eaux indiquent que la précipitation est le processus régulateur de Al et Fe dans ces eaux oxygènes et neutres à basiques. Une grande partie du fer et de l'aluminium des eaux (même filtrées) et des solutions du sol est sous forme particulaire. Les teneurs observées dans les eaux de sources alpines ne reflètent pas les concentrations originales des roches, mais plutôt les charges colloïdales de ces eaux.

## Les métaux de valence V ou VI: U, Mo, W, Cr, V, As

Les principales espèces en solution des ces éléments sont des complexes anioniques, soit hydrolysés, soit avec l'oxygène ou  $\text{CO}_3^-$ . Cette caractéristique est importante, car à des pH basiques, la sorption des anions est faible, et elle est forte pour des eaux acides.

- U, Mo, W: il a déjà été montré que les teneurs en uranium des eaux des roches granitiques sont particulièrement élevées, parmi les eaux alpines (Baertchi & Keil 1992; Dominik et al, 1992; Pfeifer et al, 2000). Dans la figure 7, ces eaux se distinguent bien de celles qui ont circulé dans les calcaires. Les roches granitiques sont les plus riches en uranium, soit disséminé dans la roche, soit sous forme de minéralisations comme celles présentes dans le massif des Aiguilles Rouges. L'influence de ces minéralisations sur le flux d'uranium du Rhône, en amont du Lac Léman, a été mise en évidence par Dominik et al. (1992). Les concentrations en Mo et U sont positivement corrélées, au sein des eaux des calcaires, comme des granito-gneiss (Figure 7). Les roches silicatées sont aussi plus riches en Mo que les calcaires (Table 1).

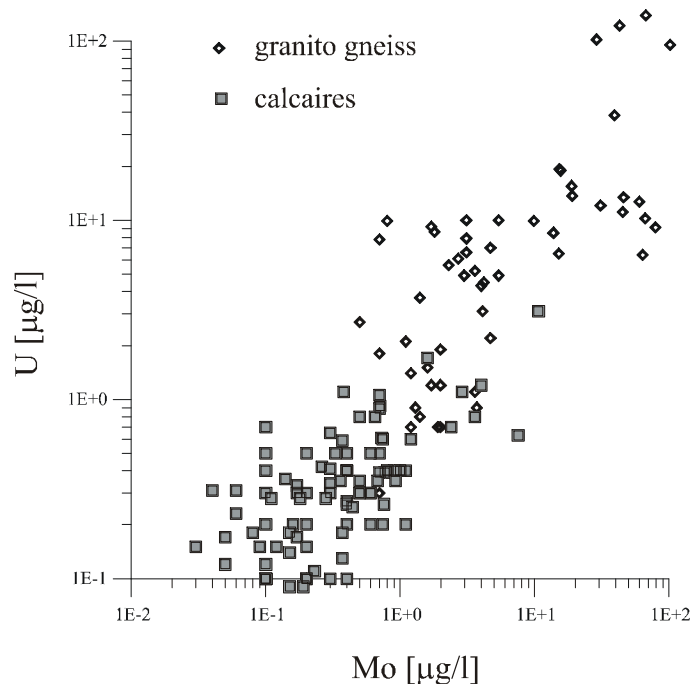


Figure 7: U versus Mo pour les eaux des roches granitiques et calcaires (N=161).

- Cr, V: pour les roches, c'est dans les basaltes, puis dans les autres roches silicatées, que le vanadium est le plus abondant. Les ultramafites sont particulièrement riches en Cr (~1800 ppm), suivies des basaltes (~180 ppm), puis des autres lithologies. Mais, les teneurs en chrome et vanadium des eaux naturelles sont souvent inférieures à 1 µg/l. Ces faibles teneurs rendent difficile la comparaison entre des travaux ou des procédures analytiques différentes. Néanmoins, plusieurs travaux montrent que les eaux ayant traversé des zones de roches ultrabasiques étaient enrichies en V et Cr.
- As: les teneurs en arsenic des eaux des roches silicatées sont globalement plus fortes que celles des eaux des roches carbonatées et sulfatées (Figure 8). Cette distinction est cohérente avec les teneurs dans les roches. Néanmoins des concentrations très élevées peuvent se rencontrer dans des eaux de gypses dolomitiques (Pfeifer et al, 2000), comme dans le Val d'Hérens. Les sulfures (arséno-pyrite) disséminés dans les roches silicatées, sont aussi des sources facilement solubles d'arsenic.

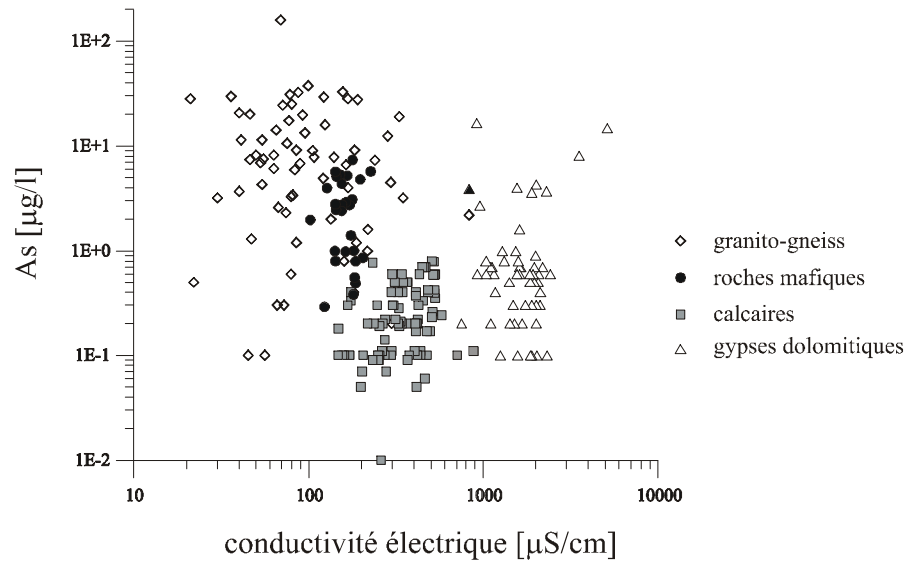


Figure 8: concentrations d'arsenic dans les eaux en fonction de la conductivité électrique (N=251).

## 6. SYNTHÈSE: PROCESSUS DE RÉGULATION

Les principaux processus prenant part à la régulation des éléments dans les eaux de sources alpines sont (Figure 9):

- La **dissolution** des phases minérales primaires des roches: les alcalins et alcalino-terreux dépendent principalement de la solubilité et de la vitesse de dissolution des minéraux primaires.
- La **précipitation** des oxyhydroxides de métaux trivalents comme le fer et l'aluminium.
- La **sorption** des métaux de transition divalents sur les parois et suspensions.
- Les cations métalliques de valences V et VI forment des **complexes anioniques** dans les eaux naturelles. Cette spéciation, moins sensible à la sorption en milieu basique, peut expliquer certaines des relations observées: U et Mo dans les eaux des granites, Cr dans celles des roches ultramafiques.
- Nous n'avons pas parlé ici des métaux de valence IV comme Mn et Ti. Ces métaux forment des oxo-complexes, sont susceptibles de précipiter et/ou s'adsorber, et sont fréquemment liés aux phases colloïdales. Mais ils sont encore relativement mal documentés dans les eaux alpines.

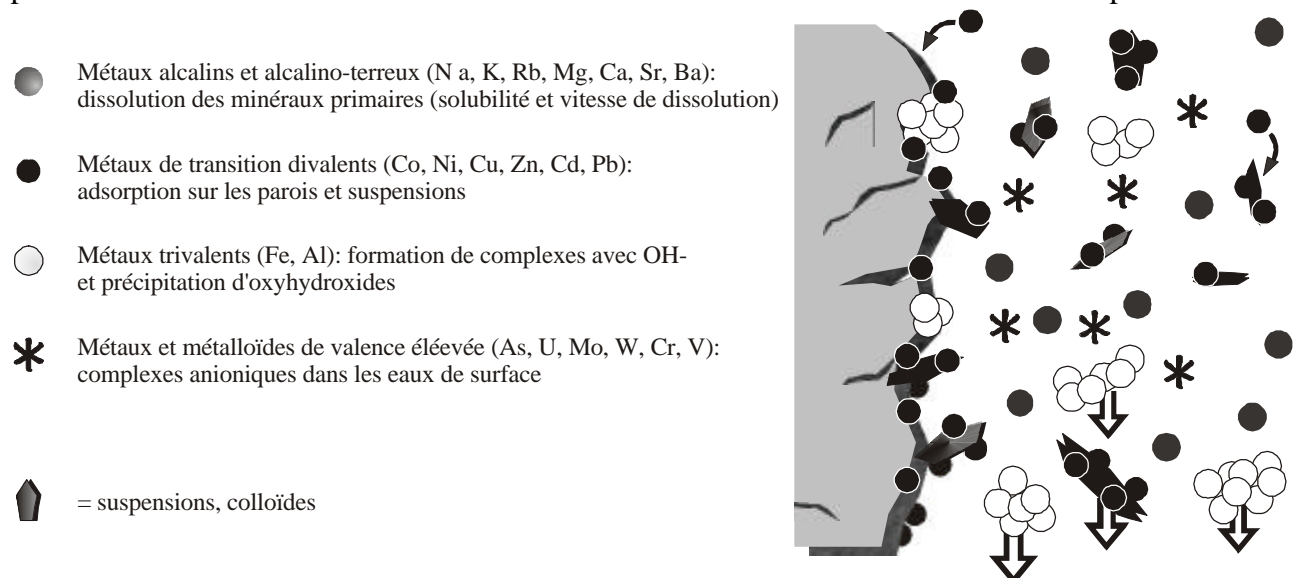


Figure 9: principes des régulation des métaux en solution dans une fracture

Ces processus expliquent pourquoi, dans un milieu oxique et neutre à basique, comme les eaux alpines, il n'y souvent pas de relation entre les teneurs dans les roches et les concentrations dans les eaux associées à ces lithologies.

Dans la Table 6 ont été réunies quelques caractéristiques et observations pour chaque familles d'éléments. La présence de zones minéralisées, de sulfures en particulier, peut générer des teneurs fortement supérieures à celles proposées précédemment.

éléments	espèces en solution	processus régulateur	solutions du sol (acides)	relations eau - lithologie	remarques
<b>Li(I), Rb(I), Sr(II), Ba(II)</b>	ions libres $M^+$ ou $M^{2+}$ (ev. complexes avec $SO_4^{2-}$ )	dissolution (ev. précipitation)	Sr, Li : pas d'effet observé Ba, Rb : $[M]_{\text{solution sol}} > [M]_{\text{source}}$	Ba ↑: calcaires Sr, Rb, Li ↑: gypses	échanges cationiques possibles avec les argiles, recyclage de la végétation
<b>Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)</b>	ions libres $M^{2+}$ et complexes avec $MCO_3^0$	sorption sur les oxyhydroxides de Fe et Al	$[M^{2+}]_{\text{solution sol}} > [M^{2+}]_{\text{source}}$ (sorption ↓)	indépendant des lithologies	$[M^{2+}]_{\text{pluies}} \approx [M^{2+}]_{\text{solution sol}}$ $[Pb^{2+}]_{\text{pluies}} > [Pb^{2+}]_{\text{solution sol}}$
<b>Al(III), Fe(III)</b>	complexes avec $OH^-$ : $M(OH)_3^0$ , $M(OH)_2^+$ , $M(OH)_4^-$	précipitation d'oxyhydroxides	$[M^{3+}]_{\text{solution sol}} > [M^{3+}]_{\text{source}}$ (solubilité hydroxides ↑)	indépendant des lithologies	sous forme particulaire (colloïdes)
<b>Mn(IV), Ti(IV)</b>	complexes avec $O_2^{4-}$ : $MO_2^0$	sorption de Mn (co-précipitation avec Fe-hydroxides ?)	$[Mn]_{\text{solution sol}} > [Mn]_{\text{source}}$ Ti ?	Mn ↑: gypses dolomitiques Ti: roches silicatées > calcaires	$[Mn]_{\text{pluies}} \approx [Mn]_{\text{solution sol}}$
<b>U(VI), Mo(VI), W(VI)</b>	complexes anioniques: $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ , $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ , $MoO_4^{2-}$	dissolution	?	U, Mo, W ↑: granito-gneiss	
<b>Cr(VI), V(V)</b>	complexes anioniques: $CrO_4^{2-}$ , $HVO_4^{3-}$ , $H_2VO_4^{4-}$	dissolution (co-précipitation avec Fe-hydroxides ?)	pas d'effet observé	Cr, V ↑: roches ultramafiques et mafiques	concentrations < 1 µg/l ! $[M]_{\text{pluies}} \geq [M]_{\text{solution sol}}$
<b>As(V)</b>	complexes anioniques: $HAso_2^+$	dissolution	pas d'effet systématique observé	As ↑: roches silicatées et zones minéralisées (parfois gypses)	

Table 6: récapitulatif des propriétés des éléments traces en solution, dans les eaux de sources et les solutions du sol en milieu alpin; relations éventuelles avec les teneurs des roches.



## 7. REMARQUES:

Nous n'avons parlé ici que de la composition chimique des eaux de sources. La composition d'une telle eau peut être considérée comme le stade final de l'évolution : eau de pluie → solution du sol → eau des fractures et porosités de la roche → eau de source. La figure 10 illustre cette évolution chimique pour différents éléments traces dans les cas d'un sol du Val d'Hérens (voir aussi la présentation de R. Dalla Piazza). On remarquera en particulier l'importance des apports atmosphériques pour Pb, Zn, Cu.

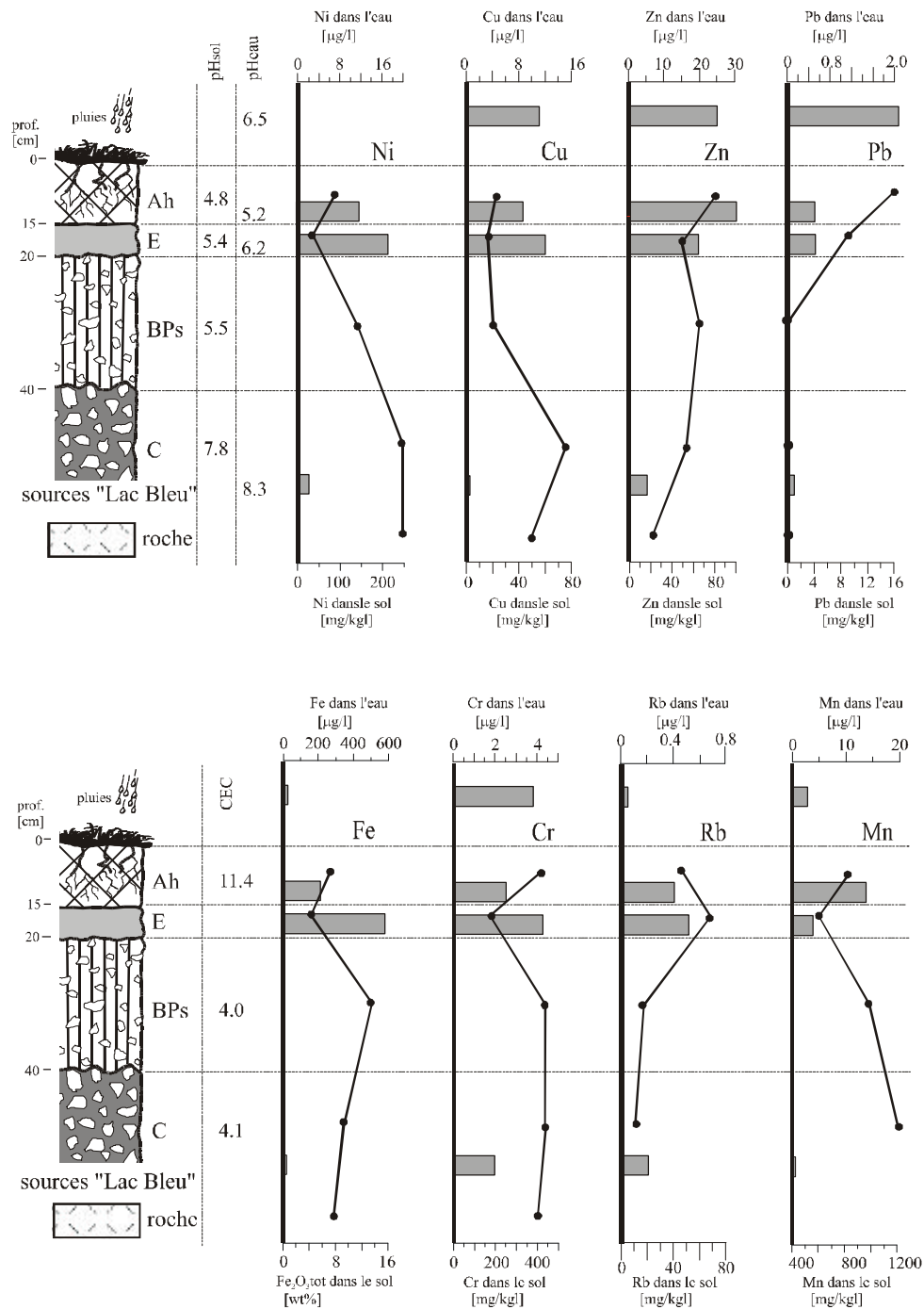


Figure 10 : concentrations en 8 éléments des sols et phases aqueuses sur le site du Lac Bleu. Les barres grisées figurent les concentrations dans les eaux (pluies – solutions du sol – sources) et les ronds noirs les concentrations dans la fraction de sol inférieure à 2mm (XRF).  $pH_{sol}$  = pH du sol par extraction  $H_2O$ ;  $pH_{eaux}$  = pH des pluies, solutions du sol et sources; CEC = capacité d'échange cationique.

## **CHIMIE DES EAUX NATURELLES - QUELQUES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

### **POUR COMMENCER**

- Appelo, C. A. J. and D. Postma** (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Brookfield, VT, A.A. Balkema.
- Mazor, E.** (1996). *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, Marcel Dekker.
- Anderson, G. M.** (1996). *Thermodynamics of Natural Systems*. New York, John Wiley & Sons.
- Drever, J. I.** (1988). *The Geochemistry of Natural Waters*. New Jersey, Prentice Hall.
- Berner, E. K. and R. A. Berner** (1987). *The global water cycle*, Prentice-Hall.

### **ELÉMENTS TRACES**

- Sigg, L. et al.** (1992). *Chimie des milieux aquatiques*, Masson.
- Salbu, B. and E. Steiness**, Eds. (1995). *Trace elements in natural waters*. Boca Raton, CRC press.
- Hem, J. D.** (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Reston, VA, U. S. Geological Survey.

### **LECTURES AVANCÉES**

- Anderson, G. M. and D. A. Crerar** (1993). *Thermodynamics in Geochemistry - The Equilibrium Model*, Oxford U.Press.
- Morel, F. M. M. and J. G. Hering** (1993). *Principles and applications of aquatic chemistry*. New York, NY, United States, John Wiley & Sons.
- Stumm, W. and J. J. Morgan** (1995). *Aquatic chemistry; chemical equilibria and rates in natural waters*. New York, NY, United States, John Wiley & Sons.

### **ELÉMENTS TRACES DANS LES EAUX ALPINES:**

- Basabe, P. P.** (1992). *Typologie des eaux souterraines du flysch de la nappe tectonique du Niesen (Préalpes suisses)*. Génie civil. Lausanne, Ecole polytechnique fédérale: 200.
- Dematteis, A.** (1995). *Typologie géochimique des eaux des aquifères carbonatés des chaînes alpines en Europe centrale et méridionale*. Génie civil. Lausanne, Ecole polytechnique fédérale.
- Derron, M.-H.** (1999). *Interaction eau-roche de basse température: géochimie des métaux dans l'altération météoriques des roches mafiques alpines*. Sciences de la Terre. Lausanne, Université de Lausanne: 209.
- Dubois, J.-D.** (1992). *Typologie des aquifères du cristallin: exemple des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc (France, Italie, Suisse)*. Génie civil. Lausanne, Ecole polytechnique fédérale: 324.
- Hesske, S.** (1995). *Typologie des eaux souterraines de la Molasse entre Chambéry et Linz (France, Suisse, Allemagne, Autriche)*. GEOLEP - GC. Lausanne, Ecole Polytechnique Fédérale.
- Mandia, Y.** (1991). *Typologie des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin lémanique du Rhône (Alpes occidentales)*. Génie civil. Lausanne, Ecole polytechnique fédérale: 345.
- Pfeifer, H. R.** (1977). "A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks." *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen = Bulletin Suisse de Mineralogie et Petrographie* 57(3): 361-396.