UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER U.F.R. Sciences de la Vie et de la Terre

THESE pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE III

Discipline : Géochimie des Eaux Continentales

présentée et soutenue par Gwénaël BARROUX

Titre :

Etude biogéochimique d'un système lacustre de la plaine d'inondation amazonienne

Cas de la várzea de Curuaí (Pará, Brésil)

Directeur de thèse : M. Patrick SEYLER, DR IRD, Toulouse Co-directeur de thèse : M. Jérôme VIERS, MC UPS, Toulouse

Jury

M. Jean-Marc Montel,
Mme Aline Dia,
Mme Françoise Elbaz-Poulichet,
M. Bernard Dupré,
M. Géraldo Boaventura,

Président Rapporteur Rapporteur Invité Examinateur

Table des Matières

Table des Matières 5			
Introduction13			
Chapitre I	Sites d'Etudes		
l.1 Le	e bassin amazonien : Généralités23		
I.2 La	a várzea de Curuaí		
l.3 Le	e site de Marchantaria35		
Chapitre II	Outils et méthodes		
ll.1 Le	es campagnes d'échantillonnage41		
II 2 Pr	rélèvements et mesures de terrain 43		
II.2.1	Préparation du matériel de terrain		
11.2.2	Prélèvements et mesures in situ		
II.2.3	Filtration des échantillons44		
II.3 Ar	nalyses et préparations des échantillons45		
II.3.1	Áttaque des échantillons d'eau brute45		
11.3.2	Attaque des échantillons de végétaux46		
11.3.3	Séparation des terres rares sur colonnes échangeuses		
II.3.4	Validation des données acquises48		
	·		
Chapitre III	Résultats		
	es sédiments de la plaine d'inondation 57		
III.1.1	La minéralogie des sédiments de fond		
III 1 2	La composition chimique des sédiments		
III.2 Le	es eaux de la plaine d'inondation du Lago Grande de Curuaí		
III.2.1	Caractéristiques physico-chimiques des eaux des lacs		
111.2.	.1.1 Les lacs sous forte influence de l'Amazone ou lacs « proximaux »61		
	.2.1.1.1 Les paramètres physico-chimiques		
III	.2.1.1.2 Les éléments traces dans la phase dissoute (<0.22µm)		
111	.2.1.1.3 Distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase		
to	tale 64		
III.2.	.1.2 Les lacs peu ou pas influencés par l'Amazone ou lacs « distaux »66		
III.2.2	Distribution verticale des éléments dans les lacs de la várzea		
III.2.	2.1 Distribution verticale dans le lac A9 (bloom phytoplanctonique)70		
III.2	.2.2 Distribution verticale dans le lac A20 (sans bloom phytoplanctonique)		
	74		
III.2	.2.3 Synthèse de la distribution verticale des éléments dans les colonnes		
d'ea	iu 74		

III.3 Caractéristiques physico-chimiques des « entrées » du système várzea	.77
III.3.1 La source « Amazone »	.77
III.3.1.1 Paramètres physico-chimiques	.77
III.3.1.2 Les concentrations en ions majeurs dans la phase dissoute (<0,22	
μm) 78	
III.3.1.3 Les éléments traces	.79
III.3.1.3.1 Les concentrations en éléments traces dans la phase dissoute	
(<0,22 µm) 79	
III.3.1.3.2 Distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase	
totale 80	
III.3.2 L'apport par les eaux de ruissellement	.81
III.3.3 L'apport par les eaux souterraines	.82
Chapitre IV Etude Géochimique de la várzea de Curuaí	.85
IV 1 Les sédiments de la plaine d'inondation	88
IV.1 1 Origine des sédiments	.00
IV 1.2 Processus d'altération des sédiments	.00
IV.1.3 Schéma concentuel de la sédimentation dans la plaine de Curuaí :	. 71
Altération dans les lacs provinaux et mélande dans les lacs distaux	101
	101
IV.2 Comportement des éléments au sein de 2 lacs de la várzea1	103
IV.2.1 Introduction1	103
IV.2.2 Stratification physique1	103
IV.2.3 Stratification chimique1	104
IV.2.3.1 pH et COD1	104
IV.2.3.2 Comportement des terres rares et indication sur le potentiel redox.1	106
IV.2.3.3 Equilibres thermodynamiques au sein de la colonne d'eau1	108
IV.2.4 Superposition des processus biotiques et abiotiques1	13
IV.2.5 Conclusions sur la colonne d'eau1	121
IV 2 Madéligation de la plaine d'incendation de Curupí	172
IV.3 Modelisation de la plaine d'inondation de Curual	123
IV.3.2 Modélisation bydrologique de la vérzea de Curuaí	125
IV.3.2 INIQUEISATION HYDROLOGIQUE DE la varzea de Curuar	125
IV 3 2 1 1 Résumé de l'article	125
IV.3.2.1.1 Article Bonnet Barroux et al. (2005) soumis dans « Journal of	123
Hydrology »	128
IV 3 2 1 3 Conclusion du bilan hydrologique	120
IV 3.2.2. Modélisation des échanges inter-lacs	150
IV 3 2 2 1 Le modèle et les données utilisées	157
IV 3222 Calibration du modèle	160
IV 3 2 2 3 Influence des échanges avec la nappe	162
IV 3 2 2 4 Vérification du calage du modèle	165
IV 3 2 2 5 Dynamique des mélanges et temps de résidence des différents	100
lacs	66
IV.3.3 Identification des éléments chimiques à comportement non conservatif 1	171
IV.3.3.1 Eléments à comportement peu contraint par le cvcle hvdrologique.	172
IV.3.3.2 Eléments en phase avec le cycle hydrologique	175
IV.3.4 Bilan hydrochimique de la várzea	179

IV.3.4.1 Généralisation des observations à l'ensemble de la plaine d'inondation	
Chapitre V Rôle de la végétation	
V.1 Introduction	
V.2 "The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River main stem (Brazil)": publié dans Science of Total Environment n°339 (2005)	
V.3 Conclusion	
Chapitre VI Impact des várzea sur le cycle des éléments dans l'Amazone	
VI.1 Introduction	
VI.2 Article "Seasonal dissolved rare earth element dynamics of the Amazon River main stem, its tributaries, and the Curuaí floodplain" soumis à G ³	
Conclusion générale	
Bibliographie	
Liste des figures	
ANNEXES	

Introduction

L'étude des grands cycles biogéochimiques est aujourd'hui l'un des enjeux majeurs de la recherche. Leur compréhension est capitale pour envisager une gestion raisonnée des milieux naturels autant d'un point de vue environnemental (protection de la biodiversité, de la qualité des eaux océaniques et continentales, de l'air, des sols...) que d'un point de vue économique (gestion des ressources en eau, des ressources agricoles ou piscicoles) (Georgescu-Roagen 1971). En effet, depuis l'avènement de la « révolution industrielle », l'accroissement de l'activité anthropique (exploitation minière, industrie, agriculture, expansion des villes) au cours de ces deux derniers siècles a laissé des traces visibles au sein de nos environnements. Par exemple, la consommation d'énergie fossile (activité industrielle, agriculture intensive, transports) est responsable de la forte augmentation de la teneur en dioxyde de carbone (CO₂) et en méthane (CH₄) dans l'atmosphère depuis le milieu du XIX siècle, elle-même responsable de l'accroissement de l'effet de serre(Siegenthaler et al. 1988; Etheridge et al. 1996). Le GIEC (Groupement Intergouvernemental sur l'Evolution Climatique) dans son troisième rapport daté de 2001 propose un ensemble de scenarii sur l'évolution du climat de la Terre. Parmi ceux-ci, le modèle le plus pessimiste, code A1F1, prévoit des concentrations en CO₂ proche de 1000 ppmv (*parties par million par unité de volume*) en 2100 alors qu'elle est aujourd'hui de 370 ppmv (Keeling et Whorf 2000) et corrélativement une température moyenne d'environ 6°C plus forte que celle d'aujourd'hui.

L'impact anthropique sur notre environnement et sur la santé humaine est peut-être encore plus directement perceptible à travers les pollutions en métaux des eaux, des sols ou des sédiments (exemple : cadmium (Cd), mercure (Hg)). Leur bioaccumulation et leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants, végétaux ou animaux dépendent de leur abondance, c'est-à-dire leur concentration dans le milieu considéré, ainsi que de leur spéciation, c'est-à-dire la forme chimique sous laquelle ils se trouvent. Ces métaux peuvent avoir des conséquences graves sur l'écologie des systèmes naturels et au-delà sur la santé des populations humaines. D'un point de vue économique, certaines activités peuvent également être directement menacées par les métaux lourds. Le cas de la pollution en cadmium dans le bassin de Decazeville (Aveyron, France) en est un exemple (Blanc et al. 1999; Ciutat et Boudou 2003; Audry et al. 2004). Les fortes teneurs en cadmium présentes dans ce bassin versant entraînent des concentrations élevées dans la partie aval de ce bassin versant et dans le courant marin qui reçoit ces eaux ; le parc ostréicole de Marennes d'Oléron (Charente Maritime, France), situé dans

le panache de ce courant, est de ce fait l'objet d'un suivi biogéochimique rigoureux pour vérifier la conformité des huîtres avec les normes européennes récemment renforcées (79/923/CEE) (Ciutat et Boudou 2003).

La compréhension du cycle des éléments nécessite une approche globale quantitative, qualitative et pluridisciplinaire. L'approche quantitative vise à définir les stocks d'éléments contenus dans chacun des réservoirs biotiques et abiotiques, ainsi que les flux associés au sein de ces réservoirs et entre chacun d'eux. L'approche qualitative vise à comprendre les mécanismes qui contrôlent ces flux. Ceux-ci sont contrôlés par de nombreux processus physico-chimiques, qui se produisent aux interfaces solide-solution, et par des processus biologiques pour tout ce qui concerne les organismes vivants. Ces différents réservoirs peuvent se concevoir à différentes échelles, globale ou locale. A l'échelle globale, les éléments se distribuent entre les réservoirs lithosphère, biosphère, atmosphère et hydrosphère. A une échelle locale, comme celle d'un sol, on peut par exemple concevoir cette distribution entre les minéraux, les végétaux et les eaux interstitielles.

Les éléments réalisent un cycle complet pendant une certaine durée, qui dépend des temps de transfert entre chaque réservoir et des temps de résidence intrinsèque. Ces temps de transfert et de résidence sont fonctions de l'ensemble des processus physicochimiques et biologiques auxquels sont soumis les éléments. Pour passer d'un réservoir à un autre, les éléments sont transportés sous forme de gaz, de particules (dans l'atmosphère ou dans les cours d'eau) ou sous forme dissoute (dans les précipitations, les cours d'eau, les océans, etc.). Dans ce cycle, les fleuves constituent le vecteur de matière le plus important des continents vers les océans. En effet, chaque année, environ 40 000 km³ d'eau sont apportés par les fleuves à l'océan (Baumgartner et Reichel 1975; Shiklomanov et Sokolov 1983).

Parmi l'ensemble des fleuves, l'Amazone draine le plus grand bassin fluvial avec une surface de près de 6 10⁶ km². Elle apporte 14% de l'eau douce à l'océan mondial (débit moyen de 170 000 km³) (Callède et al. 2004) et 6% des matières solides (Milliman et Meade 1983). Son bassin versant est couvert à 90% par la forêt tropicale. Il joue par conséquent un rôle important dans le climat global, le cycle du carbone et la biodiversité. De par ses caractéristiques hydrologiques, il joue également un rôle

prépondérant dans le transfert des éléments, majeurs et traces, exportés des continents vers les océans. Si l'on souhaite rendre compte du transfert global des éléments à la surface de la Terre, le bassin de l'Amazone est particulièrement approprié à l'étude du transfert des éléments. Ceci est l'objectif de l'ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) HyBam (Hydrologie et Géochimie du Bassin Amazonien) et de programmes de recherches associés dans lequel cette étude s'insère.

Pour ce travail de thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux rôles joués par les plaines d'inondation de l'Amazone, appelées « várzeas » au Brésil. Lors des crues de l'Amazone, des superficies importantes de prairies et de forêts sont recouvertes par les eaux du fleuve (de 200 000 km² à 300 000 km² pour l'ensemble du bassin (Martinez et Le Toan 2006)). Ces milieux sont le siège de nombreux processus bio/physico-chimiques et leur rôle dans le transfert des éléments pose de nombreuses questions à la communauté scientifique.

Les questions centrales sont : comment fonctionnent les zones d'inondation de l'Amazone et quelle est leur contribution à la dynamique géochimique du fleuve ? Pour répondre à cette question, nous devons envisager plusieurs aspects du fonctionnement de ces plaines d'inondation.

Leur influence potentielle est directement liée à l'ensemble des processus physicochimiques et biologiques qui se déroulent dans un tel milieu. Nous pouvons formuler ces aspects par les questions suivantes :

- Quels sont les échanges susceptibles de se produire entre la colonne d'eau et les sédiments en suspension ou de fond? Quels sont les processus qui régissent ces échanges?
- Les sédiments de fond sont-ils soumis à des processus diagénétiques précoces ?
- Comment évolue la composition chimique des eaux lors de leur séjour dans la várzea ?
- Quel est le rôle de la matière organique? Des compartiments biologiques ?

Qu'ils soient biologiques ou physico-chimiques, l'ensemble des processus sera fortement dépendant de l'alternance des périodes de hautes et basses eaux. L'alternance entre hautes et basses eaux a été conceptualisée sous le nom de « flood-

pulse concept » par Junk (1989; 1997). Il décrit les plaines d'inondation et le fleuve comme une unité indivisible et étroitement liée par leur interdépendance hydrologique et sédimentaire. Cette liaison est continue dans le temps, les évolutions du milieu (várzea) isolé lors des basses eaux étant conditionnées par son passé proche en liaison avec le fleuve. Les implications écologiques de cette alternance sont importantes. En effet, le renouvellement des eaux dans ce milieu permet de renouveler les ressources en nutriments du milieu (Furch et Junk 1993), rendant ainsi la productivité de ces milieux tout à fait remarquable autant pour les macrophytes (Piedade et al. 1991) que pour les plantes pérennes (Piedade et al. 2001) ou les communautés phytoplanctoniques (Forsberg et al. 1991; Ibanez 1998). Du fait de l'alternance entre hautes eaux et basses eaux, il est probable que le milieu présente des conditions réductrices (basses eaux) ou oxydantes (hautes eaux) au cours de son cycle hydrologique (Kreibich et Kern 2003).

Ce travail se propose, dans un premier temps, de présenter brièvement le bassin amazonien dans son ensemble puis le site que nous avons choisi d'étudier : le système lacustre de la plaine d'inondation « Lago Grande de Curuaí », situé sur le cours inférieur de l'Amazone à proximité de la ville d'Óbidos (Etat du Pará, Brésil).

Nous présenterons ensuite les outils et les méthodes d'études que nous avons mis en œuvre au cours de cette étude. Les résultats obtenus seront détaillés et critiqués. Nous tenterons alors d'interpréter ces données pour répondre aux questions précédemment posées. Nous discuterons d'abord du réservoir sédiment puis de la colonne d'eau. Nous aurons alors la possibilité de présenter un modèle mathématique simple qui s'attache à reproduire les variations saisonnières des concentrations élémentaires dissoutes dans plusieurs lacs de la plaine d'inondation. En comparant les concentrations simulées à celles que nous avons mesurées dans la várzea, nous proposerons un bilan de stockage et de transfert entre la plaine d'inondation et l'Amazone. Dans le chapitre suivant, nous présenterons nos travaux sur le rôle de la végétation dans ces milieux. Enfin, nous essaierons de dégager les grands traits des relations hydro-géochimiques entre fleuve et plaine d'inondation en utilisant les éléments du groupe des terres rares.

Chapitre I Sites d'Etudes

I.1 Le bassin amazonien : Généralités

L'Amazone est le premier fleuve de la Terre par son débit ($Q_m = 170\ 000\ m^3/s$), par la surface de son bassin versant (6,15 $10^6\ km^2$) et par sa longueur (plus de 7000 km entre ses sources andines et l'embouchure) (Molinier et al. 1997; Guyot et al. 1998; Callède et al. 2004). L'ensemble du bassin versant est situé entre les latitudes 4N et 20S et les longitudes 50W et 78W et s'étend de la cordil lère des Andes à l'océan Atlantique (Figure 1). Il est en majeure partie recouvert par la plus grande forêt tropicale du monde, abritant une très grande richesse floristique et faunistique (plus d'un million d'espèces recensées soit plus de 50% de la biodiversité de la planète).





Le bassin amazonien est une vaste dépression présentant des limites géomorphologiques variées. A l'ouest le bassin amazonien est bordé par la Cordillère des Andes caractérisée par un relief fort avec des sommets culminants à plus de 6000 m. Au nord s'étendent les Serras (grands plateaux montagneux), avec des

altitudes maximum et très locales de 2500 à 3000 m, et au sud des plateaux d'altitudes modérées (800 à 1000 m). L'ensemble s'incline avec de faibles pentes vers les plaines centrales et le lit de l'Amazone. Près de 40 % du bassin se situe à une altitude inférieure à 200 m (Figure 2).



Figure 2 : Courbe hypsométrique du bassin de l'Amazone (Guyot 1993).

D'un point de vue géologique, le bassin versant est constitué de trois grandes unités structurales : le socle cristallin des boucliers brésiliens au sud et guyanais au nord, une vaste unité sédimentaire en forme d'éventail formant une bande d'environ 350 km de large à l'est, et s'ouvrant largement à l'amont sur une distance de plus de 2 000 km ; enfin à l'ouest, la chaîne Andine borde ce bassin sédimentaire et constitue une bande étroite de 100 à 200 km de large (Figure 1).

Le réseau hydrographique du bassin est très dense avec plus de 1100 cours d'eau répertoriés.

Depuis Sioli (1967), les cours d'eau amazoniens sont classés en fonction de leurs caractéristiques visuelles en trois catégories : eaux « blanches », eaux « claires » et eaux « noires ». Par exemple, les eaux du Rio Solimões sont dites « blanches » du fait d'une forte teneur en matière en suspension (M.E.S. ; moyenne de 100 mg/L) et celles du Rio Negro, riches en matière organique et pauvres en matière en suspension, sont appelées « eaux noires ». Les eaux du Rio Tapajós, pauvres en matière en suspension et en matière organique sont dites « claires ».

L'Amazone *stricto sensus* se forme à la hauteur de Manaus (Etat d'Amazonie, Brésil), par la confluence de deux fleuves majeurs : le Rio Solimões (parfois appelé l'Amazone supérieur) dont l'origine est principalement andine et le Rio Negro dont la source se situe en Colombie et qui draine le bouclier guyanais. Ces deux fleuves présentent respectivement des débits moyens de 103 000 m³/s et 28 000 m³/s (Molinier et al. 1997; Guyot et al. 1998; Callède et al. 2004).

A l'aval, on compte quatre principaux affluents de l'Amazone. Le Rio Madeira (31 200 m³/s, eaux blanches) dont la source est andine, le Rio Trombetas (2 555 m³/s, eaux claires) qui provient du bouclier guyanais et présente des eaux pauvres en MES et en matière organique, le Rio Tapajós (13 500 m³/s, eaux claires) qui rejoint l'Amazone au niveau de Santarém et qui provient des plateaux du Mato Grosso et enfin le Rio Xingú (9700 m³/s, eaux claires) qui provient de la partie orientale du bouclier brésilien. L'ouverture sur l'océan atlantique se fait par un estuaire dont la largeur excède 25 kilomètres. Les données de débit sont tirées de Callède et al. (2004). La figure 3 présente le réseau hydrographique de l'Amazone.



Figure 3 : Réseau hydrologique de l'Amazone (F. Seyler, comm. pers.)

On retrouve à partir des principales caractéristiques chimiques, les types d'eau qui avaient été défini par Sioli (1985). Pour illustrer ce propos, nous avons reporté ici une figure issue de Seyler and Boaventura (2003) qui représente les différents tributaires de l'Amazone en fonction du pH et de l'alcalinité de leurs eaux (

Figure 4).

En bleu et jaune sont représentées les eaux dites « blanches » qui présentent des pH proches de la neutralité et des alcalinités relativement élevées. C'est le cas des eaux du Rio Solimões (bleu) et du Rio Madeira (jaune).

A l'autre extrémité les eaux du Rio Negro (rose) sont suffisamment acides pour qu'il n'y ait pas d'espèces carbonatées.

Enfin, ce diagramme permet aussi de séparer les affluents du Rio Solimões qui drainent les cours d'eau du piémont andin, tel que le Purus ou le Jurua.



Alcalinité (meq/l)

Figure **4** : Répartitions des principaux cours d'eau du bassin amazonien en fonction du pH et de l'alcalinité (meq/L) de leurs eaux. (P. Seyler, comm. pers.). Chaque cadran peut être associé à un type d'eau (noire ou blanche).

L'ensemble du bassin amazonien se situe essentiellement dans la zone équatoriale et est caractérisé par un climat chaud, humide et une pluviométrie élevée. Le cycle hydrologique sur le bassin de l'Amazone est relativement bien connu (Salati et al. 1979; Gat et Matsui 1991; Martinelli et al. 1996; Guyot et al. 1998; Costa et Foley 1999;

Callède et al. 2004). Le flux d'eau entrant sur le bassin est essentiellement constitué de masses de vapeur d'eau évaporées de l'Océan Atlantique et emportées vers l'ouest par les vents dominants. La pluviométrie moyenne sur le bassin est de l'ordre de 2000 mm par an (Matsui et al. 1983), alors que le flux de sortie fluvial est de l'ordre de 200 000 m³/s soit l'équivalent d'un peu plus de 1000 mm par an. Cette différence est due au fait que les précipitations sont partiellement recyclées à l'intérieur même du bassin par évapotranspiration de la végétation, des sols et des eaux libres (Gat et Matsui 1991).

L'hydrologie de l'Amazone est principalement régie par celle de ses trois affluents majeurs (Rio Solimões, Rio Negro et Rio Madeira) dont les crues sont légèrement décalées dans le temps (Sioli 1967; Molinier et al. 1997; Callède et al. 2004). La Figure 5 représente le débit moyen de l'Amazone et l'écart type associé, calculé sur une période de 36 ans. On voit également sur le graphique les débits moyens annuels des principaux affluents.



Figure **5** : Hydrogramme moyen (données acquises de 1968-2004, ANA, Brésil) de l'Amazone à Óbidos, du Madeira à Porto Velho, du Negro à Manaus et du Solimões à Manacapuru. La bande bleue représente l'écart à la moyenne des débits de l'amazone.

Le marnage entre les périodes de hautes eaux et basses eaux au cours du cycle hydrologique de l'Amazone varie de 10 m à Manaus à 7 m à l'embouchure. Lors des crues, l'Amazone déborde inondant ainsi de larges surfaces de prairies et de forêts

constituant les plaines d'inondation. Des études précédentes ont permis d'évaluer la quantité de MES (Filizola 2003), la quantité de carbone organique dissous et particulaire (Moreira-Turcq et al. 2003b), la quantité de certains éléments traces (Gaillardet et al. 1997; Seyler et Boaventura 2003) et d'éléments majeurs (Stallard et Edmond 1981; 1983) exportés à l'océan chaque année. Quelques études (Stallard et Edmond 1983; Gaillardet et al. 1997; Elbaz-Poulichet et al. 1999; Patel et al. 1999; Benedetti et al. 2003; Maurice-Bourgoin et al. 2003; Seyler et Boaventura 2003) ont tenté de définir la part prise par les apports des principaux affluents dans la composition chimique du fleuve amazone au cours du temps. Très récemment, Tardy et al. (2005) ont proposé un modèle hydrochimique de ces transferts.

Cependant, très peu d'études ont pris en compte le rôle de ces plaines d'inondation sur la géochimie du fleuve. On dénombre plus de 6000 lacs le long de l'Amazone et de ses principaux affluents pour des surfaces estimées entre 200 000 et 500 000 km² (Junk et al. 1989; Sippel et al. 1992; Hess et al. 2003; Martinez et Le Toan 2006). Des études ont été menées sur les relations hydrologiques (Melack 1984; Mertes 1994; Lesack et Melack 1995; Bonnet et al. 2004) des várzeas et de l'Amazone. Selon ces auteurs, entre 20 et 30% du volume du fleuve transiterait annuellement par ces milieux. Plusieurs études se sont attachées à caractériser la dynamique sédimentaire de ces plaines (Junk 1985; Meade et al. 1985; Mertes 1994; Dunne et al. 1998; Latrubesse et Franzinelli 2002; Moreira-Turcq et al. 2004). Il en ressort que la plus grande partie des sédiments des várzeas se dépose lors des phases de montée des eaux de l'Amazone et qu'une partie plus faible est exportée lors des phases de décrue. Les taux de déposition mesurés dans les plaines d'inondation sont extrêmement variables, avec des valeurs comprises entre 0,1 et 1,2 cm par an selon les auteurs et les plaines d'inondation considérées au sein du bassin amazonien (Moreira-Turcg et al. 2004). Des taux de déposition jusqu'à 84 cm par an ont été estimés (Mertes 1994), montrant l'hétérogénéité des processus de dépôt de MES dans les plaines d'inondation.

De nombreux travaux d'écologie ont montré que ces milieux sont caractérisés par une intense activité biologique (Junk 1982; Forsberg et al. 1991; Piedade et al. 1991; Furch et Junk 1993; Ibanez 1998). Enfin, si les aspects hydrologique, sédimentologique et écologique des plaines d'inondation ont été largement discutés, peu de travaux se sont intéressées à l'étude géochimique des várzeas. Nous pouvons néanmoins citer les travaux suivants, (Furch et al. 1983; Furch 1984; Furch et Klinge 1989; Furch et Junk 1993; Weber et al. 1996; Kreibich et Kern 2003; Martinelli et al. 2003) qui traitent des

relations entre les éléments majeurs (les nutriments C, K, N, P) et le développement de la végétation dans ces plaines. D'autre part, Konhauser et al. (1994) a montré que la géochimie des éléments traces dans les lacs des plaines d'inondation du Rio Solimões et du Rio Negro est en relation avec la lithologie des bassins. Enfin, les plaines d'inondation du Brésil ont fait l'objet, ces dernières années, de publications concernant l'hydrologie (Lima et al. 2003; Bonnet et al. 2004), l'écologie (Albert 2002) ou la sédimentologie (Latrubesse et Franzinelli 2002; Moreira-Turcq et al. 2004; Latrubesse et al. 2005).

Notre étude a été réalisée sur un des systèmes lacustres de la plaine d'inondation amazonienne nommée « várzea de Curuaí » (Figure 6 et Figure 9). Ce site pilote du programme de recherche Hybam a été choisi antérieurement à la réalisation de ce travail en raison :

- De son caractère représentatif (superficie moyenne des lacs : 2000 km², superficie du bassin versant : 4000 km²).
- De sa relative facilité d'accès.
- De l'existence d'un réseau de mesure des hauteurs d'eau dans les lacs et sur les deux principaux chenaux de liaison, installé par l'agence brésilienne de l'eau (ANA) et complété par l'IRD (Figure 6).
- De l'influence relativement restreinte de l'effet de la marée dynamique (quelques centimètres en basses eaux).

D'autre part, la présence d'un village a permis de mettre en place un suivi d'échantillonnage réalisé par des observateurs locaux. Enfin, l'activité anthropique sur le site d'étude, caractérisée par la pêche artisanale et l'élevage, y est faible.



Figure **6** : Carte de situation des échelles limnimétriques et des mesures de courantométries dans la várzea de Curuaí.

I.2 La várzea de Curuaí

La várzea de Curuaí se situe dans l'état du Pará, entre Óbidos et Santarém (150S; 55°43W) (Figure 6, Figure 9 et Figure 10). Elle est bordée au nord, à l'est et à l'ouest par l'Amazone et au sud par une zone de forêt tropicale. Cette zone en élévation (une vingtaine de mètres) par rapport à la zone des lacs, est appelée « terra firme ». Cette zone présente une lithologie fluvio-lacustre correspondant à la formation Alter do Chaõ. Cette formation est posée sur un socle tertiaire (Turonien), de nature détritique (grès argileux) (Sampaio et Northfleet 1973). Irion (1984) donne une description de ces formations, étudiées à proximité de Santarém (Pará, Brésil), à environ 200 km à l'est de la plaine de Curuaí. La formation Alter do Chaõ est caractérisée par un sol de type « Xanthic ferralsols » de plusieurs mètres d'épaisseur (entre 10 et 20 m). Les 8 premiers mètres du sol sont essentiellement composés de quartz, de gœthite, de kaolinite et d'illite. Dans les horizons les plus profonds du sol (8 m), Irion (1984) a montré la possibilité de néoformation de montmorillonite par la dissolution de minéraux

potassiques (micas, illites). Ce sol est soumis à un régime d'altération très fort, d'où l'importance de la kaolinite par rapport aux autres espèces argileuses.

La zone de Curuaí est couverte par une végétation de type forêt tropicale et de savane dans les zones où l'inondation est inexistante ou modérée. Les zones de marnage sont couvertes en basses eaux par des pâturages et en hautes eaux par une végétation aquatique de type macrophyte.

La pluviométrie moyenne à Curuaí est de 2447 mm par an et l'évaporation potentielle (bac évaporatoire) moyenne est de 1400 mm par an (moyennes obtenues à partir des données de l'ANEEL-ANA pour la période allant de 1990 à 2001). On peut distinguer deux saisons, l'une pluvieuse de janvier à juin et une deuxième, plus sèche, de juillet à décembre (Figure 7).

Entre les hautes eaux (maximum en juin) et les basses eaux (minimum en décembre), la différence des hauteurs d'eau est de l'ordre de 5 m à Curuaí (Figure 8). La superficie d'inondation de la várzea varie entre 1200 et 2300 km² et le volume d'eau maximum stocké est de 9.3 km³ (Martinez et Le Toan 2006). On compte 16 lacs bien individualisés lors des basses eaux. La Figure 9 (également reportée au format A3 en annexe, Figure A) représente le site d'étude de la plaine d'inondation de Curuaí où a été reporté le nom des lacs et les références utilisées dans ce mémoire pour les lacs et les chenaux d'entrée et sortie d'eau dans le système.

L'eau des lacs a trois provenances distinctes: le cours principal de l'Amazone, la pluie directe et les eaux de ruissellement ou souterraines provenant du bassin versant au sud de la várzea.



Pluviométrie moyenne mensuelle à Curuai (1990-2001)

Figure 7 : Hiètogramme moyen obtenu à Curuaí pour la période allant de 1990 à 2001. (données ANA)



Evolution annuelle du niveau à Curuai

Figure 8 : Mesure de la hauteur d'eau sur l'échelle limnimétrique du village de Curuaí



Figure 9 : Site d'étude de la plaine d'inondation de Curuaí

Les cours d'eau qui proviennent du bassin versant sud de la várzea, nommés « Igarapes » (AT10 et AT20), drainent le bassin forestier de la várzea.

La plupart des lacs sont interconnectés entre eux par des chenaux de largeur et de longueur variables en fonction de la période hydrologique. Seuls trois lacs ne sont pas sous l'influence directe du flux d'eau de l'Amazone : le « Lago Curumucuri » (A33), le « Lago Açaí » (A36) et le « Lago Miuã » (A39).



Figure **10** : Localisation de la plaine d'inondation de Curuaí (rouge) dans l'état du Pará, Brésil et de l'Ile de Marchantaria (bleue, voir infra) dans l'état d'Amazonas, Brésil. Les várzeas sont délimitées par les lignes en pointillés. Images issues de « Google earth [®] »

La circulation des eaux se fait d'ouest en est la plupart de l'année. Les entrées principales de l'eau provenant de l'Amazone dans la várzea sont la « boca do lago grande do Curuaí », située à l'est du système, l' « Igararape do Sale » (Ai10) au nord-

ouest, les Igarape de « Quemdiria » (Ai 20) et « Cassiano » (Ai 30) au nord et l'Igarape de « Santa Ninha » (Ai60) au nord-est. Le chenal principal (boca do Lago Grande) subit l'influence de la marée dynamique (5 à 10 cm de marnage) pendant la période de basses eaux et peut à ce moment là devenir un chenal d'entrée. Lors des très hautes eaux, l'Amazone peut également pénétré dans la várzea par débordement.

La várzea présente une pente douce d'Ouest en Est et les circulations d'eau y sont lentes, avec des vitesses de l'ordre du cm/s, en comparaison de celles de l'Amazone qui sont de l'ordre du m/s.

L'étude hydrologique de la várzea a donné lieu à l'élaboration d'un modèle hydrologique qui sera décrit et utilisé dans la suite de ce travail.

I.3 Le site de Marchantaria

En raison de la relative complexité hydrologique de la várzea de Curuaí, l'étude de l'impact de la végétation a été réalisée sur un site d'étude plus simple : la várzea de Marchantaria. Celle-ci présente la particularité d'être totalement isolée en période de basses eaux, ce qui permet de réaliser plus facilement les bilans nécessaires à la réalisation de notre objectif. De plus, un laboratoire a été installé à demeure sur le site (Convention Institut National de Recherche sur l'Amazonie (INPA, Brésil) – Max Planck Institut, Allemagne) qui nous a permis de traiter en partie les échantillons de végétaux. Deux sites sur le cours du Solimões ont été retenus pour l'étude de l'impact de la végétation sur les eaux des plaines d'inondation. L'île de Marchantaria (3°15S, 60°00W) située entre deux bras du Rio Solimões au sud de la ville de Manaus (état

d'Amazonas, Brésil, Figure 10) en amont de la confluence Rio Solimões - Rio Negro et la station de jaugeage de Manacapuru (334S, 6055W, état d'Amazonas, Brésil).

Les caractéristiques hydrologiques du fleuve contrôlent celles de la várzea. Le Rio Solimões est caractérisé par une crue monomodale de forte amplitude (10 m entre la crue et l'étiage) et par des débits pouvant aller du simple au triple entre les basses eaux (octobre-oovembre) et les hautes eaux (juin-juillet). Lors de la montée des eaux, la várzea se remplit par infiltration et débordement, formant des zones de lacs libres et de forêts inondées ; lors de la descente des eaux, les niveaux d'eau baissent fortement, laissant apparaître le sédiment à l'air libre et isolant les lacs du fleuve. L'île de Marchantaria est considérée comme une várzea type, inondée chaque année et

couverte par une végétation caractéristique. Elle s'étend sur environ 30 km² et est caractérisée par une hydrologie en trois phases (Cullman 1999) : la phase « through flow » décrit la période où les lacs sont connectés avec l'Amazone ; la phase de « drainage » se situe lors de la baisse des niveaux d'eau ; la phase d'isolation, lors des basses eaux décrit la période où les lacs ne sont plus connectés à la várzea. La várzea comprend trois lacs principaux : le lac Cameleaõ, le lac Central et le lac Comprido (Figure 11).



Figure **11** : Localisation des lacs dans la plaine d'inondation de l'Île de la Marchantaria (largeur de l'image : 15 km)
Chapitre II Outils et méthodes

II.1 Les campagnes d'échantillonnage

Les campagnes d'échantillonnage sur la várzea du « Lago Grande de Curuaí » ont eu lieu de mars 2002 à juin 2003. Nous avons reporté dans le Tableau 1 un résumé des principaux prélèvements et mesures effectués lors de ces campagnes.

Les campagnes ont été réparties pour couvrir au mieux les différentes phases du cycle hydrologique (Figure 12). Les campagnes ont été effectuées à partir d'un bateau qui servait de laboratoire. Nous avons utilisé des canots à moteur pour nous déplacer sur le site.

Date de la mission	9-21 mars-02	19-30 oct-02	16-30 mars-03	16-31 juin-03
рН	Х	Х	Х	Х
Conductivité	Х	Х	Х	Х
Oxygène dissous		Х		
MES	Х	Х	Х	Х
COP	Х	Х	Х	Х
COD	Х	Х	Х	Х
Amazone (<0,22µm)	Х	Х	Х	Х
Amazone (total)	Х	Х	Х	Х
Affluents de l'Amazone	Х		Х	Х
Lacs (<0,22µm)	Х	Х	Х	Х
Lacs (total)	Х	Х	Х	Х
Pluie			Х	Х
Sédiment			Х	
Plancton			Х	Х

Tableau **1** : Tableau récapitulatif des prélèvements effectués lors des quatre campagnes de terrain. Les lignes Amazone, Affluents et Lacs représentent les prélèvements d'eau nécessaire à l'analyse des cations et anions majeurs ainsi que des éléments en traces. L'indication « total » représente les échantillons prélevés pour l'analyse de l'eau brute (phase dissoute et particulaire). Les MES représentent les matières en suspension récupérées sur les filtres présentant un diamètre de pore de 0,22µm.

La campagne de mars 2002 a permis de compléter les données hydrologiques et de mettre en place l'échantillonnage mensuel de la phase dissoute (<0,22 µm) des eaux pour les points AT20, A33, A20, A25 et A3 (Figure **9**) pour l'analyse des cations et anions majeurs. Ces données seront utilisées dans le modèle.

La campagne d'octobre 2002 se déroulait lors de la fin de la période de vidange de la várzea et le début des basses eaux. Lors de cette mission, nous avons réalisé un échantillonnage des eaux des lacs accessibles à cette période.

La campagne de mars 2003 a été l'occasion d'un prélèvement systématique des eaux et des sédiments de fond. Cette mission nous a également permis d'échantillonner les affluents de l'Amazone (Rio Solimões, Rio Negro et Rio Madeira) et des épisodes pluvieux sur la várzea, à Óbidos et à Manaus.

La campagne de juin 2003 nous a permis d'effectuer des prélèvements en hautes eaux. Ce fut également l'occasion de réaliser des prélèvements d'eau à différentes profondeurs dans la colonne d'eau des lacs. Enfin, une attention particulière a été portée aux lacs où avait lieu un bloom phytoplanctonique.

Lors des deux missions de mars et de juin 2003, nous avons également réalisé des prélèvements particuliers visant l'étude des espèces planctoniques (phytoplancton et zooplancton). La détermination des espèces a été réalisée par Maria do Socorro Rodrigues Ibañez au département d'Ecologie de l'Université de Brasilía. Nous avons également pu lors de ces deux missions (mars 2003 et juin 2003) prélever de l'eau de pluie. Les quatre campagnes réalisées ont permis de couvrir relativement bien l'ensemble du cycle hydrologique (Figure 12).



Figure **12** : Variation de la hauteur d'eau dans la várzea et débits de l'Amazone à Óbidos mesurés lors des campagnes de terrain. Celles réalisées par l'auteur sur le site d'étude sont représentées par des bandes roses.

II.2 Prélèvements et mesures de terrain

II.2.1 Préparation du matériel de terrain

Avant d'effectuer les prélèvements, le matériel est préalablement décontaminé selon la procédure suivante : les récipients de prélèvement, les flacons de stockage, les unités de filtration ainsi que les membranes filtrantes (filtres GVWP Millipore[®] et membranes Spectrapor[®]) ont été lavés dans un bain d'acide chlorhydrique 1N puis rincés à l'eau MilliQ[®] (appelée par la suite MQ) avant d'être séchés à l'étuve (50°C pendant 48 heures) ; les filtres destinés à la collecte des MES ont été pré-pesés et stockés individuellement dans des boites (« pétrislides ») Millipore[®] ; les contenants et les unités de filtrations ont été emballés dans du film plastique étirable jusqu'à leur utilisation. Les filtres Whatmann[®] GFF destinés à l'analyse du carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) et de la chlorophylle-a ont été brûlés à 400°C, pré-pesés et stockés dans des pétrislides. Nous avons effectué une pyrolyse à 500°C pendant 4 heures des flacons en verre destinés à l'analyse du COD. Ces flacons ont été préalablement rincés à l'acétone.

II.2.2 Prélèvements et mesures in situ

5 à 10 litres d'eau ont été prélevés dans des récipients (outres souples en Polyéthylène) préalablement lavés. Le récipient est immergé à 15-20 cm de profondeur avant d'être ouvert, rempli, refermé et stocké. Un aliquot d'eau brute destiné à l'analyse de la charge totale (phase dissoute et particulaire) de l'eau a été systématiquement prélevé au même moment dans des flacons Nalgène[®] de 100 ml. Pour les prélèvements en profondeur, nous avons utilisé une bouteille d'immersion de type Niskin[®], recouverte de téflon[®].

Les paramètres physico-chimiques suivant : pH, conductivité (nommé Cond. par la suite) et température (T℃) ont été mesurés *in situ*. Les prélèvements de pluie ont été effectués grâce à un préleveur automatique équipé de sac type « congélation alimentaire ». Le protocole de prélèvement et les caractéristiques du préleveur sont décrits par Freydier et al. (1998).

De retour sur le bateau, un aliquot servait à mesurer l'alcalinité de l'eau (délai de 1 heure à 12 heures après le prélèvement) par titration acide (HCI: 0,01M). Les données sont ensuite traitées par la méthode mathématique de Gran.

Les sédiments de fond provenant de six lacs de la plaine d'inondation ont été prélevés en mars 2003 à l'aide d'un préleveur dérivant et conservés dans des poches en polyéthylène propres.

II.2.3 Filtration des échantillons

Selon le type d'analyse, les échantillons prélevés ont été filtrés sur deux types de filtres différents :

- sur filtre Millipore GVWP en ester de cellulose de porosité 0,22 µm pour les cations, anions et éléments traces ; les filtrations ont été réalisées à l'aide de systèmes de filtrations frontales en Nalgène[®] (diamètre de 47 mm) et en Téflon (système Sartorius[®], diamètre de 142 mm). Le filtre 47mm et l'unité Nalgène[®] sont rincés avec 250 ml de solution qui sont ensuite jetés. Les 125 ml d'eau suivants sont conditionnés pour l'analyse des anions et les 125 ml suivants à l'analyse des cations majeurs et éléments traces. Pour les filtres 147 mm et le système Sartorius[®] , 1,5 litres de solution ont été utilisés pour le rinçage, 1 litre de solution est récupéré en vue de l'analyse des anions, cations majeurs et éléments traces. Les échantillons d'eau destinés à l'analyse des éléments traces et des cations majeurs ont été acidifiés à pH 2 avec HNO₃ bi-distillé et conservés au réfrigérateur sur le bateau. L'ensemble des échantillons a été stocké dans un réfrigérateur à 4°C jusqu'à la fin de la mission.
- sur filtre Whatmann[®] GFF en fibre de verre de porosité 0,7 μm pour séparer les fractions contenant le carbone organique dissous (COD, <0,7 μm) et le carbone organique particulaire (COP, > 0,7 μm). Le système de filtration, entièrement en verre, a été rincé avec 250 mL de solution. 60 ml ont été ensuite filtrés pour l'analyse du COD. Pour la chlorophylle-a, nous avons réitéré la filtration sur un filtre neuf. L'aliquot pour le COD a été acidifié avec de l'acide phosphorique (H₃PO₄) Suprapur Merck [®] et conservé au réfrigérateur à l'abri de la lumière. Les filtres ont été conservés au congélateur pour l'analyse du COP.

II.3 Analyses et préparations des échantillons

Nous avons procédé à des préparations spécifiques à chaque analyseur utilisé. Nous avons utilisé un HPLC DIONEX DX 300 couplé à un injecteur automatique pour mesurer les teneurs en anions (nitrates, sulfates, chlorures, phosphates et fluorures), un spectrophotomètre Perkin Elmer 5100 PC pour l'analyse des cations majeurs (magnésium et calcium par absorption atomique, sodium et potassium par émission atomique), un SHIMADZU TOC 5000 pour l'analyse du COD et un ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000 pour l'analyse des concentrations en éléments traces. Ces analyses ont été réalisées à Toulouse, au sein du LMTG à l'exception de l'analyse du COP qui a été réalisée au laboratoire DGO-EPOC à Bordeaux.

II.3.1 Attaque des échantillons d'eau brute

Des attaques acides ont été nécessaires pour l'analyse de l'eau brute (non filtrée). Cette procédure est nécessaire car l'injection directe en ICP-MS sous-estime la concentration de certains éléments (ex : Al, Fe), principalement portés par la phase solide (Freydier et al. 1998). En effet, les structures cristallisées ne sont pas parfaitement ionisées par la torche plasma.

- La première étape consiste à évaporer environ 10 cm³ de solution dans des béchers types savillex[®] (20 ml) en Téflon.
- Après évaporation, le résidu sec est soumis à une attaque acide HF:HNO₃ (1/1) ou (1/2) selon le type et la quantité de minéraux pendant 24 heures. Les savillex[®] fermés sont laissés sur des plaques chauffantes à une température d'environ 50 °C pendant 24 heures.
- On réalise ensuite une phase d'évaporation des acides à sec avant que le résidu ne soit remis en solution avec environ 10 cm³ d'HNO₃ 2%.

Les protocoles d'attaques ont tous été contrôlés sur des blancs d'eau ultra pure (MilliQ[®]) et des blancs des réactifs utilisés.

II.3.2 Attaque des échantillons de végétaux

Le protocole d'attaque pour les échantillons de végétaux est très similaire à celui utilisé pour l'attaque des eaux brutes. Cependant, du fait de la forte teneur en matière organique dans l'échantillon, le protocole a été adapté.

Les végétaux sont préalablement lavés à l'eau MilliQ[®], séchés à l'étuve (24 heures) et réduit en une fine poudre (<60 μ m) à l'aide d'un micro broyeur à marteaux en agate.

On pèse ensuite environ 300 mg de matière que l'on introduit dans un savillex. Pour dégrader la matière organique, nous avons « mouillé » l'échantillon avec 1 ml d'eau oxygénée (H_2O_2). La réaction d'oxygénation reportée ci-dessous représente la dégradation de matière organique (représentée schématiquement par CH₂O) par l'eau oxygénée qui se traduit par la libération de dioxyde de carbone (CO₂) :

 $CH_2O + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$

L'oxygénation se fait à froid pendant 24 heures, savillex fermé, avant d'évaporer la solution à sec.

On ajoute ensuite 2 ml d'acide nitrique bi distillé (15N). On laisse la solution pendant 24 heures sur des plaques chauffantes à 50°C, savil lex fermé. L'échantillon est de nouveau évaporé à sec.

Le résidu sec est soumis à une attaque acide HF:HNO₃ (1/2) pendant 24 heures. Les savillex fermés sont laissés sur des plaques chauffantes à une température d'environ 50 °C. On réalise ensuite une phase d'évaporation d es acides et le résidu est remis en solution avec environ 10 ml d'HNO₃ 2%.

Ce protocole a été validé par une série de tests sur le standard international feuille de pommier (SRM 1515, NIST, USA).

II.3.3 Séparation des terres rares sur colonnes échangeuses

Au cours des analyses des terres rares (TRs) dans les échantillons de l'Amazone et des lacs de la várzea de Curuaí, nous avons observé de très fortes anomalies positives ou négatives en Eu dans les spectres de TRs, une fois les teneurs normalisées à la

croûte continentale supérieure (Taylor et Mc Lennan 1985). Bien que Eu puisse présenter différents états d'oxydation (+II et +III), ces fortes anomalies étaient difficilement explicables dans des conditions supergènes (P = 1atm ; T = 25°C). Dans la technique d'analyse ICP-MS, la séparation des éléments se fait en fonction de la masse et de la charge de l'élément. Lors de ces mesures, il peut se produire certaines interférences, et parmi celles-ci des interférences isobariques. Ces interférences sont liées au fait qu'il existe des ions doublement chargés ou polyatomiques qui ont une masse très proche de celle de l'isotope représentant l'élément qui nous intéresse. Si l'appareil utilisé possède une faible résolution en masse, alors elle ne pourra pas séparer l'isotope qui nous intéresse des autres composés ayant une masse proche. La concentration de l'élément sera par conséquent surestimée. Les interférents potentiels sont les espèces doublement chargées (M^{2+}), les oxydes métalliques (MO^+), les oxy-hydroxydes métalliques (MOH^+) ou les composés d'argon (MAr^+).

Pour l'europium (Eu) qui possède deux isotopes stables, Eu 151 qui a une masse atomique de 150,920 ua et une abondance naturelle de 47,82% et Eu 153 qui a une masse de 152,921 ua et une abondance naturelle de 52,18%, nous avons identifié les éléments suivants comme source d'interférences :

Elément	Masse molaire g/mol	Abondance relative	MO ⁺	Interférent potentiel MOH ⁺	MAr ⁺	Isotope interféré	Masse molaire g/mol
Barium 134	133,904	2,41%		150,91		Europium 151	150,919
Barium 135	134,906	6,59%	150,905			Europium 151	150,919
Barium 136	135,905	7,85%		152,912		Europium 153	152,921
Barium 137	136,906	11,23%	152,905			Europium 153	152,921
Cadmium 111	110,903	12,80%			150,851	Europium 151	150,919
Cadmium 113	112,904	12,22%			152,852	Europium 153	152,921

Pour définir lequel de ces isotopes était susceptible de perturber nos mesures, nous avons effectué des tests à partir de solutions synthétiques. Compte tenu de la composition chimique de nos solutions, seuls les isotopes du barium étaient susceptibles de créer des interférences importantes sur la mesure de l'Eu. Pour une concentration en barium total de 1 mg.L⁻¹, les mesures donnaient une concentration de 10 µg.L⁻¹ d'europium alors que ce dernier était absent de la solution. De plus, dans des proportions moindres, le barium crée des interférences (Ba135 et Ba136) sur le samarium (Sm152 et Sm 154) (2 µg.L⁻¹) et le gadolinium (Gd134 interféré par le Ba134) (1,5 µg.L⁻¹). Nous en avons donc déduit que la formation d'oxydes ou d'hydroxydes de barium pouvait influencer la mesure des concentrations des terres rares de masse

moyenne. Pour que l'interférence du barium soit significative, il faut que la teneur en barium soit au moins 100 fois supérieure aux teneurs en Sm, en Eu ou en Gd. Nos échantillons présentent des rapports barium / europium de l'ordre de 1000 à 5000. Pour résoudre ce problème d'interférence, nous avons séparé les terres rares du ou des interférents potentiels. Pour cela, nous avons utilisé une résine échangeuse d'ions (Sr SPEC[®]) habituellement utilisée pour isoler le strontium des solutions. En utilisant un protocole de séparation adéquat, cette résine capte le barium sans retenir les terres rares. Utilisant le protocole de Pin et Bassin (1992), pour le rinçage et l'activation de la résine, nous avons recueilli les filtrats avec un très bon rendement pour les terres rares (rendement de 93%, homogène à +/- 1%) et une rétention du barium supérieure à 90%. Il était primordial d'obtenir un rendement homogène pour l'ensemble des terres rares, afin d'éviter d'introduire artificiellement un fractionnement chimique durant cette procédure. Cependant, la séparation du Ba dans la solution ne résout pas les éventuels problèmes d'interférences entre les TRs elles même. Ces interférences peuvent être négligées dans notre cas puisque dans les eaux, les interférences liées au Ba sont très supérieures à celles dues au TRs, comprises dans l'erreur de la mesure. Dans le cas d'un échantillon fortement enrichi en TRs légères, ces interférences entre TRs peuvent devenir significatives (Aries et al. 2000).

II.3.4 Validation des données acquises

Nos mesures par ICP-MS ont été validées par le passage d'un standard international de rivière (SLRS-4, Saint Laurent River Standard, NRC, Canada). Pour l'analyse des sédiments, nous avons utilisé le standard de sédiment de lac LKSD-1 (Canmet, Canada). Pour les analyses de végétaux, nous avons utilisé le standard international SRM-1515 « feuilles de pommier » (NIST, USA). Pour l'analyse des cations majeurs, des anions majeurs et du COD en solution, nous avons utilisé le standard d'eau de lac Bmoos-01(NWRI, Canada). Nous avons reporté les différences relatives (exprimées en %) entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées pour ces standards dans la Figure 13 pour le SLRS-4, dans la Figure 14 pour le LKSD-1.

La différence relative s'exprime selon l'équation suivante :

$$DR = \frac{2 \times (Xmes - Mcert)}{Xmes + Xcert}$$

où DR est la différence relative, X_{mes} les valeurs mesurées et X_{cert} les valeurs certifiées. Nous avons reporté les valeurs certifiées et les valeurs mesurées dans la Figure 15 pour le Bmoos-01. Les certifications et valeurs mesurées pour le SRM-1515 sont reportées dans le tableau 1 de l'article Viers, Barroux et al., 2005, dans la section VI.3 de ce travail. Pour le SLRS-4, nous avons également comparé les valeurs mesurées aux valeurs compilées (les valeurs compilées sont issues d'une synthèse des mesures effectuées par plusieurs laboratoires sur les éléments non certifiés par le fournisseur du SLRS-4 (Yeghicheyan et al. 2001))



Figure **13** : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées ou compilées et les valeurs mesurées au cours de ce travail pour le standard SLRS-4 (valeurs compilées issue de Yeghicheyan et al. (2001)).



Figure **14** : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées au cours de ce travail pour le standard LKSD-1.



Figure **15** : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées au cours de ce travail pour le standard Bmoos-01. La différence relative pour le Ca est proche de 0 et n'apparaît pas sur la figure.

L'observation de la Figure 13 nous montre que par rapport aux concentrations certifiées de SLRS-4, les valeurs obtenues par ICP-MS pour les éléments Co, Cd, Zn et Cr sont surestimées (différences relatives entre 18 et 33%). Pour le Ni, les concentrations sont sous-estimées d'environ 20 %. Si nous comparons à présent nos mesures avec les valeurs compilées (recommandées), nous constatons une différence relative importante pour Ga (surestimé), Ge, Gd, Cs et Zr (sous-estimés). Concernant le standard LKSD-1

(Figure 14), les concentrations mesurées sont sous-estimées pour As, Lu et Sb alors qu'elles sont surestimées pour Cr et Ni.

Les mesures effectuées sur le standard BMOOS-1 pour les éléments majeurs (Figure 15) sont en très bon accord avec les valeurs certifiées.

Nous n'avons gardé de manière générale que les éléments mesurés de façon précise dans les standards correspondant à l'analyse des échantillons et nous avons systématiquement exclu les éléments dont les concentrations étaient en dessous ou proches des limites de détection de la machine (nitrates, phosphates et fluorures pour les anions, quelques éléments traces comme le Se, TI, Ge, Ga par exemple). La liste des éléments gardés pour chaque phase analysée est reportée dans les tableaux de résultats en annexes. Pour certains échantillons, les concentrations en As, Co, Gd, Eu, Tm, Cd, Th ont été mesurées avec précision dans le SLRS-4. Nous les avons donc conservées et nous les présentons dans la suite de ce travail.

Chapitre III Résultats

L'ensemble des résultats des analyses effectuées sur les échantillons issus des campagnes de prélèvement, est regroupé dans les tableaux A, B, C, D, E, F et G reportés en annexe. Sont également reportées les données de pH, conductivité, température et alcalinité mesurées *in situ* lors de chaque campagne. Pour faciliter la lecture de ce chapitre les codes utilisés pour nommer les lacs sont reportés sur la figure A, dépliable, en annexe.

III.1 Les sédiments de la plaine d'inondation

III.1.1 La minéralogie des sédiments de fond

La minéralogie des sédiments de fond prélevés dans les lacs a été déterminée par la méthode de diffraction des rayons X. Lors de la préparation des échantillons et comme l'avait déjà rapporté Moreira-Turcq et al. (2004), nous avons observé une quantité importante de matière organique (1% du poids sec).

Pour l'ensemble des lacs, la composition relative en argiles des sédiments de fond a été déterminée et est reportée dans le Tableau 2. Cette composition relative représente la part de chaque « type » d'argile à la composition en argile du sédiment. La détermination précise des interstratifiés (smectite, chlorite, montmorillonite etc.) n'a pas pu être réalisée à cause du bruit de fond important lié à la présence de matière organique.

Nous constatons une grande homogénéité entre les lacs A9 (Vermelha), A16 (Piedade), A20 (Salé) et A25 (Poçaõ). Les interstratifiés (> 60 %) dominent la phase argileuse, suivis par la kaolinite (~22%) et enfin les illites (~10%). Les lacs A5 (Grande) et A11 (Santa Ninhã) se distinguent par des compositions enrichies en illite (~20%) et appauvries en interstratifiés (entre 50 et 55%). Enfin le lac Curumucuri (A33) montre une composition en argile originale avec une dominance de la kaolinite (45%) par rapport aux interstratifiés (39%) et à l'illite (16%).

Lacs de la várzea	interstratifiés	Illite	Kaolinite
De Curuaí	%	%	%
A5	52	25	23
A9	65	10	25
A11	56	20	24
A16	69	10	22
A20	68	10	22
A25	64	14	22
A33	39	16	45
Moyenne	59	15	26
Variation relative (%)	17%	36%	30%
MES Amazone (Obidos) (1)	61	23	16
MES Rio Trombetas (Oriximina) (1)	0	4	96
MES Rio Solimoes (Manacapuru) (1)	65	23	13
MES Rio Madeira (Confluence avec l'Amazone) (1)	41	41	18
MES Rio Negro (Manaus) (1)	5	15	80

Tableau **2** : Composition relative en argiles dans les sédiments de fond des lacs de la plaine d'inondation de Curuaí. (1) : les données de matière en suspension des fleuves sont issues de Guyot et al. (2006).

III.1.2 La composition chimique des sédiments.

Sur la Figure 16, nous avons reporté les concentrations mesurées dans les échantillons du sédiment total (sans tamisage) (table A annexe 1) qui se dépose dans la várzea. Les concentrations sont reportées en pourcentage massique (%) pour Al, Na, Mg, Ca, K, Ti, Fe et Mn. Tous les autres éléments sont donnés en mg/kg. Les lacs en bleu sur la Figure 16 sont des lacs d'eau fortement soumis à l'influence du fleuve et les lacs en vert sont des lacs d'eau peu ou pas influencés par le fleuve. On constate qu'il existe peu de différences entre les lacs du point de vue des concentrations, exceptés pour Mn, Ca, Na, Sb et As qui sont nettement appauvris dans le sédiment du lac Curumucuri (entre 20 et 30% de moins). Nous avons également reporté les concentrations moyennes mesurées par différents auteurs pour les MES de l'Amazone (en rouge) (Gordeev et al.

1985; Gaillardet et al. 1997; Gerard et al. 2003; Seyler et Boaventura 2003). Si on compare les concentrations observées dans les MES de l'Amazone avec celles des sédiments de la várzea, on observe un fort appauvrissement dans les sédiments des lacs de la várzea pour le Ca (presque d'un ordre de grandeur), le Ni et le Sr. Par contre des éléments comme Cu, K, Mn, Rb et V sont légèrement plus abondants dans les sédiments de la várzea. Enfin, si l'on compare les concentrations dans le sédiment à la moyenne mondiale des particules en suspension (Viers, comm. Pers.), on constate que les concentrations sont comprises dans la variabilité des moyennes mondiales excepté pour le calcium qui montre des concentrations inférieures d'un ordre de grandeur à la moyenne mondiale, en particulier pour les sédiments des lacs non soumis à l'influence de l'Amazone.

Si nous comparons nos données à celles que donnent Irion et al. (1997) pour les sédiments fins récents (<2µm) d'une várzea située avant la confluence Amazone - Madeira, en amont de celle de Curuaí, on observe des concentrations similaires en Co (20 mg/kg à Curuaí contre 16 mg/kg en amont), en Fe (6% contre 5,5%), en K (1,8% contre 1,8%), en Na (0,4 contre 0,32%) et en Zn (150 mg/kg contre 130 mg/kg). Les concentrations en Ca et Mg sont plus faibles que celles données par Irion (0,1 contre 1% et 0,7 contre 1,2% respectivement). Enfin les concentrations en Cr sont plus importantes à Curuaí (90 mg/kg contre 60 mg/kg).



Concentration en mg/kg sauf légende contraire

Figure 16 : Concentrations en éléments (majeurs et traces) dans les sédiments de fond de la plaine d'inondation de Curuaí. Les concentrations sont exprimées en mg/kg, sauf indication (%). Nous avons également reporté les teneurs en éléments dans les particules de l'Amazone ainsi que la moyenne mondiale des teneurs en éléments dans les particules en suspension dans les rivières (Viers et al. Comm. Pers.). Les lacs fortement influencés par l'amazone sont reportés en bleu. Les lacs peu influencés par l'amazone sont reportés en vert.

III.2 Les eaux de la plaine d'inondation du Lago Grande de Curuaí

Six lacs de notre site d'étude ont fait l'objet d'un suivi géochimique régulier. Ces derniers se repartissent le long d'un transept ouest-est. Les points échantillonnés sont le lago Curumucuri (A33), le lago do Salé (A20), le lago do Poçõa (A25), le lago Santa Ninhã (A11), le lago de Vermelha (A9) et le lago Grande (A2-3) (cf. carte de localisation). D'autres lacs ont fait l'objet d'un échantillonnage moins fréquent.

III.2.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux des lacs

Les résultats analytiques obtenus sur les eaux de ces lacs sont reportés dans le tableau B pour les paramètres physico-chimiques et le tableau C pour les éléments traces dans la phase dissoute (<0,22µm) et dans le tableau D pour la participation de la phase dissoute à la phase totale (annexes).

III.2.1.1 Les lacs sous forte influence de l'Amazone ou lacs « proximaux »

III.2.1.1.1 Les paramètres physico-chimiques

Les lacs sous forte influence de l'Amazone (FIA) forment la majorité des lacs de la plaine d'inondation de Curuaí. Ce sont les lacs qui correspondent aux points d'échantillonnage A2-3, A5, A9, A11, A14, A16, A18, A20, A23 et A25. Les températures mesurées au cours des campagnes sont d'environ 30° C, avec des eaux plus chaudes en octobre, lorsque la colonne d'eau est la plus mince (quelques dizaines de centimètres à 1 mètre). Les pH sont généralement proches de la neutralité sauf en octobre et en juin où ils sont légèrement plus acides (6,3) et en présence de blooms phytoplanctoniques où ils sont basiques (jusqu'à 8,7 en surface). La conductivité moyenne de ces lacs est de 50 μ S/cm, avec les valeurs les plus basses en octobre (autour de 30 μ S/cm). Les valeurs les plus hautes ont été observées lors de la campagne de mars 2003 où elles atteignaient 110 μ S/cm dans le lago Grande (A5).

Des valeurs entre 80 et 90 μ S/cm ont été mesurées durant cette campagne alors que l'Amazone présentait une valeur de 91 μ S/cm.

La quantité de MES dans les lacs est extrêmement variable, les valeurs allant de 10 à 400 mg/L. Les plus fortes concentrations en MES sont mesurées en octobre pendant les basses eaux tandis que les plus faibles sont mesurées en juin lors des hautes eaux. Les quantités de MES dans les lacs ne présentent pas de relations simples avec celles de l'Amazone. Elles sont en général plus faibles dans les lacs de la várzea que dans l'Amazone, sauf en période d'étiage, en raison de l'influence du vent.

Les valeurs de carbone organique dissous (COD) sont également très variables et ne présentent pas de variations spatiales ou temporelles simples. Les concentrations se répartissent entre un minimum de 3 mg/L et un maximum de 23 mg/L.

Les mesures de carbone organique particulaire (COP) sont très variables, entre 0,14 et 7,5 mg/L. Les valeurs les plus fréquentes se situent entre 1 et 2 mg/L (moyenne de 1,8 mg/L), soit 1 à 10 % de COP par gramme de MES, les abondances relatives les plus fortes ayant lieu en juin 2003 aux points A9 et A25.

Les concentrations en chlorophylle-a présentent un optimum saisonnier en octobre (moyenne de 30 μ g/L). Le reste de l'année, la concentration moyenne est de 6 μ g/L avec un minimum à 1 μ g/L et un maximum de 40 μ g/L en mars 2002.

Les alcalinités carbonatées (alk) présentent une valeur moyenne de 22,82 mg/L et varient de 10 à 40 mg/L (entre mars 2002 et octobre 2002 respectivement).

Le chlore présente une concentration moyenne de 2 mg/L (de 1 à 4 mg/L); les concentrations les plus fortes sont mesurées en octobre durant les basses eaux. Les nitrates présentent des concentrations peu élevées au cours de l'année (moyenne de 0,3 mg/L). De nombreux échantillons présentaient des teneurs proches ou inférieures à la limite de détection (0,1 mg/L) de notre méthode d'analyse. Lors des basses eaux nous observons des concentrations d'environ 1,5 mg/L (maximum de 1,9 mg/L).

Le fluor est présent à l'état de trace (0,03 mg/L) dans les eaux de la várzea. Les phosphates n'ont jamais pu être mesurés précisément en raison des concentrations proches de la limite de détection (0,2 mg/L). Les sulfates présentent une concentration moyenne de 3 mg/L avec des variations entre 1,5 et 5 mg/L. Les concentrations maximales sont mesurées en mars 2002 et 2003 alors que les concentrations les plus faibles sont mesurées en juin 2002 et 2003 (Figure 17). Les concentrations en potassium et en sodium varient respectivement entre 0,5 et 1,5 mg/L et 1,5 et 3 mg/L pour des moyennes de 1 et 2 mg/L. Les minima de concentrations pour ces deux

cations sont en juin (2002 et 2003) et les maxima sont en mars. Pour le magnésium et le calcium, les concentrations varient respectivement de 0,5 à 2,5 mg/L et de 3 à 8 mg/L avec des maxima en mars (2002 et 2003) et des minima en octobre 2002. Les concentrations moyennes pour ces éléments sont de 1 et 5 mg/L respectivement. Sur la Figure 17, nous avons reporté sous forme de « camembert » les concentrations moyennes de chaque anions et cations majeur (meq) mesurées dans les lacs lors des campagnes.



Figure **17** : Répartition relative moyenne des anions et cations majeurs (meq/L) pour chaque période dans les lacs de la plaine d'inondation de Curuaí.

La balance des charges inorganiques (BCI) a été calculée d'après la formule suivante :

BCI (en %) =
$$\frac{Z^+ + Z^-}{Z^+} \times 100$$

ou Z⁺ représente la somme des charges positives (= Na⁺ + K⁺ + 2Ca²⁺ + 2Mg²⁺) et Z⁻ la somme des charges négatives (= Cl⁻ + NO₃⁻ + 2SO₄²⁻ + F⁻ + Alc.⁻), exprimés en milliéquivalents.

Les BCI présentent des déficits en anions de l'ordre de 1 à 10%. Nous avons vérifié si ce déficit de charges négatives pouvait être lié à la présence de matière organique.

Considérant une charge négative de 10 µeq par mg de COD (Oliver et al. 1983), la balance des charges présente toujours un déficit de charges négatives pour certains échantillons (de 5 à 20%).

III.2.1.1.2 Les éléments traces dans la phase dissoute (<0,22µm)

Les éléments en trace mesurés dans la phase dissoute (<0,22µm) des eaux des lacs sont représentés dans la Figure 18. Nous y avons reporté les moyennes des concentrations sur l'ensemble des campagnes pour chaque lac. Les lacs soumis à l'influence de l'Amazone sont en bleu. Ces lacs présentent des concentrations annuelles moyennes allant de 100 µg/L à 0,001 µg/L.

Les éléments présentant les plus fortes concentrations sont le l'Al (de 2 à 20 μ g/L), le Fe (de 10 à 100 μ g/L), le Sr et le Ba (de 10 à 70 μ g/L). Les éléments les plus faiblement concentrés sont le Cd (de 0,001 à 0,01 μ g/L), les terres rares (TRs) (de 0,001 à 0,1 μ g/L), le Pb et le Th (de 0,001 à 0,1 μ g/L). L'abondance moyenne des éléments sur les quatre campagnes et sur l'ensemble des lacs fortement influencés par l'Amazone est la suivante Fe> Sr> Ba> Al> Mn> Cu> Rb> As> V> Sb> U> Pb> Y et TRs> Co> Cd> Th. Le coefficient de variation (écart type divisé par la moyenne, exprimé en % et appelé par la suite « variabilité ») des éléments est reporté sur la Figure 19 pour les lacs FIA. Il apparaît que les éléments ayant la variabilité la plus importante sont Mn> Pb> La> Al (>100 %). Th> Cd> Y et TRs ont des variabilités situées entre 50 et 80%. Enfin, Fe> V> Sb> Cu> Rb> Co> Sr> U> Ba> As ont des variabilités comprises entre 15 et 40 %. La variabilité des éléments est importante spatialement (Figure 18) et temporellement (Figure 19).

III.2.1.1.3 Distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase totale

La répartition des éléments entre la phase totale et la phase dissoute dans les eaux des lacs FIA est représentée dans la Figure 20. Pour ce type de lacs, la contribution de la phase dissoute à la phase totale est très variable pour l'ensemble des éléments. Le minimum de contribution de la phase dissoute se situe en octobre 2002 tandis que le maximum est en juin 2003 (tableau 7). Les éléments les plus fortement « associés » à

la phase solide sont Al, V, Fe, Co, Y, les TRs, Pb et Th (entre 70 et 100 %). Certains éléments (Mn, Cu, As, Rb, Sb, Ba et U) montrent par contre de grandes variations dans leur distribution entre phase dissoute et phase totale (par exemple, de 15 à 100% pour le cuivre ou de 10 à 70% pour l'uranium dans la phase dissoute).



Concentration (µg/L)

Figure **18** : Concentrations mesurées dans la phase dissoute (<0,22 µm) des lacs (fortement influencés par l'Amazone en bleu, peu ou pas influencés par l'Amazone en vert, lac Miuã A39 en violet) de la plaine d'inondation de Curuaí, dans l'Amazone (rouge) et dans l'embouchure de la plaine d'inondation (orange). Les concentrations (µg/L) sont reportées pour chaque élément le long d'un axe logarithmique.



Figure **19** : Variabilité (écart type / moyenne x100) spatiale et temporelle des éléments (%) dans la phase dissoute (<0,22µm) des lacs fortement influencés par l'Amazone de la plaine de Curuaí.

III.2.1.2 Les lacs peu ou pas influencés par l'Amazone ou lacs « distaux »

Les seuls lacs représentant les eaux de lacs peu ou pas influencés par l'Amazone (PPIA) sont les lacs A33 (Curumucuri) et A36 (Açaí).

Les eaux de ces lacs se distinguent des eaux des lacs FIA par leurs faibles teneurs en MES (entre 1 et 15 mg/L) et leurs faibles conductivités (entre 15 et 50 µS/cm pour une moyenne de 30 µS/cm). Les concentrations en COD et chlorophylle-a sont également plus fortes que dans les eaux des lacs FIA, pour des valeurs de COP plus faibles (entre 0 et 2 mg/L). Les pH sont eux comparables aux eaux des lacs FIA (entre 6 et 8,5). Les concentrations en ions majeurs dans la phase dissoute sont plus faibles que dans les eaux des lacs FIA. Le chlore et les sulfates varient autour de 1 mg/L et les nitrates sont très proches de la limite de détection. Le magnésium et le potassium présentent des concentrations inférieures au mg/L, le sodium est proche de 1,5 mg/L et le calcium est le cation majoritaire (3 mg/L). Les éléments en traces dans la phase dissoute (Figure 18) sont en général moins concentrés dans les eaux des lacs PPIA que dans les eaux des lacs FIA à une même période, les concentrations les plus fortes étant mesurées en mars 2002 et mars 2003. Cependant, le lac Açaí en mars 2003 présente des concentrations en Fe, Co, Y et Pb plus fortes que dans les eaux des lacs FIA. Les

terres rares dans les eaux des lacs PPIA présentent des concentrations similaires à celles des eaux des lacs FIA.

La distribution des éléments en trace entre la phase dissoute et la phase totale (Figure 20) dans les eaux des lacs PPIA montre une plus grande contribution de la phase dissoute pour les éléments Fe (jusqu'à 30%), Rb (jusqu'à 90%), Sr, Y, TRs et plus particulièrement les terres rares lourdes (jusqu'à 15% pour La, jusqu'à 40% pour Yb), et le Th. A l'inverse, le vanadium (entre 10 et 15%) et le manganèse (moins de 5%) sont peu présents dans la phase dissoute.



Figure **20** : Variation de la participation de la phase dissoute (<0,22µm) à la phase totale dans les eaux des lacs proximaux (bleu) et les eaux des lacs distaux (vert) des lacs de Curuaí. Nous avons également reporté le lac A39 (violet) ainsi que l'Amazone (rouge) à titre de comparaison.

III.2.2 Distribution verticale des éléments dans les lacs de la várzea

Nous avons procédé à un échantillonnage vertical sur deux lacs, les lacs A20 et A9 lors de la campagne de prélèvement de juin 2003. Ces deux lacs, influencés par l'Amazone ont des caractéristiques physico-chimiques très proches mais présentaient au moment de la campagne d'échantillonnage une différence notable : l'un présentait une très forte productivité primaire en surface (bloom phytoplanctonique ; Photo 1) par rapport à l'autre. Le lac A20 présentait en surface un pH proche de la neutralité et le lac A9 (de couleur verte) un pH élevé (8,13).



Photo **1** : Photo de la surface du lac A9. On voit très bien les convolutions de la population alguaire (phytoplancton) en surface du lac. Photo prise le 23 juin 2003 (jour de l'échantillonnage)

Pour chacun de ces deux lacs, des échantillons ont été récupérés à quatre profondeurs différentes :

- A une quinzaine de centimètre de profondeur, représentatif de l'échantillonnage de surface, commun à toutes les campagnes.
- A la profondeur de disparition du disque de Secchi, qui correspond à la profondeur de pénétration de la lumière ou zone photique (75 cm pour le lac A9, 150 cm pour le lac A20).
- A mi-profondeur entre le fond et la surface du lac.
- Au fond du lac, au dessus du sédiment.

Les résultats des analyses conduites sur ces deux séries de prélèvements verticaux sont reportés dans le tableau E, annexe 1.

III.2.2.1 Distribution verticale dans le lac A9 (bloom phytoplanctonique)

La Figure 21 présente les résultats de pH obtenus pour le lac A9 lors du bloom phytoplanctonique. Le pH diminue d'une unité entre la surface (8,1±0,05) et la miprofondeur du lac (7,1), puis augmente de nouveau en se rapprochant du fond du lac (8,0). Les concentrations en COP diminuent de la surface (1,5 mg/L) vers la profondeur (0,4 mg/L) et à l'inverse, les concentrations en COD augmentent jusqu'à la miprofondeur (de 3 à 5,2 mg/L) puis diminuent en se rapprochant de l'interface eausédiment (3,1 mg/L). Les résultats de COD et COP ont été acquis sur le lac A25 également sous l'influence d'un bloom. Nous n'avons pas de mesure des concentrations en éléments traces pour ce lac.



Figure **21** : pH (bleu) dans le lac A9, concentrations (mg/L) en COP (rouge) et COD (rose) dans le lac A25 en fonction de la profondeur (cm)

Nous avons représenté, Figure 22, Figure 23 et Figure 24, les profils de concentrations en élément majeurs et traces dans la colonne d'eau de nos deux lacs.

Concentrations (mg/L)



Figure **22** : Concentrations en anions et cations majeurs (mg/L ; <0,22 μ m) le long des profils verticaux (profondeur en cm) dans les lacs A9 et A20.

Les concentrations en éléments majeurs en surface, Cl (1,4 mg/L), SO₄ (1,9 mg/L), Na (2 mg/L), Ca (5,8 mg/L), Mg (1,2 mg/L) et K (0,8 mg/L), sont relativement constantes sur toute la colonne d'eau du lac A9, avec des variations comprises dans l'incertitude sur la mesure à l'exception du calcium et du chlore, (Figure 22). Le chlore est constant entre la surface et la mi-profondeur (1,4 à 1,8 mg/L), puis augmente jusqu'au fond du

lac. Le Ca montre une nette diminution de concentration au fond du lac (5,7 à 4,9 mg/L). Les éléments traces présentent trois types de comportements (Figure 23) :

- V (0,5 μg/L), Sc (1,1 μg/L), Rb (1,7 μg/L), Ba (21 μg/L), Sr (34 μg/L), présentent des concentrations sensiblement constantes avec la profondeur, sauf à l'interface eau sédiment pour Rb et Sr où les concentrations on tendance à diminuer.
- Un second groupe d'éléments (entre parenthèses nous avons fait figurer le rapport des concentrations entre la surface et la mi-profondeur), Al (4), Mn (3), Fe (8), Y (2), Th (3,5) et Cd (4) pour lesquels les concentrations présentent un maximum à mi-profondeur par rapport à la surface et au fond du lac. Nous pouvons également noter une nette diminution des concentrations à l'interface eau/sédiment pour les éléments Al et Mn et par rapport à la surface et pour les éléments Fe et Y par rapport à la mi-profondeur
- Sb et Pb présentent un comportement particulier à l'opposé des éléments du groupe précédent. En effet, on note à mi-profondeur un minimum de concentration dans la colonne d'eau.


Figure **23** : Concentrations en éléments traces (μ g/L ; <0,22 μ m) le long des profils verticaux (profondeur en cm) pour le lac A9.

III.2.2.2 Distribution verticale dans le lac A20 (sans bloom phytoplanctonique)

Sur la Figure 22 et la Figure 24, nous présentons les résultats concernant le lac A20 qui pour la même période ne présentaient pas de bloom planctonique. Les éléments majeurs présentent les mêmes profils que dans le cas du lac soumis au bloom algaire. Les éléments AI, Fe, Y, Mn et Cu présentent des concentrations qui augmentent aussi avec la profondeur mais en proportion moindre que dans le cas du lac présentant le bloom planctonique. Les concentrations en Sb et Cd diminuent avec la profondeur et augmentent à l'interface eau-sédiment.

III.2.2.3 Synthèse de la distribution verticale des éléments dans les colonnes d'eau

Dans la figure suivante (Figure 25), les variations de concentrations en fonction de la profondeur pour les 2 lacs étudiés ont été normalisées par rapport aux concentrations de surface. Seuls les éléments dont les variations sont significatives ont été présentés. Les éléments de transition et les lanthanides (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Cd, et Th) présentent des variations verticales dans les deux lacs étudiés. Toutefois, l'amplitude des variations de concentrations est beaucoup plus forte dans le cas du lac présentant un bloom phytoplanctonique.



Figure **24** : Concentrations en éléments traces (μ g/L; <0,22 μ m) le long des profils verticaux (profondeur en cm) pour le lac A20.



Figure **25** : Rapports des concentrations de la colonne d'eau aux concentrations de surface pour le lac A9 (avec bloom) et le lac A20 (sans bloom).

III.3 Caractéristiques physico-chimiques des « entrées » du système várzea

Dans cette partie nous décrirons les caractéristiques physico-chimiques des sources potentielles du système várzea. Elles sont au nombre de quatre : l'Amazone, la pluie, les eaux de ruissellement du bassin versant et les eaux souterraines captées à Curuaí.

III.3.1La source « Amazone »

III.3.1.1 Paramètres physico-chimiques

L'ensemble des mesures effectuées est reporté dans le tableau F (annexes).

Les eaux de surface de l'Amazone prélevées à la station d'Óbidos peuvent être considérées comme représentatives des entrées d'eau de l'Amazone dans la várzea (40 km les séparent).

Les pH sont relativement constants et varient entre 6,6 (juin 2003) et 6,8 (mars 2003). Ces valeurs sont proches de la moyenne (6,9) calculée à partir de l'ensemble des mesures de la littérature pour l'Amazone à Óbidos par Gaillardet et al. (2003).

La conductivité varie entre 43 et 91 μ S/cm (juin 2003 et mars 2003 respectivement) pour une moyenne de 58 μ S/cm.

La charge en matière en suspension varie entre 30 et 278 mg/L avec des maxima en mars 2002 et mars 2003. La concentration la plus faible a été observée en octobre 2002 lors de la période des basses eaux.

Le carbone organique dissous (COD) varie entre 3,6 et 5,6 mg/L (mars 2003 et octobre 2002 respectivement), avec une valeur moyenne de 4,3 mg/L. Gaillardet et al. (2003) donne dans sa compilation une valeur moyenne de COD de 5,05 mg/L dans la fraction inférieure à 0,2 μ m.

Le carbone organique particulaire (COP) varie de 0,95 à 2,3 mg/L (juin 2003 et mars 2003 respectivement). Moreira-Turcq et al. (2003b) donne des valeurs de COD qui varient de 3 à 13 mg/L et des valeurs de COP qui varient de 0,5 à 1,6 mg/L entre 1994 et 2000. A l'embouchure de l'Amazone, Druffel et al. (2005) a mesuré des quantités de COP de l'ordre de 0,6 mg/L.

Enfin, la chlorophylle-a varie de 0,1 à 5,5 μ g/L (mars 2003 et octobre 2002 respectivement).

III.3.1.2 Les concentrations en ions majeurs dans la phase dissoute (<0,22 μ m)

L'ensemble des concentrations mesurées est reporté dans le tableau F (annexe). Les anions dominants sont les bicarbonates et le chlore, puis les sulfates. Le chlore présente des concentrations qui varient entre 1,6 et 2,3 mg/L (juin 2003 et octobre 2002 respectivement) pour une concentration moyenne de 2 mg/L. L'alcalinité mesurée varie entre 21 et 35 mg/L (juin 2003 et octobre 2002 respectivement) pour une concentration moyenne de 27 mg/L. Les concentrations en sulfates varient entre 1,6 et 4,5 mg/L (juin 2003 et mars 2003 respectivement), avec une moyenne de 3,2 mg/L.

Les nitrates présentent des concentrations proches de 0,75 mg/L sauf en juin 2003 où la concentration est de 0,34 mg/L et en juin 2002 où la concentration était inférieure à la limite de détection. Pour les cations, le sodium présente des concentrations comprises entre 1,6 mg/L (juin 2003) et 2,9 mg/L (octobre 2002). Les concentrations en calcium s'échelonnent entre 4,7 et 7,7 mg/L (juin 2003 et mars 2003 respectivement) pour une moyenne de 6 mg/L, et les concentrations en potassium sont comprises entre 0,7 et 0,9 mg/L (juin 2003 et mars 2002) pour une concentration moyenne de 0,8 mg/L. Les variations du magnésium sont comprises entre 0,8 et 1,3 mg/L (juin 2003 et mars 2003) pour une concentration moyenne de 1,1 mg/L. Les balances sont équilibrées à 5% près à l'exception de l'échantillon d'octobre 2002 où l'on constate un fort déficit (44%) en cations. Pour ce dernier échantillon, les teneurs en cations sont du même ordre de grandeur que pour les autres échantillons. De ce fait, il est probable que l'écart important entre charges négatives et charges positives soit lié à un problème sur la mesure de l'alcalinité faite in situ.

Sur la Figure 26, nous avons reporté le coefficient de variation (moyenne / écart type ; en %) de chacun des éléments : à l'exception des nitrates (65 %) et des sulfates (45%) ; les concentrations en ions majeurs varient peu, entre 15 et 25%, au cours de l'année.

III.3.1.3 Les éléments traces

III.3.1.3.1 Les concentrations en éléments traces dans la phase dissoute (<0,22 μm)

Les éléments présentant les plus fortes concentrations dans la phase dissoute sont par ordre décroissant Fe > Sr > Ba > Mn. Les concentrations de ces éléments varient entre 10 et 100 μ g/L. Les éléments présentant des concentrations comprises entre 1 et 10 μ g/L sont Al > Cu > Rb. Dans la gamme 0,1 à 1 μ g/L, on trouve V> As> Ce> Y> Sb> Nd et dans la gamme 0,001 à 0,1 μ g/L on a Pb> La> U> Co> Sm> Pr> Th> Yb> Lu. Nous avons reporté dans la Figure 18 les concentrations mesurées dans la phase dissoute de l'Amazone.

Ces concentrations sont en bon accord avec les moyennes calculées par Gaillardet et al. (2003) pour l'Amazone à Óbidos à l'exception du fer et du manganèse (43 µg/L et 3 µg/L respectivement) qui présentent des concentrations plus élevées dans nos échantillons (90 µg/L et 12,5 µg/L respectivement). Cependant, les mesures effectuées par Aucour et al. (2003) en aval de la confluence du Rio Negro et du Rio Solimões présentent des concentrations en Mn proches de celles que l'on a mesurées à Obidos (entre 10 et 20 µg/L pour le Mn et entre 50 et 100 µg/L pour le Fe). Les éléments Mn, Cu, Rb, Sr, Ba et U présentent des concentrations très proches de celles mesurées dans les fleuves andins par Elbaz-Poulichet et al. (1999). Nous avons reporté sur la Figure 26 la variabilité de notre échantillonnage temporel, définie comme l'écart type des concentrations divisées par la moyenne des concentrations de chaque élément.

Les éléments présentant la plus forte variabilité de concentration sont le Mn, le Pb et le Co (>60%). A l'opposé, les éléments dont les concentrations sont les plus stables dans le temps sont Sr, U, As, Ba et Rb (<20%). Tous les autres éléments présentent des variations de concentrations comprises entre 25 et 50%.



Figure **26** : Variabilité des éléments dans la phase dissoute (<0,22µm) de l'Amazone sur l'ensemble des campagnes effectuées (n=4). La variabilité est le rapport entre l'écart type sur les mesures et la moyenne sur les mesures.

III.3.1.3.2 Distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase totale

La phase totale représente la quantité totale (phase dissoute et particulaire) d'éléments transportés par litre d'eau de l'Amazone à un instant donné.

Le tableau G en annexe représente pour chaque élément la contribution de la phase dissoute (exprimée en %) à la phase totale. Nous avons reporté ces valeurs dans la Figure 20. L'aluminium et le fer sont les éléments les plus portés par la fraction particulaire. Le groupe d'éléments constitué par Al, V, Fe, Co, TRs, Pb, et Th domine dans la phase particulaire.

Le strontium et l'antimoine sont présents majoritairement sous la forme dissoute (entre 60 et 75 % de strontium dissous et entre 30 et 80 % d'antimoine dissous). En ce qui concerne les variations temporelles on observe qu'en mars 2003, la contribution de la phase dissoute à la phase totale est la plus faible pour l'ensemble des éléments. C'est à ce moment là que la charge en particule mesurée est la plus forte.

III.3.2 L'apport par les eaux de ruissellement

Plusieurs petits cours d'eau (débits de l'ordre de quelques dizaines de litres par secondes) amènent à la várzea les eaux qui ruissellent à travers le bassin forestier situé au sud de la várzea. Le cours d'eau « igarapé de Piraguara » qui correspond au point AT20 est considéré comme représentatif de ces apports et a été échantillonné. Les valeurs des analyses sur ces échantillons sont reportées dans les tableaux B, C, et D. Ces eaux sont riches en matière organique et correspondent aux eaux dites « noires » dans le bassin amazonien. Les eaux de l'« Igarape de Piraquara » présentent des pH acides (entre 4,5 et 5,5) et des conductivités faibles (entre 7 et 20 µS/cm). Il charrie peu de matière en suspension (entre 1 et 20 mg/L), les valeurs les plus fortes ayant été mesurées en mars 2003 après un fort épisode pluvieux. Les concentrations en COD varient entre 3 et 10 mg/L et les valeurs de COP sont faibles (<1 mg/L) sauf en mars 2003 où elles atteignent 5 mg/L. Les valeurs de chlorophylle-a sont inférieures à 4 µg/L. Les concentrations en chlore sont inférieures à 1 mg/L et les concentrations en nitrates et sulfates inférieures à 0,1 mg/L. L'alcalinité de ces eaux est très faible à nulle en raison de pH acide ne permettant pas la formation d'ions hydrogéno-carbonates. Les concentrations en cations majeurs sont elles aussi très faibles (inférieure au mg/L). Le sodium et le calcium sont les deux cations les plus abondants (moyenne de 0,5 mg/L) mais le calcium (de 0,1 à 0,7 mg/L) varie de façon plus importante que le sodium (de 0,3 à 0,5 mg/L).

Les éléments en trace les plus importants sont l'aluminium (de 15 à 50 µg/L) et le fer (de 30 à 60 µg/L). Le cours d'eau présente des concentrations en éléments traces dissous (Figure 18) plus fortes que celles rencontrées dans les lacs de la várzea, notamment en AI, TRs (légères principalement) et Th. A l'inverse, les éléments Cu, Sr, Sb, Ba et U ont des concentrations plus faibles que celles mesurées dans les lacs. Les autres éléments (V, Mn, Fe, Co, As, Rb, Y et Pb) présentent des concentrations proches de celles des lacs. Pour l'échantillonnage effectué en mars 2002, 50% des éléments [Mn, As, Y, TRs] et 20 % de [AI, Fe] se trouvent dans la phase dissoute. En mars 2003, seuls [As, Rb, Sr, Ba] sont présents à plus de 40 % dans la phase dissoute. Cette phase porte moins de 10% de AI, Fe, Sb, TRs légères, Pb et Th à la même date.

III.3.3L'apport par les eaux souterraines

Le captage de l'alimentation en eau du village de Curuaí situé au Sud de la várzea est une nappe souterraine dont le toit se situe à une vingtaine de mètres de profondeur. Les échantillons ont été prélevés à la sortie de l'installation. Le pH de cette eau varie peu sur l'ensemble de nos échantillons (entre 5,6 et 5,8). La conductivité de ces eaux est faible, de l'ordre de 30 à 40 μ S/cm. L'alcalinité varie entre 15 et 20 mg/L pour une moyenne de 17 mg/L. La teneur en COD est faible (COD < 0,9 mg/L). Les MES ont été mesurées sur un seul échantillon et la concentration était de 2,28 mg/L. Le chlore varie entre 0,7 et 1 mg/L, les nitrates entre 0,2 à 0,7 mg/L, les sulfates entre 0,05 à 0,2 mg/L et les fluorures entre 20 à 50 μ g/L. Pour les cations, les éléments dominants sont le potassium (entre 4 et 4,5 mg/L) et le sodium (entre 2 et 2,5 mg/L). Le magnésium et le calcium présentent des concentrations de l'ordre de 1 mg/L.

L'élément trace le plus concentré (Figure 18) est le barium (100 μ g/L). Le Rb, le Sr et le Fe présentent des concentrations de l'ordre de 10 à 30 μ g/L. L'aluminium a des concentrations autour de 5 μ g/L. Toutes les concentrations des autres éléments sont inférieures au μ g/L.

Chapitre IV Etude Géochimique de la várzea de Curuaí

Les résultats obtenus lors des différentes campagnes de prélèvement nous ont permis d'aborder le système de la várzea de Curuaí sous différents aspects. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser dans un premier temps à la caractérisation de deux des compartiments du système de la várzea de Curuaí :

- Le compartiment sédimentaire de fond des lacs
- Le compartiment aqueux, en particulier la colonne d'eau des différents lacs échantillonnés.

Cette dernière partie nous amènera ensuite à décrire le modèle hydrologique utilisé, à partir duquel nous avons effectué le couplage de nos données. Les résultats de sorties du modèle seront discutés.

Nous présenterons à partir des données acquises sur un système lacustre plus simple, la várzea de l'île de la Marchantaria, le rôle de la végétation sur le cycle des éléments traces.

Enfin, dans une dernière partie, nous comparerons le comportement des terres rares dans la várzea de Curuaí et dans le Fleuve, ce qui permettra de confirmer le rôle non négligeable des lacs de la plaine d'inondation sur la chimie de l'Amazone.

IV.1Les sédiments de la plaine d'inondation

Lors des périodes de remplissage, les eaux entrant dans le système de lacs de la várzea présentent des concentrations en MES comprises entre 30 et 250 mg/L selon la période (maximum lors de la montée des eaux). Dans les lacs de la várzea, les concentrations en MES sont, pour les même périodes, très inférieures, de l'ordre de 10 à 100 mg/L si l'on excepte les basses eaux. Ces différences de concentrations en MES entre le fleuve et les eaux des lacs nous laissent penser que de fort phénomènes de sédimentation ont lieu dans la plaine d'inondation, que ce soit dans les chenaux d'alimentation ou dans les lacs eux même. Nous avons donc réalisé une étude minéralogique et géochimique des sédiments de fond des lacs pour répondre aux questions suivantes : Les sédiments de fond des lacs proviennent-ils bien de l'Amazone ? Le bassin versant contribue-t-il à la sédimentation dans la plaine d'inondation de façon significative ? Les sédiments ont-ils un temps de résidence dans la plaine suffisamment long pour y subir des processus d'altération ?

IV.1.1 Origine des sédiments

Les études portant sur les flux de matière en suspension dans l'Amazone ont montré qu'une partie de la charge solide transportée par le fleuve est « stockée » dans le lit majeur de l'Amazone entre Manacapuru et Óbidos, principalement lors de la montée des eaux. Ce stockage serait de l'ordre de 20% du flux total de matières exportées de l'Amazone vers l'Océan estimé à Óbidos entre 600 et 1200 10⁶ t.an⁻¹ (Meade et al. 1979; Meade et al. 1985; Filizola 2003; Filizola et Guyot 2004).

Nous avons vu au chapitre IV.1.3.2 que les sédiments de fond des lacs de la várzea, en fonction de leur position dans la várzea présentaient des différences géochimiques par rapport aux sédiments transportés par le Fleuve. Cependant, pour les éléments du groupe des Terres Rares, le Th, le Zr, l'Hf ou encore le Ti, les MES de surface de l'Amazone et les sédiments de fond de la várzea ne présentent pas de différences significatives. Ces éléments sont contrôlés par des minéraux lourds et/ou accessoires tels que zircon (pour Zr et Hf), rutile (pour Ti) ou apatite (pour TRs) (Gromet et Silver 1983; Banfield et Eggleton 1988; Braun et al. 1993). Cette concordance de composition

chimique entre les sédiments des lacs et les MES de surface du fleuve semble indiquer qu'il n'y a pas de tri minéralogique significatif entre les MES entrant dans la várzea et les sédiments déposés dans les lacs proximaux de la plaine d'inondation. Cette observation est en accord avec les observations de Kosuth (2002) et Bonnet et al. (2004) qui ont étudié les mesures de hauteurs d'eau de l'Amazone à l'entrée des principaux chenaux d'entrée dans la várzea de Curuaí et qui ont montré que la tranche d'eau de l'Amazone qui pénètre dans la várzea a une épaisseur qui varie entre 4 et 7 mètres depuis la surface en fonction du chenal (Igarape) considéré. Nous avons reporté sur la Figure 27 les hauteurs d'eau mesurées à l'entrée du chenal de Santa Ana qui relie le lac Santa Ninhã (A11) à l'Amazone. Les entrées d'eau dans la várzea concernent bien toute la tranche d'eau supérieure de l'Amazone transportant la fraction la plus fine (<60 µm) des MES de l'Amazone (Filizola, 2003).



Figure **27** : Hydrogramme d'entrée / sortie dans le lac A11 Santa Niñha. Les hauteurs d'eau sont exprimées en cm par rapport au seuil de mise en eau du chenal et sont mesurées tous les 10 jours pour la période allant de septembre 1997 à décembre 2003.

Il faut également noter que tous les lacs ne reçoivent pas la même quantité de sédiments. Moreira-Turcq et al. (2004) observent des taux de déposition très différents à partir des trappes à sédiment réparties en plusieurs endroits de la plaine d'inondation. Ces taux de sédimentation varient de 4 à 59 g/m²/jour lors de la montée des eaux. Les

taux de sédimentation calculés montrent une importante disparité d'un lac à un autre avec un facteur 15 entre le lac Santa Ninhã (A11), en position proximale, et le lac Salé (A20), situé à plusieurs kilomètres des entrées d'eau, en position plus distale. La sédimentation dans la várzea de Curuaí n'est donc pas homogène, et les taux de sédimentation varient en fonction de leur situation par rapport aux entrées d'eau de l'Amazone.

D'autre part, certains lacs, en position distale, ont des compositions granulométriques différentes (Grelaud 2004). Ces lacs, localisés au sud du système várzea présentent des sédiments plus grossiers par rapport aux sédiments des lacs proximaux (Tableau **3**). Cette observation est l'indication qu'il existe un apport de matériel sédimentaire ne provenant pas de l'Amazone mais du bassin forestier situé au sud de la várzea. La plaine d'inondation étant limitée au sud par l'escarpement de la formation Alter do Chaõ, nous pouvons envisager qu'il existe des apports de sédiment par ruissellement sur les formations tertiaires localisées au sud de la várzea ou par glissement des terrains situés au bord de l'escarpement. Nous allons tenter de le démontrer.

Ces phénomènes vont avoir une influence locale sur la minéralogie et la composition chimique des sédiments.

Lacs	% d'argiles d<0,002 mm	% de limons 0,002 <d<0,06 mm<="" th=""><th colspan="2">% de sables d>0,06 mm</th></d<0,06>	% de sables d>0,06 mm	
proximaux	22,5	71,5	6	
distaux	9	62,5	28,5	

Tableau **3**: Fractions en argile, limons et sables des sédiments de fond des lacs. Les échantillons proviennent des campagnes de mesures de décembre 2003 et mars 2004. Adapté de Grelaux et al. (2004)

IV.1.2 Processus d'altération des sédiments

Comme vu précédemment, la composition minéralogique des lacs varient en fonction de leur position. Les lacs proximaux Santa Ninhã et Grande (A11 et A5) présentent des teneurs en illite sensiblement plus fortes (une dizaine de %) alors que les lacs distaux comme le Curumucuri (A33) présentent des proportions de kaolinite plus importantes (40%).



Figure **28** : Diagramme ternaire représentant la répartition des sédiments dans la plaine d'inondation en fonction des trois grandes familles d'argiles qui les composent. A titre de comparaison, nous avons également reportés les sédiments en suspension dans les principaux fleuves du bassin amazonien (Guyot et al. 2006).

La composition minéralogique des sédiments obtenue est le reflet d'un mélange entre les sédiments de l'Amazone et les sédiments issus de l'érosion du bassin versant de la várzea (origine locale). Dans la Figure 28, nous avons reporté les teneurs relatives en argile de nos lacs ainsi que celles des principaux fleuves du bassin amazonien (Guyot et al. 2006).

La localisation des sédiments de la várzea dans la Figure 28 est située entre le pôle Amazone et le pôle Trombetas. La composition minéralogique de la matière en suspension du Rio Trombetas est proche de celle de la formation « Alter do Chaõ » caractérisant le bassin versant de la várzea (Irion 1984).

Les apports sédimentaires du bassin, que ce soit par transport fluvial, éolien ou gravitationnel, participent donc bien à la composition minéralogique des sédiments déposés dans les lacs distaux

Afin de quantifier le degré d'altération des sédiments de lac, l'indice d'altération (CIA, Chemical Index of Alteration, (Nesbitt et Young 1984; Bauluz et al. 2000) a été calculé pour l'ensemble des sédiments des lacs de la várzea et de l'Amazone. Cet index mesure le degré d'altération des feldspaths par rapport à un protolithe non altéré et se définit selon la formule suivante :

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100$$
 (%)

Dans laquelle, toutes les teneurs sont exprimées en proportion molaire.

CaO représente la teneur en calcium de la fraction silicatée du sédiment. En l'absence de données, nous ne pouvons pas corriger cette fraction de CaO de celle contenue dans les carbonates. Selon les recommandations de Bock et al. (1998), nous avons accepté la valeur en CaO lorsqu'elle était inférieure à celle en Na₂O.

Nous avons également calculé l'indice d'altération CIW (Harnois 1988) qui permet de s'affranchir d'éventuels enrichissements du sédiment en potassium lié à des processus diagénétiques. L'indice CIW est calculé de la façon suivante :

$$CIW = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O} \times 100$$
(%)

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le Tableau 4 et sur la Figure 30.

points de prélèvement

Pourcer d'oxyo	ntage des	A5	A9	A11	A16	A20	A25	A33	Upper Crust (Taylor et Mc Lennan 1984)
Al ₂ O ₃	%	20,54	22,89	19,61	20,22	20,33	21,02	23,69	15,19
CaO	%	0,14	0,17	0,16	0,10	0,13	0,13	0,08	4,20
K₂O	%	2,19	2,35	2,52	2,26	2,23	2,23	2,10	3,37
Na₂O	%	0,51	0,63	0,86	0,58	0,52	0,53	0,43	3,90
CIA	%	88	88	85	87	88	88	90	57
CIW	%	97	97	95	97	97	97	98	65

Tableau **4** : Abondances relatives en oxydes et indices d'altération dans les sédiments de lacs. Les lacs sont représentés par leur code (cf. carte de localisation). Pour comparaison, nous avons représenté les teneurs dans la croûte continentale supérieure (Taylor et Mc Lennan, 1985) comme référence d'un protolithe non altéré.

Pour tous les sédiments des lacs, les indices d'altération sont très élevés (entre 85 et 90 pour le CIA et entre 95 et 98 pour le CIW). A titre de comparaison, pour les feldspaths alcalins et les plagioclases non altérés, l'indice CIA est d'environ 50 et de 60 pour CIW. Il est intéressant de comparer l'indice d'altération obtenu sur les sédiments de la várzea avec ceux des sédiments du cours de l'Amazone, du piémont andin et ceux de l'estuaire. Les valeurs issues de la littérature sont les suivantes :

- Celles de Guyot et al, (1993) sur le Rio Béni (piémont andin, Bolivie) où le CIA est de 81.
- Plus récemment, Roddaz et al. (2005) ont étudié en détails les sédiments de la plaine d'inondation des rivières du piémont andin du Pérou (Marañon et ses affluents) et ont calculé des indices CIA compris entre 78 et 97 pour les sédiments de la partie Nord du bassin (d'âge Miocène à Pliocène) et de 54 à 76 pour ceux de la partie Sud (d'âge Miocène).
- A partir des compositions chimiques données par Martin et Meybeck (1979), nous avons calculé un CIA de 81 pour les MES du Solimões à l'exutoire.
- Pour la partie estuarienne, nous avons calculé à partir des données de Sholkovitz et Price (1980) un CIA de 86 dans les MES alors que Vittal et Statteger (2000) calculent un CIA de 68 dans les sédiments de fond de la partie ouverte de l'estuaire.

Cet accroissement sensible du degré d'altération, entre les sédiments de la várzea et ceux mesurés dans le fleuve, semble indiquer que les sédiments subissent une diagenèse précoce au sein de la várzea. Si ce phénomène est confirmé sur d'autres

sites, cela indiquerait que les lacs de plaine d'inondation sont des zones privilégiées de transformation des sédiments en cours de transport et que les processus d'altération ne se font pas uniquement dans le haut des bassins au cours de la pédogenèse. Ce résultat est un point important de notre étude.



Figure 29 : Evolution de l'indice d'altération (CIA) le long du cours de l'Amazone. Valeurs issue de la littérature (voir texte)

Cependant, un point important mais difficilement appréhendable est le temps de résidence des sédiments dans le bassin amazonien. A partir des isotopes des séries de l'Uranium (238U-234U-230Th-226Ra), Dosseto et al. (2006) ont estimé un temps de résidence moyen pour une particule dans le bassin amazonien. Ce temps de résidence serait de quelques milliers d'années dans le bassin du Rio Solimões. Un temps de résidence supérieur à 100000 ans est proposé pour les zones de bouclier et la plaine du cours inférieur de l'Amazone. SI l'on ne peut pas estimer à ce jour l'âge des sédiments stockés dans la várzea, il semble que les différences observées tant d'un point de vue minéralogique que chimique entre les sédiments de la várzea et les matières en suspension du fleuve ne peut s'expliquer que par un stockage des sédiments dans les plaines d'inondation, suffisamment long pour que les minéraux argileux s'altèrent. Les processus d'altération étant plutôt lents et dépendant des conditions de pH et d'oxydation, il est admis qu'ils n'ont que peu lieu dans le cours des fleuves où le temps de résidence est court (Drever 1988). Par contre, les plaines d'inondation sont certainement des milieux propices à ces phénomènes. La composition minéralogique et chimique nous a permis de voir que les sédiments de fond des lacs sont altérés lors de leur séjour dans la várzea. Comment se traduit cette évolution chimique ?

Considérons les concentrations en éléments dans les sédiments (table 7, Annexe 1). Nous avons constaté une nette différence de concentrations pour certains éléments visà-vis des particules de l'Amazone (cf. chapitre résultats). Dans la Figure 31, nous avons normalisé les concentrations des sédiments par rapport à la composition moyenne des particules de l'Amazone (tableau A, annexe 1) en utilisant le Th comme élément de référence. La normalisation est effectuée à partir de la formule suivante :

$$\frac{\frac{X_{lac}}{X_{Thlac}}}{\frac{X_{AM}}{X_{ThAM}}} = X_{norm} \tag{1}$$

où X_{lac} représente la concentration de l'élément dans le sédiment du lac, X_{AM} représente la concentration moyenne de l'élément dans l'Amazone et X_{Th} représente la concentration en thorium dans le réservoir qui lui est associé. Le Th fait partie d'un groupe d'éléments (Th, Zr, Ti, Hf, Nb) dit « réfractaire », généralement utilisé comme invariant pour estimer la mobilité relative des autres éléments (Brimhall et al. 1991). Le Th a été choisi pour normaliser les concentrations des sédiments car il présente la plus faible variabilité élémentaire de notre échantillonnage. Dans les sédiments de la plaine de Curuaí, les appauvrissements en éléments constitutifs du sédiment (Na, Ca, Sr) par rapport aux MES de l'Amazone indiquent que les sédiments ne sont pas simplement stockés mais subissent des transformations lors de leur séjour dans la plaine. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette observation : l'altération des sédiments et/ou le mélange avec un réservoir sédimentaire d'origine différente.

Altération des sédiments :

Nous avons observé des appauvrissements relatifs importants en Ca et Sr dans tous les sédiments de lac. Les sédiments de lacs sont également appauvris en Na à l'exception du lac proximal Santa Ninhã (A11) qui présente des concentrations en Na comparables à celles de l'Amazone. Le lac Curumucuri (A33) présente les appauvrissements relatifs les plus importants, ce qui est en accord avec la position plus distale de ce lac par rapport aux apports directs de l'Amazone et au plus grand degré d'altération des sédiments mis en évidence précédemment. Pour certains éléments, il existe au contraire un fort enrichissement par rapport aux sédiments de l'Amazone. Il s'agit du K (facteur 3 à 4), du Rb (facteur 2 à 3) et du Mn (facteur 1,5 à 3).

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer ces différences de teneur par rapport à l'Amazone :

- La dissolution préférentielle des minéraux porteurs. Na, Ca, et Sr sont contrôlés par des minéraux (calcite et plagioclases calciques) qui présentent des vitesses de dissolution plus fortes que ceux qui contrôlent Rb, Ba, Cs ou K (Nesbitt et Young 1984; Boger et al. 1987; White et Brantley 2003). La maturité des sédiments permet vraisemblablement d'éliminer cette hypothèse car ces minéraux présentant des vitesses de dissolution relativement rapides ont été éliminés complètement lors de leur altération à la source et probablement également lors de leur transfert (White et Brantley 1995; Roddaz et al. 2005). De plus, nous avons vu que l'essentiel des sédiments parvenant dans la várzea correspondait à une fraction fine, essentiellement argileuse.
- Les échanges des cations en position interfolliaires dans les argiles. Pour que les argiles (interstratifiées principalement) libèrent du calcium, du strontium et potentiellement du sodium, une acidification du milieu ou une augmentation de la salinité est nécessaire (Ferris et Jepson 1975; Lockhart 1980; Costa et al. 2004). La libération de protons dans la solution peut provoquer la substitution dans l'espace interfolliaire de cations avec les protons (Baeyens et Bradbury 1997; Gasco et Mendez 2005) ou décomplexer les sites de bordure des structures argileuses. L'acidification du milieu peut être induite par la décomposition de la matière organique présente dans le sédiment et par les plantes elles même (Drever 1994). L'activité bactérienne (jouant également sur l'oxydation des métaux réduits) ou l'oxydation de métaux comme par exemple le Mn²⁺ en solution ($Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O \rightarrow MnO_{2sol} + 4H^+ + 2e^-$) sont également des processus importants dans l'acidification des sédiments. L'augmentation de la concentration en sels dissous dans la colonne d'eau (lors des processus d'évaporation par exemple) peut également provoquer des échanges interfolliaires (Velde et Church 1999). Ce mécanisme est susceptible de jouer un rôle important dans notre milieu.



Figure **30** : Diagrammes ternaires représentant les sédiments de la plaine d'inondation pour les eaux blanches et pour les eaux claires de Curuaí dans les systèmes d'indices CIA et CIW. En bleu, les sédiment de fond dans l'Amazone au niveau de l'estuaire (Vital et Stattegger 2000).En blanc, les MES à la confluence Amazone Solimões(Martin et Meybeck 1979). En vert, les MES dans l'estuaire de l'Amazone (Sholkovitz et Price 1980). En jaune, les MES dans le Rio Béni (Guyot et al. 1993). Nous avons également reporté les valeurs de l' « Upper Crust » de Taylor and Mc Lennan (1985) pour situer la position dans ce diagramme d'un protolithe non altérée.

- Des processus de précipitation de phases solides depuis la phase dissoute. Nous pouvons voir également un enrichissement en Mn mais pas d'enrichissement en fer dans le sédiment par rapport à l'Amazone. Cet enrichissement peut s'expliquer par une précipitation d'oxy-hydroxyde de Mn à partir du Mn dissous dans la colonne d'eau (voir paragraphe IV.2.3.3). Ce mécanisme est également susceptible de jouer un rôle dans notre milieu.
- Un enrichissement par la décomposition des matières végétales. Le potassium et le rubidium sont des éléments présents en quantités importantes dans les végétaux (Schlesinger 1997). Nous avons vu au chapitre I.2, que lors de la remise en eau du lac, la végétation terrestre encrée dans le sol va se décomposer tout comme se décompose la végétation aquatique lors de l'assèchement du lac. Par exemple, la demi-vie pour la biomasse morte de l'espèce *E. Polystachya* est de l'ordre de 14 jours (Junk et Howard-Williams 1984). Les enrichissements en Rb et K peuvent donc très vraisemblablement venir de la décomposition de cette matière végétale dans le sédiment. Moreira-Turcq et al. (2004), montre dans une carotte de sédiment de cette plaine d'inondation, que le sédiment contient plus de 1% de carbone organique. Ce mécanisme est donc à prendre en compte, bien que des études complémentaires sur la nature et la composition de cette matière organique soient nécessaires.

Mélange des sédiments amazoniens et locaux:

L'argument chimique qui nous permet de faire l'hypothèse d'un mélange entre le réservoir sédimentaire Amazone et un réservoir sédimentaire plus « évolué » est l'enrichissement sensible en Al par rapport aux particules de l'Amazone. En effet, les formations de l'Alter do Chaõ sont riches en minéraux tels que la Gibbsite et la kaolinite, dont l'Al est un élément constitutif majeur (Viana et al. 1976; Irion 1984).

En conclusion, il n'y a quasiment pas de tri minéralogique entre les MES de l'Amazone et les lacs proximaux de la plaine d'inondation, ce qui signifie que le sédiment qui se dépose dans les lacs proximaux de la várzea est représentatif des MES passant à Óbidos (95% du bassin). Cette observation est intéressante dans où une étude paléogéographique serait réalisée dans la várzea.

Dans les lacs distaux, la contribution des apports sédimentaires locaux n'est pas négligeable, les sédiments provenant de l'Amazone se mélangeant dans la plaine à des sédiments plus altérés ayant un caractère commun avec la formation Alter do Chaõ.

De plus, la várzea de Curuaí est un milieu où les sédiments subissent des transformations minéralogiques et chimiques au cours de diagenèse précoce des sédiments

Altération et mélange de sources semblent contrôler la géochimie des sédiments de fond de la plaine d'inondation de Curuaí. La restitution de ces sédiments à l'Amazone peut entraîner l'augmentation de l'indice d'altération observé sur les MES de surface de l'Amazone par différents auteurs.



Figure 31 : Rapport des concentrations normalisées au Th entre les sédiments de la plaine et les MES de l'Amazone (Viers et al. ; non publié)

IV.1.3 Schéma conceptuel de la sédimentation dans la plaine de Curuaí : Altération dans les lacs proximaux et mélange dans les lacs distaux.

Sur la Figure 32, nous avons schématisé la plaine d'inondation (coupe Sud-Nord) et reporté nos principales hypothèses.

Il existe une sédimentation non homogène dans la plaine avec des taux de dépôt plus élevés dans les lacs proches de l'Amazone (lacs proximaux) que dans les lacs éloignés (lacs distaux) (Moreira-Turcq et al. 2004). Ces dépôts sont également de nature différente avec un enrichissement progressif en matériaux plus altérés (issus de l'altération de la formation Alter do Chaõ) vers le sud. Cet enrichissement est caractérisé par une plus grande quantité de kaolinite dans les sédiments des lacs du sud de la várzea. Enfin, l'indice d'altération est plus fort vers le Sud de la várzea avec un sédiment plus appauvri en Ca, Sr et Na. Nous avons également pu mettre en évidence par les différences minéralogiques et géochimiques observées entre les sédiments de l'Amazone et ceux de la plaine d'inondation, que le matériel stocké subit une altération importante au sein de la várzea.



Figure **32** : Coupe schématique de la plaine d'inondation ; Transept Sud Nord représentant le mélange entre les sédiments en suspension de l'Amazone et les sédiments de la formation Alter do Chaõ. La couleur jaune représente un sédiment frais et peu altéré par rapport au sédiment représenté par la couleur rouge.

IV.2 Comportement des éléments au sein de 2 lacs de la várzea

IV.2.1 Introduction

Nous avons choisi de nous intéresser aux lacs Vermelha (A9) et Salé (A20) car ils présentent des caractéristiques particulières lors de l'échantillonage en Juin 2003 : le premier présente en surface un bloom phytoplanctonique, des concentrations en Chla et COP importantes et un pH élevé (8,1) ; le second ne présente pas de bloom et les paramètres physico-chimiques mesurés dans ce lac sont représentatifs de ceux obtenus sur les autres lacs de la várzea.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs questions ont été abordées.

- La colonne d'eau est-elle stratifiée de façon physique ?
- Quels sont les principaux processus qui régissent les concentrations en éléments dans la colonne d'eau ?
- L'activité planctonique va-t-elle modifier la composition chimique de la colonne d'eau des lacs de façon significative ? Va-t-elle modifier la distribution des éléments entre la phase dissoute et la phase particulaire ? Ces modifications sont-elles directement le fait de l'assimilation – excrétion par les organismes ou est-elle induite par la modification des propriétés physico-chimiques de la solution ?

IV.2.2 Stratification physique

Les lacs de la várzea sont des lacs peu profonds, présentant un marnage important entre les basses eaux, où les profondeurs peuvent se réduire à moins d'un mètre d'eau, et les hautes eaux (avec des profondeurs entre 7 et 7,5 mètres mesurées en juin 2003).

Les profils de température mesurés dans les lacs A20 et A9 lors de la période de hautes eaux de Juin 2003 (profondeur de 7,5 et 7 m respectivement) montrent une

température homogène entre la surface des lacs et le fond, les températures ne variant pas de plus de 1° (cf. chap. III.2.2 et tab leau F, annexe 1)

De fait, ces lacs sont considérés à priori comme homogène sur la colonne d'eau, leur profondeur² ne permettant pas d'observer de stratification physique (thermique) comme par exemple sur les lacs tropicaux de grande profondeur (Barrage de Leña-Larga, Vénézuela (Bellanger et al. 2004) ; Lac Nahuel Huapi, Lac Guttiriez, Lac Mascardi (Markert et al. 1997)).

Nous avons cependant constaté (cf. chap. III.2.2) que la colonne d'eau n'était pas homogène du point de vue des compositions chimiques et des paramètres physicochimiques. Les éléments présentant de fortes variations de concentration en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau sont connus pour être sensible aux processus d'oxydoréduction (Mn, Fe) (Stumm et Sulzberger 1992) et aux processus de sorption sur les surfaces minérales et organiques (TRs, Y) (Sholkovitz 1989; Stumm et Morgan 1996; Langmuir 1997; Coppin et al. 2002). La colonne d'eau montre une stratification chimique qui n'est pas imputable aux variations de paramètres physiques classiques comme la température. Il nous faut donc considérer ces processus chimiques pour expliquer les variations de concentration que l'on observe dans la colonne d'eau.

IV.2.3 Stratification chimique

IV.2.3.1 pH et COD

Le pH et le COD sont deux paramètres jouant un rôle très important dans les équilibres chimiques des eaux naturelles (spéciation des éléments en solution, équilibres thermodynamiques avec les phases minérales).

Lors de la campagne de prélèvements de Juin 2003, nous avons observé, chapitre III.2.2.1, dans la colonne d'eau du lac A9 des variations significatives de pH. Cette forte variation de pH entre la surface et la mi-profondeur a été reliée à l'activité d'un bloom phytoplanctonique en surface, caractérisé par de fortes teneurs en Chl-a (entre 14 et 24 μ g/L). Cette augmentation du pH en surface est liée à la consommation des nutriments tels que les nitrates qui implique un réajustement dans

le système des équilibres carbonatés selon les réactions (1) et (2) (Stumm et Morgan, 1996).

 $H^{+} + HCO_{3}^{-} <-> H_{2}CO_{3}$ (1) $H_{2}CO_{3} <-> H_{2}O + CO_{2}$ (2)

L'échange de CO₂ entre la phase gazeuse (atmosphère) et la solution aqueuse est un processus lent (Weiss 1974) comparé aux processus biologiques (photosynthèse, respiration) (Wetzel 1984). Ces derniers sont donc à même de modifier très rapidement la pression partielle de CO₂ dans la solution. De ce fait, nous pouvons observer à l'échelle de l'évènement phytoplanctonique de fortes variations de pH. Dans des eaux à faible réserve alcaline comme c'est le cas pour ces lacs, ($R_B = 0,37 \pm 8\%$), la variation journalière du pH peut aller jusqu'à deux unités pH avec une augmentation diurne et une décroissance nocturne, lors de l'arrêt de l'activité photosynthétique et la reprise de la respiration par les organismes. Cette activité planctonique peut avoir diverses conséquences sur la géochimie de ces systèmes. Le bloom phytoplanctonique se traduit par une forte augmentation des surfaces (biologiques) directement en contact avec la solution, ces surfaces étant susceptibles de jouer le rôle de surface d'adsorption pour les éléments.

En modifiant le pH de la solution, elle peut modifier la spéciation surfacique (sur les surfaces minérales et biologiques) et en solution des éléments (Schiewer et Volesky 1995; Stumm et Morgan 1996) qui dépendent étroitement de la variable pH. De plus, ces organismes consomment des (macro- et micro-) nutriments pour subvenir à leurs besoins physiologiques.

Sur la Figure **21** (page 70) nous pouvons également constater des variations en COD et COP dans la colonne d'eau du lac A9. Nous observons des concentrations en COD plus élevées au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne d'eau, jusqu'à 330 cm. A contrario, la concentration en COP diminue avec la profondeur. La plus forte teneur en COP dans les échantillons de surface s'explique par la présence du bloom constitué d'organismes phytoplanctoniques dont les espèces ont été caractérisées (principalement algues vertes et rouges, Figure 38, page 114) qui seront majoritairement retenus par la filtration à 0,22 µm. En effet, la majorité des formes planctoniques présente une « taille » supérieure à 0,22 µm (Wetzel 1984). La faible teneur en COP à 330 cm de profondeur s'explique par la dégradation du plancton mort lors de la descente dans la colonne d'eau, sous l'effet de divers

105

processus tels que la photo-dégradation ou la consommation par des bactéries. Selon Devol et al. (1984) seulement 10 à 20% du carbone organique produit lors d'un bloom phytoplanctonique se retrouve stocké dans le sédiment. Cette décomposition aurait pour effet d'augmenter la teneur en COD avec la profondeur. Cet enrichissement en COD par rapport à la surface pourrait cependant être le résultat d'autres processus, comme l'excrétion d'exsudats polysacharidiques par le plancton (Morel et Hudson 1985) ou la diffusion par le sédiment de résidus de dégradation organique. Il nous est impossible de trancher entre ces trois hypothèses. Une étude fine sur la nature (taille et poids moléculaire) et sur la chimie (distribution relative en N, P, et C) de ces acides organiques nous permettrait sans doute de différencier les trois sources.

IV.2.3.2 Comportement des terres rares et indication sur le potentiel redox

Nous avons reporté sur la Figure 33 les spectres de TRs de la phase dissoute de l'Amazone et des lacs A20 et A9 normalisées à une estimation de la composition chimique la croûte continentale supérieure (Upper Crust), proposée par Taylor et MacLennan (1985). Nous observons que la forme générale des spectres est constante, que ce soit pour l'Amazone ou pour les lacs aux différentes profondeurs et que seules les concentrations changent. Ceci indique que les processus qui affectent les TRs ne les fractionnent pas significativement d'un point de vue chimique. Nous pouvons toutefois noter que le Cérium (Ce) présente des anomalies dans les lacs, que l'on ne retrouve pas dans l'Amazone.

Le Ce se distingue des autres terres rares par le fait qu'il peut changer d'état de valence et passer de la valence +III (Ce^{3+}) à la valence +IV (Ce^{4+}) en milieu oxydant. (Elderfield et Greaves 1982; Henderson 1984; Ohta et Kawabe 2001).

La Figure 34 présente les anomalies en Ce au sein de la colonne d'eau (lacs A9 et A20) calculées à partir de la formule suivante (Goldstein et Jacobsen 1988) :

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{3[Ce]}{2[La] + [Nd]} \tag{3}$$

où [Ce] est la concentration en Ce, [La] est la concentration en La et [Nd] la concentration en Nd. Ce* représente la concentration théorique en Ce calculée d'après les concentrations en La et Nd. Toutes ces concentrations sont normalisées à l' «Upper Crust » de Taylor et MacLennan (1985).



Figure **33** : Concentrations en TRs dans la phase dissoute (<0,22µm) normalisées à la croûte continentale supérieure (Taylor et Mc Lennan, 1985) pour l'Amazone (en bleu) avant Obidos (Parinthis), à Obidos, après Obidos (Aval várzea Curuaí) ainsi que pour les eaux prélevées à différentes profondeurs dans les lacs A20 (surface jusqu'à 750 cm, en rouge) et A9 (surface jusqu'à 700 cm, en vert) en Juin 2003.

Nous remarquons que les points relatifs à l'Amazone, quelque soit le lieu de prélèvement, ne présente pas d'anomalie significative en Ce, contrairement aux eaux des lacs de la várzea.

Les anomalies en Ce sont fortes en surface du lac A20 et faible en profondeur. Ceci témoigne d'une bonne oxygénation du milieu en surface et d'un milieu plus réduit en profondeur. D'autre part les mesures effectuées lors d'une autre campagne mais pour la même période indiquent que la pression partielle d'O₂ à 30°C correspond à une saturation des eaux de surface (P. Dutra, comm. pers.). Le lac A9 montre des anomalies plus réduites montrant une plus grande homogénéité sur la colonne d'eau. L'amplitude de l'anomalie est constante à partir des profondeurs de 150 cm en A20 et de 75 cm en A9. Cependant, les conditions Eh (potentiel d'oxydoréduction)/pH sont telles que l'anomalie en Ce persiste.

Dans nos lacs, le premier facteur d'oxygénation est la turbulence liée au vent. Cela pourrait expliquer la forte oxygénation de la surface en A20. Dans le lac A9, cet effet

est contrebalancé par l'abondance de la production phytoplanctonique dont l'oxydation consomme de l'oxygène. Ce phénomène pourrait être responsable de l'absence d'anomalie de Ce.



Figure **34** : anomalie en Ce pour la phase dissoute (<0,22µm) des eaux prélevées à différentes profondeurs dans les lacs A20 et A9 et dans l'Amazone en Juin 2003.

IV.2.3.3 Equilibres thermodynamiques au sein de la colonne d'eau

Les éléments AI, Fe et Mn sont les constituants essentiels des minéraux secondaires qui peuvent se former dans des milieux similaires aux nôtres, tels que les oxyhydroxydes métalliques (FeOOH, MnOOH) ou les hydroxydes métaliques (AI(OH)₃; Fe(OH)₃ am). Nous avons donc voulu vérifier si les phases solides susceptibles de contrôler AI, Fe et Mn pouvaient thermodynamiquement précipiter dans les conditions de la solution au sein de la colonne d'eau. Ainsi, nous avons testé l'état de saturation des solutions aux différentes profondeurs par rapports à la ferrihydrite, un hydroxyde de fer amorphe, (Fe(OH)₃ am), à la goethite (FeOOH), à la gibbsite
(Al(OH)₃), à un oxyde de Mn (+IV) (MnO₂) et enfin pour une famille d'oxydes de Mn où le Mn (+III) se substitue progressivement au Mn (+IV) (MnO_{1,8}, MnO_{1,5}, MnO_{1,3}). Nous considérons pour chaque calcul de l'indice de saturation que le métal est sous forme libre et oxydée.

Sur la Figure 35 sont reportées les courbes de solubilité de la goethite (en bleu) et de la ferrihydrite (en vert). Elles ont été calculées à partir des données thermodynamiques de Macalady et al. (1990), pour une température de 25°C et une force ionique nulle.



Figure **35** : Courbe de solubilité en fonction du pH de la ferrihydrite et de la gœthite (calculées à partir des données de Macalady et al. (1990)). Sur cette figure ont été reportés les concentrations dans la phase dissoute (<0,22µm) correspondant aux prélèvements dans les lacs A20 et A9.

Nous constatons que les eaux du lac A9 (en surface et en profondeur) et A20 (en surface) sont très largement sursaturées par rapport à la goethite et qu'elles sont sursaturées ou proches de l'équilibre vis-à-vis de la ferrihydrite. Nous avons reporté dans le Tableau 5 les indices de saturations de la solution vis-à-vis de la ferrihydrite. Dans le lac A9, l'indice de sursaturation le plus élevé est obtenu pour la profondeur de 350 cm.

рН	Fe mol/L	Indice de saturation de la solution par rapport à la ferrihydrite
8.13	1,9E-07	7
7,83	2,1E-07	8
7,13	1,5E-06	43
8,01	4,5E-07	18
6,42	4,7E-07	5
	pH 8,13 7,83 7,13 8,01 6,42	pH Fe mol/L 8,13 1,9E-07 7,83 2,1E-07 7,13 1,5E-06 8,01 4,5E-07 6,42 4,7E-07

Tableau **5** : pH, Concentrations en Fe mesurées dans la phase dissoute (<0,22 μ m) et indice de saturation de la solution par rapport à la ferrihydrite

Nous avons également calculé l'état de saturation de ces eaux vis-à-vis de Al(OH)₃ de type gibbsite ou amorphe (Figure 36, Tableau 6). Les eaux des lacs A9 et A20 sont sous saturées par rapport à la forme amorphe mais sont à l'équilibre ou sursaturées par rapport à la gibbsite. Nous pouvons observé la même évolution de l'indice de sursaturation, à savoir une nette augmentation de cet indice à 350 cm de profondeur. En A20, on observe par contre une forte sursaturation de la solution vis-à-vis de la gibbsite dès la surface.



Figure **36**: Courbe de solubilité en fonction du pH de la gibbsite et de la phase amorphe de l'hydroxyde d'aluminium. Ces courbes ont été tracées à partir des données de Pokrovskii et Helgeson, (1995). Sur cette figure ont été reportés les concentrations dans la phase dissoute (<0,22µm) correspondant à nos prélèvements.

Site	рН	Al mol/L	Indice de saturation de la solution par rapport à la Gibbsite
A9 surface	8,13	1,2E-07	1
A9 sub-surface	7,83	1,4E-07	2
A9 mi-lac	7,13	5,2E-07	38
A9 fond	8,01	6,4E-08	1
A20 surface	6,42	1,5E-07	28

Tableau ${\bf 6}$: pH, Concentrations en Al dissous (mol/L) et indice de saturation de la solution par rapport à la gibbsite

Enfin, nous avons calculé l'état de saturation des solutions vis-à-vis des phases amorphes d'oxy-hydroxyde de Mn (forme MnO_x) ou X décrit la proportion de Mn de valence (+ III) vis-à-vis du Mn de valence (+IV) (Pokrovskii et al. 1997). Avant d'opter pour ces formes d'oxydes, nous avons compilé nos données dans le code de calcul thermodynamique MINTEQA2 v3.0 (Allison et al. 1991) pour évaluer les possibilités d'équilibre avec des phases bien cristallisées ou amorphes plus classiques. Les résultats de cette compilation nous montrent que notre système est loin de l'équilibre thermodynamique avec ces phases (MnO₂(s), MnCl₂(s), MnSO₄(s), Mn(OH)₂(s)).

Sur la Figure 37 nous avons reporté les courbes de solubilité de ces phases amorphes.

Il apparaît que la solution a tendance à être sursaturée en surface et sub-surface alors qu'elle est proche de l'équilibre avec la phase $MnO_{1,.3}$ (MnO-OH₂) à miprofondeur. En A20, la solution est sous saturée par rapport à cette même phase $MnO_{1.3}$ et sursaturée par rapport à la phase $MnO_{1,.5}$ (MnOOH).



Figure **37** : Solubilité des oxy-hydroxydes de Mn en fonction du pH, d'après les données de Pokrovskii et al. (1995). Pour les données du lac A9, la flèche indique une profondeur croissante de la surface jusqu'à 350cm. Sur cette figure ont été reportés les concentrations dans la phase dissoute (0,22µm) correspondant à nos prélèvements.

Nous constatons qu'au point de prélèvement A9, les solutions de surface et subsurface sont proches d'un état d'équilibre avec les phases minérales ferrihydrite et gibbsite (légère sursaturation). Cependant, à la mi-profondeur on observe des indices de sursaturation importants qui s'atténuent vers le fond du lac. Le Mn présente en A9 des indices de sursaturation plus élevés en surface qu'en profondeur par rapport aux oxydes que nous avons sélectionnés.

Entre la surface et la profondeur, les distributions en Al, Fe et Mn dans la phase dissoute sont modifiées. Les variations de pH peuvent expliquer les sursaturations que l'on observe dans la solution, en surface vis à vis des phase manganifères et en profondeur vis-à-vis des phase ferrihydrite et gibbsite.

L'Al et le Fe sont deux éléments connus pour présenter de fortes constantes de stabilité vis-à-vis des complexes qu'ils forment avec des composés organiques naturels (Browne et Driscoll 1993; Berggren et Mulder 1995; Van Hees et Lundstrom 2000; Matus et Kubova 2002). En A9, l'augmentation de l'indice de sursaturation visà-vis de la ferrihydrite et de la gibbsite va de pair avec l'augmentation de la concentration en COD. Le fort indice de saturation calculé à mi-profondeur pourrait résulter du fait que les solubilités calculées pour les différentes phases minérales sont des solubilités qui ne tiennent pas compte de la présence de ligands potentiels susceptibles de complexer ces éléments et ainsi, d'augmenter la solubilité des phases solides.

Les concentrations en éléments Fe, Mn et Al dissous dans la colonne d'eau semblent être contrôlé par la solubilité des phases solides qui leurs sont associées. De plus, la solubilité de ces phases solides semble être accrue par la présence de ligands organiques dans la solution.

IV.2.4 Superposition des processus biotiques et abiotiques

Dans l'exemple des deux lacs précédents, nous avons un lac fortement influencé par la présence de phytoplancton en surface (A9) et un lac non influencé (A20).

L'activité phytoplanctonique est un processus important dans de nombreux milieux aquatiques (océan, rivières, lacs). Dans les océans, les interactions entre les paramètres physico-chimique (pH, salinité), la biodisponibilité des éléments majeurs et en trace et les populations planctoniques commencent à être bien caractérisés (Bruland et al. 1991; Fitzwater et al. 2000; Frew et al. 2001; Whitfield 2001; Croot et al. 2002; Chase et al. 2005). La connaissance des besoins en nutriments (macro- et micro-) ainsi que la connaissance de leur utilité physiologique pour les organismes phytoplanctoniques ont connues de grandes avancées ces dernières années (Morel et Morel-Laurens 1983; Morel et al. 1991; Bu-Olavan et al. 2001; Cochlan et al. 2002; Morel et Price 2003). A notre connaissance, ces interactions entre les populations planctoniques et leur environnement sont moins bien contraintes dans les eaux continentales que ce soit dans les rivières (Brink et al. 1993; Admiraal et al. 1995; De Cabo et al. 2003; Schemel et al. 2004; Tien 2004; Yurkovskis 2004) ou dans les lacs (Morel et Hudson 1985; Krivstov et al. 2003). Dans les milieux tropicaux, l'influence du plancton sur la chimie des lacs est très peu documentée (Markert et al. 1997; Roulet et al. 2000) bien que les populations planctoniques aient été étudiées du point de vue écologique (Schmidt 1973; Forsberg et al. 1991; Ibanez 1998). La taxonomie

des populations de phytoplancton dans la várzea de Curuaí a été réalisée par Ibanez et al. (2003). Il apparaît que les taxons les plus abondants sont les cyanophycées (algues bleu-vert) et les chlorophycées (algues vertes) qui représentent respectivement 25 et 35 % de la distribution totale (Figure 38).



Figure 38 : Abondance relative des classes taxonomiques de plancton mesurées dans les lacs de la plaine d'inondation de Curuaí en Juin 2002 (Ibanez et al. 2003).

Les lacs A9 et A20 sont différents de par leur localisation et leurs chenaux d'alimentation. Cependant, nous retrouvons les mêmes tendances quant à la variation des concentrations élémentaires en fonction de la profondeur. La principale différence se situe dans l'amplitude des variations, beaucoup plus importante dans le cas du lac à bloom (Figure **25** page 76). Pour comparer ces deux lacs, nous avons normalisé les concentrations en éléments par les concentrations en Cl, de façon à s'affranchir des phénomènes de mélanges entre les sources d'eau (Hem 1970). Si l'on compare les concentrations de surface entre les deux lacs (Figure 39), on observe que le lac Vermelha (A9) est beaucoup moins concentré en NO₃, Mn, Fe, Y, TRs et Th en surface que le lac A20 (facteur 10 pour le Mn et facteur 2.5 pour le Fe).

En profondeur, le lac Vermelha a des concentrations en Al et en Fe significativement plus importantes.



Figure **39** : Rapport élémentaire dans la phase dissoute (<0,22µm) entre le lac Salé (A20) et le lac Vermelha (A9, Bloom) pour différentes profondeurs (15, 75 et 350 cm). Les concentrations sont normalisées au Cl. Les rapports positifs témoignent d'une concentration plus importante au point A20 qu'au point A9 à une profondeur donnée. La bande rosée représente l'intervalle pour lequel les variations des rapports ne sont pas significatives

Le phytoplancton incorpore un certain nombre d'éléments (N, P, K, Cl, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Mo, Co, Ni, V, Ba, Sr) essentiels à son activité physiologique (Morel et al. 1991; Whitfield 2001). Dans le Tableau 7, nous avons regroupé les informations ayant trait aux fonctions biologiques de certains de ces éléments dans le phytoplancton d'origine marine. Ces informations sont issues des travaux de Morel et al.(1991), Sunda et al. (1991) et Morel et Price (2003). Il apparaît que le Fe et le Mn sont deux éléments essentiels au fonctionnement de la photosynthèse. Al a lui un rôle structural, ce dernier étant un composé important des tests siliceux (Van Bennekom et al. 1991; Beck et al. 2002). Les nitrates sont une source de N importante pour les organismes et sont incorporés et réduits par les algues. Les TRs, ainsi que Y et Th, ne présente aucun intérêt biologique connu.

Elément	Fonction						
Fe	Transport d'électron lors de la photosynthése Transport d'électron lors de la respiration Transport d'électron lors de la fixation de l'azote Réduction de H_2O_2 en H_2O Lyse de H_2O_2 en H_2O et O_2 Synthèse de protéines						
Fe et Mo	Fixation de l'Azote						
	Réduction des nitrates en ammoniac						
Mn	Oxydation de l'eau en O ₂ lors de la photosynthèse						
Zn ou Cd*	Réplication et transcription des acides nucléiques Hydratation et déhydratation du CO ₂						
	Hydrolyse des esthers phosphatés						
Cu	Transport d'électron lors de la photosynthése Transport d'électron dans les mitochondries						
	Oxidation et réduction des acides ascorbiques						
Co	Transfert du C et H						
Ni	Hydrolyse de l'urée						

source : adapté de Sunda (1991) ; Morel et al. (1991)

Tableau 7 : Principales fonctions biologiques des métaux traces dans le phytoplancton marin.

* Le Cd est un métal toxique qui peut être substitutif au Zn lorsque ce dernier est limitant dans le milieu (Morel et al. 1991).

Dans le Tableau 8, nous avons reportés quelques résultats des études menées sur le plancton marin (Savenko 1989) et sur le plancton lacustre (Markert et al. 1997). Il ressort également de l'étude de Markert et al. (1997) que le Fe et le Mn sont deux éléments qui sont particulièrement prélevés dans le milieu.

Pour le plancton marin, Savenko (1989), propose des concentrations moyennes en éléments qui sont dans des proportions de 1 : 90 pour le Mn par rapport au Fe. Markert et al. (1997) donne pour des populations planctoniques lacustres des ratios de 1 : 25 pour le Mn par rapport au Fe.

Concernant le comportement du Fe et Mn dans les lacs étudiés, les mesures faites dans les chenaux reliant les deux lacs montrent des concentrations très proches (29 et 31 µg/L de Mn et 130 et 86 µg/L de Fe respectivement). Les différences de concentrations entre les lacs sont de fait bien liées à des processus, internes aux lacs, entre les différents compartiments (biologique, minéral, aqueux).

En surface du lac A20, le rapport Mn/Fe est de 0,4 alors qu'il est de 0,1 dans le lac A9 (bloom). Proportionnellement il y a 3 fois plus de Fe par rapport au Mn dans le lac A9 par rapport au lac A20. Ces résultats semblent en bon accord avec les rapports d'incorporation (phytoplancton/eau) mesurés par Markert et al. (1997). Ceci témoigne de l'importance du phytoplancton dans le contrôle des concentrations de certains éléments au sein de la colonne d'eau.

Elément	Phytoplancton marin (Savenko, 1989)	Phytoplancton lacustre (Markert et al., 1997)	Rapports d'incorporation (Markert et al., 1997)		
	en mg.kg-	1 poids sec	R=[phyto]/[eau]		
Са	4500	1064	209		
Cu	60	25	12550		
Fe	900	2274	72420		
К	12000	374	1072		
Mn	10	88	22304		
Pb	20	56	38379		
Sr	390	6	450		
Fe · Mn	90	26	3		

Tableau **8** : Concentration en éléments dans le plancton marin (Savenko, 1989) et dans le plancton lacustre (Markert et al., 1997). Nous avons également reportés les rapports de consommation calculés à partir de l'étude de Markert et al. (1997). En bas sont reportés les rapports [Fe]/[Mn] pour les deux milieux ainsi que le rapport d'incorporation pour le milieu lacustre (R_{Fe} / R_{Mn}) égale à 3.

Dans la Figure **39** nous avons pu remarquer également que le NO₃, les TRs et le Th sont appauvris à la surface du lac A9 par rapport au lac A20. Dans un milieu donné, certains éléments sont incorporés de façon active par les organismes vivants et

d'autres sont incorporés de façon passive. Les nitrates, comme les phosphates, sont des éléments constitutifs des organismes vivants. Ils sont incorporés par le plancton pour son fonctionnement (respiration) et l'élaboration de sa matière constitutive (paroi cellulaire, protéines...). La quasi-disparition de nitrates, en surface du lac A9, n'est donc pas surprenante, cet élément étant souvent limitant dans les milieux aquatiques (Reynolds 1989; Wang et Dei 2001; Cochlan et al. 2002).

Les surfaces organiques sont des réceptacles privilégiés pour l'adsorption de certains métaux (Fein et al. 1997; Fein et al. 2001; Gelabert et al. 2004; Gelabert et al. in press).

Nous avons utilisés le modèle numérique Winhumic V[®] pour calculer la spéciation aqueuse de nos éléments aux différentes profondeurs dans le lac Vermelho (A9) (Tipping et Hurley 1992; Tipping 1994; Gustafsson 2000). Pour résoudre le problème des équilibres chimiques dans la solution, nous pouvions contraindre le pH, la température, la force ionique et la quantité d'éléments en solution dans la phase dissoute (< 0,22µm). Les ligands potentiels (organiques et inorganiques) étaient tous connus à l'exception des phosphates, des fluorures et des nitrates (< à la limite de détection analytique). Cf. chap. III.2.1.1). Nous avons donc considérés leurs concentrations respectives comme nulles. Dans l'ensemble de la colonne d'eau, la force ionique varie entre 5,7 10⁻⁴ et 6,6 10⁻⁴ M. Nous ne disposons de la concentration en COD qu'à la surface du lac A9 (9,3 mg/L). Dans un premier temps nous avons calculé la spéciation des éléments dans la phase dissoute en considérant la concentration en COD constante dans la colonne d'eau. De même, nous avons fait l'hypothèse que l'ensemble de ce COD était constitué par des acides de type fulvique. Les constantes de complexation entre les TRs et les acides fulvigues sont issues de Tang et Johannesson (2003). Toutes les autres constantes sont celles fournies par la base de donnée WHAM (Tipping 1994). La Figure 40 présente les résultats obtenus à l'aide de Winhumic V. Les résultats obtenus en surface et sub-surface étant très similaires, nous n'avons reportés que les résultats obtenus pour l'échantillon de surface. Les résultats du modèle nous montrent que le Fe et les TRs sont totalement complexés en solution par la matière organique, en surface et en profondeur. Al et Th sont majoritairement sous forme libre ou sous forme de complexes inorganiques en surface et sont fortement liés à la matière organique en profondeur. Enfin, la spéciation du Mn ne change pratiquement pas entre la surface et la profondeur avec 29% à 40% du Mn lié à la matière organique.



.

Figure **40** : Spéciation simplifiée de AI, Fe, Mn, TRs et Th calculée à partir du code de calcul Winhumic V pour le lac A9 en surface et à mi-profondeur (à 30°C). S correspond aux espèces inorganiques (ions libres, complexes inorganiques) et FA correspond aux complexes organiques.

Pour une concentration en COD de 9,3 mg/L semblable à celle de la surface, le code de calcul indiquait une sursaturation de la solution vis-à-vis des oxy-hydroxydes de

fer. Nous pouvons noter que le calcul de spéciation réaliser avec une concentration de 11 mg/L n'indique pas de sursaturation par rapport aux oxy-hydroxydes de Fe à 117 mi-profondeur. Cette hypothèse d'une augmentation de COD en profondeur est consistante avec nos observations précédentes (Figure 21, page 68), puisque nous mesurons une augmentation de la concentration en COD en fonction de la profondeur dans le lac A25. A partir de nos données, nous ne pouvons pas conclure quant à la distribution réelle du Fe à mi-profondeur (complexation en solution avec des phases organiques ou inorganiques, complexation de surface sur la matière planctonique en décomposition, incorporés au sein des organismes planctoniques ou des matières humiques ou encore présent sous forme de colloïdes minéraux). Quelque soit cette distribution réelle, les calculs de spéciation réalisés montrent que la matière organique a une forte influence sur l'ensemble des éléments (AI, Fe, REE et Th).

Les appauvrissements relatifs en surface du A9 par rapport à la surface du A20 semblent donc avoir plusieurs origines, liées de façon plus ou moins directe à la présence du bloom phytoplanctonique.

En surface :

- La consommation par les organismes planctoniques. Les éléments concernés sont ceux qui présentent un intérêt biologique, à savoir les nitrates et potentiellement le Mn, le Fe et le Cd, ou un intérêt structural (Al) (appauvrissement relatifs dans la phase dissoute (<0,22µm) en surface du lac A9).
- L'adsorption des éléments sur les surfaces biologiques à pH 8. Cela concernent les éléments appauvris dans la phase dissoute (<0,22µm) en surface du lac A9, soit les TRs, Y et Th. A pH 8, Al est peu complexé à la matière organique du fait que son espèce ionique dominante n'est pas chargée électriquement (Al(OH)₃⁰). Fe et Mn sont potentiellement adsorbés sur ou complexés par les phases organiques à pH 8.

En profondeur :

 Lors de la descente dans la colonne d'eau, le changement de pH (8,1->7,1) peut provoquer la désorption partielle des éléments depuis la phase solide vers la solution.

- La lyse des cellules des organismes morts est une source potentielle d'éléments complexés à des acides organiques issus de la cellule (Fe, Cd, Al).
- La dégradation de la matière organique est également une source d'éléments, précédemment adsorbés, complexés à des acides organiques (TRs, Th, Y)
- A ce pH, la solution est à l'équilibre avec la phase solide MnO_{1,3}. Les concentrations en Mn dissous semblent être contrôlées par cet équilibre, la complexation du Mn avec les acides organiques n'étant pas favorisée à ce pH.

IV.2.5 Conclusions sur la colonne d'eau

Nous avons vu dans cette partie que la colonne d'eau était homogène d'un point de vue physique mais pas d'un point de vue chimique pour plusieurs éléments. Cette stratification chimique est argumentée par nos mesures in situ (pH, O₂ dissous) mais aussi par les anomalies en Ce qui indiquent un changement du potentiel redox le long de la colonne d'eau. De plus, les hétérogénéités chimiques sont accentuées par la présence d'activité phytoplanctonique en surface et se traduisent par l'augmentation en profondeur des concentrations en Fe, Mn, Al, TRs et Cd essentiellement. Dans les lacs sans bloom phytoplanctonique la concentration de ces éléments semble être contrôlée par la solubilité des phases solides (type oxyde, oxyhydroxyde métallique). L'influence des acides organiques de type fulvique, ligand fort du Fe, de l'Al et des TRs dans nos gammes de pH (6-8) est également un facteur non négligeable de solubilisation. Le bloom phytoplanctonique a une influence importante sur les concentrations et la spéciation en solution des éléments suscités ; par exemple, le fer présente des concentrations trois fois moins importante en surface du A9 qu'en A20. En effet, nous avons vu que ces organismes influencent de façon directe les éléments ayant un rôle physiologique important (Fe, Mn, Cd, Al) en les retirant de la solution (consommation/incorporation) et en les excrétant sous forme organo-complexée dans la solution; ils influencent également de façon indirecte certains éléments par les perturbations qu'ils induisent dans le milieu (augmentation du pH, production d'acides organiques, production de surfaces organiques).

IV.3 Modélisation de la plaine d'inondation de Curuaí

IV.3.1 Objectifs de la modélisation

Les données obtenues au cours de ce travail sur notre site d'étude ont montré qu'il existe une forte hétérogénéité chimique temporelle et spatiale (chapitre III.2.1). En effet, les concentrations mesurées dans la phase dissoute varient au cours du cycle hydrologique, et pour une même période varient de façon importante d'un lac à l'autre. Nous avons représenté sur la Figure 41 la répartition des concentrations en CI en Mars 2003. On remarque sur cette figure deux zones distinctes avec d'une part, des lacs dont la concentration en CI est proche de celle de l'Amazone (2,2 mg/L) et d'autre part, des lacs (sud-ouest, zone bleutée) dont les concentrations en CI sont plus faibles (~1,6 mg/L). La différence de concentration en CI entre les lacs distaux et les lacs proximaux indique clairement l'existence d'une source dont les concentrations en CI sont plus faibles que celles de l'Amazone.



Figure **41** : répartition spatiale des concentrations (mg/L) en chlore dissous (<0,22µm) dans la várzea de Curuaí en Mars 2003. L'image utilisée (LandSAT) représente les niveaux d'eau lorsque la cote de l'Amazone est de 6m à Óbidos. Les flèches rouges indiquent le sens d'écoulement de l'Amazone autour de la plaine. La zone définie par l'ellipse bleue indique les lacs dont la concentration en chlore diffère significativement de celle de l'Amazone à Óbidos (2,2 mg/L).

L'interprétation de ces mesures nécessite la connaissance des différents flux hydriques et d'éléments chimiques, échangés entre les principales sources (Amazone, eaux de ruissellement de surface et de sub-surface, eaux souterraines, pluie directe) ainsi qu'entre les différents lacs.

Pour un élément donné, présent essentiellement sous la forme dissoute et ayant un comportement conservatif, la connaissance de ces flux permet, pour chaque lac et à chaque instant de reconstituer le mélange des eaux ayant conduit à la concentration de l'élément observée. C'est l'objectif de ce chapitre.

La modélisation de la plaine d'inondation a été conduite en s'appuyant sur les données disponibles, issues du réseau d'observation installé dans la plaine d'inondation (pas de temps journalier pour les cotes mesurées et pas de temps mensuel pour les concentrations en éléments chimiques) ainsi que sur les données issues des campagnes de mesures. Il s'agit de la première tentative de modélisation d'un système de várzea aussi complexe.

Elle a été menée en trois étapes. La première étape a consisté à établir le bilan en eau de la várzea de Curuaí, considérée pour cela comme un seul grand lac, afin de limiter le nombre de degré de liberté du modèle. Cette étape a permis une estimation de la dynamique temporelle des échanges avec l'Amazone ainsi que l'étude de la variation temporelle de la contribution relative au mélange dans la várzea, considérée comme un seul lac, de chaque source d'eau. La seconde étape a pour but de quantifier les échanges inter-lacs en vue de l'interprétation de l'hétérogénéité spatiale au sein de la várzea. Pour assurer cette étape, la várzea a été représentée par un système de plusieurs lacs inter-connectés. Cette étape a nécessité la calibration de la géométrie des chenaux inter-lacs. Ce calage a été réalisé en utilisant, outre les mesures journalières de cotes, le chlore comme traceur des différentes sources d'eau, en faisant l'hypothèse d'un comportement conservatif lors de son transport aqueux (Hem 1970). Elle a permis de vérifier le calcul des flux associés aux différentes sources, en particulier ceux échangés avec l'Amazone. Une fois calé, le modèle est utilisé pour calculer les flux d'autres éléments chimiques, en supposant leur comportement conservatif dans la plaine d'inondation. Par comparaison des concentrations simulées et mesurées, il est possible de vérifier tout d'abord la cohérence des données, et enfin, d'identifier les éléments non conservatifs dans le système et caractériser les périodes pour lesquelles les processus biogéochimiques sont significatifs. Enfin, nous avons tenté dans une dernière étape

d'élargir nos résultats à l'ensemble des plaines d'inondation du cours moyen de l'Amazone pour caractériser l'impact des várzeas sur la chimie du fleuve.

IV.3.2 Modélisation hydrologique de la várzea de Curuaí

IV.3.2.1 Bilan hydrologique de la várzea

Cette étape de la modélisation, pour laquelle la várzea est décrite comme un seul lac, a fait l'objet d'une publication soumise à « Journal of Hydrology ».

IV.3.2.1.1 Résumé de l'article

Description du modèle utilisé :

Le modèle permet le calcul du bilan en eau de la várzea selon :

$$V_L^{t+1} = V_L^t + \left(Q_R - Q_E + Q_{WN} + Q_{WS} \pm Q_G \pm \sum_i Q_{ci}\right) \Delta t$$
 Eq. 1

avec V_L (m³)le volume du lac à l'instant t ou t+1, $\sum_{i=1}^{n} Q_{ci}$ est la somme algébrique des flux échangés avec l'Amazone, Q_R est le flux reçu par la pluie directe sur le plan d'eau, Q_E est le flux perdu par évaporation, Q_{wN} et Q_{wS} sont respectivement, les flux associés au ruissellement sur les bassins situés dans la zone de marnage de la várzea et au niveau de la zone toujours émergée située au sud de la várzea. Q_G est le flux échangé avec la nappe sous-jacente qui peut être positif ou négatif. L'ensemble des flux est exprimé en m³.s⁻¹. Δt est le pas de temps du modèle. Pour simplifier les notations, les références aux pas de temps ont été retirées, mais chaque terme de cette équation est bien évidemment variable à chaque pas de temps.

Le calcul des différents termes est explicité dans l'article joint et n'est pas rappelé ici. Cependant, il est important de retenir que les termes Q_{wS} et Q_G ne peuvent pas être explicitement déterminés à partir des données disponibles sur le site. La somme $Q_{Lu}=Q_G + Q_{wS}$ est estimée, une fois le calage terminé, par comparaison du volume de la várzea calculé chaque jour par le modèle et de celui déterminé à partir des cotes journalières mesurées sur le site, en utilisant la relation hypsométrique de la várzea.

Principaux résultats obtenus :

Le modèle a permis de simuler les cycles hydrologiques de 1997-1998 à 2002-2003, soit une période de 6 ans. Les résultats obtenus permettent de préciser la dynamique temporelle des échanges entre la várzea et l'Amazone. Chaque année, la phase de remplissage s'étend de décembre - janvier à mai - juin, celle de vidange de juin - juillet à novembre - décembre. Les débuts et fin de période de remplissage ou de vidange varient de tout au plus un mois d'une année à l'autre et sont contrôlés d'une part, par l'hydrologie de l'Amazone (et donc des conditions prévalant dans les bassins amonts) et des précipitations locales. Le modèle a permis l'analyse de la contribution relative de chaque source d'eau au mélange dans la várzea. En moyenne pour les années étudiées, au terme de chaque cycle hydrologique, l'Amazone constitue la source principale d'eau, sa contribution relative étant de 61% ± 16%. Le terme Q_{Lu} qui représente la source d'eau liée au ruissellement issu des bassins versants situés au sud de la zone d'inondation et le flux provenant de la nappe, représente environ $30 \% \pm 18\%$, et constitue donc la deuxième source d'eau. La pluie directe et le ruissellement issu de la zone de marnage de la várzea représentent moins de 10% au terme de chaque cycle hydrologique. La part relative de chaque source d'eau varie en cours du temps. Pour l'année 2001-2002, par exemple, au début du cycle hydrologique (fin novembre - début décembre), le mélange est dominé par la composition de l'année précédente dont la part relative diminue rapidement. Puis le mélange est dominé par les eaux provenant de la nappe et de la partie sud du bassin versant jusqu'à mi-Décembre, ils constituent 47% du mélange à la mi-décembre. Cette source est toutefois rapidement diluée par les apports de l'Amazone qui deviennent prépondérants dès la fin du mois de décembre. La part de l'Amazone dans le mélange représente alors 56%. Cette participation continue à augmenter tout au long de l'année mais moins rapidement, sous l'effet de la dilution par les eaux de ruissellement et la pluie directe dont la part atteint 12% et 16% à la fin du mois de Mars (optimum de précipitation). A la fin de l'année, l'Amazone représente environ 67% du mélange, tandis que le flux provenant de la nappe et de la partie sud du bassin versant représente environ 24% du mélange. Ce schéma général est globalement reproduit toutes les années. La source Amazone domine en général les eaux du lac à partir du mois de janvier, sa contribution représentant alors environ 70% en moyenne sur l'ensemble des années. La contribution relative au cours de l'année de la pluie directe et du ruissellement est maximale au début de la saison des pluies (décembre à février) mais n'excède pas 25% du mélange quelque soit l'année étudiée. La part de la source d'eau provenant du bassin versant sud et de la nappe est maximale à partir de juin, juillet et peut représenter jusqu'à 51% du mélange pour les années relativement sèches telles que 97-98. Pour les années plus humides, la part de cette source d'eau dans le mélange est maximale au début du cycle (de janvier à mars) puis est rapidement diluée par les eaux de l'Amazone. Elle augmente de nouveau en fin de cycle hydrologique.

Dans le Tableau 9, nous avons reporté pour chaque année étudiée, le cumul des différents flux pris en compte, le bilan en eau « net » (entrée – sortie) de la várzea pour les eaux provenant de l'Amazone (« stockage eau du fleuve ») et de l'ensemble des sources d'eau (« stockage total »). Le temps de résidence moyen de l'ensemble des sources d'eau (première valeur dans la table) ainsi que celui des eaux du fleuve (deuxième valeur) est également indiqué.

Année hydrologique	97-98	98-99	99-00	00-01	01-02	02-03
Volume entrant depuis	15	54	42	39	37	28
l'Amazone						
Volume précipité	2	3	4	2	3	4
Volume ruisselé	1	2	2	2	2	2
Apport BV sud et Nappe	19	19	5	8.6	13	30
Volume sortant vers l'Amazone	17	57	46	44	39	32
Volume évaporé	2	2	2	2	2	2
Perte vers la nappe	17	14	24	13	11	11
Stockage eau du fleuve	-2	-3	-4	-4	-3	-3
Stockage total	2	5	-18	-5	2	20
Volume maximal	6.6	9.8	9.0	8.6	8.2	7.7
Temps de résidence	99, 183	68, 124	77, 117	81, 135	53, 93	61, 122

Tableau **9** : volumes cumulés (km3) de chaque composante du bilan en eau de la várzea pour chaque cycle hydrologique étudié. Le temps de résidence de l'eau dans le système est exprimé en jours.

Les résultats obtenus pour le cycle 2001-2002 montrent que l'Amazone constitue la principale source d'eau pour la várzea, dont les apports représentent 4.5 fois le volume maximal de la várzea atteint pour ce cycle (8.2x10⁹ m³), tandis que le flux sortant cumulé représente 4,7 fois ce même volume. Pour leur part, la précipitation nette directe et le ruissellement ne constituent respectivement que 0,36 et 0,24 fois ce même volume. Le temps de résidence moyen des eaux du fleuve est de l'ordre de 3 mois, celui des eaux de toute origine est d'environ 2 mois. La várzea constitue une source nette d'eau douce de 2 km³ pour l'Amazone.

Les variations interannuelles importantes dans le bilan hydrique, le temps de résidence de l'eau et la part relative de chaque composante du bilan dépendent en premier lieu des conditions de pluies locales et de la forme de l'onde de crue dans l'Amazone. Quelque soit l'année, le bilan net des eaux du fleuve correspond à une exportation de la várzea vers l'Amazone. Par contre, le bilan net hydrique peut être soit positif (stockage) soit négatif selon les années. Par exemple, en 1999-2000, un important terme de recharge de la nappe conduit à un bilan fortement négatif, la situation inverse se produisant pendant le cycle 2002-2003, pour lequel, une importante contribution de la nappe conduit à un bilan positif.

Sur l'ensemble de la période étudiée, le temps de résidence moyen est pour les eaux du fleuve, de 3 mois \pm 1 mois, celui pour les eaux de toute origine est de 2,5 mois \pm 0,5 mois. Les variations du temps de résidence d'une année à l'autre sont liées à la variabilité interannuelle de l'hydrologie de l'Amazone et de la pluviométrie locale. A titre de comparaison, le calcul issu de l'étude de Lesack et Melack (1995) sur la plaine d'inondation du lac Calado, situé sur le Solimões à proximité de Manaus, donne un temps de résidence de l'eau de l'ordre de 130 jours. Cette valeur est comparable à celles obtenues dans notre étude.

IV.3.2.1.2 Article Bonnet, Barroux et al. (2006) soumis dans « Journal of Hydrology »

Modelling flooding hydrology and lake water mixture dynamics in an Amazon floodplain lake: the floodplain of Lago Grande de Curuaí

Bonnet, M.P^{1,*}, Barroux, G.¹, Seyler, F.¹, Moreira-Turcq, P.², Seyler, P.¹, Martinez, J.M.¹, Cochonneau, G.³, Boaventura, G.⁴, León, J.G.¹

¹ I.R.D. - Institut de Recherche pour le Développement-UR154 LMTG, 14, Av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

² I.R.D. - Institut de Recherche pour le Developpement-UR154 LMTG -Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/nº 24020-007 Niterói, RJ, Brazil

³ I.R.D. - Institut de Recherche pour le Développement-UR154 LMTG. Maison de la télédétection 34000 Montpellier

⁴ U.N.B.-University of Brasilia. Instituto de Geociéncias, Universidade de Brasilia, Campus Universitario Darcy Ribeiro, ICC-Central CEP 70910-900 Brasilia, Brazil

Abstract

The Amazon floodplain covers about 6.5% of the whole hydrological basin and is expected to have an important influence on the Amazon River dynamics, in terms of hydrology, suspended solids and chemical fluxes. However, up to now, exchanged fluxes between the main stream and its floodplain are poorly known and it is still difficult to precisely quantify to which extend the floodplain may play a significant role. This study, which is part of the research program Hybam (Hydrology and Geochemistry of the Amazonian Basin, IRD-CNPq) focuses on the floodplain of Lago Grande de Curuaí (Óbidos, Brazil). This floodplain with an area of about 4000 km², is considered to be representative of the Amazon floodplain, in the lowest part of the river course. Based on in situ and satellite data acquired since 1997, we developed a model in order to estimate the exchanged fluxes between the floodplain and the river corridor and to describe the temporal dynamics in the lake water mixture derived from river flooding, rainfall, runoff evaporation and exchange with the groundwater system over several annual cycles. During wet or normal years the Amazon River water dominates the lake water mixture all over the year increasing to 67% early in the water year. It is progressively diluted while the lake begins filling with the other sources of water (rainfall, runoff and seepage from the groundwater system) and by the end of the year it accounts for about 52% of the total water input; rainfall and runoff account for about 9% and 4% respectively while seepage from groundwater system accounts for 33%. Great inter-annual variations are observed between water years. In particular, during dry years, the river water dominates the lake mixture only early in the water year increasing to 70% of the total input but is strongly diluted by seepage from the ground water system which accounts for 64% of the total water input by the end of the year. The water residence time varies between 78 and 134 days depending on the water year. Despite considerable variations in the temporal dynamics in the lake water mixture between water years, the floodplain always behaves as a net contribution of water for the river downstream. The exported volume varies between 1.9 and 4.2 km³ depending on water year representing about one third of the maximal storage reached each year.

Key words Amazon River; floodplain; river-floodplain interaction modelling, water residence time

1. Introduction

Extensive floodplains are associated with the Amazon River and its tributaries. Along just the Amazon river corridor, the maximum extend of alluvial deposits has been estimated to about 92 000 km² (Sippel et al., 1992) with a mean value over the year of about 46000 km² (Hamilton et al., 2002).

Due to their extension, floodplains associated to the Amazon River are expected to greatly alter the transport of water and dissolved and particulate materials from upland watersheds through river systems to the sea (Junk et al., 1989). During residence in floodplains, floodwaters frequently undergo substantial biogeochemical modifications under the influence of processes such as sorption and redox processes and biota uptake which directly influence the geochemistry of the Amazon river (Mertes et al., 1995; Richey et al., 1990; Richey et al., 1989; Seyler and Boaventura, 2001; Seyler and Boaventura, 2003). Theses processes are highly constrained by the spatial and temporal patterns of hydrology which is in turn, influenced by the topography, soils and vegetation in the floodplain (Mertes et al., 1995).

Up to now, few attempts have been made to model floodplain and river interactions in the Amazon basin. On of the reasons are the difficulties in acquiring in situ data for remote sites. To our knowledge, direct fluxes estimation has been performed for the lake Calado (near Manacapuru) for the Solimões River (Lesack and Melack, 1995). Works were also conducted on Lake Cameleão which is located on an island (Ilha de Marchantaria) upstream the confluence of the Negro and Solimões Rivers (Furch et al., 1983; Viers et al., 2005). This lake can be completely dried up during low water while the river floods across the entire island during high water and thus its behaviour is probably much different from other floodplains. Floodplain role on the mainstream is usually indirectly estimated. (Richey et al., 1989) as an example estimated to 30% the routing of flow through the floodplain along a reach of 2000 km. However indirect estimations do not provide sufficient insights on floodplain hydrologic behaviour to help in interpretation of the chemical and biochemical seasonality.

In this study, we aim to estimate the water fluxes exchanged between a floodplain located in the low part of the Amazon River, the floodplain of Lago Grande de Curuaí near Óbidos (Brazil). This floodplain formed by huge lakes connected to the main stream by several channels can be considered as representative of the floodplain located in the downstream part of the Amazon river (Mertes et al., 1995) For several years, in the framework of the HyBAm (Hydrology and Geochemistry of the Amazonian Basin. IRD-CNPg www.mpl.ird.fr/hybam/) research program, in situ hydrological and geochemical conditions have been investigated (Barroux et al., 2003; Bonnet et al., 2005; Kosuth, 2002; Maurice-Bourgoin et al., 2005; Moreira-Turcq et al., 2005; Moreira-Turcq et al., 2004). The developed model is based on a relatively simple conceptual scheme. Apart ensuring agreement between data requirement and data availability, this type of modelling approach will be easily included in a more general model of the drainage system of the Amazonian basin. The model allows to evaluate the water residence time and to give an estimation of the contribution of the different components of the floodplain water mass balance.

2. Material and Methods

2.1 Study area

The study site is the floodplain of Lago Grande de Curuaí (between 56.10°W and 55.00°W from upstream to downstream, and 2.3°S and 1.9°S) a floodplain lake located in the downstream part of the Amazon River near Óbidos (1°54.08'S,55°31.116'W, Para state, Brazil), the last gauging station before the estuary (Figure 1).



Figure 1: Map of the site. Location of daily water level measurements are reported with triangle, flow rate measurement during field campaign are reported with square which mark the mouth of the channel, location of rainfall gauge are reported with circle. Two meteorological stations were respectively installed in Olaria and near the Lago do Sale during year 2004, reported in open circles on the map. Due to the satellite resolution, channels in particular in the western part of the map are not visible. Their locations are deduced from GPS measurements.

The floodplain is limited North by the Amazon River and South by local *terra firme* which is never flooded. It is formed by several interconnected lakes temporally or permanently connected to the Amazon mainstream by small channels.

2.2 Available data

Digital elevation model The digital elevation model (DEM) of the floodplain was deduced from the merging of the SRTM (Rabus et al., 2003) and a J-ERS 1 SAR mosaic. 21 images acquired by J-ERS between September/October 1995 during low water and June/July 1996 (high water) combined with SAR images enabled the classification of the floodplain between never flooded, occasionally flooded or permanently flooded area over a representative hydrological cycle. The second step consisted in delineating the permanently flooded area, for an acquisition date near the minimum water level recorded at the gauging station; this gave the contour line for this altitude (Martinez et al., 2003). Below the minimum water level recorded, bathymetry of lakes was extrapolated using bathymetric field data, in particular bathymetric profiles obtained from ADCP measurements. In addition, a seismic investigation performed with the help of a Stratabox Geophysical Instruments using a frequency of 10 KHz embarked on boat has indicated that bottom of lakes was roughly flat (P. Moreira-Tucq, personal communication).

Based on water level measured in Curuaí, and assuming that all the lakes are horizontal and have the same water level, it is possible to simply retrieve from the DEM the flooded area for a given water level. All the areas were computed within ARCGIS using UTM projection. These values are reported in Figure 2 as well as the linear obtained regression ($R^2 = 0.98$).



Figure 2: Open-water area S_L against water level relationship. A linear regression was adopted after statistically checking the linear hypothesis. We also report the 90% confidence band. Z_L is the elevation of the lake surface.

The open-water area is ranging between 575 km² and 2090 km² for an absolute water level varying between 3.03 m and 9.61 m which are the two extremes recorded in Curuaí since 1997. However, the maximum flooded area delimited by the interface between local *terra firme* which is never flooded and the northern limit delineated by the Amazon River banks, is 2430 km², corresponding to a water level in Curuaí of about 11.5 m.

The resulting linear relationship between open water surface and water level measured in Curuaí is given in Figure 2. We also reported the 90% confidence band of this relationship that will be used to compute the 90% confidence band of the model's results. Actually, one of the main sources of model's errors is the misclassification between never flooded and occasionally flooded savanas. This type of misclassification has been estimated to 30% (Martinez et al., 2003). It concerns about 25% of the total area, which gives an error of about 10%. The other source of error is the open-water area /water level relationship.

The local watershed located southern the floodplain was extracted using Geo-HMS ArcView extension (Engineers, 2003). It has a total area of 1370 km² (figure 1) and is mostly covered by evergreen forest.

Water level Daily water level is recorded in the western connexion channel (namely Ponto Seguro (2° 4.416' S, 56°0.348'W), denoted Al10 in Figure 1 and hereafter) connecting the floodplain with the Amazon River and in two locations inside the floodplain, at Curuaí (2°16.12'S,55°28.84'W) and Tabatinga do Sale (2°15.52'S, 55°40.2'W) (named AT10 in Figure 1 and hereafter). Beside, we get from ANA the daily water level recorded in Óbidos (1°54.08'S,55°31.116'W), in Parintins (2°37.31'S, 56°37.32'W) located 167 km upstream Óbidos along the Amazon River, and in Santarem (2°25.93'S,54°41.45'W) located 123 km downstream Óbidos. Water level at the mouth of the non monitored channels is deduced by interpolation of the water level recorded at these stations assuming a linear profile of the

Amazon River. All the water level gauging stations were levelled with the help of satellite radar altimetry data (Topex/poseidon, Envisat) and satellite laser altimetry (IceSat) The two greater lakes were actually been crossed by ICESat in September to November of 2003. The centimetric precision of the height measurements have allowed to estimate the level of the lakes at the crossing date, then comparing with the water level at the gauging station for the same date, enabled to retrieve the altitude of the gauges 0 level (Cauhope, 2004).

Discharge rate Field campaigns during low and high water stages were regularly organized since 1999, and more occasionally during rising and falling water stage. Discharge rate was estimated in the most important connecting channels between the Amazon River and the floodplain with the help of an ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler). These data are used to verify the model calibration and validation and are presented together with the model results in Figure 7.

Rainfall Rainfall is daily recorded in 3 close gauges, namely Curuaí (2° 16' 7'S, 55°28451"W), Orixima (1°45'37"S,55° 51' 43"W) and Juruti (2°9'8"S,56°5'15"W) reported in Figure 1. Annual total precipitations obtained at these gauges are shown in Figure 3. Data for year 2003 are only available from January to September the 30 at the Orixima and Juruti gauges.



Figure 3: Annual total rainfall recorded at the Curuaí, Orixima and Juruti gauges. Annual total amount recorded at Óbidos are also reported.

Compared with the average of the 76-years record of rainfall at Óbidos which is 2033 mm for all the water years taken from November to October of the following year, the water year 1997-1998 can be considered as dry with a total amount of 1418 in Óbidos, water years 1998-1999 and 1999-2000 can be considered as wet years with a total amount of respectively 2600 and 3238 mm, the later being about equivalent of to a wet year with a 10 year return period. The other studied water years can be considered as normal to somewhat wet with a total amount of 2427, 2116, 2470 for water years 2000-2001, 2001-2002, 2002-2003 respectively.

In order to determine whether there was appreciable spatial variability in rainfall recorded at the different gauges we performed Kruskal-Wallis tests based on the annual and monthly rainfall amounts. The obtained p value (with the null hypothesis formulated as do the

medians vary significantly among locations) is 0.73 and 0.0016 respectively. Thus, rainfall recorded at the different locations shows no statically significant evidence of spatial variability on an annual basis, but significantly spatially varies on a monthly basis and thus furthermore on a daily basis. Monthly rainfall in Óbidos is available over 76 years. Thiessen polygons were computed using ArcView extension (Ammon, G., Los Angeles Department of Water & Power), in order to compute the daily precipitation over the studied area as follow:

$$R_{v} = \frac{A_{c}}{A_{v}}R_{c} + \frac{A_{j}}{A_{v}}R_{j} + \frac{A_{or}}{A_{v}}R_{or}$$
Eq 1

where R_c , R_j , R_{or} are the rainfall (mm.d-1)recorded in Curuaí, Juruti and Orixima respectively, A_c , A_j , A_{or} are the influence area (km²) of the corresponding gauges, A_v is the total area of the studied zone and R_v is the resulting rainfall which is reported in Figure 4. The daily record from Curuaí was used to complete the data series from September 30, 2003 to December 15, 2003. The studied area has a wet tropic climate but there is a clear dryer period from June through November.



Figure 4: Daily rainfall record for the study period obtained from the 3 available gauges in the study area using Thiessen polygons.

Evaporation Potential evaporation is deduced from an empirical formula proposed by (Riou, 1975) given as follow:

$$ETP = 0.3T_m - 5.9$$

Eq 2

where ETP is the potential evapotranspiration (mm day⁻¹), Tm is the monthly averaged maximum temperature (°C).

Since March 2004, a meteorological station (Campbell) has been installed in Olaria (AI99). This station enables monitoring wind (speed and direction), rainfall, relative humidity, solar radiation, PAR (photosynthetic active radiation) radiation, air temperature with a 30 mn averaging time step.

We used part of these data recorded from March 2004 to March 2005 to check the Riou formula against a alike penman mass transfer formula derived from measurement of wind, relative humidity and temperature gradients between the lake surface and the air (named as mass transfer formula hereafter) as detailed in (Bonnet et al., 2000). Monthly averaged values obtained with the two formulas are reported in Figure 5.



Figure 5: Potential evapotranspiration computed from mean maximum monthly temperature (Riou formula) and from the wind, humidity and air temperature measured in Olaria (mass transfer formula).

On a monthly averaged basis, values slightly differ between the two formulas especially during November and December, but, a very good agreement between them is obtained on an annual basis – the mean cumulated value is of 1359 mm year⁻¹ while applying the Riou formula whereas it is of 1373 mm.year⁻¹ in the case of the mass transfer formula. Thus, despite its simplicity and without additional available meteorological data, the Riou formula was considered as giving good estimation of the potential evaporation from lake.

During normal water years (2000-2001, 2001-2002, 2002-2003), evapotranspiration accounts for about 58% of the total rainfall, for 50% of the rainfall during wet years and accounts for more than 80% during dry years. Seasonal variations of the evaporation are weak.

2.3 Model description

The objectives of the modelling approach are to estimate water fluxes exchanged between the Amazon River and its flood plain, to determine water residence time within the floodplain and to study the mixture of various sources of water in the floodplain in order to help in interpretation of the water chemistry. The proposed model HEVa is derived from the works of Kosuth and collaborators (Kosuth, 2002). Several requirements have driven the model building. The primary concern was to keep the model as simple as possible in order to avoid heavy data requirement and secondly to take benefits as much as possible from satellite data. However, as we aim in a further step to use this model to interpret biogeochemical variability in the floodplain itself, several lakes can be taken into account, even if, in this particular application, only one lake is described.

At each daily time step Δt (d), we aim to quantify the water mass balance of the floodplain which can be expressed as:

$$V_{L}^{t+1} = V_{L}^{t} + \left(Q_{R} - Q_{E} + Q_{WN} + Q_{WS} \pm Q_{G} \pm \sum_{i} Q_{ci}\right) \Delta t$$
 Eq 3

where V_L is the lake volume (m³), the superscript t or t+1 indicating the time step, $\sum_{i} Q_{ci}$ is

the algebraic sum of flow rates in ingoing (positive counting) or outgoing (negative counting) in each channels *i* (m³.d⁻¹), Q_R is the rainfall (m³.d⁻¹) onto the lake surface, Q_E is the evaporation (m³.d⁻¹), Q_{WN} is the runoff from floodplain's watersheds located in the transition zone, Q_{WS} is the runoff from the southern watersheds which are never flooded, Q_G (m³.d⁻¹) is the seepage into or from the groundwater system. Note that for alleviating notation, superscript *t* is removed for each flux terms.

The quantification of these water fluxes is done as explained below. Resolution is achieved using an iterative scheme. For numerical purpose, the time step can be reduced but the model results are systematically daily averaged.

The flow rate Q_{ci} (m³ d⁻¹) in each channel *i* linking the floodplain and the Amazon River is computed by an alike Strickler-Manning formulation for a rectangular section but instead of using the channel bottom slope, the channel free surface slope is introduced in the formulation.

$$Q_{ci} = K_s \sqrt{s_{ci}} L H_{ci}^{5/3}$$
 Eq 4

with K_s is the roughness coefficient, $s_{ci} = \frac{|Z_{ci} - Z_L|}{l}$ is the free surface slope between the upstream mouth of the channel Z_{ci} and Z_L (m). Thus Z_{ci} is the water level at the connecting point between the channel i and the Amazon River and therefore is a forcing data of the model, while Z_L is the water level computed in the floodplain lake, I is the channel

length (m). Flow direction is deduced from the sign of s_{ci} . $H_{ci} = \frac{Z_{ci} + Z_L}{2}$ is the mean depth

of the channel (m)

The flow rate due to direct rainfall over the surface of the flooded area is $Q_R = P * S_L$ with P (m.d⁻¹) the rainfall, S_L (m²) the surface of the flooded area at the current time step, while $Q_E = E * S_L$ with E (m.d⁻¹) the evaporation rate.

The runoff from the transition zone is computed as $Q_{WN} = Max((P-E)*(S_{BVN} - S_L),0)$, where S_{BVN} (m²) is the surface of the watershed including the flooded area located in the transition zone.

A partial water mass balance of the floodplain B (m³.d⁻¹) is then computed as follow:

$$B = \left(\sum_{i} Q_{ci}\right) + Q_R + Q_{wN} - Q_E$$
 Eq 5

At this stage, we assumed that the whole precipitation minus evaporation is transformed into runoff without any loss and without any lag-time.

Adjustment of the water level of the floodplain is then deduced by a simple mass conservation equation:

$$Z_L^{t+1} = Z_L^t + \frac{B * \Delta t}{S_L}$$
 Eq 6

Due to a lack of data, the model does not take explicitly into account neither any exchanges

with the groundwater system nor the runoff from the southern watershed which is never flooded. Additional field investigations are presently undertaken in order to investigate these exchanges and more generally the mixture of the different sources of water, using stable isotopes ¹⁸O and ²H.

Nevertheless, in the following section, these exchanges and the runoff from the southern watershed are required for studying the water flux components and the temporal dynamics of the lake water mixture. Since the daily volume of the lake can be derived from daily measurements of water level and from the bathymetry using the open-water area/water level relation reported in Figure 2, a lumped term $Q_{Lu} = Q_{wS} \pm Q_G$ including these two water flux components can be approached from the difference between the measured and the computed volume. However, this term thus also contains the residual error from each of the other terms.

 $\frac{V_{Lm} - V_L}{\Delta t} = Q_{Lu}$ where V_{Lm} is the floodplain volume (m3) deduced from the water level

measured in Curuaí, Q_{Lu} (m³.d⁻¹) the flow rate corresponding both to the runoff from the southern watershed and from the seepage with the groundwater system and which can be inflowing or outflowing. The later term Q_{Lu} is computer afterward, once the simulation is completed and calibration achieved.

The model parameters requiring calibration consist in roughness coefficient and in channel geometry defined by width and bottom elevation and length, a rectangular section being assumed. However, as width and roughness coefficient Ks are expected to vary with water level, the model allows describing a connection as a pile of channels with different width and roughness coefficient. The required forcing data are the daily rainfall and the water level estimated at point connecting each connexion with the Amazon River. As mentioned above, these water levels are measured in one of the western channel (in Al10 in Figure 1) and deduced from water level measured in the Amazon River at Parintins, Óbidos and Santarém assuming a linear profile of the river between these three locations.

3. Results and discussion

3.1 Model calibration and validation

The model was applied from September 1, 1997 to December 15, 2003 enabling to study six consecutive water years.

The model was calibrated against water level measured in Curuaí and checked against discharge rates measured at the different floodplain–Amazon River connecting channel mouths for the water year 2001-2002. It was validated against data of the other years. Parameters requiring calibration are related to channel geometry (width, depth, length) and the roughness coefficient, Ks. Among all these parameters, the latter is the least sensitive; it has been fixed to 40 for all channels except the shallowest for which we used a value of 20. Channel length was deduced from satellite imagery and field data, whereas channel depth and width were iteratively tuned in order to minimize the mean absolute difference between the water level measured in Curuaí and the computed water level in the floodplain.

The resulting channels geometry is listed in Table 1. As a whole, 6 connections are taken into account, they correspond to connexions Al10; Al20, Al30, Al40, Al70 and Al80 as reported in figure 1. Each of them is described as a pile of two channels. Two shallow channels are added in order to describe over-bank flooding in the eastern part of the floodplain.

Channel location	Length (km)	Width (m)	Bottom elevation (m)	Threshold for flooding (m)	Ks
AI10	30	20	4	5	40
	30	20	7	9	40
AI20	20	20	4	5	40
	20	30	5.5	7.6	40
AI30	20	8	4	5	40
	20	60	5.5	6	40
AI40	20	10	4	5	40
	20	40	5.5	6	40
AI70	10	30	4	4	40
	10	150	7	5	40
	1	500	8	8.8	20
AI80	10	200	-1	3	40
	10	500	1.5	4	40
	1	1500	7.5	8.5	20

Table 1: Retrieved connexion geometry from model calibration. As a whole, 6 channels are taken into account. Each of them is described by a pile of two channels. Two areas of over banking are described by the mean of large and shallow channels with higher roughness (lower Ks).

Water level In Figure 1, we plotted the simulated water level and the measured water level at the Curuaí station. Mean absolute difference and standard deviation were computed for each hydrological cycle and are reported in Table 2.

Water year	97-98	98-99	99-00	00-01	01-02	02-03
Mean abs difference	0.09	0.06	0.06	0.04	0.05	0.07
Standard deviation	0.07	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04

Table 2: Mean absolute difference and standard deviation computed from simulated and measured stage height for the six successive water years from 1997 to 2003.



Figure 6: Computed (continuous line) and measured water level (dashed line) measured at the Curuaí station during the validation and calibration period. We also reported the difference between the measured and computed water level at each time step. Note that in this figure the computed water level results from equation 6, meaning that seepage from or into groundwater and the runoff from the southern watershed are not included in the water mass balance.

A good agreement is found between the simulated and measured water level despite the water mass balance used in the model does not include the term Q_{Lu} corresponding to the seepage from groundwater and from the southern watershed. On an annual basis, the mean absolute difference does not exceed 7 cm for the 5 water years from 1999 to 2003. Results are slightly less satisfying for the first simulated water year with a mean absolute difference of 9 cm respectively. Part of the gap between the model and the measurement are due to the fact that the model does not include the term Q_{Lu} which is probably varying from year to year. The first water year is particularly dry and a higher contribution of the groundwater system is then expected.

Water year defined as the period from low water to low water, extends from the beginning of November of year j through the end of October of year j+1. The maximum stage height was reached during mid or late June for each studied year. Minimum, average and maximum stage height over the course of the water year are reported in Table 3 for each studied year as well as the corresponding lake surface area and volume ranges and the resulting mean water depth averaged over the course of the water year. In this table, we reported values obtained with the model using the surface-water-level relation (Figure 2) and the values obtained with the model using the low and upper 90% confidence band of this relation.

	W	/ater leve (m)	9		Floodplain area (km²)	Floodplain volume (km ³)			Mean depth (m)	
Year	Z _{L,min}	$Z_{L,mean}$	$Z_{L,max}$	$S_{L,min}$	$S_{L,mean}$	S _{L,max}	$V_{Lm,min}$	$V_{Lm,mean}$	$V_{Lm,max}$	D _{L,mean}
97-98	3.1	5.4	7.9	[517;667;791]	[949;1155;1332]	[1447;1682;1916]	[0.1;0.3;0.2]	[2.4;3.0;3.4]	[5.3;6.6; 7.4]	[2.0;2.2;2.1]
98-99	3.1	6.7	9.5	[517;669;793]	[1201;1423;1630]	[1765;2012;2281]	[0.2;0.4;0.3]	[4.0;5.0;5.6]	[8.0;9.8;10.9]	[2.8;3.0;2.9];
99-00	3.1	6.7	9.2	[517;666;790]	[1209;1434;1641]	[1697;1942;2203]	[0.2;0.4;0.3]	[3.9;4.9;5.4]	[7.3;9.0;10.0]	[2.8;3.0;3.0]
00-01	3.0	6.6	9.0	[517;659;783]	[1177;1398;1602]	[1670;1914;2172]	[0.2;0.4;0.3]	[3.7;4.7;5.3]	[6.9;8.6; 9.6]	[2.7;2.9;2.9]
01-02	3.0	6.8	8.8	[517;659;783]	[1215;1441;1649]	[1618;1859;2112]	[0.2;0.4;0.3]	[3.9;4.9;5.5]	[6.6;8.2; 9.2]	[2.9;3.1;3.1]
02-03	3.1	6.1	8.4	[517;683;817]	[1084;1305;1498]	[1554;1792;2037]	[0.3;0.4;0.4]	[3.2;4.0;4.5]	[6.1;7.7; 8.5]	[2.5;2.7;2.7]
Mean	3.1±0.04	6.4±0.5	8.8±0.5	667±8	1359±102	1866±107	0.4±0.05	4.4±0.7	8.3±1	2.8±0.3

Table 3: Maximal and minimal stage height (H_{max} and H_{min}) (m), maximal and minimal openwater surface (S_{max} and S_{min}) (km²), maximal and minimal volume (V_{max} and V_{min}) (km³) and averaged resulting mean depth D_{mean} computed as V/S (m) over the course of the computed water years. The standard deviation was deduced from model computation using the 90% confidence band of the open-water surface water level relationship

Based on the six studied water years, over the course of the water year, the absolute water level ranged from 3.1 ± 0.04 to 8.8 ± 0.5 , the open-water area ranged from 667 ± 8 km² to 1866 ± 107 km², the floodplain volume ranged from 0.4 ± 0.05 km³ to 8.3 ± 1 km³ over the course of the water year. The resulting mean depth ranged is about 2.8 ± 0.3 . However, significant inter-annual variations are observed between the six studied water years. Over this period, the maximum water level ranged from 7.9 to 9.5, the maximum open-water area ranged from 1682 km² to 2012 km², the maximum volume ranged from 6.6 to 9.8 km³. Inter-annual variations are stronger during the high water period than during the low water period.

Discharge rate In Figure 7 (a,b,c) we reported the temporal distribution of computed water flux in several connecting channels, as well as the water fluxes estimated from the ADCP measurements for the whole study period. For most of the floodplain-Amazon River channels, the computed flow rate is in good agreement with the ADCP measurements. Upstream channels AI 10 to AI 70 only operate as a source of water for the floodplain, whereas the downstream channel AI80 mainly behaves as a sink. Each year, Amazon River water starts invading the floodplain in mid December or early January (during dry years) by flooding channels AI10 and AI70. Flooding channels AI20 and AI30 starts later in early March because of a higher bottom elevation of these channels. Fluxes between the Amazon River and the floodplain at the downstream channel (AI80) are driven by small differences between the rate of rise occurring between the floodplain and the river and results in Figure 7 (c) imply that both the direction and discharge rate are quite variable. For normal years, the temporal distribution of water flux through the connection indicates an inflow from the Amazon River during January, followed by a period of alternative change in flow direction from inflowing to outflowing from February to end of April. The flow direction clearly changes into outflowing from end of April to end of October. For dry water years, the temporal distribution of water flux through this connection indicates an inflowing from the end of December to mid-January. From mid-January to mid May, the direction of flow alternatively changes from inflowing to outflowing. From mid-May to early October, the water lake is discharged into the Amazon River. From October to the next rising, the only removal from water from the lake is through evaporation and seepage into groundwater system. For wet year, inflowing starts at the end of November and maintains up to end of March; direction of flow changes into outflowing from the end of March to November. The period of alternative inflowing and outflowing direction during wet year is strongly reduced.

The variability in flow direction in this connection, and in particular during the periods of alternative change from inflowing to outflowing can be associated with large amount of rainfall directly onto the surface of the lake or runoff, thus modifying the rate of rise occurring between the floodplain and the river. Thus, our model confirms the influence of local rainfall on the floodplain-river mainstream exchanged fluxes which was already suggested by



Figure 7: Model estimated flow rate at different connecting channels (line). We reported flow rate measurements (points). Positive fluxes are a source of water for the floodplain. The upstream channels Al10 and Al70 only operate as a source of water for the floodplain, whereas the downstream channel Al80 mainly behaves as a sink.

(Lesack and Melack, 1995) for the Lake Calado located near the confluence between the Solimões River and the Negro River.

3.2 Temporal dynamics of the floodplain – river main stream exchanges

In Figure 8, the net monthly cumulative volume exchanged between the floodplain and the Amazon River main stream are reported for each water year. The error bars are deduced from the computations made with the low and upper 90% confidence band of the open water area/water level relation. From a general point of view, water storage within the floodplain started between December and February, and lasted until June. From this time and until the end of the water year, the water volume exported from the floodplain into the river is greater than the inflowing volume. Maximum exportation occurred each year during September and October.

3.3 Temporal dynamics of the lake water mixture

Study of the water year 2001-2002

Cumulative volume of the water flux components In Figure 9 (a), we plotted the water flux components during the normal water year 2001-2002. The water stored in the lake and the water fluxes which can be in the inflowing or outflowing direction are plotted temporally from the initial rise in the lake level on November 30, 2001 to the initial rise in water level the following year on November 4, 2002. In this figure, and hereafter, the Q_{Lu} term includes seepage into or from the groundwater system and the runoff from the southern watershed of the floodplain. As we mentioned above, we did not have direct measurements for estimating these two terms. However, as explained in section 2.3, we computed this term from the difference between the "measured" volume and the computed volume.



Figure 8: Monthly cumulative volume exchanged between the floodplain and the Amazon River main stream. A positive value indicates river water retention. Each year, the storage stage started between November and January and lasted until June. Temporal dynamics of the lake water mixture



Figure 9: (a) Cumulative fluxes of the water mass balance of the floodplain relative to the 2001-2002 water year which is characterized by normal rainfall condition. I denotes the inflows from the Amazon River, while Q_{Lu} the inflow from groundwater and southern watershed, the other term are already defined in section 2.3. The volume of the floodplain is also shown. Inflowing fluxes are positive counted. (b) Fraction of total input contributed by each source of water during the same water year. The volume of the floodplain is also plotted.

The results for 2001-2002 water year clearly show that the main component of water in the lake is the river. Local rainfall and the lumped term constitute the second and third main sources of water for the lake. From the beginning of the water year up to January 20, 2002, the only sink of water for the lake was through evaporation and seepage into the ground

water system. From this date up to July 5, 2002 the water level in the lake continued to rise despite significant outflow into the Amazon River. By the mid of September the lake was making a net contribution to the river. At the end of the year, the total volume entered from the Amazon River is 4.4 times the maximum volume reached by the lake for this particular year ($8.2x10^9$ m³), whereas the outflow into the river represents 4.8 times this volume.

By the end of July, local runoff was about 0.24 times the maximum volume reached by the lake, whereas rainfall represented 0.36 times this volume. The lumped term representing input from the groundwater system and runoff from the southern watershed reached 1.6 times the maximum volume of the lake but this volume was almost entirely returned to the groundwater system by the end of the year. Seepage into the groundwater system mainly occurs during the period of rising from the end of December through the end of March. This is the time when input starts from both the runoff from the southern watershed and from the groundwater system. These computations are summarized in Table 4, in which we reported the cumulative volumes of inflow and outflow from and to the Amazon River, rainfall onto the surface of the lake and runoff from the transition zone, and the cumulative volume of seepage from and into the groundwater system. In addition we reported in Table 5 the river water retention computed as $R_a = (I - O)\Delta t$ where I and O are the inflow and outflow rate exchanged with the river, the annual retention of water from all sources defined as $R_w = (\sum In - \sum Out)\Delta t$. The term $\sum In$ is the sources of water from the river, from the rainfall onto the surface of the lake, from the runoff from the transition zone and from the lumped source (runoff from the southern watershed and from the groundwater system); the term $\sum Out$ is the loss of water into the river, into the groundwater system and the loss by evaporation. As we stated previously, the main source of model's error are resulting of the errors in the open water area/water level relation. In order to investigate how these errors may affect our results on water flux components, we performed two additional model's runs using the 90% upper and lower confidence bands of the established relation. These results are reported in Table 4 and Table 5.

As deduced from these computations, the lake was behaving as a net source of water for the Amazon River accounting for about 3 km^3 for this particular year and there was water retention from all sources of 2 km^3 .

Source terms (km ³)					Sink terms (km ³)			
	Inflow	Rainfall	Runoff	lumped source	Outflow	Evaporation	Seepage into groundwater	
97-98	[14;14.6;15.1]	[2.0;2.4;2.8]	[1.4;1.5;1.5]	[17.3;19.1; 20.1]	[16.0;16.7;17.4]	[1.4;1.6;1.9]	[15.1;17.3;22.5]	
98-99	[53.5;54.8;5.2]	[2.9;3.4;3.9]	[1.5;1.6;1.6]	[16.9;18.8;19.9]	[56.2;57;2;58.0]	[1.7;2.0;2.3];	[11.5;14.1;17.8]	
99-00	[41.9;42.4;42.9]	[3.4;4.0;4.6]	[2.0;2.0;2.1]	[4.4; 5.1; 5.7]	[45.4;46.1;46.8]	[1.6;1.9;2.2]	[18.7;23.7;27.6]	
00-01	[38.8;39.3;39.7]	[3.3;3.9;4.5]	[1.9;1.9;2.0]	[7.3; 7.9; 8.4]	[42.8;43.7;44.6]	[1.5;1.8;2.1]	[9.5;12.7;16.6]	
01-02	[35.8;36.5;37.1]	[2.8;3.3;3.7]	[1.6;1.6;1.7]	[12.5;13.0;14.2]	[38.6;39.5;40.2]	[1.5;1.8;2.1]	[9.1;10.8;12.6]	
02-03	[27.8;28.4;28.9]	[3.2;3.8;4.4]	[2.1;2.1;2.2]	[25.9;30.4;32.5]	[31.0;31.9;32.6]	[1.6;2.0;2.3]	[9.1;10.7;12.5]	
Mean	35.9 ± 13.4	3.5±0.6	1.8±0.3	15.7±9.1	39.2±13.8	1.9±0.1	14.9±5	

Table 4 : Cumulative volume related to inflow, outflow, rainfall, runoff, and evaporation, seepage from or into the groundwater system since the beginning of each of the six simulated water years. The lumped source includes seepage from the ground water system and runoff from the south watershed. Values of three simulations are reported. In each bracket, the central value is obtained using the surface-water relation of the floodplain as reported in figure 2. The first value and third values are obtained using the low and upper 90% confidence band respectively. The last line of the table corresponds to the mean value \pm standard deviation obtained from the central value.
	$\mathbf{R}_{\mathbf{a}}$	$\mathbf{R}_{\mathbf{w}}$
97-98	[-2.0;-2.2;-2.4]	[2.2; 1.7;-2.3]
98-99	[-2.7;-2.9;-3.2]	[5.4; 4.7; 2.1]
99-00	[-3.4;-3.7;-4.0]	[-14.1;-18.2;-21.3]
00-01	[-4.0;-4.5;-4.9]	[- 2.5;- 5.2;- 8.8]
01-02	[-2.7;-2.9;-3.1]	[3.5; 2.4; 1.7]
02-03	[-3.2;-3.5;-3.8]	[17.2; 20.3; 20.5]
Mean	-3.3±0.8	0.9±12.6

Water mass balance (km³)

Table 5: Water mass balance and residence time computed for the 6 simulated water years. Ra is the net balance between inflowing and outflowing fluxes from or into the Amazon River. A negative net balance indicates a water exportation to the Amazon River. Rw is the water mass balance including all the source and sink terms. A positive value indicates water storage in the floodplain. As in the table 4 results are reported for three simulations; in each bracket, the central value is obtained using the open-water are vs water level relation of the floodplain as reported in figure 2. The first value and third values are obtained using the low and upper 90% confidence band respectively. The last line of the table corresponds to the mean value \pm standard deviation obtained from the central value.

Temporal mixture in the lake Assuming that outflowing fluxes e.g. seepage into the groundwater system, evaporation and outflow to the river uniformly change the chemical composition of the lake water, the lake water composition for conservative chemical elements reflects the mixture of waters from different origins which have their own chemical identity. In order to evaluate the mixture of water types present in the lake over the course of the 2001-2002 water year, we adopted the same approach as used by Lesack and Melack (1995). The fraction of the total input of water to the lake contributed by a given source is plotted temporally since the beginning through the end of the water year in Figure 9(b). Initially, the mixture is dominated by the mixture from the end of the previous year which rapidly declined over the course of the year. At the beginning of the water year and up to mid-December, the floodplain mixture is dominated by the water from the groundwater system (lumped term), but from this date, it is rapidly decreasing while the Amazon River is entering the system. In early January, the Amazon River dominated the mixture reaching up to 56%. From this date, it steadily increases reaching up 67% of the mixture at the end of May. By this date, it progressively decreased while the lumped term steadily increased. By the end of March water from rainfall and runoff constituted as much as about 20% and 14% respectively. The temporal distribution of the contribution of the groundwater reservoir and southern watershed to the lake water mixture was somewhat more complicate. In the very early part of the year, seepage from the groundwater system increased rapidly and became the first main component of the mixture in mid-December reaching 47% of the mixture. From mid December to the beginning of March it decreased being diluted by river water and to a less extends by rainfall and runoff water. From mid-March, it progressively increased reaching as much as 24% of the mixture by the end of the year.

Inter-annual variation

The available in situ data enables us to explore the inter-annual variation in contrasted hydrological conditions. Over the study period, we mentioned that 1997-1998 was a dry year while 1999-2000 was a wet year. During 1998-1999 water year the flood of the Amazon River was particularly high and local rainfall volume was high.

Cumulative volume of each water flux components since the beginning to the end of each water year are summarised in Table 4, water retention are reported in Table 5. Strong inter-annual variations are computed from year to year, especially for exchanged fluxes with the Amazon River and those related to the lumped sources which vary of more than 40% among years. At the end of each year, the total volume entered through the Amazon River represents between 2.2 and 5.5 times the maximal volume reached by the floodplain each year, while volume exported to the river varies between 2.5 and 5.8 times this volume. The volume entered through lumped sources is between 0.6 and 4.0 times the maximum floodplain volumes reached each year, while the volume exported by seepage into the groundwater system varies between 1.3 and 2.6 times these volumes. The total volume entered through rainfall and local runoff does not exceed 0.5 and 0.27 times the maximal volume reached each year by the floodplain, respectively. River water retention remains roughly constant throughout the years and always corresponds to a net source for the Amazon River. On the other hand, retention of water from all sources greatly varies during the studied period. The net water balance is positive (retention of water within the floodplain) for all years except for year 99-00 and 00-01. For these two later years, a significant amount of water is exported from the floodplain into the groundwater system. This is particularly true for 99-00 water year for which the contribution of water from the groundwater system is only 5 km³ by the end of the year while the seepage into this system is 24 km³, corresponding to a large recharge of the water table. The opposite situation is computed for the 02-03 water year, a large amount of water is discharged from the groundwater system about 30km³ while inputs are only 11 km³. This is probably to be related with the rising rate of the flood in the Amazon River, which is relatively low compared with previous years with similar mean annual discharges (e.g. water years 00-01;01-02).

Temporal mixture in the lake Following the same method as previously, we plotted the temporal distribution of the fraction of the total input of water to the lake contributed by a given source for the dry year 1997-1998, for the wet year 1999-2000, for the 1998-1999, and for the normal year 2002-2003 in figure 9.

Dry years: Results reported in Table 4 show that for the 1997-1998 which was particularly dry, the main source of water for the lake is the water by seepage from the groundwater system and runoff from the southern watershed. By the end of the year, the volume entered from the groundwater system is about 3 times the maximum storage reached for this particular year (6.6 km3). This term is partially balanced by the seepage into the groundwater system which increased as much as 2.5 times the maximum volume of stored water. River inflow for this particular year only represents 2.2 times the maximum storage while outflow represents 2.5 times this volume. By the end of August through the end of the water year, the lake was however making a net contribution to the river of about 2 km3. By the end of the year, the volume that had entered the lake by runoff and rainfall onto the surface only accounts for 0.30 and 0.15 times the maximum storage of this particular year. Results plotted in figure 9, show that the river water was dominating the mixture of the lake from early in January through the beginning of May. This is the time when water from groundwater system started dominating the mixture until the end of the water year.

Wet years: Results for the water year 99-00 which is the wettest year of the studied period are reported in table 4. During this year, river inflow accounted for 4.7 times the maximum water storage in the lake (9 km³), while outflow accounted for 5.1 times this volume. By the end of the year, rainfall was contributing for 0.45 the maximum storage while runoff from the transition zone accounted for 0.22 this volume. Input from the groundwater system only represented 0.6 times the maximum storage while seepage into the groundwater system accounted for 2.6 times this volume during the falling water period corresponding to an important recharge of the groundwater reservoir. Results reported in Figure 10 show that the

lake water mixture was dominated successively by the lake water mixture from the previous year by the end of December, then by the river water from early January through late in January. This is the time when the lumped term Q_{Lu} started to dominate the lake water mixture through the end of March. From this time through the end of the year, the lake water mixture was mainly composed by river water which accounted for about 79% by the end of the year while seepage from groundwater system only represented 9%. During this particular year, the lake was making a net contribution to the Amazon River of about 4 km³ and the annual water retention from all sources of water was about -18 km³ which corresponds to exportation both to the Amazon River and the groundwater system.

When hydrologic conditions are normal or wet, river inflow constitutes the main source of water and dominates the lake water mixture during the major part of the water year. On the other hand, seepage from groundwater may dominate the water lake mixture during dry years. Runoff from the transition zone and rainfall onto the surface of the lake contribute to about 5% and 10% respectively the water lake mixture whatever the type of the year (normal, wet or dry). On the other hand, as seen from data reported in Figure 10 for the water year 2002-2003, seepage from the groundwater system dominated the lake water mixture from mid-July through the end of the year, while as we mentioned previously, this water year could be considered as somewhat wet. As seen from Figure 6, the water level in the floodplain steadily decreases between the water year 98-99 and 02-03 following the same trend of the water level measured in the Amazon River at the Óbidos location (data not shown). Consequently, the input fluxes from the river are thus slightly smaller than those of other similar hydrologic water years such as 1998-1999 or 2000-2001 and the contribution of the groundwater system is higher.

The dynamics of lake water mixture is thus highly variable from year to year. On an annual basis, inflowing and outflowing river fluxes are clearly related to the Amazon River discharge as they exponentially increase with the annual averaged discharge measured at the Óbidos location as illustrated in Figure 11 and linearly correlated with the maximal water level recorded in the Amazon River at the Óbidos water level gauge. Contribution of the lumped source is inversely correlated with the contribution of the Amazon River, inputs from these sources are related to the maximum water level in the Amazon River in a slight more complicate way than the volume exchanged with the river. Apart years 98-99 contribution of the groundwater system increased with a decreasing maximum Amazon River water level measured at Óbidos each year. During the 98-99 water year, the contribution of the groundwater system is higher than it should be if following the trend of the other years.



Figure 10: Fraction of total input contributed by each source of water during 1997-1998 dry water year upper left, 1998-1999 water year marked by flood of a ten year-period of return (upper right), 1999-2000 water year, (bottom left), 2002-2003 a normal water year but for which the flood is relatively weak (bottom right).

Sensitivity of the model to the open water area / water level relation

As we stated previously, the main source of model's error are resulting of the errors in the open water area/water level relation. In order to investigate how these errors may affect our results on water flux components, we performed two additional model's runs using the 90% upper and lower confidence bands of the established relation. These results are reported in Table 4 and Table 5. The annual volume of water entered from the river show that the maximum estimated error of the inflow is below 5%; for volume exchanged with the Amazon River; it is ranging between 15 to 17% for runoff and rainfall. Independently from the method of computation, the mean error on the volume entered by the lumped source and the seepage into the groundwater system is ranging between 10 and 18% respectively. However, from year to year the error might be greater reaching up 30%. The estimated error for the river water mass balance is less than 10% but is about 30% for the retention of water from all sources.



Figure 11: Cumulative inflow (top plot) and outflow (bottom plot) versus the annual mean discharge of the Amazon River measured at the Óbidos gauge station. We reported the 95% confidence band of the established relation.

3.4 Water Residence in the floodplain

Water residence time is an important indicator in order to help interpreting chemical behaviour of aquatic systems. In Table 6, we reported the year-average of the river water

residence time T_{Ra} computed as $T_{Ra} = \frac{\overline{V_t}}{I_t}$ where I_t is the River inflow and the residence time

of water from all sources T_w computed as $T_w = \overline{\frac{V_t}{\left(\sum In\right)_t}}$. The term $\left(\sum In\right)_t$ is the sources of

water from the river, from the rainfall onto the surface of the lake, from the runoff from the transition zone and from the lumped source (runoff from the southern watershed and from the groundwater system) computed at each time step.

	Residence Time (days)					
	T _{Ra}	T_{Rw}				
97-98	[170;183;189]	[82;99;102]				
98-99	[114;124;127]	[52;68; 74]				
99-00	[104;117;124]	[65;77; 85]				
00-01	[124;135;139]	[58;81; 92]				
01-02	[80;9 3;100]	[39;53; 67]				
02-03	[108;122;129]	[52;61; 68]				
Mean	129 ± 30	73 ±16				

Table 6: T_{Ra} is the river water residence time while T_{Rw} is the residence time of water from all sources. As in the table 4 results are reported for three simulations; In each bracket, the central value is obtained using the surface-water relation of the floodplain as reported in figure 2. The first value and third values are obtained using the low and upper 90% confidence band respectively. The last line of the table corresponds to the mean value \pm standard deviation obtained from the central value.

The mean river water residence time over the studied period is about 3 months \pm 1month while the mean residence time of water from all sources is about 2.5 months \pm 0.5 month. The sensitivity of residence times to the open water area/water level relation is about 23 days between the values computed with the model based on the low and upper 90% confidence band of the relation. This corresponds to about 17% of the mean river water residence time over the studied period.

The relation between the river water residence time T_{Ra} in the floodplain and the mean discharge of the Amazon River at Óbidos is not obvious. There is a trend related to the annual average discharge in the Amazon River since the greatest value of T_{Ra} is obtained for the driest year 97-98, it's value being 1.5 times greater than during the 98-99 water year for which the Amazon River flood peak was the highest of the study period. Actually, it is possible to establish regression based on a power series between T_{Ra} and the mean discharged at the Óbidos location if data from 01-02 are excluded from the regression analysis (reported in Figure 12). However, even though, the correlation coefficient is not very high (R²=0.86). It is possible to evidence a relation between the river water residence time and the local annual rainfall received by the floodplain (Figure 12). A regression based on power series can be established among years having a similar cumulative rainfall volume (R²=0.78). The river water residence time can also be related with the mean flood rising rate

r defined as $r = \frac{1}{n} \sum_{n} (Z^{t+1} - Z^{t})$ where *Z* is the water level measured at the Óbidos water

level gauge, the sum is computed from the November, 1st and May, 31st of each studied water year. This rate thus, expresses the influence of the hydrological processes in the

watershed upstream the floodplain. A linear trend can be stated when reporting the data of all water years except 97-98 and 98-99. Thus, the water residence time seems to be highly dependent on both the local rainfall conditions and those prevailing in the upper part of the Amazon River watershed.

3.5 Comparison with other floodplain in the Amazonian basin

Due to the difficulty to get in situ data from remote sites, up to now, hydrologic characteristics of floodplain lakes has been studied in only few sites in tropics and even less in the Amazon basin. Among these studies, the closest from our site is the lake Calado (3° 15S, 60°34' W) located in the central Amazon basin which has been intensively studied by Lesack (1993, 1994) and Lesack and Melack (1995). This floodplain lake is connected to the Solimões River year-round; the portion of the lake which always contains water is about 2 km², the maximum flooded area is about 8 km². The lake catchment has an area of 58 km² and is covered by evergreen forest. The site is clearly different from the floodplain of Lago Grande de Curuaí not only by its area but also by its dentritic form and the manner it is connected by a unique channel with the Solimões River. In Lesack and Melack (1995), the authors reported an exhaustive study of the flooding of the lake as well as a study of the dynamics of the lake water mixture. The studied water year is somewhat wet with a rainfall amount of 2590 mm and thus could be comparable with the studied water years 2000-2001, 2001-2002 or 2002-2003. In the Lake Calado the local runoff was experimentally determined and estimated to 1470 mm. This value is similar to the value we obtained for year 2000-2001 (1460 mm) and slightly superior than the value we obtained for year 2001-2002 (1060 mm). However, in the case of Lake Calado, runoff accounted for 57% the total water input while in the case of the floodplain of Lago Grande de Curuaí, runoff contribution remains below 30% whatever the hydrologic conditions. On the other hand, rainfall onto the surface of the lake accounted for only 11% in the case of Lake Calado, while it accounted for about 46% during a similar water year for the floodplain. This can be easily explained by the ratio between the maximum flooded areas and the lake catchments area which is 0.25 in the case of Lake Calado while it is 1.7 in the case of the floodplain. Based on direct measurements of seepage, these authors estimated that seepage from the groundwater system was accounting for about 4.10⁶ m³ and that the volume of water seeped out from the lake during the rising period was about 1.5 times volume of seeped water from the groundwater during the falling period. In the case of the floodplain of Lago Grande de Curuaí, we estimated that during water year 2000-2001, seepage into the groundwater was about 16 km³, thus representing 2 times the volume of seeped water into the lake during the rising period (8 km³), thus corresponding to a recharge of the groundwater reservoir during the rising period.



Figure 12: (a) Water residence time vs mean annual discharge in the Amazon River at the Óbidos location. A power series can be established if data from water years 00-01 and 01-02 are removed from the regression analysis. (b) Water time residence vs annual cumulative rainfall volume. A linear trend between years with similar cumulative rainfall volume is observed. (c) Water residence time vs mean flood rising rate at the Óbidos water level gauge. A linear trend is observed if excluding water years 97-98 and 98-99.

We however enlighten strong inter-annual variations. Seepage from and into the groundwater system may be almost entirely balanced like during year 2001-2002, or the amount of water gained from the groundwater system can be greater than the volume seeped out from the lake thus corresponding to a decrease of the volume stored in the groundwater reservoir. The volume of 8 km³ during the rising period of 2000-2001 for a mean surface of about 1400 km² leads to a mean hydraulic permeability of 1.9 10⁻⁷ m.s⁻¹ corresponding roughly to sandstone permeability. This hydraulic permeability even plausible, is however greater than 3.1×10^{-8} the value of the permeability that can be estimated from Lesack and Melack (1995). In the case of Lake Calado, the authors show that river inflow accounted for 21% of the lake water mixture and that whereas river inflow was estimated to 27x10⁶ m³, the export into the river was about 3.3 times higher. In the case of the floodplain of Curuaí, by the end of each water year, the river water accounted for more than 60% for 2000-2001 and 2001-2002 water years and less than 50% for 2002-2003. The ratio between inflowing and outflowing is ranging between 1.14 and 1.3 for the water years and thus is less than the ratio found for Lake Calado. This can be explained by the different way the lakes are connected to the River. In the case of the Lake Calado a unique channel is linking the lake to the Solimões River. Inflowing from the River started early in the water year and lasted through the mid-rising period while outflowing was taking place from this time through the end of the year. On the other hand, the Curuaí floodplain is connected to the Amazon River by several channels. As we have shown, fluxes in the upstream channels AI10 to AI70 are only in the inflowing direction and lasted from early February through the end of September (figure 7). Like in the case of the channel connecting the Lake Calado to the Solimões River, fluxes in the downstream channel AI80 may be in the inflowing direction but are more often in the outflowing direction. The floodplain of Curuaí is thus expected to remain longer linked to the River than the Lake Calado. As mentioned for the Lake Calado, we confirmed that during the rising period, strong rainfall onto the surface of the lake and local runoff prevent river water to enter the lake at least in the downstream channel in which small change in the rate of rising in the river and in the floodplain constrained the flow direction.

4. conclusions

This study presents a detailed modelling analysis of the temporal dynamics of the lake water mixture and exchanged fluxes between the river corridor and a floodplain located in the low Amazon River course. The main results of this study are:

• Each year, the storage stage of the floodplain starts between November and January and lasts until May-June. The emptying phase starts in July and lasts until November, the largest exported volume occurring in August until October. On a annual basis, the floodplain always represents a source of water for the Amazon River.

• Water from the Amazon River and the groundwater system are the two main sources of water. Depending on the hydrologic characteristics of the water year, the Amazon River constitutes between 39 and 79% while the ground water system contributes between 10% and 50% to the floodplain water mixture. Runoff and rainfall contributes to less than 10% whatever the year. Significant inter annual variations are evidenced which depend on both the local rainfall and runoff and the Amazon River hydrological dynamics.

• The river water residence time within the floodplain is 3 months \pm 1 month while the residence time of water from all sources is 2.5 \pm 0.5 months.

The water storage ranging around 8 km³ in the floodplain accounts for about 0.16% of the annual discharge in Óbidos. Assuming an equivalent storage for the whole floodplain downstream Manaus which covers an area of about 95000 km³ (Sippel et al., 1998) the total storage by the floodplain would be about 4% of the annual discharge in Óbidos . This value is in good agreement with the value of 5% found by (Martinez et al., submitted).

Acknowledgements.

This research was granted by the joint CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento e Pesquisa Tecnologica) – IRD (Institut de Recherche pour le Développement) project HIBAm (Hydrology and Geochemistry of the Amazon Basin) and by the french national research concil (.CNRS, program ECCO, PNRH and PNBC). The authors would like to thank the Agencia Nacional das Aguas from Brazil (ANA) and Companhia de Pesquisa dos Recursos Minerais (CPRM, Manaus) technical groups for furnishing part of the data used in the study and for their help during the cruises.

References

Barroux, G., Viers, J., Seyler, P., Oliva, P., Dupré, B., Guyot, J.L. and Pinelli, M., 2003. How plants of the Amazon floodplain (Brazil) can affect the geochemical status of trace elements in the Amazon River mainstream? J. Phys IV, 107: 119-125.

Bonnet, M.P., Barroux, G., Seyler, P., Pecly, O., Moreira-Turcq, P., Lagane, C., Cochonneau, G., Viers, J., Seyler, F. and Guyot, J.L., 2005. Seasonal links between the Amazon corridor and its floodplain - the case of the varzea of Curuai (near Obidos), Dynamics and biogeochemistry of river corridors and wetlands. IAHS-Publ., Iguaçu, pp. 69-77.

Bonnet, M.P., Poulin, M. and Devaux, J., 2000. Numerical modeling of the thermal stratification in a lake reservoir : methodology and case study. Aquatic sciences, 62: 105-124.

Callède, J., Guyot, J.L., Ronchail, J., Molinier, M. and De Oliveira, E., 2002. L'Amazone à Obidos (Brésil): étude statitistique des débits et bilan hydrologique. Hydrological Sciences - Bulletin - des Sciences Hydrologiques, 47(2): 321-333.

Engineers, U.A.C.o., 2003. Geospatial hydrologic modeling extension HEC-GeoHMS , User Manual, US Army Corps of Engineers, Davis, CA 95616.

Furch, K., Junk, W.J., Dieterich, J. and Kochert, N., 1983. Seasonal variations in the major cation (Na, K, Mg, and Ca) content of the water of Lago Camaleao, an Amazonian floodplain-lake near Manaus, Brazil. Amazoniana, 8(1): 75-89.

Hamilton, S.K., Sippel, S.J. and Melack, J.M., 2002. Comparison of inundation patterns among major South American floodplains. Journal of Geophysical Research, 107(D20): LBA-1-LBA-14.

Junk, W.J., Bayley, P.B. and Sparks, R.E., 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. In: D.P. Dodge (Editor). International Large River Symposium, pp. 110-127.

Kosuth, P., 2002. Water and sediment dynamics in the varzea of Lago Grande de Curuai., Second international LBA Scientific conference, Manaus.

Lesack, L.F.W. and Melack, J.M., 1995. Flooding hydrology and mixture dynamics of lake water derived from multiple sources in an Amazon floodplain lake. Water Resource Research, 31(2): 329-345.

Martinez, J.M., Seyler, F., Guyot, J.L., Cochonneau, G., Filizola, N. and De Oliveira, E., submitted. Amazon floodplain water storage: impact on discharge and sediment yields. Nature.

Maurice-Bourgoin, L., Martinez, J.M., Grelaud, J., Boaventura, G.R. and Filizola, N., 2005. The role of floodplains in the hydrology and sediment dynamics of the Amazon River, Brazil,

Sediment budgets. IAHS-Publ., pp. 310-322.

Mertes, L.A.K., Daniel, D.L., Melack, J.M., Nelson, B., Martinelli, A. and Forsberg, B.R., 1995. Spatial patterns of hydrology, geomorphology, and vegetation on the floodplain of the Amazon River in Brazil from a remote sensing perspective. Geomorphology, 13: 215-232.

Moreira-Turcq, P., Barroux, G., Bernades, M., Bonnet, M.P., Maurice-Bourgoin, L., Perez, M. and Seyler, P., 2005. Dynamics of organic carbon between Amazon river and floodplain lakes., Dynamics and biogeochemistry of rivers corridors and wetlands. IAHS-Publ, Iguaçu, pp. 19-26.

Moreira-Turcq, P., Jouanneau, J.M., Turcq, B., Seyler, P., Weber, O. and Guyot, J.L., 2004. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuai, a floodplain lake in the low Amazon region; insighths into sedimentation rates. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 214(1-2): 27-40.

Rabus, B., Eineder, M., Roth, A. and Bamler, R., 2003. The Shuttle Radar Topography Mission - a new class of digital elevation models acquired by spaceborne radar. Photogrammetry and Remote Sensing, 57: 241-262.

Richey, J.E., Hedges, J.I., Devol, A.H., Quay, P.D., Victoria, R., Martinelli, L. and Forsberg, B.R., 1990. Biochemistry of Carbon in the Amazon River. Limnology and Oceanography, 35(2): 352-371.

Richey, J.E., Mertes, L.A.K., Dunne, T., Victoria, R., Forsberg, B.R., Tancredi, A.C.F.N.S. and Oliveira, E., 1989. Source and routing of the Amazon River flood wave. Global Biogeochemical Cycles, 3(3): 191-204.

Seyler, P. and Boaventura, G.R., 2001. Trace elements in the mainstream Amazon River. In: M.E. McClain, R.L. Victoria and J.E. Richey (Editors), The Biochemistry of the Amazon Basin. Oxford University Press, Oxford, UK, pp. 534p.

Seyler, P. and Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. Hydrological Processes, 17: 1345-1361.

Sippel, S.J., Hamilton, S.K. and Melack, J.M., 1992. Inundation area and morphometry of lakes on the Amazon River floodplain, Brazil. Archive Hydrobiologia, 123: 385-400.

Sippel, S.J., Hamilton, S.K., Melack, J.M. and Novo, E.M.M., 1998. Passive microwave observations of inundation area and the area/stage relation in the Amazon river floodplain. International Journal of Remote Sensing, 19: 3055-3074.

Viers, J., Barroux, G., Pinelli, M., Seyler, P., Oliva, P., Dupré, B. and Boaventura, G.R., 2005. The influence of the Amazonian floddplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil). The Science of the Total Environment, 339(1-3): 219-232.

IV.3.2.1.3 Conclusion du bilan hydrologique

Il est possible d'établir une relation puissance entre les temps de résidence des eaux du fleuve calculés pour l'ensemble de la plaine d'inondation de Curuaí entre 1997 et 2003 et les débits moyens calculés à Óbidos pour les mêmes cycles hydrologiques (Figure **42**). Cette relation (R^2 =0.86) met en relief l'influence de l'hydrologie de l'Amazone sur celle de la plaine d'inondation. Entre une crue importante de l'Amazone (1998-1999, 187 000 m³/s) et une crue faible (1997-1998, 150 000 m³/s) les temps de résidence de l'eau du fleuve au sein de la plaine de Curuaí peuvent augmenter de près de 50% (de 124 à 183 jours). Cependant, des pluies locales puissantes peuvent perturber cette relation, en particulier, la distribution temporelle de la pluie par rapport à la montée de la crue dans l'Amazone est importante. Pour une année relativement pluvieuse à Curuaí (2001-2002), le temps de résidence est plus court (93 jours) que pour une année plus sèche (2000-2001, 107 jours), alors que le débit moyen de l'Amazone est du même ordre de grandeur (respectivement de 178000 et de 182000 m³.s⁻¹).



Figure **42** : relation entre le temps de résidence des eaux calculés pour la várzea de Curuaí (en jours) et les débits moyen calculés à Óbidos (10³ m³.s⁻¹ ; données ANA)

IV.3.2.2 Modélisation des échanges inter-lacs

Afin d'interpréter les hétérogénéités spatio-temporelles des concentrations en éléments dissous, il est nécessaire d'identifier les différentes sources d'eau pour chaque lac, et de connaître l'évolution temporelle de leur contribution relative au mélange. Nous avons donc, sur le même principe que précédemment, construit un modèle permettant de déterminer le bilan hydrologique de chaque lac. Ce modèle prend donc en compte, en complément des flux déjà explicités dans la section précédente, les flux échangés entre les différents lacs composant la várzea.

IV.3.2.2.1 Le modèle et les données utilisées

Principe du modèle proposé :

Le modèle permet le calcul du bilan hydrique de chaque lac j, qui s'écrit avec les mêmes notations que pour l'équation 1 :

$$V_{j}^{t+1} = V_{j}^{t} + \left(Q_{P_{i}} - Q_{E_{i}} + Q_{BVN_{i}} + Q_{BVS_{i}} \pm Q_{G_{i}^{'}} \pm \sum_{j} Q_{ij}\right) \Delta t$$
 Eq. 2

l'indice j se rapporte à chaque lac.

Contrairement au modèle à 1 lac, le bilan en eau de chaque lac prend en compte explicitement le flux issu de la partie sud des bassins versants Q_{WSj} . Les apports sont simulés selon l'équation d'un réservoir non linéaire $Q_{wSj}^{t} = a(P_{j}^{t-d})^{b}$ où a et b et d sont trois coefficients de calage. Le paramètre b a été fixé à la valeur communément admise de 0.5 (Wittenberg et Sivapalan 1999). Le paramètre a a été ajusté de façon à obtenir les hauteurs d'eau dans les différents lacs concernés. Le paramètre dexprime le retard à l'écoulement lié au temps de transfert depuis les parties amont du bassin jusqu'au lac. Une représentation identique a été adoptée pour les bassins versant nord, mais le coefficient d a été maintenu à 0, ce qui sous-entend que le ruissellement est immédiat sur les zones de marnage.

Le flux Q_{cj} représente les échanges avec la nappe et comme précédemment ne peut être estimé directement avec les données disponibles. Lorsque nous avons représenté la várzea comme un seul lac, ce flux a pu être approché en comparant les volumes estimés par le modèle et les volumes mesurés en utilisant dans les deux cas, la relation hypsométrique établie à partir du MNT. Dans le cas présent, nous ne disposons de données de hauteurs d'eau que pour le Lago Grande de Curuaí et dans une moindre mesure pour le Lago do Sale. En effet, l'échelle dans ce lac est placée dans une anse assez reculée et ne reflète à priori qu'approximativement le niveau d'eau dans le lac, en particulier en période de basses eaux. Ainsi, le flux échangé avec la nappe pour chaque lac j, est calculé à partir du flux estimé par le

modèle 1 lac comme $Q_{Gj} = Q_G * \frac{V_j}{V_L}$.avec Q_G le flux total de la nappe, $Q_G = Q_{Lu} - Q_{wS}$.

Les débits dans les chenaux qui relient les lacs avec l'Amazone sont calculés comme précédemment. Pour les chenaux inter-lacs, les cotes utilisées pour déterminer la pente de la surface libre sont celles des deux lacs reliés par le chenal.

Les paramètres qui définissent la géométrie des connexions entre lacs (largeur, longueur, cote du fond et rugosité) sont les paramètres qui nécessitent une calibration, la géométrie des connexions avec l'Amazone restant inchangée telle que calibrée lors de la simulation de la várzea comme un lac unique.

Cependant, nous ne disposons pas de mesures des hauteurs d'eau pour chaque lac modélisé. Afin de calibrer la géométrie des chenaux assurant la connexion entre les lacs, le chlore dont le comportement est supposé conservatif (Hem 1970), a été utilisé comme traceur des mélanges entre les différentes sources d'eau. Le modèle est donc calé à la fois en utilisant les hauteurs d'eau journalières disponibles aux deux échelles disponibles sur le site (Curuaí et Tabatinga do Sale), et les concentrations mensuelles de chlore dans la phase dissoute, mesurées dans les lacs.

Les flux des éléments dissous sont calculés selon la formule suivante : $\Phi_{cji} = Q_{cji} * C_j$.

C_j étant la concentration dissoute de la source d'eau et Q_{cji} étant le débit en eau associé.

Pour prendre en compte au mieux les données acquises sur le site dans le cadre du suivi mensuel, neuf lacs sont pris en compte dans cette version du modèle. Les lacs sont reliés entre eux et avec l'Amazone selon le schéma suivant (Figure 43) :



Figure 43 : Description géométrique utilisée par le modèle. Le modèle prend en compte 9 lacs connectés entre eux par des chenaux (trait bleu clair). Les chenaux liant les lacs de la várzea à l'Amazone sont les même que ceux utilisés dans le cas précédent.

Données utilisées :

La bathymétrie de chaque lac, et en particulier, la relation hypsométrique a été déduite, comme pour le modèle 1 lac, à partir du MNT. Les bassins versants de chaque lac ont été extraits à l'aide de l'extension GEO-HMS sous Arcview ®.

La précipitation est déduite des polygones de Thiessen pour chaque lac et est donc variable d'un lac à l'autre. Le mode de calcul de l'évaporation est identique à celui utilisé précédemment.

En complément des données hydrologiques présentées précédemment, nous utilisons les concentrations de chlore dans la phase dissoute déterminées mensuellement à partir des échantillons collectés par les observateurs locaux, en différents points de la várzea, dans l'Igarapé Piraquara (AT20) et dans l'Amazone à la station de référence de Óbidos. Faute de données supplémentaires, les concentrations mesurées dans l'Igarapé Piraquara sont supposées représentatives de l'ensemble des ruisseaux drainant les bassins versants situés au sud de la várzea et des bassins situés dans la zone de marnage des lacs. Dans un premier temps, et compte tenu des incertitudes importantes, les flux échangés avec la nappe ne sont pas pris en compte.

IV.3.2.2.2 Calibration du modèle

Le modèle hydrologique est calé en utilisant d'une part les cotes mesurées dans le lago Grande de Curuaí et le lago do Sale et d'autre part, en comparant les concentrations simulées et mesurées en chlore. Les résultats présentés concernent la période de Mars 2002 à Décembre 2003, les données géochimiques n'étant pas disponibles pour la période antérieure. Rappelons également que les résultats présentés sont obtenus sans prendre en compte les échanges avec la nappe.

Nous avons reportés sur la Figure **44** les simulations des concentrations en chlore dissous (<0,22 µm) dans les lacs Curumucuri (A33), Salé (A20), Poçaõ (A25) et Grande (A3), ainsi que les mesures des concentrations en chlore (<0,22µm) pour la période de Mars 2002 à Décembre 2003.

Les résultats obtenus pour les lacs Salé, Poçaõ et Grande sont satisfaisant : l'écart absolu moyen sur la période simulée, entre concentrations mesurées et simulées est respectivement de 0.14, 0.18 et 0.31 mg.l⁻¹, correspondant à une erreur relative de 8.1, 9.6 et 13%, sachant que l'erreur estimée sur les mesures est d'au moins 10%. D'une manière générale, l'évolution saisonnière du chlore dissous dans ces trois lacs est globalement bien reproduite mais le modèle sous-estime les concentrations en basses eaux et surestime les concentrations en Cl dissous en période de hautes eaux.

L'écart moyen absolu, pour le lac Cumurucuri, est légèrement supérieur de 0.16 mg.l⁻¹, correspondant à une erreur relative de 16.4%, mais, bien que là encore, le modèle reproduit correctement la tendance saisonnière, les concentrations en chlore dissous simulées sont systématiquement surestimées par rapport aux concentrations mesurées.

Ce lac est le système le plus simple de la plaine, ses entrées étant principalement la pluie directe, la nappe et le ruissellement depuis le bassin versant sud. Il semble donc que les concentrations d'une de ces sources soient surestimées pour le lac Curumucuri. Comme indiqué précédemment, en l'absence de données pour chaque Igarapé, nous avons du faire l'hypothèse que les concentrations mesurées dans l'Igarapé de Piraquara (AT20) sont représentatives de l'ensemble des eaux issues du bassin versant sud. Il semblerait que pour le lac Cumurucuri, les apports en CI soit inférieurs à celles du ruisseau Piraquara.



Figure 44 : Comparaison entre le calage du modèle (ligne pleine) par le Cl dissous et les mesures du Cl (points) effectuées dans les lacs Grande, Poçaõ, Salé et Curumucuri pour la période de mars 2002 à Décembre 2003.

IV.3.2.2.3 Influence des échanges avec la nappe

Une partie des écarts entre les concentrations en chlore dissous calculées par le modèle et les concentrations mesurées dans les différents lacs peut être attribuable aux échanges avec la nappe d'alimentation des lacs. En effet, d'après les résultats présentés dans la partie intitulée « bilan hydrologique de la várzea », la nappe représente une source d'eau non négligeable, compensée tout au moins partiellement, sur le plan hydrique, par le flux de recharge. Cependant, la nappe n'a pas la même composition chimique que les lacs qu'elle alimente, et son influence sur la chimie des lacs peut éventuellement être très significative. Pour explorer l'influence de la nappe sur les résultats, nous avons procédé selon deux types d'approche.

La première méthode à consister à déterminer le flux associé à la nappe en utilisant le flux hydrique Q_{Gj} déterminé comme indiqué dans la section IV.3.2.2.1. Lorsque le flux de nappe est une entrée pour le lac la concentration mesurée dans la nappe à Curuaí lui est attribuée. Lorsque le flux est une sortie, nous lui avons attribué les concentrations en CI du lac.

Les résultats obtenus pour le lac de Curumucuri et le lac Grande sont présentés sur la Figure 45.

Les concentrations en chlore dissous restituées par le modèle prenant en compte les échanges avec la nappe diffèrent peu de celles obtenues par le modèle « sans nappe ». Dans le cas du lac Curumucuri, comme nous l'avons évoqué ci-dessus, les concentrations prévues par le modèle « sans nappe » sont légèrement supérieures aux concentrations mesurées. Cette tendance est renforcée si la nappe de Curuaí est prise en compte. En revanche, pour le lago Grande, les concentrations modélisées en prenant en compte les apports phréatiques sont légèrement inférieures à celles mesurées.



Figure 45 : Influence des échanges avec la nappe pour les lacs Curumucuri (a) et Grande (b). Pour chaque graphique, les points correspondent aux mesures de chlore dans la phase dissoute. La courbe présentée en bleu correspond à la concentration simulée de chlore sans prendre en compte d'échanges avec la nappe, celle en rouge correspond à la prise en compte de la nappe de Curuaí. Quelque soit le lac considéré, l'influence de la nappe sur les résultats est très faible.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la nappe de Curuaí est échantillonnée à la station de pompage destinée à l'alimentation en eau potable pour le village de Curuaí. Le toit de la nappe échantillonnée est à une profondeur d'environ 20 m par rapport au sol, ce qui, compte tenu de la topographie plate de la zone, ne semble pas correspondre à la nappe connectée aux lacs de la várzea. La nappe d'alimentation des lacs est très probablement une nappe plus superficielle, liée au battement de l'Amazone et correspondant à la zone saturée des sols.

Cette nappe n'ayant pas été échantillonnée, nous avons, dans une deuxième approche, recherché quelle devrait être la concentration de la nappe nécessaire pour reproduire au mieux les mesures de chlore disponibles.

Il existe peu de données géochimiques sur les eaux de la zone saturée des sols amazoniens. Les eaux d'une petite rivière guyanaise dont la source en eau principale est l'eau des sols latéritiques environnants montrent des concentrations en Cl qui varient entre 1 et 8 mg/L (Lointier 1995) à la station de Cacao. Les données en Cl varient entre 15 et 100 mg/L pour des horizons silto-argileux comparables aux nôtres mais sous des latitudes différentes (Aquilina et al. 1997; Johannesson et Hendry 2000; Pauwels et Talbo 2004). Les observations de ces auteurs nous laissent donc un très grand degré de liberté pour fixer la concentration en Cl dans la nappe libre.

Nous avons procédé par la méthode d'essai/erreur pour essayer de déterminer quelle serait la concentration en Cl de la nappe libre dans les deux lacs les plus distants l'un de l'autre, Curumucuri et Grande. Nous avons fait l'hypothèse que les concentrations en Cl dans la nappe d'eau libre étaient constantes dans le temps.

Curumucuri							
[CI] _{nappe} (mg/L)	sans Nappe profonde nappe échantillonée		15	0,5	1E-05		
Ecart relatif entre la mesure et la simulation	-16,4%	-16,7%		-30,3%	-16,3%	-15,9%	
Grande							
[CI] _{nappe} (mg/L)	sans nappe	Nappe profonde échantillonée	0	15	20	25	22
Ecart relatif entre la mesure et la simulation	9,9%	10,4%	10,8%	3,7%	1,3%	-0,01	0,0%

Figure 46 : résultats obtenus pour différentes concentrations attribuées à la nappe d'eau libre. L'écart relatif représente la différence moyenne entre les valeurs en CI mesurée et les valeurs en CI calculées.

Il apparaît qu'une concentration en Cl de 22 mg/L pour la nappe phréatique du bassin de Curuaí simule très correctement les profils de Cl mesuré dans le lago Grande. Pour les apports phréatiques du lac Curumucuri une valeur très faible (proche de 0) pour la concentration en Cl est nécessaire pour mieux reproduire les concentrations mesurées. Un calcul similaire pour le lac Poçaõ conduit à une valeur de Cl dans la nappe de 3 mg/L, et de 0,5 mg/L pour le Salé. Les valeurs de Cl théoriques sont consistantes avec les valeurs issues de la littérature. Il est cependant peu probable que les concentrations en Cl dans la nappe d'eau libre varient autant spatialement et dans la suite des simulations nous avons négligé ce terme. Des mesures de concentrations (piézomètre, bougies poreuses) permettront par la suite de lever cette incertitude.

IV.3.2.2.4 Vérification du calage du modèle

Le réseau mensuel d'observation ne concerne que quatre lacs sur l'ensemble de la plaine d'inondation. Cependant, nous disposons de données de campagnes de terrain mieux réparties spatialement, qui n'ont pas été prises en compte lors de la calibration du modèle. C'est le cas en particulier pour les lacs Santa Ninhã (A11) et Vermelho (A9) qui se situent à proximité de l'Amazone dans des zones peu habitées. Nous avons reporté dans la Figure 47 les concentrations en K, Sr et Cu dans la phase dissoute des lacs Santa Ninhã (A11) et Vermelho (A9) simulées par le modèle « sans nappe » et les concentrations mesurées lors des campagnes de terrain pour ces même lacs. Le modèle simule des concentrations qui sont en bon accord avec les points mesurés. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres éléments, en particulier le chlore. Ainsi dans l'ensemble ces lacs sont bien simulés et n'introduisent pas d'erreur majeure dans la simulation du lac Grande (A3) qui comme nous l'avons vu, est principalement alimenté par ces deux lacs. La validation du modèle se poursuivra sur les cycles hydrochimiques à venir.

IV.3.2.2.5 Dynamique des mélanges et temps de résidence des différents lacs

La période simulée de Mars 2002 à Décembre 2003 nous permet d'analyser les résultats pour le cycle hydrologique 2002-2003. La date de début du cycle pour chaque lac est prise par convention comme le jour pour lequel le volume du lac commence à augmenter.



Figure **47** : Comparaison entre simulation par le modèle et mesures effectuées sur le terrain pour le K, le Sr et le Cu dissous dans les lacs Santa Ninhã et Vermelho entre Juin 2002 et Décembre 2003

Si dans la première section nous avons montré que les dates de début de cycle varie de quelques jours d'une année à l'autre, il est intéressant de noter que de la même façon, les dates de début de cycle sont variables d'un lac à l'autre. En particulier, les cycles hydrologiques du lac de Curumucuri et du Sale débutent une quinzaine de jours avant celui du Grande, et une semaine avant celui du lac Poçaõ. Dans le Tableau 10, nous avons reporté les valeurs des différents flux cumulés, le volume maximal de chaque lac, pour les lacs Grande, Poçaõ, Sale et Curumucuri. Les résultats obtenus soulignent le comportement hydrologique contrasté des lacs :

		Curumucuri	Salé	Poçaõ	Grande	
		+				
		t ₀ =1	t _o =1	t ₀ =7	t ₀ =15	
	Unité	Curumucuri	Salé	Poçãõ	Grande	
Volume entrent denuie						
l'Amazone	km ³	0,00	2,43	6,04	0,49	
Volume sortant vers l'Amazone	km ³	0,00	-0,01	-0,01	-12,14	
Volume entrant depuis les lacs voisins	km ³	0,00	0,46	0,01	11,39	
Volume sortant vers les lacs voisins	km ³	1,39	-3,52	-6,62	-0,10	
Ruisselé du BV Nord	km ³	0,25	0,31	0,26	0,11	
Ruisselé du BV Sud	³ km	0,96	0,15	0,00	0,07	
Apport par la nappe	km ³	3,64	3,92	4,10	4,12	
Perte vers la nappe	km ³	-2,21	-1,62	-0,01	-1,81	
Apport par la pluie	km ³	0,44	0,45	0,57	0,53	
Perte par evaporation	km ³	-0,29	-0,30	-0,28	-0,26	
Stockage total	km ³	0,30	1,92	6,73	6,20	
Volume maximal	km ³	0,22	0,84	1,66	2,58	
Temps de résidence	Jours	121				

Tableau **10** : flux cumulés, stockage maximal, volume maximal et temps de résidence calculés pour chaque lac à partir du modèle Heva.

Lac Curumucuri

La nappe constitue la source d'eau principale pour le lac Curumucuri. Le volume cumulé des entrées liées à la nappe en fin de cycle représente 3.6 fois le volume maximal atteint par le lac (0.22 km³), tandis que le ruissellement cumulé issu des bassins versants situés au sud représente environ 1 fois ce volume, constituant ainsi

la deuxième source d'eau pour ce lac. Les apports liés à la pluie directe sont deux fois plus important que ceux liés au ruissellement issus des bassins versants situés dans la zone de marnage du lac et représente moins de 0.5 fois le volume maximal atteint par le lac. Ce lac avec la configuration actuelle est totalement isolé de l'Amazone et ne reçoit aucune contribution d'eau des autres lacs de la plaine d'inondation.

Lac Poçaõ

A l'opposé, le lac Poçaõ est fortement influencé par l'Amazone qui constitue pour lui la source d'eau principale avec une contribution cumulée représentant 6 fois son volume maximal atteint pour ce cycle hydrologique (1.7 km³). En revanche, il ne reçoit quasiment pas d'eau des autres lacs de la plaine d'inondation.

Lac Grande

Le lac Grande est très connecté avec le lac Vermelho (A9) dont les entrées d'eau cumulées représentent environ 11 fois le volume maximal atteint au cours du cycle hydrologique (2.6 km³), les entrées directes par l'amazone ne représentant que 0.5 fois le volume maximal. Cependant, le lac Vermelho présente un temps de transit extrêmement court et une qualité des eaux très proche de celle de l'Amazone et exerce une influence forte sur le lac Grande, qui présente des caractéristiques géochimiques proches de celles de l'Amazone.

Lac du Salé

Le lac du Salé, est, parmi les lacs étudiés, celui qui présente le plus de connexions avec les autres lacs de la plaine d'inondation, recevant des apports à la fois du lac Curumucuri et des lacs situés en amont (Figure 43). Le volume cumulé de ces apports ne représente toutefois que 0.5 fois le volume maximal atteint au cours du cycle (0.84 km³).

Quelque soit le lac considéré, la nappe constitue une contribution importante au bilan hydrique, représentant la source principale pour le lac Curumucuri et le lac du Salé, et une source secondaire mais non négligeable pour les deux autres lacs étudiés. Les apports liés à la pluie et au ruissellement sur les bassins versants situés dans la zone de marnage présentent des volumes cumulés très largement inférieurs aux apports phréatiques. Le temps moyen de résidence des eaux dans chaque lac est donné dans le Tableau 10. Les valeurs obtenues varient d'un facteur 2.5 selon le degré de connexion du lac avec l'Amazone et les sous-systèmes de la várzea. Un temps de résidence de l'eau moyen de 121 jours est obtenu pour le lac Curumucuri, et de 49 jours pour le lac Grande. Ces valeurs sont cohérentes avec la valeur moyenne obtenue par le modèle de la várzea globale, qui pour l'année 2002-2003 est de 61 jours.

L'interprétation de l'évolution temporelle des caractéristiques chimiques nécessite également de déterminer l'influence respective des différentes sources d'eau au cours du temps. Reprenant la même méthode que précédemment, nous avons calculé, dans chacun des lacs étudiés, la part de chaque source d'eau au mélange. L'évolution du mélange au cours du temps est reportée dans la Figure 48. Le modèle met en évidence des contrastes importants entre les lacs. :

- la contribution relative du mélange de l'année hydrologique antérieure décroît plus ou moins rapidement selon les lacs. Pour le lac Grande, le mélange de l'année précédente est rapidement dilué par les apports de l'Amazone et ceux de la nappe et dès la mi-décembre, il représente moins de 20% de la composition des eaux du lac. Pour le lac Poçaõ, le mélange de l'année précédente représente la contribution relative la plus importante jusqu'à la mi-Février et celle-ci ne devient inférieure à 20% que début mars, soit environ 4 mois après le début du cycle. Pour les lacs Curumucuri et Salé, la contribution relative du mélange de l'année précédente est, en début de cycle, rapidement diluée par les apports de la nappe. La dilution des eaux de l'année précédente se renforce sous l'influence de l'Amazone pour le Salé, tandis que pour le Curumucuri, cette dilution est plus lente et 4 mois sont nécessaires pour que la contribution de l'année précédente ne représente plus que 20% du mélange.
- Les contributions relatives de la pluie directe, du ruissellement issu des bassins versants situés dans la zone de marnage et des bassins situés au sud restent toujours inférieures à 20% pour les lacs Salé, Poçaõ et Grande. Pour le lac Curumucuri, en revanche, les apports issus des bassins situés au Sud et les apports liés à la nappe présente des contributions relatives équivalentes pendant la période de montée de eaux et demeurent les deux sources d'eau prépondérante pendant toute la fin du cycle.



Pourcentage de participation de chaque source au mélange dans le lac

Figure **48** : flux cumulés (%) des masses d'eau calculé avec le modèle Heva pour les lacs A33, A20, A25 et A3

IV.3.3 Identification des éléments chimiques à comportement non conservatif

Dans cette section, nous allons tenter d'identifier les éléments chimiques dont les comportements sont non conservatifs dans la plaine d'inondation, en comparant les résultats obtenus par le modèle (qui suppose un transport conservatif des éléments chimiques) et les mesures réalisées dans les différents lacs. Les éléments étudiés sont les suivants : Ca et Sr, K, Cu et U. Ces éléments sont ceux pour lesquels nous avons le plus confiance dans les mesures effectuées à partir du réseau d'observation et qui présentent des caractéristiques intéressantes dans l'Amazone. En effet, Ca et K sont des éléments majeurs dont les concentrations dans la phase dissoute varient en antiphase avec le débit de l'Amazone (Stallard et Edmond 1983; Seyler et Boaventura 2003). Le Sr et le Cu sont deux éléments en trace dont les concentrations suivent celles du Ca et du K. Enfin l'U présente des concentrations quasiment constantes tout au long du cycle hydrologique de l'Amazone (Seyler et Boaventura 2003). Compte tenu des incertitudes importantes sur la simulation du bilan hydrique du lac Curumucuri, les résultats présentés ne concernent que les lacs Sale, Poçaõ et Grande.

Pour déterminer si l'élément étudié se comporte de façon conservative dans le milieu, nous avons considéré les écarts relatifs entre les concentrations mesurées et simulées de l'élément considéré ainsi que ceux calculés pour le chlore. Si ces écarts sont du même ordre de grandeur, l'élément est considéré comme conservatif dans le milieu.

D'autre part, pour tenter de préciser non plus à l'échelle annuelle mais à l'échelle saisonnière la conservativité ou la non-conservativité d'un élément, nous avons considéré le rapport :

$$R = \frac{E_m - E_c}{\Delta_{cl}}$$
 Eq. 3

où Δ_{cl} est l'écart moyen absolu sur le chlore pour toute la période de simulation, E_m -E_c est l'écart entre la concentration mesurée et celle calculée de l'élément étudié E (exprimé en mg/L ou µg/L). Ce rapport permet de mettre en évidence des périodes de temps éventuelles, pour lesquelles l'élément considéré est non conservatif. Si R est positif et supérieur à 1, il existe un terme de production de l'élément E, lié soit à des activités biologiques, soit à une source abiotique externe non prise en compte dans le modèle (échange diffusif avec les sédiments, apport depuis la nappe, infiltration par les berges ...).

IV.3.3.1 Eléments à comportement peu contraint par le cycle hydrologique

Nous avons représenté sur la **Figure 49** les concentrations en Cu et U simulées dans les lacs Grande, Salé et Poçaõ. Les concentrations de ces éléments dans la phase dissoute varient peu au cours de l'année sauf en basses eaux ou l'on mesure des pics de concentration importants (facteur 2). Le modèle restitue globalement bien les variations de concentration de ces éléments. Le rapport R_u (Eq. 3) moyen calculé pour l'Uranium sur la période simulée reste inférieur à 1 ce qui suggère un comportement proche de la conservativité pour cet élément. Cependant, des écarts entre les concentrations simulées et mesurées sont plus importants en période de basses eaux, le modèle sous-estimant le pic de concentration quelque soit le lac considéré. Les périodes correspondant aux pics de concentration coïncident avec les périodes pendant lesquelles la nappe libre participe de façon significative à la composition des eaux. La nappe pourrait à elle seule, expliquer les écarts du modèle aux observations.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc calculé, lorsque le flux hydrique Q_G est positif, le flux de nappe entrant tel que :

 $\Phi_{N} = \frac{E_{m}V_{m} - E_{c}V_{c}}{\Delta t} \text{ où } \Phi_{N} = Q_{G}E_{N} \text{ est le flux entrant depuis la nappe, } E_{m} \text{ et } E_{v} \text{ sont respectivement les concentrations mesurées et simulées par le modèle sans nappe de l'élément E, V_{m} \text{ et } V_{c} \text{ sont respectivement les volumes mesurées et calculés par le modèle (} V_{m} = V_{c} + Q_{G}\Delta t$). Lorsque le calcul de Φ_{N} aboutit à un flux négatif, il est fixé à

0. La concentration dans la nappe est calculée comme $E_{N} = \frac{\Phi_{N}}{Q_{G}}$.

Le calcul a été mené pour le lac Grande. Pour ce lac, une réduction significative d'un facteur 2 de l'écart type et une bonne restitution des pics de concentration sont obtenues pour un flux de nappe cumulé pour le cycle 2002-2003 de l'ordre 8 tonnes, ce qui, compte tenu des débits de nappe, conduit à une concentration moyenne dans la nappe de l'ordre de 1.10⁻³ mg.l⁻¹, soit une concentration environ 20 fois supérieure

à celle de l'eau libre. Cette valeur de concentration est consistante avec des mesures effectuées par Godoy et Godoy (2006) qui proposent des concentrations en U variant entre 1.10⁻⁵ et 5.10⁻³ mg/L dans les eaux souterraines du nord du Brésil.

Ainsi, pour l'uranium, nous pouvons considérer son comportement conservatif dans la várzea, les écarts du modèle aux observations étant très vraisemblablement liés aux apports depuis la nappe.

Des résultats similaires sont obtenus pour le cuivre. Pour cet élément, le flux entrant cumulé nécessaire pour réduire significativement l'écart du modèle est de l'ordre de 79 tonnes ce qui conduit à une concentration moyenne dans la nappe de l'ordre de 2. 10^{-2} mg.l⁻¹ soit un ordre de grandeur supérieure à la concentration moyenne dans le lac.



Temps (mois)

Figure 49 : simulation des concentrations (μ g/L) de l'U et du Cu dans la phase dissoute (<0,22 μ m) des lacs de la plaine de Curuaí entre Mars 2002 et Décembre 2003.



Figure **50**: Variation des concentrations en Ca mesurées et simulées dans les lacs Salé, Poçaõ et Grande au cours de la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003. Sont également reportées les concentrations en Ca mesurées dans l'Amazone à la même période.

IV.3.3.2 Eléments en phase avec le cycle hydrologique

Nous avons reporté sur la Figure 50 les concentrations en Ca mesurées dans les lacs Sale, Poçaõ et Grande ainsi que celles mesurées dans l'Amazone. La ligne pleine représente l'évolution des concentrations calculées par le modèle. Le calcium dans les différent lacs suit globalement la même évolution saisonnière, marquée par une augmentation des concentrations pendant la phase de remplissage du lac, et une diminution pendant la phase de vidange. On note cependant des différences entre les lacs, en particulier, l'augmentation du calcium dans le lac Grande est beaucoup plus forte en début de cycle hydrologique (dès le mois de décembre) et ne se poursuit que jusqu'en février, tandis que l'augmentation est progressive jusqu'au mois de mai pour le lac Salé. La concentration en calcium augmente de décembre à mars dans le lac Poçaõ. Sur la Figure 51, nous avons reportés les concentrations en K suivent globalement les mêmes évolutions que celles du Ca dans le lac Salé et Grande. Dans le lac Poçaõ, l'augmentation des concentrations en K est plus précoce que pour le Ca (septembre à Janvier) et les concentrations diminuent jusqu'en juillet.

Nous avons reporté dans la Figure 52 le rapport R_{Ca} (Eq. 3) entre les concentrations simulées et mesurées de calcium (R_{Ca}) pour les trois lacs étudiés. Le rapport R_{Ca} est significativement différent de celui calculé à partir des simulations et des mesures de chlore dans les lacs, en particulier pour les lacs Poçaõ et Salé. Ceci suggère que le calcium n'est pas conservatif dans le milieu.

Les périodes pour lesquelles le calcium dévie significativement du modèle conservatifs correspondent :

- pour le lac Grande, à la période de remplissage pendant laquelle le modèle sous-estime fortement les concentrations mesurées
- pour le Salé, à la fois à la période de remplissage (sous-estimation des concentrations) et de basses eaux en fin de cycle 2002-2003 (surestimation des concentrations).
- Dans le lac Poçaõ, en période de remplissage et de basses eaux, pour lesquelles le modèle sous-estime les concentrations.



Figure 51 : évolution temporelle des concentrations mesurées et simulées en K dans les lacs Salé, Grande et Poçaõ. Les simulations sont faites sans le terme de nappe.



Figure 52 : variation du rapport R pour le calcium (R_{Ca}) dans les lacs Grande, Poçaõ et Salé pour la période simulée.



Figure 53 : variation du rapport R pour le Potassium (R_{κ}) dans les lacs Grande, Poção et Salé pour la période simulée

Comme dans le cas précédent, lorsque les concentrations simulées sont inférieures aux concentrations mesurées, nous avons calculé le flux entrant nécessaire pour reproduire le comportement observé.

Dans le cas du Ca, le flux cumulé sur le cycle hydrologique 2002-2003 pour le lac Grande est de 483 000 tonnes ce qui, compte tenu des flux d'eau provenant de la nappe, conduit à une concentration moyenne théorique de 90 mg.l⁻¹ dans la nappe. Le flux calculé est cohérent avec les résultats obtenus (170000 tonnes) pour le lac Camaleão (Weber et al. 1996). Dans le cas du K, le flux nécessaire est de 46000 tonnes ce qui correspondrait à une concentration théorique moyenne de 7 mg/L.

Pour le lac Salé, les écarts au modèle conservatif peuvent être significativement réduits en considérant un apport d'environ 103 000 tonnes fourni en phase de remplissage. Ce flux correspond à une concentration moyenne dans les eaux de sub-surface de l'ordre de 70 mg.l⁻¹, cohérente avec la valeur trouvée pour le lac Grande. En revanche, les écarts ne peuvent pas être réduits pour la période de vidange. Dans le cas du Poçaõ, les résultats ne sont pas significativement améliorés en considérant les apports liés à la nappe.

Pendant les périodes de vidange (août à décembre), le modèle conservatif « surestime » les concentrations dans les lacs Poçaõ et Salé. Un terme « puits » est donc nécessaire pour expliquer les écarts observés. Dans les várzeas, cette période correspond à la croissance et au développement de la végétation, en particulier des plantes semi-émergées du type Echincloa, qui comme nous l'avons vu précédemment (chapitre I.1) constituent une biomasse très importante. Leur métabolisme a été étudié dans la várzea de Marchantaria par l'équipe du laboratoire d'écologie de l'INPA (Furch et al. 1983; Furch et Klinge 1989; Piedade et al. 1991; Junk et Piedade 1993). Ces auteurs ont montré que le genre Echinocloa est capable de prélever directement dans le milieu aqueux l'essentiel de ses besoins en éléments constitutifs.

Ces hypothèses sont confirmées par la comparaison du modèle conservatif avec l'évolution temporelle des concentrations de Potassium Figure 53. L'effet de la végétation est moins sensible sur le lac Grande pour lequel les zones de battement représentent une surface moins importante par rapport à la surface du lac.

Des résultats similaires sont obtenus pour le Strontium et le Barium.

IV.3.4 Bilan hydrochimique de la várzea

Une des questions importantes posées dans le cadre de cette étude concerne le rôle éventuel des zones d'inondation sur la dynamique du transfert des éléments. Afin de quantifier ce rôle nous avons du tout d'abord établir le bilan hydrologique de la várzea à l'aide de modèle puis comparer les résultats simulés avec nos mesures *in situ*. Nous avons ainsi pu déterminer pour certains éléments chimiques l'ordre de grandeur des termes sources et puits qui n'étaient pas expliciter par les échanges hydriques entre la plaine et le fleuve.

La modélisation du bilan hydrologique de la várzea a permis d'estimer les quantités d'eau de l'Amazone qui pénètrent dans le système várzea ainsi que les quantités d'eau exportées depuis les lacs vers l'Amazone. Ces deux informations, couplées aux mesures élémentaires effectuées sur l'Amazone à Óbidos et sur la várzea entre le mois de mars 2002 et décembre 2003, nous ont permis de calculer les flux élémentaires dissous entrant et sortant du système várzea pour les éléments suivants : Na, K et Rb, Ca et Sr, Ba, Cu et U. Pour le Fe et le Mn, le protocole d'échantillonnage du réseau étant inadapté à la mesure des éléments redox sensitifs, la série temporelle a été constituée à partir des données obtenues lors des campagnes.

Les flux ont été calculés par la formule suivante :

$\Phi i = Qi \times Ci \times B$

où Φi est le flux de l'élément i à l'instant donné (tonnes par an (T/an)), Qi est le débit en eau (m3/s) à l'instant donné et *Ci* (mg/L) est la concentration massique de l'élément i à ce même instant. B est le facteur de conversion des unités en T/an. Nous avons représenté dans la Figure 54 et la Figure 55 les flux entrants dans la

várzea de Curuaí et les flux sortant vers l'Amazone pour la période de Mars 2002 à Décembre 2003.

Tous les flux d'éléments suivent l'hydrogramme d'entrée dans la várzea avec un maximum en Juin 2002 et Juin 2003 et des minimums en Octobre 2002 et Octobre 2003. De façon similaire, les flux sortant d'éléments suivent l'hydrogramme de sortie.

Nous pouvons toutefois noter que certains éléments, notamment le Fe et le Mn, présentent des valeurs de flux plus faible en sortie qu'en entrée.



Figure **54** : Variation du débit (m3/s) et des flux élémentaires (T/an) entrants dans la plaine d'inondation de Curuaí pour la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003.



Figure **55** : Variation du débit (m3/s) et des flux élémentaires (T/an) sortants de la plaine d'inondation de Curuaí pour la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003.

Pour caractériser le rôle de puits ou de source de la várzea, nous avons calculé la différence entre les sorties et les entrées de la várzea de Curuaí pour la période de mars 2002 à décembre 2003, représentée sur la Figure 56. La différence se calcule selon la formule suivante :
$dF = (F_{out}-F_{in})$

Où F_{out} représente les flux qui sortent de la várzea et F_{in} les flux qui entrent dans la várzea. dF représente les flux d'éléments. dV est la différence entre les flux d'eau entrants et sortants, calculée de manière identique. Une valeur positive de dF ou dV signifie une exportation de la várzea vers l'Amazone et une valeur négative représente un stockage dans la várzea.

Par souci de clarté, nous n'avons reporté sur la figure que les cas des éléments K, Ca, Mn et Fe. Les autres éléments qui ne sont pas représenté sur la figure ont le même comportement que le K et le Ca. Tous les éléments sont exportés lors de la vidange de la várzea, entre août et octobre 2002 et entre août et novembre 2003. On observe également un flux positif de tous les éléments lors de la remise en eau entre janvier et mars 2003 lié aux apports des eaux de ruissellement alimentant la várzea. La période des basses eaux représente la période de stockage des éléments (flux négatifs). Si globalement tous les éléments sont stockés durant cette période, on note cependant des différences dans l'importance de ce terme. Les bilans pour Fe, Mn et dans une moindre mesure Cu présentent un terme de stockage plus long et plus important que les autres éléments, la phase d'exportation étant plus brève en octobre 2002 et Octobre 2003.



Figure **56** : différence entre les flux sortant et entrants (T.an⁻¹) pour la várzea de Curuaí pour la période de mars 2002 à Décembre 2003. La différence de flux d'eau est également reportée.

Nous avions évoqués la possibilité de précipitation d'oxydes et d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn pour expliquer les enrichissements forts dans les sédiments (voir chapitre IV.1.2). Les observations faites ici sur les bilans de transfert de Fe et de Mn sont donc en concordance avec nos observations. Pour les éléments Ca et K, on notera également une phase de stockage en avril-mai et en novembre-décembre qui comme nous l'avons évoqué précédemment peut être liée au transfert temporaire dans la végétation.

Nous avons reporté dans le Tableau 11 les bilans de transfert à l'échelle d'un cycle hydrologique.

Pour schématiser, nous pouvons considérer la plaine d'inondation étudiée comme une zone de ralentissement des flux hydriques et de transit pour les éléments chimiques dissous. Comme le montre nos résultats sur les transferts, c'est le cas de U, K, Ca, Sr et Ba. Les éléments ont des bilans positifs, c'est-à-dire que les flux exportés sont légèrement supérieurs (de 10 à 30%) aux flux entrants. Ceci semble évident dans la mesure où il existe des apports autres que celui de l'Amazone (pluies, ruissellement, eaux souterraines). De plus, notre étude montre que sur un cycle hydrologique le stockage dans la végétation, terme « puits », n'est pas significatif. La présence d'une végétation majoritairement à cycle annuel peut sans doute expliquer ce résultat. Cependant, nous pouvons remarquer que les temps de résidence pour K, Ca, Sr et Cu sont sensiblement plus longs que celui de l'eau, ce qui indique un possible recyclage des éléments à l'échelle annuelle. Il semble par contre que pour les éléments comme le Fe et le Mn, les várzeas soient un terme « puits ». En effet, si le temps de résidence des autres éléments est relativement proche de celui de l'eau, le temps de résidence du Fe est 2 fois supérieur et celui du Mn 10 fois supérieur. Comme évoqué dans les chapitres précédents, ces éléments peuvent précipiter et sédimenter dans la plaine d'inondation ou être exportés sous forme particulaire.

	K T/an	Ca T/an	Sr T/an	Mn T/an	Fe T/an	Ba T∕an	Cu T/an	U T/an	Q m³/s	
Flux moyen entrant dans la varzéa	24245	161666	987	744	2798	679	52	2	947	
Flux moyen sortant de la varzéa	27874	185479	1090	17	1467	778	58	2	1110	
Bilan de transfert	3629	23813	102	-727	-1331	100	6	1	162	
Temps de résidence dans la varzéa pour le cycle 2002-2003 (iours)	126	133	133	1471	234	122	141	122	122	

Tableau **11** : Flux dissous (<0,22µm) moyens entrant et sortant de la várzea de Curuaí (T/an) pour le cycle hydrologique de Novembre 2002 (basses eaux) à Novembre 2003 (basses eaux). Les débits moyens (Q) sont également reportés (m3/s) pour la même période. Le temps de résidence dans les lacs est indiqué en jours.

IV.3.4.1 Généralisation des observations à l'ensemble de la plaine d'inondation

La várzea de Curuaí est comme nous l'avons évoqué, représentative des plaines d'inondation du cours moyen de l'Amazone de Manaus à Óbidos. Nous avons estimé qu'il était possible d'extrapoler les résultats que nous y avons obtenus à l'ensemble des zones d'inondation situées entre Manaus et Óbidos. Les flux calculés ont été multipliés par le rapport de surface maximale entre la plaine de Curuaí (2500 km²) et la surface totale des plaines d'inondation entre Manaus et Óbidos (20000 km², Martinez et le Toan (2005)) et entre la plaine de Curuaí et les plaines du cours moyen de l'Amazone, comprenant le Solimões et l'Amazone (95000 km² (Sippel et al. 1998; Melack et al. 2004)). L'influence des zones d'inondation est calculée comme le rapport des flux exportés au flux moyen annuel de l'Amazone à Óbidos. Le

	K	Ca	Sr	Mn	Fe	Ba	Cu	U	Q
	T/an	m³/s							
Flux moyen de	4846	33011	201	79	480	119	10	0,3	171
l'Amazone	(x 10 ³)	(x 10 ⁶)							
Influence des varzéas entre Manaus et Óbidos	1%	1%	0%	-8%	-2%	1%	0%	2%	0%
Influence des varzéas du court moyen de l'Amazone	3%	3%	2%	-36%	-11%	3%	2%	8%	0%

Tableau 12 : Flux élémentaires exportés par l'Amazone pour le cycle de Novembre 2002 à Novembre 2003 (données ORE Hybam). Influence des várzeas (% du flux) entre Manaus et Óbidos. Influence des várzeas (% du flux) sur le cours moyen de l'Amazone.

A l'échelle annuelle l'influence des plaines d'inondation situées entre la confluence Negro-Solimões et Óbidos est négligeable. Elle devient significative lorsque l'on inclut les plaines du Solimões pour le Mn et le Fe. Cependant, il convient de regarder l'influence des plaines d'inondation au cours du temps pour estimer leur réel impact sur le système Amazone.

La Figure 57 présente le taux de participation mensuelle des plaines d'inondation du cours moyen de l'Amazone (de Manaus à Óbidos, 20000 km² de várzea) au flux d'éléments exporté à Óbidos. Ce taux est calculé comme le rapport des flux moyens mensuels au flux moyen de l'Amazone à Óbidos. Lors de la période de vidange des várzeas, le Ca, le K et le Sr participent de 5 à 7% aux flux élémentaires de l'Amazone. Le Ba, le Cu et l'U ont une participation (p%) significative (5<p%<16) entre Septembre et Novembre 2003. Enfin, le Fe et le Mn présentent leur taux de participation le plus bas (-5>p%>-10) lors des hautes eaux, entre Avril et Août 2003. Si l'on globalise ces résultats au bassin de l'Amazone et du Rio Solimões (95000 km² de várzea) ces résultats sont multipliés par 5.



Figure **57** : Taux de participation (%) de l'ensemble des várzeas du cours moyen de l'Amazone (de Manaus à Óbidos) au flux global de l'Amazone à Óbidos. En rouge le débit de l'Amazone à Óbidos.

Le bilan de l'impact des várzeas sur le cours du fleuve semble donc riche de deux enseignements :

- Les éléments présents dans la phase dissoute et peu sensibles aux phénomènes redox et/ou de précipitation ne semblent que peu ou pas affectés par leur transit dans la várzea. Au contraire, les éléments sensibles aux phénomènes redox et/ou de précipitation sont retirés de la phase dissoute.
- Les várzeas présente un temps de résidence des éléments 100 fois plus long que dans l'Amazone et créent un effet « retard » lors de la décrue où elles sont susceptibles de délivrer une quantité d'élément significative (1 à 2 T/jours pour Fe et Mn).

IV.3.5 Conclusions et perspectives

La réalisation du modèle hydrologique nous a permis d'étudier d'une part le fonctionnement de la várzea dans son ensemble et d'autre part son fonctionnement interne.

A l'échelle du fonctionnement global, les deux principales sources d'eau sont l'Amazone et les eaux souterraines.

Le temps de résidence de l'eau dans le système est de l'ordre de 3 mois pour les eaux du fleuve et 2,5 mois pour les eaux de toutes sources confondues. Ce temps de résidence varie inter-annuellement en fonction du cycle hydrologique de l'Amazone et des conditions de précipitations locales.

Concernant le fonctionnement interne, le modèle restitue de façon satisfaisante les concentrations mesurées pour la plupart des éléments. Les différences de comportement inter-lacs sont importantes. L'importance relative des sources est dépendante de l'isolement du lac par rapport à l'Amazone. Ainsi, dans les lacs proximaux, la source principale est l'Amazone et les apports de nappe la source secondaire. A contrario, dans les lacs distaux, les apports sont majoritairement originaire du bassin versant (eaux de ruissellement et souterraines). Cette différence de sources a pour conséquence une forte dispersion des temps de résidence des eaux pour les différents lacs.

La comparaison des sorties du modèle conservatif avec nos observations a permis d'identifier les éléments dont le comportement n'est pas conservatif au cours du cycle hydrologique. Pour U et Cu, un apport hydrique de la nappe serait suffisant pour expliquer les concentrations observées. En revanche, K, Ca, Sr et Ba ne sont pas suffisamment contraints par les apports théoriques de la nappe de subsurface et nous avons envisagé la possibilité de processus d'incorporation dans la végétation, particulièrement lors des phases de remplissage et de vidange de la várzea.

Chaque année, la várzea constituerait un piège pour Mn et Fe, puisque ces deux éléments ont un bilan négatif, alors que les autres éléments semblent peu affectés par leur passage au sein de la várzea. Les échanges entre le fleuve et la plaine d'inondation ont été généralisés au cours moyen de l'Amazone. A cette échelle, les plaines d'inondations seraient responsable d'une exportation de ces éléments pouvant représenter jusqu'à 20% du flux moyen mensuel dissous à Óbidos. Chapitre V Rôle de la végétation

V.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre IV.3 que le compartiment biologique était susceptible de jouer un rôle non négligeable sur la chimie des lacs de plaines d'inondation; Il semble donc important dans le cadre d'un couplage du modèle hydrologique et des cycles biogéochimiques des éléments de pouvoir contraindre le terme lié au compartiment végétal dans ces milieux. L'étendue et la complexité du système de Curuaí, mis en évidence précédemment, nous ont semblé être des facteurs limitants pour la compréhension du rôle de la végétation qui justifiaient de réaliser les observations dans une várzea moins complexe sur le plan hydrologique. Nous avons donc choisi d'étudier les relations entre la végétation et la chimie des lacs dans une autre várzea. Nous avons sélectionné une plaine d'inondation qui se situe au milieu du fleuve Solimões (Amazonie, Brésil) : l'île de Marchantaria. Cette plaine a été décrite au chapitre I.3 et présente un fonctionnement hydrochimique plus simple et mieux documentée que la várzea de Curuaí d'un point de vue écologique (Junk 1985) et chimique (Piedade et al. 1994; Piedade et al. 2001). A travers l'étude de ce système particulier du bassin amazonien, connu pour sa grande productivité primaire (40 tonnes de matière sèche(tms)/ha/an de phytoplancton et autant de macrophytes terrestres et aquatiques, 30 tms/ha/an pour le couvert des forêts inondées, (Junk 1985), nous avons voulu quantifier quel pouvait être le rôle de la végétation sur le cycle des éléments. Nous avons procédé à l'échantillonnage des feuilles de 4 espèces différentes de plantes à quatre date du cycle hydrologique du fleuve : deux plantes herbacées annuelles (Echinochloa Polystachya et Eichlornia Crassipes) et deux espèces d'arbres pérennes (Pseudobombax Munguba et Salix Humboldtiana). Sur l'ensemble des échantillons, nous avons déterminé les concentrations des éléments traces suivant : Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Rb, Sr, Ba et U. Lors de ces échantillonnages a également été prélevé la fraction dissoute (<0,22µm) des lacs ainsi que la fraction dissoute du fleuve Solimões à la station de Manacapuru (Amazonie, Brésil) située à quelques dizaines de kilomètres du site d'étude. Cette station a été échantillonnée mensuellement de façon à pouvoir comparer les flux d'éléments transitant par le fleuve avec ceux transitant par la végétation.

Les concentrations dans les feuilles des plantes varient fortement au cours du cycle hydrologique. Les plantes herbacées ont un temps de réponse aux variations de concentrations élémentaires plus court que les plantes pérennes.

A partir de ces observations et des données de productivités de l'île de Marchantaria (Piedade et al. 1991; Piedade et al. 2001), nous avons estimé (en première approximation) la quantité d'éléments trace stockés de façon « permanente » ou « temporaire » dans la végétation de cette plaine d'inondation. Par permanent ou temporaire, nous entendons à l'échelle du cycle hydrologique. Par extrapolation à l'ensemble des zones d'inondation de l'Amazone, nous avons comparé ces stockage aux flux en éléments traces de l'Amazone. Ce chapitre à donné lieu à la publication suivante.

V.2 "The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River main stem (Brazil)": publié dans Science of Total Environment n°339 (2005)



Available online at www.sciencedirect.com



Science of the Total Environment 339 (2005) 219-232

Science of the Total Environment An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Human Lord

www.elsevier.com/locate/scitotenv

The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil)

Jérôme Viers^{a,*}, Guénaël Barroux^a, Marcello Pinelli^b, Patrick Seyler^a, Priscia Oliva^a, Bernard Dupré^a, Geraldo Resende Boaventura^b

^aLMTG/OMP, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France ^bInstituto de Geociéncias, Universidade de Brasilia, Campus Universitario Darcy Ribeiro, ICC-Central CEP 70910-900 Brasilia, Brazil

Received 11 March 2004; accepted 22 July 2004

Abstract

The purpose of this paper is to forecast the role of riverine wetlands in the transfer of trace elements. One of the largest riverine wetlands in the world is the floodplain (várzea) of the Amazon River and its tributaries (Junk and Piedade, 1997). The central Amazon wetlands are constituted by a complex network of lakes and floodplains, named várzeas, that extend over more than 300,000 km² (Junk, W.J., The Amazon floodplain- a sink or source for organic carbon? In Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers, edited by E.T. Degens, S. Kempe, R. Herrera, SCOPE/UNEP; 267-283, 1985.) and are among the most productive ecosystems in the world due to the regular enrichment in nutrients by river waters In order to understand if the adjacent floodplain of Amazon River have a significant influence on the trace element concentrations and fluxes of the mainstem, the concentrations of selected elements (i.e., Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Rb, Sr, Ba, and U) have been measured in the Amazon River water (Manacapuru Station, Amazonas State, Brazil) and in lake waters and plants (leaves) from a várzea (Ilha de Marchantaria, Amazonas State, Brazil) during different periods of the hydrological cycle. Four plant species (two perennial species: Pseudobombax munguba and Salix humboldtiana, and two annual herbaceous plants: Echinochloa polystachya and Eichhornia crassipes) were selected to represent the ecological functioning of the site. Time series obtained for dissolved Mn and Cu (<0.20 µm) in Amazon River water could not be explained by tributary mixing or instream processes only. Therefore, the contribution of the waters transiting the floodplains should be considered. These results suggest that the chemical composition of the waters draining these floodplains is controlled by reactions occurring at sediment-water and plant-water interfaces. Trace elements concentrations in the plants (leaves) vary strongly with hydrological seasonality. Based on the concentration data and the biological productivity of floodplain ecosystems, a first order approximation of trace element storage (permanent or temporary) in the vegetation of these floodplains was made. It was found that floodplain-mainstem elemental fluxes make a significant

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 55 63 99; fax: +33 5 61 55 81 38. *E-mail address:* viers@lmtg.obs-mip.fr (J. Viers).

contribution to the dissolved flux of the Amazon River. This study is part of the Brazilian_French joint research program Hybam (Hydrology and Geochemistry of the Amazonian Basin). © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Trace elements; Water; Vegetation; Floodplains; Varzeas; Amazon River; Brazil

1. Introduction

Over the last decade elemental analysis of plants has become an increasingly studied subject within the Earth Science community. Plant heavy metal contents and lead isotope ratios have been used as indicators of pollution events or environmental changes (Watmough and Hutchinson, 1996; Vanderlei et al., 1999). Other studies are dedicated to the removal of elements from contaminated soils or waters by plants (soil bioremediation) (Dushenkov et al., 1997; Gisbert et al., 2003). The last domain of research concerns the global cycle of the elements at the Earth surface (Likens and Borman, 1995; Schlesinger, 1997; Meunier et al., 1999; Chiarenzelli et al., 2001; Weiss et al., 2002). All of these studies emphasize the key role of plants in the transfer of major and trace elements.

A common approach to constrain the geochemistry of trace elements in natural waters is to consider water–rock interactions such as mineral weathering in soils and adsorption processes onto mineral surfaces (Stumm, 1992). The vegetation reservoir is generally considered to be in steady state with respect to chemical transfer and therefore neglected in mass balance calculations. However, as illustrated by some references reported above, plants may play a key role and should be taken into account to better understand the trace elements cycle.

To evaluate the potential role of plants in trace elements transfer we investigated a highly productive ecosystem: the evergreen flooded forest of the Amazon basin. The Amazon River system is the largest stand of continuous tropical forest in the world. The central Amazon wetland areas constituted by a complex network of lakes and floodplains, named *várzeas*, extend over more than 300,000 km² (Junk, 1985) and represent one of the most productive ecosystems in the world due to the regular enrichment in nutrients by the river waters. The annual bioproductivity is estimated to be 40 t.d.w. (dry mass)/ha for phytoplankton, 40 t.d.w./ha for terrestrial and aquatic macrophytes and 30 t.d.w./ha for the vegetation cover of inundated forest (Junk, 1985). The biogeochemistry of these environments has been the topic of several studies that were mainly focused on the organic compounds and nutrients cycle (e.g., N, P) (McClain et al., 1994; Piedade et al., 1997, 2001; Melack and Forsberg, 2001; Devol and Hedges, 2001).

The present paper is a first tentative approach to determine the role of the *várzeas* and their associated vegetation in the cycling of trace elements (i.e., Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Rb, Sr, Ba, U). Measurements of trace elements concentrations in Amazon River water, lake waters and plants of a várzea will be discussed in relation to hydrological variations. This study is part of a larger project (Hybam) on the hydrology and geochemistry of the Amazon basin (Guyot et al., in press; Seyler and Peters, 2003; Seyler and Boaventura, 2001; Moreira-Turcq et al., 2003; Filizola et al., in press).

2. General description of the sampling sites

2.1. Location and description of the sampling sites

Two sites along the Amazon River were considered for this study: the Solimões river (Upper Amazon in Brazil) at Manacapuru gauging station $(-3^{\circ}34'S)$, $-60^{\circ}55'$ W) and the Marchantaria Island ($3^{\circ}15'$ S; 60°00'W) located in the Solimões River 60 km downstream the city of Manacapuru (Amazonas State, Brazil), near the confluence with the Rio Negro river (Fig. 1A and B). The Solimões River is a whitewater river with near neutral pH and relatively rich in cations and suspended sediments of Andean origin (Sioli, 1984). The hydrological characteristics of the floodplain of the Amazon River are mainly controlled by the feeding river hydrograph and the topography (Junk, 1984). A monomodal flood characterizes the Solimões and Amazon Rivers. The river water level has an amplitude of about 10 m and the average



Fig. 1. Location of the sampling sites in the Amazon basin: the Manacapuru station (A) and the Marchantaria Island on the Solimões River (A and B).

maximum discharge is two to three times the average minimum discharge (Filizola et al., in press). The discharge increases from November to June and decreases from July to October. When the water discharge increases, the river overflows and fills the surrounding plains. During high water season, the Amazonian floodplains are composed of flooded forests and open lakes. The sediment surface of the floodplains is exposed during the dry phase in October/November when they become isolated from the Amazon water.

The Marchantaria Island (~30 km²) is considered to be a typical várzea, which is a riverine wetland yearly inundated and vegetated of the Solimões River. One important characteristic of the várzea is its extremely dynamic nature (Mertes et al., 1995; Mertes et al., 1996). As reported by Cullmann (1999), there are three hydrological stages for this várzea. The "through flow" stage is when the lakes of the várzea are connected with the river (high water period). When the river water level falls, a "drainage phase" is beginning, and finally when the water level is low, the várzea lakes become isolated from the river channel ("isolation phase"). A more detailed description of hydrology, topography, and climate of the Marchantaria Island can be found in Furch (1984), Piedade et al. (1991), and Cullmann (1999).

2.2. Nature of the samples

The Solimões River at Manacapuru gauging station was monthly sampled from October 1998 to February 2000 (Fig. 1A). Lake waters and plants were collected at the Marchantaria Island (Fig. 1A and B). Three várzea lakes (Comprido lake, Camaléaõ lake and Central lake, see Fig. 1B) were sampled at two contrasting hydrological seasons (October 2000 and March 2003). The Amazon várzea have distinct vegetation zones that are governed by sediment geomorphological stability (Junk and Piedade, 1997). Large grass beds are established near lake margins (highly unstable areas) while inundated forests are associated with relatively more stable areas. To address the spatial variability we collected leaves of four plant species. About 1 ± 0.1 kg of leaves becoming from at least 10 different individual trees or herbaceous macrophytes were collected along inland transect, in order to yield representative samples of the following species: Pseudobombax munguba, Salix humboldtiana, Echinochloa polystachya, and Eichhornia crassipes. P. munguba and S. humboldtiana are perennial tree species while E. crassipes (the water hyacinth) and E. polystachya are annual herbaceous plants. Moreover, plants specimens were collected at four different periods of the year in order to capture the seasonal cycle (July 2001, September 2001, November 2001, and February 2002). For perennial species, only healthy leaves were collected, always from the same height above the ground (approximately 15 m) and from different sides around the crown. E. polystachya is a tall C₄ grass with an annual life cycle in phase with the water cycle. As the water level increases and the floodplain becomes submerged, this species develops adventive roots, which replace the roots of the stem base (detached from the sediments when the water discharge is increasing). *E. crassipes* is an aquatic plant, and its root system lacks contact with the sediment.

3. Material and methods

3.1. River and lake waters

pH, temperature and electrical conductivity of the river waters were measured in situ. The pH was measured using a combined "Schott-Geräte" electrode calibrated using NIST standard buffer solutions (pH 4.00 and 6.86 at 25 °C). The accuracy of the pH measurement was ± 0.05 units. Samples were collected from a boat in 2 L High Density PolyEthylene (HDPE) containers. Water samples were immediately filtered through a 0.20-µm pore diameter membrane using a frontal filtration unit.

Table 1

Comparison of the analytical accuracy of our measurements with the certified values of the geostandards SLRS-4 and SRM 1515 (apple leaves)

	ICP-MS detection limit ^a (ng L^{-1})	SLRS-4 Certified values (ug L^{-1})	±σ	Average $(n=6)$	$\pm \sigma$	Relative difference ^b
Δ1	153	54	4	48	0.81	11
V	66	0.32	0.03	0 32	0.01	1
Mn	66	3.37	0.18	3.21	0.03	5
Fe	14,700	103	5	117	16.60	-12
Со	6	0.033	0.002	0.037	0.002	-11
Cu	47	1.81	0.08	1.78	0.03	2
Rb ^c	1	1.53	0.05	1.53	0.01	0
Sr	1	26.3	3.2	26.9	0.17	-2
Мо	6	0.21	0.02	0.20	0.01	7
Ba	5	12.2	0.6	12.24	0.10	0
U	0.2	0.05	0.003	0.05	0.001	6
		SRM 1515 Certified values ($\mu g L^{-1}$)	$\pm\sigma$	Average (<i>n</i> =5)	$\pm\sigma$	Relative difference ^b
Al		286	9	301	18	-5
Mn		54	3	58	5	-7
Fe		83	5	92	6	-10
Co ^d		0.09	_	0.11	0.01	-20
Cu		5.64	0.24	5.27	0.44	7
Rb		10.2	1.5	10.9	0.5	-7
Sr		25	2	26.9	1.4	-7
Ba		49	2	53	3	-8
Pb		0.47	0.024	0.5	0.05	-6

^a The ICP-MS detection limit is from Candaudap and Salvadori (personal communication).

^b The relative difference is expressed as the standard deviation divided by the mean times 100 (%).

^c Rb concentration is not certified. The given value for Rb is that proposed by Yeghicheyan et al. (2001).

^d The Co concentration given for the SRM 1515 standard is not certified but recommended.

Filtered solutions for trace element analyses were acidified (pH 2) with ultrapure 10 M HNO₃ and stored in HDPE bottles, previously washed with ultrapure (double-distilled) HCl diluted to 0.1 M and rinsed with MilliQ deionized water. "Blank" tests were performed to estimate the contamination levels induced by the sampling and filtration protocols (membrane filter, filtration unit, and storage bottles) and were found to be insignificant. Trace elements concentrations were measured using a quadrupole-based ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer SCIEX). The international geostandard SLRS-4 (Riverine Water Reference Material for Trace Metals certified by the National Research Council of Canada) was used to check the accuracy of the ICP-MS analyses. Certified values for SLRS-4 are listed in Table 1 together with the average of our measurements (six blind analyses): the relative difference was <8% for all elements. ICP-MS detection limits (Table 1) are expressed as three times the standard deviation (σ) determined from numerous (n>10) analyses of blanks in which all

steps of the chemistry are performed in the absence of a sample (Vandecasteele and Block, 1994).

3.2. Plants collection

After collection, plant materials were cleaned on the site with ultrapure water to remove particles from the surface and stored in clean plastic bag. Following transport to the laboratory, samples were again carefully washed and dried for 24 h at 80 °C, and then finely ground with a hammer mill. All these procedures (cleaning, drying, and homogenization) have been carefully reviewed by Markert (1995). Each powdered sample was digested with H₂O₂, HNO₃ and HF. Chemistry blank tests indicated insignificant contamination levels. The international geostandard NIST-SRM 1515 (Apple Leaves) was used to check the validity and the reproducibility of both the acid digestion and ICP-MS analyses. Blind analyses of the geostandard are in good agreement with the certified concentrations (relative difference lower 10%) with the exception of Co (20%).

Table 2

Trace element concentrations measured in the dissolved phase (i.e. $<0.22 \mu m$) of the Solimões river at the Manacapuru Station ($-3^{\circ}34'S$, $-60^{\circ}55'W$, Amazonas state, Brazil) between October 1998 and February 2000

Sampling date	Water discharge ¹ $m^3 s^{-1}$	pH ²	$V \ \mu g \ l^{-1}$	Mn $\mu g l^{-1}$	Cu µg l ⁻¹	Rb $\mu g l^{-1}$	Sr µg l^{-1}	Mo $\mu g l^{-1}$	Ba $\mu g l^{-1}$	U μg l ⁻¹
0	52,780	7.0	1.21	12.30	1.47	1.88	50.01	0.38	26.23	0.014
Ν	59,160	7.0	1.55	3.95	1.64	2.18	78.24	0.53	41.83	0.010
D	72,410	_	1.36	2.98	2.21	1.55	59.66	0.36	27.07	0.014
J-1999	75,910	_	1.24	3.05	2.30	1.48	61.43	0.37	27.14	0.015
F	98,150	_	1.27	4.74	2.71	1.43	59.45	0.31	26.18	0.015
М	118,400	6.8	1.02	12.06	3.10	1.79	61.42	0.24	31.04	0.033
А	128,700	6.5	0.70	4.60	2.05	1.93	49.70	0.15	27.11	0.048
М	141,500	6.4	0.71	4.80	2.02	2.25	51.53	0.14	27.61	0.041
J	150,800	_	0.53	18.55	1.46	2.29	44.84	0.14	25.45	0.035
J	150,000	6.7	0.25	10.90	n.m.	2.06	40.30	0.11	30.73	0.011
А	135,600	_	0.65	17.37	1.82	2.08	37.40	0.07	26.92	0.006
S	102,400	6.9	0.35	19.60	6.92	2.94	34.16	0.09	21.34	0.008
0	69,670	_	1.15	45.33	3.79	2.99	67.49	0.00	42.15	0.014
Ν	59,090	_	1.30	7.00	2.65	1.99	53.32	0.40	27.30	0.007
D	62,230	_	1.31	1.70	11.15	2.94	56.82	0.39	28.30	0.006
J-2000	77,640	_	1.58	7.03	5.48	2.76	66.63	0.46	31.12	0.011
F	84,250	_	1.12	7.30	2.86	1.63	63.32	0.45	31.10	0.009
Mean			1.02	10.78	3.35	2.13	55.04	0.27	29.33	0.017
S.D.			0.41	10.55	2.55	0.51	11.62	0.16	5.36	0.013
Variability (%)			40	98	76	24	21	60	18	76

Hydrological data (water discharge) is obtained from Filizola et al. (in press).

4. Results

4.1. The Solimões River at Manacapuru

Table 2 presents the concentrations for trace elements V, Mn, Cu, Rb, Sr, Mo, Ba, and U in the dissolved phase (i.e., $<0.20 \ \mu$ m) for Solimões River water, sampled monthly from October 1998 to February 2000. The data presented here are in good agreement with those reported by Seyler and Boaventura (2001) for the same location (Manacapuru station) sampled between March 95 and Mai 1997 (four samples). Fig. 2 shows the hydrograph of the Solimões River (Filizola et al., in press) together with the seasonal variation of Mn, U and Mo concentrations. There is a large change in concentration with the seasons, and the elements behave differently. A first group of elements (i.e., Mn, Cu, and Rb) exhibits an increase in concentration with increasing discharge, and a delay in maximum concentration relative to the maximum discharge (Fig. 2A). A second group of elements (i.e., Sr, Mo, and V) shows a decrease in concentration with increasing discharge, with the maximum concentration during the low water



Fig. 2. Variation of Mn (A), and Mo and U (B) concentrations in the dissolved phase (i.e. <0.22 µm) of the Solimões river water from October 1998 to February 2000. Hydrological data (water discharge and precipitation) are obtained from Filizola et al. (in press).

Table 3

Trace element concentrations measured in the dissolved phase (i.e., $<0.22 \ \mu m$) of lake water (Comprido, Camaléao, and Central lakes) of Marchantaria Island at the high water period (March 2003) and low water period (October 2000)

		Comprido lake	Camaleaõ lake	Camaleaõ lake	Central lake	Central lake
Sampling date		03/23/03	03/23/03	10/18/2000	12/3/2002	10/18/2000
Temperature	°C	31.2	30.9	_	28.3	_
Conductivity	$\mu s \ cm^{-1}$	152	155	_	91	_
pH		6.78	6.80	_	6.52	_
Al	$\mu g l^{-1}$	2.97	2.49	1.86	1.59	3.70
Mn	$\mu g l^{-1}$	0.41	0.36	992	52	389
Fe	$\mu g l^{-1}$	94	136	297	121	68
Co	$\mu g l^{-1}$	<d.l.< td=""><td>0.038</td><td>0.417</td><td>0.057</td><td>0.165</td></d.l.<>	0.038	0.417	0.057	0.165
Cu	$\mu g l^{-1}$	0.19	0.23	0.21	0.42	0.56
Rb	$\mu g l^{-1}$	5.21	5.37	5.02	6.61	4.52
Sr	$\mu g l^{-1}$	76.41	78.25	97.50	63.78	72.80
Мо	$\mu g l^{-1}$	0.061	0.074	0.121	0.077	0.223
Ва	$\mu g l^{-1}$	25.89	26.06	52.60	28.89	53.40
U	$\mu g l^{-1}$	0.007	0.010	0.030	0.011	0.040

<D.L. indicates below detection limit.

period (November–January, Fig. 2B). Ba has a concentration peak that appears during the water discharge minimum but does not vary during the rest of the year. U exhibits an increase of concentration with an increasing discharge. The maximum U concentration occurs at the same time as the peak of water discharge (Fig. 2B). To illustrate the difference in concentration as a function of time, we have reported in Table 2 the variability of each element. The variability (in %) is expressed as the standard deviation divided by the mean.

The data presented in this paper concern only the dissolved phase (i.e., $<0.20 \ \mu$ m) of the water. Unfortunately, we do not have data for the particulate phase; however, Seyler and Boaventura

(2001) reported that in the Solimoes River V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cs and Pb are almost exclusively carried by the suspended matter. For Cu, Rb, Sr, Ba, and U the main carrier is the suspended matter with a significant contribution of the dissolved phase.

4.2. Lake waters and plants at Marchantaria

Table 3 shows the trace element concentrations measured in the lake waters of the Marchantaria Island. These waters have a pH around 6.5 and a conductivity that varies seasonally between 60 and 150 μ s/cm. According to Furch (1984), concentrations of major cations are up to 20 times higher in October and



Fig. 3. Ratios of elemental concentrations for the trace element measured in the lakes water (Camaléao and Central) of the Marchantria varzea at low water level (October 2000) and high water level (March 2003).

November during low water period than in July during the high water period. Among the trace elements, Mn, Fe, Ba, and Sr have the highest concentrations. Mn concentrations vary from 0.5 to 52 µg/l in the different lakes (Central, Comprido, Camaleaõ) during high water level but can reach 1000 µg/l during low water period. Al, Co, Cu, Rb, Mo and U have lower concentrations; for example, Mo concentrations never exceed 0.4 µg/l. To evaluate the seasonal variation of elemental concentrations, we compare in Fig. 3 the concentrations measured in two lakes of the várzea (Camaleaõ lake and Central lake) sampled twice during the low water period (October 2000) and the high water period (March 2000). The concentrations of Mn, Co, and to a lesser extent Mo, and U are much higher during the low water stage (10-1000 times higher in the case of Mn).

Fig. 4 and Table 4 present the concentrations of the different trace elements measured in the leaves of the four species collected at different periods. Large differences in the concentration levels of the measured trace elements are observed. The four plant species have high concentrations of Al, Mn, and Fe with values ranging from 10 to 1000 μ g/g. Rb, Sr and Ba are also highly concentrated in all plants (between 10 and 100 μ g/g) with the exception of the *E. polystachya* that exhibits lower values (below 10 μ g/g), notably for Sr and Ba. The four species present homogeneous

concentrations for Cu with values generally below 10 μ g/g. Finally, Co and Pb are the less concentrated elements with values close to 0.1 μ g/g. These concentrations are of similar magnitude as those reported recently by Chiarenzelli et al. (2001) for the leaves of vascular plants from the Central Barrenlands (Nunavut, Canada) for Ni, Cu, Pb, Ba, Sr, and Rb, despite differences in geologic and climatic characteristics.

5. Discussion

5.1. The Solimões River mainstream

The importance of the different tributaries and in stream processes such as adsorption/desorption to suspended matter or coagulation of colloids should be considered in order to interpret element time series in rivers (Shiller, 1997). In the present case (time series reported for the Manacapuru station on the Solimões River) it is difficult to rigorously consider the influence of the main tributaries because there are no time series reported for these rivers (i.e., Japura, Jutai, and Jurua Rivers). However, data reported in the literature by Seyler and Boaventura (2001) show that the concentrations measured in these tributaries are much lower than those measured at the peak of concentration at Manacapuru. For example Mn and Cu concentrations



Fig. 4. Variation in trace element concentrations in the leaves of four plant species. Sh : *Salix humboldtiana*, Pm: *Pseudobombax munguba*, Ec: *Eichhornia crassipes*, Ep: *Echinochloa polystachya*. The numbers 1, 2, 3, and 4 refer to the sampling date. 1: 7/18/2001, 2: 9/11/2001, 3: 11/22/2001, 4: 2/6/2002.

Table	4 elements	concentral	tions measur	red in the l	eaves of for	ur nlant sı	recies									
Plant	species	Salix hu	mboldtiana			Pseudob	ombax mung	guba		Eichhorn	ia crassipes			Echinoch	loa polystae	hya
Samp date	ling	7/18/01	11/9/2001	11/22/01	6/2/2002	7/18/01	11/9/2001	11/22/01	6/2/2002	7/18/01	11/9/2001	11/22/01	6/2/2002	7/18/01	11/9/2001	11/22/01
Al	µg g ^{−1}	17	52	70	55	~	25	45	31	94	165	364	163	25	19	22
Mn	µg g ^{−1}	907	1018	1166	801	41	25	88	144	270	888	1233	887	40	124	172
Fe	µg g−1	285	131	122	96	54	84	160	192	142	504	470	173	357	82	139
Ĉ	µg g−1	0.26	0.61	0.64	0.71	0.12	0.07	0.08	0.11	0.08	0.32	0.19	0.21	0.11	0.04	0.11
Cu	μg g ⁻¹	3.91	5.83	5.86	6.43	7.23	6.07	5.81	8.39	7.37	7.74	8.12	3.40	3.52	5.96	3.45
Rb	µg g ^{−1}	17	31	18	32	37	51	20	21	20	32	31	25	27	68	51
\mathbf{Sr}	μg g ⁻¹	52	78	52	33	35	34	86	98	94	101	82	34	2.36	5.06	3.72
Ba	µg g ^{−1}	22	48	20	13	35	34	91	81	70	71	58	19	2.71	0.42	1.15
Pb	µg g ⁻¹	0.11	0.08	0.08	0.10	0.09	0.04	0.14	0.14	0.20	0.15	0.26	0.19	0.17	0.09	0.13
Salix	humboldt	iana and I	seudobomb.	ax mungub	a are tree p	perennial s	species; Eich	iornia cras	sipes and H	Echinochlo	a polystach	<i>ya</i> are ann	al herbace	ous plants		

can reach 45 and 11 µg/l, respectively, in the Solimões at Manacapuru while they never exceed 6 and 1 µg/l in the main tributaries listed above. This suggests that upstream tributary mixing cannot explain the Mn, or Cu concentration peak. Another possible explanation for the Mn and Cu concentration peak would be desorption from suspended matter mineral surfaces (mainly composed of plagioclase, smectite, kaolinite, quartz). This hypothesis can be rejected for two reasons. Firstly, the master variable in adsorption processes, pH, (Stumm, 1992) does not show significant seasonal variation (see Table 2). Secondly, if element desorption from mineral surfaces was the dominant process, it should have resulted in similar behaviour for V and Mn, which was not observed (see Section 3.1). Therefore another source of trace elements is required to explain the concentration variation of Solimoes River water. Considering the fact that one third of the water of the Amazon River passes through its floodplains and that these floodplains exhibit one of the highest rates of organic matter production (Junk, 1985), it is likely that the biogeochemical processes occurring in these environments may influence the chemistry of the Amazon River mainstem. In the following, we suggest that those adjacent floodplains and their associated vegetation may potentially play a key role in the transfer of trace elements.

5.2. Variation of trace elements concentrations in the plants and lake waters

In the floodplain environment large variations in redox conditions occur that partially control the solubility of minerals such as Fe and Mn oxyhydroxides that are located in the bed sediments. This will directly affect the concentrations of Fe and Mn in the lakes of the várzea. In addition, the same process will indirectly affect the concentrations of trace elements that may be adsorbed onto these redox sensitive mineral phases (Balistrieri et al., 1992; Tonkin et al., 2004). This is illustrated by the extreme differences in Mn concentrations in the lake water between the low water period (anoxic state) and the high water period (oxic state) (see Fig. 3). We therefore suggest that the varzea plays a key role in the trace element cycle of those elements that are sensitive to changes in redox conditions.

201



Fig. 5. Trace element concentrations in both the leaves of *E. crassipes* and in the lake waters collected during the low water period (LWL) and at the same location.

The data presented above (Section 3.2) reveal that the concentrations Al, Mn, and Fe can be very high in the plants. Fig. 5 illustrates both the concentration of the elements (Al, Mn, Fe, Co, Cu, Rb, Sr, Ba, and Pb) measured in the leaves of *E. crassipes* and lake waters for the same period. Elements that present the highest concentrations in the lake waters are those having the highest concentrations in the plant leaves. This result presented here for the *E. crassipes* is also observed for other harvested plant species (free floating macrophyte, tree or macrophyte anchored in the substrate). If we calculate an enrichment factor of trace elements by dividing plant concentrations by lake water concentrations, we find that Al, Mn, Cu, and Rb are the most enriched elements in the plants. This suggests that plants accumulate metals and that these accumulations are directly related to the lake water chemistry.

Fig. 6 presents the variation of Mn concentration in the leaves of the *E. crassipes* (a strictly aquatic species) and of the *P. munguba* (a perennial tree) species as a function of time. For clarity, the variation of the Solimões River water discharge measured at



Fig. 6. Variation in Mn concentration as a function of time for two species: a tree species (*P. munguba*) and an herbaceous plant (*E. crassipes*). Hydrological data (water discharge) is obtained from Filizola et al. (in press). The letters O, N, D, etc., stand for the monthly chronological order (i.e., October, November, December, etc.).

Manacapuru (Filizola et al., in press) has been reported on the same figure. Mn concentrations exhibit a high variability in the leaves of these two species as a function of time. This observation is also valid for other metallic elements such as Al and Fe. Considering the seasonal variation in concentration for these elements in the lake, it is clear that the highest concentrations (for each species) are from the samples collected in November/February when the water level is low. To our knowledge, there are no other data for trace elements concentrations for the species considered in this study and for these typical floodplains. Piedade et al. (1997) analyzed the nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K) contents in different plant organs (i.e., leaves, stems, roots) of the C₄ macrophyte *E. polystachya* and showed that N and P concentrations increased concurrently with water level. These authors suggested that this increase in concentration may be derived from the flooding water. Our results for the trace elements contents in the leaves are opposite; the concentrations being the lowest in July when water levels are the highest (see Fig. 6 and Table 4). Moreover, this result appears to be independent of plant species (tree or herbaceous species, perennial or annual). Both the high elemental concentrations measured in the plants and the seasonal variations show that plants should be taken into account when we consider the potential contribution of the floodplain to the geochemical status of the Amazon mainstem. In the following paragraph, we

Table	5		

Estimate	of	the	amount	of	trace	elements
----------	----	-----	--------	----	-------	----------

will perform a first order calculation to assess the role of plants as a geochemical reservoir.

5.3. Elements in plants

The floodplains have a high biological productivity in both flooded forest and open lakes. As defined by Junk et al. (1989), such floodplain areas are so called "aquatic/terrestrial transition zones" (ATTZ) because they alternate between aquatic and terrestrial environments. This alternation of environments allows for a rapid elemental turnover. During the terrestrial phase (dry period: October, November) biomass collapses, and an intense and rapid decomposition on the sediment occurs when exposed to oxygen. For illustration, according to Junk and Howard-Williams (1984), the half-life of dead E. polystachya biomass is estimated to be 14 days. In Table 5, we report calculations performed to estimate the trace element amounts annually stored in the vegetation (wood increment of the flooded forest) of the Marchantaria várzea and/or annually transiting through the várzea vegetation (leaves of the tree species, aquatic plants) before being released first to the lake water or the bed sediment and potentially to the river water. Three types of data were required to perform this calculation: (i) Firstly, data on the ecology of the site such as biomass, net primary production (NPP), litter, dead wood, and wood increment ("true increment") productions. Piedade et al. (2001) proposed an estimated

	Annually stored by the floodforest ^a $(10^3 \text{ kg year}^{-1})$	Annually recycled by the floodforest ^b $(10^3 \text{ kg year}^{-1})$	Annually recycled by the aquatic plants ^c $(10^3 \text{ kg year}^{-1})$	Amazon River ^d exportation fluxes from (10 ³ kg year ⁻¹)
Al	45	56	55	47*
Mn	179	223	233	41
Fe	89	111	129	330*
Со	0.1	0.1	0.07	0.2*
Cu	3	3	3	10
Rb	12	15	19	7
Sr	28	35	20	166
Ba	23	29	14	94
Pb	0.1	0.1	0.08	0.5

^a Stored annually by the trees of the flooded forest ("true increment").

^b Recycled annually by the leaves of the tree species.

^c Recycled annually by the herbaceous plants, at the varzea of Marchantaria.

^d Exported annually by the Solimoes River at Manacapuru. Al and Fe concentrations used to calculate the fluxes of these two elements are from Seyler (personal communication).

NPP of the varzea forest between 23.8 and 33.6 t ha^{-1} year $^{-1}$, with a wood increment ranging from 7.3 to $8.6 \text{ t ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, a litterfall ranging from 9.9 to 13.6 t ha⁻¹ year⁻¹, and a dead wood production ranging from 6.6 to 11.4 t ha^{-1} year⁻¹. The biomass of the várzea forest is around 250 t ha⁻¹ year⁻¹ (Piedade et al., 2001). The open lake environment is mostly occupied by herbaceous plants. We use the net primary production (100 t ha^{-1} during 1 year) given for the E. polystachya species, one of the most productive herbaceous species, as representative for all herbaceous plants. Following Piedade et al. (1994), we consider that 10% of the open lakes are covered by herbaceous plants such as E. polystachya and E. crassipes. (ii) Secondly, trace elements concentrations measured in the different species. We used average values of the elements concentrations measured at different periods in the fresh leaves. We consider the concentrations measured in the leaves to be representative of the whole plant chemical composition, realizing that this is a rough extrapolation. For instance, Cardwell et al. (2002) reported that roots generally present higher metal concentrations than stem/rhizomes or leaves in aquatic plant species. (iii) Complementary data such as the areas occupied by open water, herbaceous macrophytes and flooded forest, respectively, were also necessary. As reported by Melack and Forsberg (2001), the relative surface areas of the floodplains occupied by flooded forest and open lakes are still under investigation for the Amazon. The entire surface of the várzea is difficult to estimate but with the recent application of remote sensing techniques more accurate results have been obtained (Sippel et al., 1992; Shimabukuro et al., 2002; Martinez et al., submitted for publication). Processing satellite images (SAR) of floodplain areas reveals that flooded forest and open lakes occupy approximately an equivalent surface (50%) of the várzea at high water period (Martinez et al., 2003a,b).

6. Overview

From the examination of Table 5 it appears that the amount of trace elements annually recycled by the flooded forest (leaves) is similar to the amount of trace elements annually recycled by the herbaceous plants. These values are of the same order of magnitude as the amount stored annually by the flood forest (wood increment). We have also reported in Table 5 the exportation fluxes from the Amazon River (at Manacapuru) calculated from our concentration data and the water discharge data of Filizola et al. (in press). The amount of elements stored in the forest or transiting through the plants (macrophytes, leaves of perennial tree) represent between 1% and 20% of the element flux exported each year by the dissolved phase of the Solimões River water. Considering the small surface of the varzea of Marchantaria, this illustrates the key role that floodplain environments can play in the trace element cycles. When the water discharge increases, the river overflows and suspended matter accumulates in the bed sediment of the várzea. Aquatic plants develop and accumulate large amounts of elements that originate from the water and sediments. When plants die and organic debris are recycled, those elements will return to the dissolved phase of the water or will accumulate in the bed sediment of the várzea.

To conclude, this paper emphasizes the role of the floodplain environment as an active geochemical reservoir that retains trace elements on both the longand short-term. These areas should be further considered when discussing the natural cycle of trace elements in the Amazon basin. Additionally, we can note that tropical forest contains a large stock of trace elements that can potentially be delivered to the Amazon River mainstem when deforestation occurs.

Acknowledgements

This work was supported by the "Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche" (ACI Ecologie Quantitative) and the IRD and INSU/CNRS (France) and CNPQ and CAPES (Brazil) agencies. We want to greatly acknowledge M.T.F. Piedade and all people from the IRD in Brasilia (Brazil) and INPA in Manaus (Brazil) for their help.

References

Balistrieri LS, Murray JW, Paul B. The geochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington. Limnology and Oceanography 1992;37:529–48.

- Cardwell AJ, Hawker DW, Greenway M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. Chemosphere 2002;48:653–63.
- Chiarenzelli J, Aspler L, Dunn C, Coussens B, Ozarko D, Powis K. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. Applied Geochemistry 2001;16:245–70.
- Cullmann J. Experimentelle Untersuchung zur Wasser und Stoffdynamik in Überflutungsgebeit des Amazonas. Diplomarbeit Technische Universität Dresden; 1999. 51 pp.
- Devol AH, Hedges JI. Organic matter and nutrients in the mainstream Amazon River. In: McClain ME, Victoria RL, Richey JE, editors. The Biogeochemistry of the Amazon Basin. New York: Oxford University Press; 2001. p. 275–306.
- Dushenkov S, Vasudev D, Kapulnik Y, Gleba D, Fleisher D, Ting KC, et al. Removal of uranium from water using terrestrial plants. Environmental Science and Technology 1997;31: 3468–74.
- Filizola N, Guimarães V, Guyot JL. Discharge measurements in large tropical rivers with acoustic dopplet current profiler. Hydrological Processes [in press].
- Furch K. Seasonal variation of major cation content of the Varzealake Lago Camaleão, middle Amazon, Brazil, in 1981 and 1982. Verhandlungen Internationalen Vereinigung Limnologie 1984; 22:1288–93.
- Gisbert C, Ros R, De Haro A, Walker DJ, Pilar Bernal M, Serrano R, et al. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. Biochemical and Biophysical Research Communications 2003;303:440–5.
- Guyot JL, Callède J, Cochonneau G, Filizola N, Guimarães V, Kosuth P, et al. Caractéristiques hydrologiques du bassin amazonien, Hydrological Processes [in press].
- Junk WJ. Ecology of the várzea floodplains of Amazon white-water rivers. In: Sioli H, editor. The Amazon Limnology and Landscape Ecology of a Might Tropical River and its Basin. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers; 1984. p. 271–93.
- Junk WJ. The Amazon floodplain—a sink or source for organic carbon? In: Degens ET, Kempe S, Herrera R, editors. Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers; 1985. p. 267–83. SCOPE/UNEP.
- Junk WJ, Howard-Williams C. Ecology of aquatic macrophytes in Amazonia. In: Sioli H, editor. The Amazon-Limnology and Landscape Ecology of a Mighty Tropical River and its Basin. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers; 1984. p. 269–93.
- Junk WJ, Piedade MT. Plant life in the floodplain with special reference to herbaceous plants. In: Junk WJ, editor. The Central Amazon Floodplain. Berlin: Springer-Verlag; 1997. p. 147–81.
- Junk WJ, Bayley PB, Sparks RE. The flood pulse concept in riverfloodplain systems. In: Dodge DP, editor. Proceedings of the International Large River Symposium. Can Spec Publ Fish Aquat Sci, vol. 106; 1989. p. 110–27.
- Likens GE, Borman FH. Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. New-York: Springer-Verlag; 1995. 159 pp.
- Markert B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. Science of the Total Environment 1995;176:45–61.

- Martinez JM, Seyler F, Guyot JL, Bourrel L, Cochonneau G. Assessment of the volume of waters stored by the Amazonian floodplain using remote sensing data. Satellite Observations of Rivers and Wetlands, and Applications of the Time-Variable Gravity in Hydrology. Nice: EGS; 2003a (April).
- Martinez JM, Kosuth P, Cochonneau G, Maurice-Bourgoin L, Seyler F, Bourrel L, Guyot JL. Application of remote sensing for the quantification of an amazon floodplain extension, dynamics and river water storage. Satellite Observations of Rivers and Wetlands, and Applications of the Time-Variable Gravity in Hydrology. Nice: EGS; 2003b (April).
- Martinez, JM, Le Toan T, SAR-based mapping of the vegetation distribution in response to the flood regime of the Amazon River, remote sensing of environment, [submitted for publication].
- McClain ME, Richey JE, Pimentel TP. Groundwater nitrogen dynamics at the terrestrial-lotic interface of a small catchement in the central Amazon basin. Biogeochemistry 1994;27:113–27.
- Melack JM, Forsberg BR. Biogeochemistry of Amazon floodplain lakes and associated wetlands. In: McClain ME, Victoria RL, Richey JE, editors. The Biogeochemistry of the Amazon Basin. New York: Oxford University Press; 2001. p. 235–74.
- Mertes LAK, Daniel DL, Melack JM, Nelson B, Martinelli LA, Forsberg BR. Spatial patterns of hydrology, geomorphology and vegetation on the floodplain of the Amazon River in Brazil from a remote sensing perspective. Geomorphology 1995; 13:215–32.
- Mertes LAK, Dunne T, Martinelli LA. Channel-floodplain geomorphology along the Solimões-Amazon River, Brazil. Geological Society of America Bulletin 1996;108:1089–107.
- Meunier JD, Colin F, Alarcon C. Biogenic silica storage in soils. Geology 1999;9:835–8.
- Moreira-Turcq PF, Seyler P, Guyot JL, Etcheber H. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its main tributaries. Hydrological Processes 2003;17:1329–44.
- Piedade MTF, Junk WJ, Long SP. The productivity of the C₄ grass *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain. Ecology 1991;72:1456–63.
- Piedade MTF, Long SP, Junk WJ. Leaf and canopy photosynthetic CO₂ uptake of a stand of *Echinochloa polystachya* on the central Amazon floodplain. Oecologia 1994;97:193–201.
- Piedade MTF, Junk WJ, Long SP. Nutrient dynamics of the highly productive C₄ macrophyte *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain. Functional Ecology 1997;11:60–5.
- Piedade MTF, Worbes M, Junk WJ. Geoecological controls on elemental fluxes in communities of higher plants in Amazonian floodplains. In: McClain ME, Victoria RL, Richey JE, editors. The Biogeochemistry of the Amazon Basin. New York: Oxford University Press; 2001. p. 209–34.
- Seyler P, Boaventura G. Trace elements in the mainstream Amazon River. In: McClain ME, Victoria RL, Richey JE, editors. The Biogeochemistry of the Amazon Basin. New York: Oxford University Press; 2001. p. 307–27.
- Seyler P, Peters N. Hydrological and geochemical processes in large-scale river basins. Hydrological Processes 2003;7(17).
- Schlesinger WH. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change. Second edition. Dordrecht: Academic Press; 1997. 588 pp.

- Shiller AM. Dissolved trace elements in the Mississipi river: seasonal, interannual, and decadal variability. Geochimica et Cosmochimica Acta 1997;61:4321–30.
- Shimabukuro YE, Novo EM, Mertes LK. Amazon River mainstem floodplain Landsat TM digital mosaic. International Journal of Remote Sensing 2002;23/1:57–69.
- Sioli H. The Amazon, limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Monographiar Biologicae, vol. 56. Dordrecht: Junk Publishers; 1984. 763 pp.
- Sippel SJ, Hamilton SK, Mellack JM. Inundation area and mophometry of lakes on the Amazon River floodplain, Brazil. Archiv fuer Hydrobiologie 1992;123/4:385–400.
- Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface. Wiley; 1992.
- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JM. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffusive double layer model. Applied Geochemistry 2004;19: 29–53.
- Vandecasteele C, Block C. Modern Methods for Trace Element Determination. Wiley and Sons; 1994.

- Vanderlei Martins J, Artaxo P, Ferraz ESB, Tabacniks MH. Chronological studies of tree-rings from the Amazon basin using thick target PIXE and proton backscattering analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1999;B/ 150:240-7.
- Watmough SA, Hutchinson TC. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. Environmental Pollution 1996;93:93–102.
- Weiss D, Shotyk W, Rieley J, Page S, Marlies G, Reese S, et al. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. Geochimica et Cosmochimica Acta 2002;66:2307–23.
- Yeghicheyan D, Carignan J, Valladon M, Bouhnik Le Coz M, Le Cornec F, Castrec-Rouelle M, et al. A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). Geostandards Newsletter 2001;25:465–74.

V.3 Conclusion

Cette partie de notre étude concernait le transfert des éléments traces au sein de la végétation. Nous avons tenté d'établir empiriquement les stocks des éléments dans le réservoir végétation en choisissant délibérément un des milieux les plus productifs. L'étude menée sur ce site nous a permis de calculer les flux en entrée et en sortie du système ainsi que les stocks d'éléments dans la biomasse. L'ensemble de ces données a été compare au flux d'éléments dissous transitant par le Fleuve sur le même site.

Cette première tentative de bilan montre que les flux intéressants le compartiment végétation sont du même ordre de grandeur que ceux transitant par le Fleuve. Audelà de l'établissement du cycle actuel des éléments, un des objectifs ultérieurs sera d'élaborer un modèle d'évolution des stocks et de changements environnementaux potentiels.

Il n'est pas possible de dire, à partir de notre étude, si ce compartiment est en état stationnaire et donc si son rôle peut être négligé à l'échelle d'un bilan de transfert de bassin versant calculé généralement sur quelques cycles hydrologiques (voire un seul). Il nous parait que les temps de résidence des éléments dans le compartiment végétation étant beaucoup plus long que ceux des autres compartiments actifs un effort de recherche est a poursuivre sur ce thème, en particulier s'il on veut un jour pouvoir quantifier les effets du changement de couverture végétale (déforestation ou dû à un changement climatique) a l'échelle d'un grand bassin tel que l'Amazone.

Chapitre VI Impact des várzea sur le cycle des éléments dans l'Amazone

VI.1 Introduction

La série d'élément des lanthanides, autrement appelés « terres rares » (TRs), se constitue de 15 éléments (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) allant du lanthane (57) au Lutétium (71). A l'état fondamental, ces éléments ont une configuration électronique du type 5d 6s avec un remplissage de la sous couche 4f progressif, croissant avec la série. Le remplissage de cette sous-couche induit une diminution du rayon ionique de l'élément sous l'effet des forces électrostatiques mises en jeu. On appelle ce phénomène la « contraction lanthanidique ». Ces caractéristiques physiques confèrent aux TRs des propriétés physico-chimiques très semblables. Cependant, du La au Lu, ces propriétés évoluent sensiblement.

On distingue habituellement les TRs en trois groupes qui sont, du La au Sm, les terres rares légères, du Eu à Ho, les terres rares intermédiaires et de l'Er au Lu les terres rares lourdes. Les terres rares présentent en général une valence de +III à l'exception notable du Cérium (Ce) qui, sous conditions oxydantes peut présenter une valence de +IV et l'Europium (Eu) qui, sous conditions réductrices passe à l'état +II. La composition d'une solution en TRs sous forme dissoute dépend étroitement de sa spéciation. En effet, la forte charge positive des TRs en fait des éléments très sensibles à la complexation, qu'elle soit inorganique ou organique (Lee et Byrne 1992; Choppin et Rizkalla 1994; Sholkovitz 1995; Tang et Johannesson 2003).

Dans l'Amazone, quelques études ont été menées sur les terres rares (TRs). Le spectre convexe de l'Amazone, traduisant un enrichissement en TRs intermédiaires, est expliqué par l'altération des apatites et le « leaching » des particules en suspension (Hannigan and Sholkovitz, 2001). Cependant, les complexations en solution ou les phénomènes de sorption sur la matière en suspension ne peuvent pas êtres négligés (Elderfield et al., 1990; Gaillardet et al., 1997). Des études récentes sur l'Amazone ont montré le rôle important que peuvent avoir les plaines d'inondations sur la chimie du fleuve(Seyler et Boaventura 2003) et aucune des études menées sur les TRs n'a jamais pris en compte ces zones.

Nous avons cherché dans ce travail à retracer le devenir des TRs dans la phase dissoute (<0,22 µm) de l'Amazone. Pour cela, notre étude prend en compte les TRs

apportées par la phase dissoute (<0,22 µm) des principaux tributaires de l'Amazone (le Solimões, le Negro et le Madeira). A partir de ces données, issues du réseau ORE-Hybam, nous avons calculé les flux théoriques des TRs que nous avons comparés aux flux obtenus à partir des mesures réalisées à Óbidos. Nous en avons déduit dans un premier temps que les TRs dans l'Amazone étaient essentiellement apportés par le Rio Solimões qui est également la source d'eau principale. Cependant, le Rio Negro ainsi que les petits affluents tels que le Trombetas ou le Rio Urucara participent de façons non négligeables au budget des TRs. Bien que de débits annuels beaucoup plus modestes, leurs concentrations en TRs sous forme dissoute (<0,22 µm) sont élevées.

Il s'avère cependant qu'une autre source en TRs dissoute est nécessaire pour boucler le bilan de masse. En effet, lors de la décrue de l'Amazone, on observe un excès de TRs par rapport à ce que l'on attend du mélange des tributaires. L'observation de cet excès est concomitante à la vidange des plaines d'inondation. Nous avons donc calculé l'export en TRs de la várzea de Curuaí pour estimer si cette source potentielle pouvait être le terme manquant à notre budget. Nous avons conclus que les plaines d'inondations pouvaient fortement influencer les flux en TRs dans l'Amazone.

Le mélange de ces sources, incluant les plaines d'inondation, nous permet de boucler le bilan de masse pour les TRs légères mais les TRs intermédiaires et lourdes présente constamment un enrichissement dans la phase dissoute du fleuve à Óbidos par rapport à notre budget. La question qui se pose est de déterminer la source encore manquante ou le processus susceptible d'expliquer cet excès de TRs intermédiaires et lourdes. Les flux théoriques ont été calculés à partir de « pôles » Negro, Solimões et Madeira. Or ces calculs ne tiennent pas compte des processus de redistribution des éléments entre la phase dissoute et la phase particulaire qui peuvent se produire, par exemple, à la confluence entre le Rio Negro et le Rio Solimões. Les processus mis en jeu lors des mélanges entre eaux noires (pH acide, riche en matière organique, pauvre en MES minérale) et les eaux blanches (pH neutre, riche en MES minérale) sont complexes et encore très mal contraints (Benedetti et al. 2002; Aucour et al. 2003; Moreira-Turcq et al. 2003a).

L'hypothèse que nous émettons est qu'il y a une compétition entre complexation de surface et complexation en solution des TRs. Il en résulterait un enrichissement en TRs intermédiaires et lourdes dans la phase dissoute des eaux de l'Amazone.

Certains travaux traitant de la complexation des TRs en solution par des ligands organiques (de faible ou haut poids moléculaire) montrent une plus grande affinité des TRs lourdes avec ces ligands (Ingri et al. 2000; Tang et Johannesson 2003; Johannesson et al. 2004)

Enfin, nous proposons pour la première fois les flux dissous (<0,22 µm) mensuels de TRs exportés par l'Amazone vers l'estuaire et l'Océan. Les flux moyens annuels que nous avons calculés sont du même ordre de grandeur que ceux calculés à partir d'études précédentes. Cependant, les fortes variations de flux dissous entre les hautes eaux et les basses eaux peuvent présenter un intérêt majeur pour les océanologues qui utilisent les TRs et le Nd en particulier pour tracer les grands courants marins.

VI.2 Article "Seasonal dissolved rare earth element dynamics of the Amazon River main stem, its tributaries, and the Curuaí floodplain" accepté à G³

Seasonal dissolved rare earth element dynamics of the Amazon River main stem, its tributaries, and the Curuaí floodplain.

Gwénaël Barroux (1) *, Sonke Jeroen E. (1), Boaventura Geraldo (2), Viers Jérôme (1),

Godderis Yves (1), Bonnet Marie-Paule (1), Sondag Francis (1), Gardoll Sébastien (1),

Lagane Christelle (1), Seyler Patrick (1).

(1) LMTG/OMP, Université Paul Sabatier/CNRS/IRD/, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

(2) Instituto de Geociéncias, Universidade de Brasilia, Campus Universitario Darcy Ribeiro, ICC-Central CEP 70910-900 Brasilia, Brazil

*: corresponding author: <u>barroux@Imtg.obs-mip.fr</u>

wordcount: 5,095

Submitted to: G-cubed

Abstract

We present a comprehensive dissolved REE dataset for the Amazon River and its main tributaries, Rio Negro, Solimões and Madeira, as well as the Curuaí floodplain. The two-year time series show that REE vary seasonally with discharge in each of the tributaries, and indicate a hydrologically dominated control. Upper crust normalized REE patterns are relatively constants throughout the year, with Ce/Ce* anomalies being positively related to discharge. We propose revised annual dissolved REE fluxes to the surface Atlantic Ocean, based on an integration of the seasonal data. For Nd (<0.22 µm) this results in an average flux of 607 ± 43 T/yr, which is at least 1.6 times larger than the previous estimate of 374 T/yr (<0.45 µm) based on low water stage data. Moreover during the high water season the maximum Nd flux measures 1277 t.yr^{-&}, constituting 30% of the required flux to the Atlantic Ocean (Tachikawa et al. 2003). Consequently a smaller contribution of Nd from atmospheric and river particle desorption is required than was previously suggested. A mass balance of Amazon tributaries and observed fluxes at Óbidos indicate that dissolved LREE behave guasi-conservative. Conversely, the HREE mass balance presents a deficit during the high water stages, which could be related to the passage of water through the floodplain system accompanied by solid/dissolved phase transfer.

1. Introduction

The rare earth elements (REE) form a coherent group of trace elements whose chemical properties gradually change with their decreasing ionic radii across the series, from lanthanum (La) to lutetium (Lu). As a result, REE concentration patterns may change during solid-solution phase transitions at the Earth's surface, as has been observed for mineral weathering in soils [*Nesbitt*, 1979; *Duddy*, 1980; *Braun, et al.*, 1998; *Aubert, et al.*, 2001] and REE transport in natural waters [*Elderfield, et al.*, 1990; *Sholkovitz*, 1995; *Johannesson, et al.*, 2004]. These changes in REE patterns, i.e., fractionation of the REE relative to some reservoir, such as the upper crust (UC), are commonly used for deciphering REE sources [*Hannigan and Sholkovitz*, 2001], and weathering and transport mechanisms [*Braun, et al.*, 1998; *Viers and Wasserburg*, 2004], or to evaluate mixing process between water masses in oceanic or continental environments [*Stordal and Wasserburg*, 1986; *Johannesson, et al.*, 1999].

Many studies carried out on the Amazon River illustrate the complex functioning of this river in terms of geochemistry [*Stallard and Edmond*, 1983; *Devol, et al.*, 1995; *Gaillardet, et al.*, 1997; *Aucour, et al.*, 2003]. Concerning the REE, [*Sholkovitz and Szymczak*, 2000] and [*Hannigan and Sholkovitz*, 2001] summarized the actual knowledge we have on the Amazon River with the following main features: the dissolved REE fractionation pattern of the Amazon River has a distinct middle REE enrichment that is likely related to the weathering of phosphate minerals (i.e., apatite/rhabdophane) [*Hannigan and Sholkovitz*, 2001]. Studies available in the literature are based on single sampling, which does not allow relating REE behavior to important control parameters, such as temperature, discharge, pH, suspended sediments (SS). Establishing such relationships requires seasonal data, which for the REE has been illustrated in detail for the Kalix and Mississippi Rivers [*Ingri, et al.*, 2000; *Shiller*, 2002]. For the Amazon River at Óbidos, a recent study by *Seyler and Boaventura* [2003] showed three types of seasonal concentration trends for dissolved trace elements: correlated (Co, Cd, Mn), anti-correlated (Sr, Ba, Mo, Sb, V, Cu) and invariant (U, Rb, Ni, Cr) with water discharge. These authors proposed that Mn, an element that is enriched in the
dominant (80% of Amazon basin) lateritic soils, is mobilized by flood flows during the high water season. They also argued that Co and Cd concentrations at Óbidos cannot be explained by simple tributary mixing, and that internal sources possibly involving the "várzea" floodplains are necessary.

In this study we present a 2-year time series on dissolved REE geochemistry in the Amazon River at Óbidos, its three major tributaries: the Rio Negro, Rio Solimões, and Rio Madeira, and the Curuaí floodplain, one of the largest várzea located in between Manaus and Óbidos. The seasonal REE fluxes to the Atlantic Ocean will be discussed in the context of tributary contributions, internal processes, and floodplain functioning. This study is a part of a larger project (HyBAm) on the hydrology and geochemistry of the Amazon basin [*Gerard, et al.*, 2003; *Moreira-Turcq, et al.*, 2003; *Seyler and Boaventura*, 2003; *Dosseto, et al.*, 2006; *Martinez and Le Toan*, 2006].

2. General features

The Amazon ranks first among the world's rivers in terms of drainage area (6 10^{6} km²) and annual discharge (5.5 10^{9} m³.yr⁻¹), the latter representing about 20% of the global fresh water flux from land to ocean [*Baumgartner and Reichel*, 1975; *Shiklomanov and Sokolov*, 1983], *[Callède, et al., 2004]* Dissolved and particulate fluxes carried by the Amazon River are therefore of prime importance in biogeochemical cycling between land and ocean. Within the Amazon River basin, tributaries exhibit contrasted chemical characteristics. They have long been classified into three types on the basis of their appearance as "whitewaters", "clearwaters" and "blackwaters" [*Sioli*, 1967]. Two major tributaries are the Rio Solimões and Rio Negro, which combine at Manaus to form the Amazon River. The "blackwaters" from the Rio Negro are relatively acidic (pH 4 to 5), poor in total major cations, rich in dissolved organic carbon (from 7 to 10 mg.L⁻¹) and poor in suspended sediment (<10 mg.L⁻¹). The "whitewaters" from Rio Solimões show a near neutral pH and are relatively rich in total cations and in suspended sediments (from 60 to 200 mg.L⁻¹). Two hundred kilometers

downstream of the Solimões-Negro confluence, the Amazon River receives water from the Madeira River, which drains the Bolivian Andes and passes through the central Amazon plain. The main tributaries of the lower course, the Trombetas, Tapajós and Xingú Rivers drain the Brazilian shield.

Annual mean precipitation in the Amazon basin is ~2000 mm.yr⁻¹ and the water regime of the main channel is characterized by one high water stage (between April and September) and one low water stage (between October and March). During the period 1965-1990, the mean discharge at Óbidos was estimated at 209 000 m³s⁻¹ (Standard deviation [SD] is 30%) (DNAEE 1994) with 103 000 m³.s⁻¹ (SD=30%) from the Solimões River, at Manacapuru, 28 000 m³.s⁻¹ (SD=40%) from the Negro River at Manaus and 31 200 m³.s⁻¹ (SD=60%) from the Madeira River at the confluence with the Amazon River. Relative seasonal tributary contributions change, however, as the Madeira maximum discharge precedes those of the Solimões and Negro Rivers by two months [Callede et al. 2004]. During the rising water stage (February – April) the river overflows and fills the surrounding floodplains, thereby creating a seasonal ecosystem of flooded forests and connected lakes during the high water stage. The floodplains (so-called várzeas) of the Amazon River and its tributaries are one of the largest riverine wetlands in the world [Junk, 1997]. Surface area estimates vary between 100000 [Junk 1985] to 300000 km² [Junk 1997] and between 20 and 30% of the annual Amazon discharge passes through the floodplains [Richey, et al., 1989; *Bonnet, et al.*, 2004].

Concerning sediment transport, recent results obtained by *Filizola and Guyot* (2004) give a mean annual suspended sediments (SS) flux close to 600 10⁶ t.yr⁻¹ at Óbidos. Ninetyseven percent of this amount is contributed by Andean tributaries (62% from the Solimões and 35% from the Madeira). The contributions of the Negro, Trombetas, Tapajos and Xingú account for less than 3%. During the hydrological period, SS concentrations show high frequency variations (10 days) and the sediment peak discharge precedes by three months the maximum water discharge [*Seyler et al.* 2003].

- 5 -

3. Sampling and analytical methods

Within the ORE (Environmental Research Observatory) HyBam (Hydrology of the Amazon Basin) Program (www.ore-hybam.org) monthly samples are collected from the Amazon River at Óbidos station (S01°56'50", W55°30' 40"; Para State, Brazil), which is the chief gauging station on the Amazon River upstream from the marine influence (Fig. 1). Monthly samples are also collected on the three main Amazon River tributaries, The Negro station (S00°28'55", W064°49'48) and at Caracaraï (N01°49'17", River at Serrinha W061'07'25") for the Branco River, the Solimões River at Manacapuru station (S03°20'43", W60°33'12") and the Madeira River at Fz. Vista Alle gre (08°44'12", W63°55'13"). In this study we will consider data from March 2003 to May 2005. Some samples have been collected during additional sampling campaigns, in March 2003 and June 2003. From March 2003 to August 2003 the Rio Negro was sampled 50 km upstream from Manaus and therefore covers the entire Negro Basin. Contrarily, Rio Negro samples from September 2003 and onwards were collected at Serrinha (Negro) and Caracaraï (Branco) which is ~600 km upstream from Manaus, and results in 90% coverage of the drainage area. The várzea "Lago Grande do Curuaí" has been selected as a pilot site to study the relation between the floodplains and the Amazon River mainstream (Fig. 1). This floodplain, with more than 2500 km² of wetlands, is representative of the floodplains between Manaus and Obidos. Samples have been collected monthly in the Sale Lake of this várzea from July 2002 to December 2003.

In order to avoid contamination, water samples were taken upstream from a small boat, at ~0.5 m depth in the middle of river sections. Samples were collected in acid-cleaned high density polyethylene (HDPE) containers and filtered immediately through 0.22 µm Millipore[®] membranes. We did not encounter clogging filtration problems. Filtered solutions for trace element analyses were acidified to pH 2 with double-distilled 10 N HNO₃ and stored in HDPE bottles, previously washed with 1 N double-distilled HCl and rinsed with MilliQ deionized water.

- 6 -

219

REE concentrations were measured by ICP-MS (Perkin Elmer, Elan 6000) using a single point calibration against a synthetic solution of known REE concentrations. Indium and rhenium were used as internal standards in order to correct for instrumental drift and potential matrix effects. Appropriate corrections for oxide and hydroxide isobaric interferences were made for the REE [*Aries, et al.*, 2000]. The international geostandard SLRS-4 (Riverine water reference material for trace metals, certified by the National Research Council of Canada) was used to check the validity and reproducibility of the ICP-MS analyses (Table 1). Although, the concentrations of REE are not certified or recommended in the SLRS-4 standard, our measurements are in good agreement (LREE better than 5%, HREE better than 12%) with the values proposed by [*Yeghicheyan, et al.*, 2001]. These authors have compiled and evaluated data from several laboratories. Eu, Tb, Ho, Tm and Lu concentrations in a number of samples were close to the ICP-MS detection limits and had problematic interference corrections. These data are therefore omitted from the dataset. Potential suspended sediment contamination was evaluated from Ti and Zr concentrations, and suspect samples omitted as well.

4. Results

4.1 The Amazon River at Obidos Station, Para State, Brazil

Dissolved REE (i.e., <0.22µm) concentrations at Óbidos Station from March 2003 to May 2005 are reported in Table 2. The seasonal variation of water discharge (water discharge data from ORE and "Agencia National de Agua "(ANA) Brazil), and concentrations of lanthanum, neodymium and ytterbium from March 2003 to May 2005 are shown in Fig. 2e. Overall, the concentrations correlate with river discharge at Óbidos Station. During the falling water stages of both 2003 and 2004 (August and October respectively) this relationship is interrupted with a brief rise in REE concentrations. A comparison of our upper crust (UC)

[Taylor and Mc Lennan, 1985] normalized REE concentrations to published REE trends for the Amazon River (Fig. 2a) shows that our observations nearly span the range of REE concentrations in the Amazon River reported in the literature [Goldstein and Jacobsen, 1988b; Elderfield, et al., 1990; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz, 1995; Gaillardet, et al., 1997; Deberdt, et al., 2002; Gerard, et al., 2003]. Literature data for which sampling dates were reported have REE concentrations that correspond remarkably well to our seasonal observations (Fig. 2e; original month retained, yet superimposed on the year 2003) [Goldstein and Jacobsen, 1988b; Elderfield, et al., 1990; Sholkovitz, 1993; Gaillardet, et al., 1997; Deberdt, et al., 2002; Gerard, et al., 2003]. UC normalized REE fractionation trends (Fig. 2a) also closely resemble published work and illustrate the typical MREE enriched dissolved REE phase. Fig. 3a shows the seasonal variation of the UC normalized Ybuc/Nduc ratio, which is a measure of HREE/LREE fractionation. An increase in Ybuc/Nduc from ~1.0 at the start of the rising water stage (January-April) to 1.5 during the low water stage (November-January) can be observed for the year 2004, and partially for the years 2003 and 2005. Gd_{UC}/Nd_{UC} ratios (not shown), which are a measure of MREE/LREE fractionation; do not show any seasonal trends. We also show in Fig. 3a the cerium anomaly (Ce/Ce*), calculated from La and Nd concentrations (Ce/Ce* = 3Ce/(La+2Nd)) [Shiller, 2002]. Ce/Ce* appears to be weakly correlated with discharge (Fig. 3a) and Ce concentrations (Table 2; r^2 =0.54). The high water stage has Ce/Ce* around 1.0 and the low water stage has Ce/Ce* of 0.75.

4.2 Amazon tributaries (Rio Negro, Rio Solimões and Rio Madeira) <0.22µm

Except for the samples March 2003 and June 2003 which were collected during field campaigns, all the other samples are from the ORE sampling network. REE data are summarized in Table 3 for the Negro River, in Table 4 for the Solimões River and in Table 5 for the Madeira River.

The Negro River (from March 2003 to July 2004) exhibits higher REE concentration than any of the other tributaries (Fig. 2f: 1 µg.L⁻¹ for Ce and lowest is 0,01 µg.L⁻¹ for Yb). This is a typical feature of organic-rich river waters in tropical environments [*Viers et al.*, 1997]. Negro River concentrations vary with discharge (Fig. 2f) and the UC normalized REE patterns (Fig 2b) are flat with no significant variation in Yb_{UC}/Nd_{UC} and a positive Ce/Ce^{*} anomaly of 1.2-1.3 (Fig. 3b). This is in good agreement with *Gaillardet et al.* (1997), *Deberdt et al.* (2002) and *Gerard et al.* (2003). Superimposing published REE trends (Fig. 2b, colors) and monthly-sorted published Nd concentrations (Fig. 2f, colors, May, September, November) onto our seasonal REE trends and Nd evolution shows a good agreement. [*Goldstein and Jacobsen*, 1988b; *Sholkovitz*, 1993; *Gaillardet, et al.*, 1997; *Deberdt, et al.*, 2002; *Gerard, et al.*, 2003].

The Solimões River (from March 2003 to March 2005) has relatively low REE concentrations and relatively modest concentration variations (within a factor 2) compared to the other Rivers (Fig. 2c). The UC normalized REE patterns for the Andean Solimões show an enrichment in MREE and HREE (Fig 2c). Fractionation between LREE and HREE is reflected by the relatively high Ybuc/Nduc values of 1.5 (Fig 3c), yet no temporal variations are observed for either Ybuc/Nduc or Ce/Ce*. Two anomalously low Ybuc/Nduc ratios of 1.1 and 1.2 occurred during May (high water) and November (low water) 2004. REE trend and Nd concentration results (Fig. 2c, 2g) during the low water stage are similar to observations by Deberdt et al. (2002) and Gerard et al. (2003). The high water stage Solimões REE concentrations from Gaillardet et al. (1997) (May 1989) and Konhauser et al. [1994] (May/June 1991) are respectively ~3 and ~16 times more concentrated than our maximum (high water stage) Solimões REE concentrations. The Konhauser et al. (1994) data have a suspiciously low Ybuc/Nduc ratio of 0.79 (Fig. 3c), which is similar to the average Amazonian Rivers suspended matter Ybuc/Nduc of 0.77 [Gaillardet et al., 1997]. This suggests that suspended sediment contamination may be responsible for the high dissolved Solimões REE concentrations of Konhauser et al. (1994). However, this argument does not apply to the 3fold higher REE concentrations of Gaillardet et al. (1997) with a Ybuc/Nduc ratio of 1.10 that is within the range of our Yb_{UC}/Nd_{UC} (1.09-1.67). Given that the 2003 and 2004 high water stage REE concentration maximums in the Negro (Fig. 2f) and Madeira (Fig. 2h; see below) tributaries vary by a factor 2, it is plausible that the 3-fold difference also reflects a natural variation in REE concentrations either on a year-to-year or on a shorter frequency, i.e., weekly, basis.

The Madeira River (from March 2003 to June 2005) shows large seasonal concentration variations (from 0.01 to 0.1 μ g.L⁻¹ for La) with a strong increase at the beginning of the rising water stage, followed by a decrease towards the low water stage (Fig. 2h). The UC normalized REE patterns for the Andean Madeira River show the most pronounced MREE enrichment of all Rivers (Fig 2d). Despite an overall variation in Yb_{UC}/Nd_{UC} (0.7-1.2) and Ce/Ce* (0.7-0.9), no seasonal trends are observed (Fig 3d).

4.3 The "Sale" Lake from the 'Lago grande de Curuaí" floodplain (Para state, Brazil)

Samples from the "Sale" Lake of the várzea do Curuaí are reported in the Table 6. Again concentrations vary strongly as a function of time (Fig. 4b); La concentrations are close to 0.03 μ g.L⁻¹ in March 2003 and up to 0.25 μ g.L⁻¹ in August and September 2002 and September 2003. During the latter period, the floodplain is discharging into the Amazon main stem and individual dissolved REE concentrations in floodplain water exceed those of the Amazon main stem. By contrast, the lowest values are encountered during the low water stage at the onset of inundation (January to March 2003). The UC normalized REE patterns are shown in Fig. 4a and display variations in Yb_{UC}/Nd_{UC} from 0.71 - 1.44 and in Ce/Ce* from 0.55 - 0.92 . Moderate correlations between individual REE concentrations and Yb_{UC}/Nd_{UC} (r² = 0.55) and Ce/Ce* (r² = 0.50) can be observed.

5. Discussion

5.1 REE concentration – discharge relationships

One of the most prominent features of the seasonal REE concentration variations is that, to first order, they follow the River discharge trends (Fig. 2). For all tributaries, the REE concentrations display their highest levels during the high water season and vice versa. Within the high and lower water seasons the relationship is more complex. This is reflected in the overall correlation coefficients of discharge vs. Nd concentrations (for example), which yield values of 0.64, 0.29, 0.35 and 0.41 for the Amazon, Negro, Solimões, and Madeira River respectively. Figure 6 illustrates the linear discharge vs. Nd flux relationship for Óbidos station (r²=0.79). Linear relationships between chemical fluxes and annual run-off are typically observed on the watershed scale [White and Blum, 1994] and reflect transport limited chemical weathering conditions. Transport limitation, where the maximum weathering rate exceeds the ability of transport processes to remove material, has been suggested to take place in the plains of the Amazon Basin, and lead to development of thick soils [Stallard and Edmond 1983; , 1987]. Under the transport limited scenario intense high water season rainfall and flooding mobilize particles, including colloids from top soils and intermediate soil layers. To extend transport limited weathering to the REE, a key factor is the REE speciation in soil solutions and river water. Recent progress in ultra-filtration, experimental and speciation modeling studies of REE-colloid interactions suggest that REE speciation in natural waters is dominated by colloids [Viers, et al., 1997; Ingri, et al., 2000; Tang and Johannesson, 2003; Pokrovskii, et al., 2005; Sonke and Salters, 2006]. Particle and colloid mobilization during rainfall events is therefore a plausible explanation for the observed

discharge – REE concentration relationships in the Amazon River and its tributaries. An 18month time series of the boreal Kalix River (Sweden) REE fluxes has been presented by *Ingri et al.* (2000). They found, similar to our observations that dissolved REE concentrations were highly correlated with discharge.

Shiller (1997, 2002) has shown that Mississippi dissolved REE and Mn concentrations oscillate on a seasonal basis governed by water temperature. His study shows that for the Mississippi River, REE and Mn fluxes are highest during November-April when water temperature is at its lowest (5 $^{\circ}$), and REE are low est during May-October coinciding with high water temperature (25 $^{\circ}$ C). Shiller suggested that the Mississippi's seasonal dissolved Mn and REE oscillations are linked to intensified microbial Mn oxidation during summer and subsequent high trace metal scavenging by MnO₂ particles. Mississippi Ce/Ce* anomalies correlate with Ce concentrations and are lowest (0.3) during the summer temperature maximum. This supported the geomicrobiological interpretation that inorganic Ce(III) oxidation by MnO₂ and/or microbial Ce(III) oxidation are involved. Compared to the Mississippi, the Amazon River at Obidos integrates multiple, but predominantly (sub-) tropical climate zones that are characterized by minor seasonal temperature fluctuations (e.g. 3-4 degrees C at Obidos). Nevertheless, dissolved Mn [Seyler and Boaventura, 2003] and REE concentrations, and Ce/Ce* anomalies at Obidos correlate similarly as in the Mississippi River. The temperature-independent linear correlation between particle reactive trace metals (Mn, Co, Cd and REE), Ce/Ce*, and discharge suggests that hydrological, rather than microbial control factors, dominate their dissolved river concentrations in the Amazon Basin.

5.2 Dissolved REE fluxes to the ocean

The two-year time series of dissolved REE and Amazon discharges at Óbidos allows us to calculate monthly fluxes to the Atlantic, as well as a revised annual flux that integrates the seasonal fluctuations (Table 2). This is of particular interest for Nd, whose isotopic composition is used as a tracer of global ocean circulation and continent-ocean interaction [*Piepgras and Wasserburg*, 1982; *Jeandel*, 1993; *Sholkovitz, et al.*, 1994]. The annual dissolved REE fluxes (Table 2) have been obtained by the integration of interpolated concentrations on a bi-weekly river discharge scale, during the 2 years of study. These fluxes vary from 996 t.yr⁻¹ to 68 t.yr-1 for Cerium and Ytterbium respectively. Figure 5 illustrates the results for the seasonal dissolved Nd flux, which averages 607 ± 43 t.yr⁻¹ over the period June 2003 – May 2005. This flux is 1.6 times larger than the typically used estimate of 375 t.yr-1 [Goldstein and Jacobsen, 1988a] which is based on the <0.45 µm dissolved Nd concentration of 54 ng.L⁻¹ obtained during the low water stage of 1982 (TTO-TAS cruise, leg 1, 30 December 1982 [Stordal and Wasserburg, 1986]). In addition to the temporal difference between the Stordal and Wasserburg TTO-TAS data and our study, two operational differences remain: 1. The TTO-TAS sample was obtained near the mouth of the Amazon River, and therefore includes minor REE flux additions from the Tapajos and Xingú Rivers. 2. Our study uses 0.22 µm filters where the TTO-TAS study used 0.45 µm filters. Had we used larger pore size 0.45 µm filters, then an average annual Nd flux in excess of 607 t.yr⁻¹ could be expected. Oceanic Nd budget evaluations typically use 0.45 µm pore size datasets, suggesting that our revised annual dissolved Nd flux tot the Atlantic Ocean constitutes a minimum estimate.

Using its current estimate of 375 t.yr⁻¹, the Amazon River contributes 4% of the global dissolved Nd flux and 9% of the surface Atlantic flux (assuming 100% re-dissolution of coagulated REE bearing colloids in estuaries [*Tachikawa, et al.*, 2003]. Balancing the dissolved Nd budget of the oceans therefore requires REE desorption from shelf sediments and atmospheric dust inputs, both of which are ill-known [*Tachikawa, et al.*, 2003]. Based on our monthly weighted average dissolved Nd flux of 607 t.yr⁻¹, Amazon River contribution to global ocean increase to 7% of dissolved Nd, and 14% of dissolved Nd to the Atlantic ocean, on an annual basis, and could be respectively as high as 15% and 30% during peak discharge on a month basis (Table 7). It is of interest here to note that for the surface Atlantic Ocean, the missing Nd fluxes in Tachikawa's budget require ε_{Nd} signatures that correspond to the dissolved and particulate ε_{Nd} values of the dominant Amazon River input [*Tachikawa, et al.*, 2003]. For the surface Atlantic Ocean, a higher average dissolved Nd flux from the

Amazon can therefore be straightforwardly assimilated into Oceanic Nd budget models without violating Nd isotopic constraints. Clearly more seasonal data for the world's major rivers are required to re-evaluate the dissolved Nd flux and its impact on global ocean circulation model calibration. Our new data suggest that at least for the surface Atlantic Ocean, a smaller Nd input from shelf sediments and atmospheric dust desorption is required than was previously thought.

5.3 Tributary mixing and related processes

In terms of water budget, the Amazon River can be considered as the result of the mixing of its three main tributaries, the Rio Negro, The Rio Solimões and the Rio Madeira. Together they represent 89% (low water stage) - 100% (high water stage) of the discharge of the Amazon River at Óbidos (water discharge data from ORE and "Agencia National de Agua "(ANA) Brazil). Figure 7 shows the water discharge of the Amazon River at Óbidos Station (blue line) over the past 10 years. Tributary mass balance calculations are limited by the Negro River dataset for which only eight samples during an 18 month period were available. As the transfer time of water between Manaus and Òbidos is around one week, we consider that mixing is instantaneous. The (1 sigma) uncertainty calculated for discharges are 5%, and vary for REE fluxes from 15% to 22% based on the uncertainties of 5 and 12% for the LREE concentration and HREE concentration. The observed discharge at Óbidos at time 't', $Q_{ob}(t)$ can be compared to the sum of tributary discharge $Q_{sum}(t)$:

 $Q_{sum}(t) = Q_{sol}(t) + Q_{neg}(t) + Q_{mad}(t)$

Figure 7 shows that generally during the rising water stages, the measured discharge (blue) is lower than the calculated discharge (red) at Óbidos station, and vice versa during the falling water stages. The difference between the two (corrected for 4% missing tributaries) reflects the floodplain filling and emptying dynamics (Bonnet et al., in press, Tardy et al.,

2005). Similarly, we can formulate flux equations for the REE based on the observed flux at Óbidos, $F(REE)_{ob}$ and the sum of tributary fluxes, $F(REE)_{sum}$, here written for La:

$$F(La)_{sum} = Q_{sol}(t)[La]_{sol} + Q_{neg}[La]_{neg} + Q_{mad}(t)[La]_{mad}$$

Figure 8a-c shows that for La, Nd and Yb the F(REE)_{sum} curve reproduces the seasonal features of F(REE)_{ob}. Only for five individual months do we have data from all stations; these are shown by symbols in Fig. 8 and will be discussed hereafter. Overall, the LREE, represented by La (Fig. 7a) display a better agreement between the F(REE)_{ob} and F(REE)_{sum} than the HREE, represented by Yb (Fig. 7c), which are deficient in F(HREE)_{sum}. All dissolved REE behave conservatively over the period March 2003 to March 2004. However, during the high water stage of 2004 (May - July) the observed F(REE)_{ob} significantly exceeds the calculated F(REE)_{sum}. We can define a mismatch factor between observed and calculated fluxes: $R(obs/calc) = F(REE)_{ob} / F(REE)_{sum}$. Examining in more detail this mismatch factor, shows similar results for all REE (Fig. 9). The REE patterns of R(obs/calc) during the 2004 high water stage (May'04 and July'04) approximate a value of 2 in Fig. 9. The R(obs/calc) pattern directly reflect the patterns of the missing REE source during the high water stage of 2004. Fig. 9 includes the UC normalized patterns for the Amazon and Negro Rivers and indicates that the 'missing' REE source for the 2004 high water stage is more similar to the Negro (and Branco) shield Rivers than to the Andean MREE enriched patterns. From September 2003 onwards, the Negro discharge contribution to the Amazon at Manaus involves a correction for the missing drainage area between Serinnha and Manaus. However, the REE contribution (i.e., REE concentrations in the missing discharge) remains unaccounted for. The mass balance mismatch for 2004 therefore may be partly related to an ill-constrained Negro (Manaus) time series for 2004. If we assume that the 2004 Negro fluxes are similar to those for 2003 for all REE, and then the LREE deficit for 2004 disappears, however the HREE deficit remains. Thus, regardless of an ill-constrained 2004 Negro budget, there appears to be another source of REE, and HREE in particular, which we missed so far in our mass balance.

The detailed study into the Amazon River chemistry by Gaillardet et al. (1997) includes REE data obtained during May 1989 for all relevant tributaries. We can therefore apply the same mass balance to their dataset. This results in a balanced HREE budget for May 1989 and a slight (25%) excess of F(LREE)_{calc}. In summary then, REE budgets are balanced within 30% (significant at 2 sigma level) during the 2004 low water stage, the 1989 and 2003 high water stages, but not during the 2004 high water stage. Several explanations can be considered: 1. our assumption that sampling date mismatch and water transit time can be neglected is flawed, 2. trace metal transport in the Amazon River system is simply not uniform from one year to the next due to differential expression of several REE sinks and sources, 3. samples that are collected and analyzed by different people over long periods of time introduce internal inconsistencies in the dataset. Whereas 1. and 3. are difficult to evaluate, we will discuss several potential REE sources for the missing dissolved REE at Obidos during the high water stage of 2004. The MREE and HREE enriched nature of the missing source (Fig. 9) is similar to suspended sediment REE patterns and to leached REE from SS fractions [Sholkovitz, 1995; Hannigan and Sholkovitz, 2001]. A REE transfer from SS to the dissolved phase could take place at two particular locations: 1. Sites of tributary mixing, and 2. Floodplains.

Between the two main mixing zones, Negro – Solimões and Madeira – Solimões, the first is of most interest as it involves the mixing of low pH (4-5), low SS (<10 mg.L⁻¹), high DOC (7-10 mg.L⁻¹) Negro waters mix with the neutral pH (~7), high SS (60-200 mg.L⁻¹), low DOC (3-5 mg.L⁻¹) Solimões waters. Recent work on the confluence between Negro and Solimões has shown a redistribution of trace metals from the particulate to the dissolved phase [*Benedetti, et al.*, 2002; *Aucour, et al.*, 2003]. This transfer reflects a re-equilibration among surface complexed and dissolved (including colloidal) trace metals upon mixing. Recent filtration and modeling studies on REE complexation by humic substances) than LREE and

that average river water REE speciation is dominated by organic complexes [*Ingri, et al.*, 2000; *Tang and Johannesson*, 2003; *Johannesson, et al.*, 2004; *Sonke and Salters*, 2006]. Therefore, a potential particulate → DOC transfer of REE at the Negro - Solimões confluence might be more pronounced for HREE than LREE. A similar transfer scenario can be hypothesized to explain the elevated REE concentrations of the Curuaí floodplain lake relative to the Amazon main stem at the end of the high water stage (Fig. 4b). Primary productivity related DOC production within floodplain lakes provide the conditions for a particulate → DOC bound REE transfer, with the várzea floodplains acting as a chemical reactor.

Floodplains discharge dynamics have so far been neglected in our calculations. Previous studies [*Richey, et al.*, 1989; *Dunne, et al.*, 1998] reported that one third of the Amazon River water passes annually through these floodplains and [Bonnet, et al., 2004] recently estimate this flooding to 20 %. Figure 8a-c include the estimated La, Nd and Yb fluxes (yellow curves) from the floodplains between Manaus and Obidos, based on an extrapolation of the Curuaí floodplain observations (Fig. 4b) for the period of September 2002 to September 2003. These calculations were made by interpolation of the Sale lake Nd concentrations and the output water discharge calculated by **Bonnet et al.** (2005) from the hydrological model of the floodplain of Curuaí. While imports are negligible, the Curuaí floodplain exports 2 t.yr⁻¹ Nd between July and October 2002, which is 0.4% of the total Amazon River Nd flux. The Curuaí floodplain flooded area represents at least 13% of the total flooded area (19500 km²) between Manaus and Obidos [Martinez and Le Toan, 2006]. If we extrapolate the Nd flux we calculated for Curuaí to all floodplains situated between Manaus and Óbidos, then a flux of 15,5 t.yr⁻¹, representing 3% of the Amazon River flux, is obtained and shown in yellow in Fig. 8. Although significant, the monthly floodplain contribution does not close the REE deficit for 2004. It is of interest to note that further extrapolation to the entire Amazon Basin, where floodplains represent 300000 km² [Junk 1982; *Sippel, et al.*, 1992; *Shimabukuro, et al.*, 2002], generates a total Nd flux of 200 t.yr⁻¹, representing 35% of the exported Nd to the ocean, that passes through or originates in the

floodplains. Given the sparse floodplain data, as well as the simplifications and extrapolations, more work is needed to evaluate the REE mass balance status of the Amazon and the role of the floodplains.

6. Summary and Conclusions

A two-year times series (March 2003 – March 2005) of dissolved REE in the Amazon basin shows the following main features:

- 1. A substantial seasonal variation in dissolved REE concentrations that is correlated with discharge for the Amazon main stem, and its Negro, Solimões, and Madeira River tributaries. This variation repeats itself from 2003 to 2004, and is also reflected in a compilation of literature data that reflects different years and dates of sampling. We suggest therefore that our observations reflect the long-term seasonal variation, and that they relate to transport limited weathering conditions.
- 2. A monthly weighted annual Nd flux to the surface Atlantic Ocean of 607 ± 43 T.yr-1, which is at least 1.6 times larger than the currently used estimate based on one single measurement during the low water stage. The observation on temperate (Mississippi (*Shiller et al.* 2003)), boreal (*Ingri et al.* 2000) and tropical rivers (this study) that REE fluxes display large seasonal variations necessitates similar studies on other dominant REE riverine sources, in order to properly evaluate the dissolved Nd input to the Oceans.
- 3. A mass balance of the major tributaries shows quasi-conservative behavior of the LREE and an excess of observed HREE during the 2004 high water stage. Additional observations are necessary to see if this feature is recurrent. Persistence of such a HREE excess would require a source such as suspended matter sorbed REE that transfer to the dissolved phase at tributary confluences or during passage through the Amazon River floodplain lakes. This hypothesis is qualitatively supported by the

observation that during the high water and falling water stage the floodplain exit waters display higher REE concentrations than Amazon mainstream.

Acknowledgements

We would like to thank all participants of the HyBAm project for providing excellent working conditions in the field. We also thank the technicians at LMTG for lab assistance. We would like to thank François Lacan and Catherine Jeandel for helpful discussion. Karen Johannesson, Alan Shiller and the editor in charge are acknowledged for their constructive comments.

References:

Aries, S., M. Valladon, M. Polve, and B. Dupre (2000), A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24, 19-31

Aubert, D., P. Stille, and A. Probst (2001), REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 387-406, doi:10.1016/S0016-7037(02)00913-4

Aucour, A.-M., F.-X. Tao, P. Moreira-Turcq, P. Seyler, S. Sheppard, et al. (2003), The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence, *Chemical Geology*, *197*, 271-285, doi:10.1016/S0009-2541(02)00398-4

Baumgartner, A., and E. Reichel (1975), *The World Water Balance*, 179 pp., Amsterdam and New York.

Benedetti, M., J. F. Ranville, M. Ponthieu, and J. P. Pinheiro (2002), Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidail organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro, *Organic Geochemistry*, *33*, 269-279, doi:10.1016/S0146-6380(01)00159-0

Bonnet, M.-P., G. Barroux, P. Seyler, G. J.-O. Pecly, P. Moreira-Turcq, et al. (2004), *Seasonal links between the Amazon corridors and its floodplain - The case of the várzea of Curuaí*, VIIth IAHS Scientific Assembly, Foz do Iguaçu (Brazil).

Braun, J. J., J. Viers, B. Dupre, M. Polve, J. Ndam, et al. (1998), Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, east Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62, 273-299

Callède, J., J. L. Guyot, J. Ronchail, Y. L'Hote, H. Niel, et al. (2004), Evolution of the River Amazon's discharge at Obidos from 1903 to 1999, *Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques*, 49, 85-97

Deberdt, S., J. Viers, and B. Dupré (2002), New insights about rare earth elements (REE) mobility in river waters, *Bulletin de la Société Geologique de France*, *173*, 147-160

Devol, A. H., B. R. Forsberg, J. E. Richey, and T. P. Pimentel (1995), Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon River: A Ten Year Time Series, *Global Biogeochemical Cycles*, *9*, 307-328

Dosseto, A., B. Bourdon, J. Gaillardet, C. J. Allegre, and N. Filizola (2006), Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 71-89, doi:10.1016/j.gca.2005.06.033

Duddy, J. R. (1980), Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile., *Chemical Geology*, *30*, 363-381

Dunne, T., L. A. K. Mertes, R. H. Meade, J. E. Richey, and B. R. Forsberg (1998), Exchanges of sediment between the flood plain and channel of the Amazon River in Brazil, *Geological Society of America Bulletin*, *110*, 450-467

Elderfield, H., R. Upstill-Goddard, and E. R. Sholkovitz (1990), The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*, 971-991

Gaillardet, J., B. Dupré, C. J. Allègre, and P. Négrel (1997), Chemical and physical denudation in the Amazon River Bassin, *Chemical Geology*, *142*, 141-173

Gerard, M., P. Seyler, M. F. Benedetti, V. P. Alves, G. R. Boaventura, et al. (2003), Rare earth elements in the Amazon basin, *Hydrological Processes*, *17*, 1379-1392, doi: 10.1002/hyp.1290

Goldstein, S. J., and S. B. Jacobsen (1988a), Nd and Sr Isotopic Systematics of River Water Suspended Material - Implications For Crustal Evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, 87, 249-265

Goldstein, S. J., and S. B. Jacobsen (1988b), Rare-Earth Elements in River Waters, *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47

Hannigan, R. E., and E. R. Sholkovitz (2001), The development of middle rare earth element enrichments in freshwater: weathering of phosphate minerals, *Chemical Geology*, *175*, 495-508, doi:10.1016/S0009-2541(00)00355-7

Ingri, J., A. Widerlund, M. Land, O. Gustafsson, P. Andersson, et al. (2000), Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles., *Chemical Geology*, *166*, 23-45, doi:10.1016/S0009-2541(99)00178-3

Jeandel, C. (1993), Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean., *Earth and Planetary Science Letters*, *117*, 581-591

Johannesson, K. H., I. M. Farnham, C. Guo, and K. J. Stetzenbach (1999), Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*, 2697-2708, doi:10.1016/S0016-7037(99)00184-2

Johannesson, K. H., J. Tang, J. M. Daniels, W. J. Bounds, and D. J. Burdige (2004), Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swap, Virginia, USA, *Chemical Geology*, 209, 271-294, doi:10.1016/j.chemgeo.2004.06.012 Junk, W. J. (1982), Amazonian floodplains: their ecology, present and potential use, *Revue d'hydrobiologie tropicale*, *15*, 285-301

Junk, W. J. (1985), The Amazon floodplains : a sink or a source for organic carbon ?, in *Transport of carbon and minerals in major world rivers*, edited by E. T. Degens, et al., pp. 267-283, SCOPE/UNEP.

Junk, W. J. (1997), The Central Amazon Floodplain: ecology of a pulsing system, in *Ecological Studies*, edited, p. 525, Springer, Amsterdam.

Konhauser, K. O., W. S. Fyfe, and B. I. Kronberg (1994), Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils, *Chemical Geology*, 111, 155-175

Martinez, J.-M., and T. Le Toan (2006), Mapping of flood dynamics and vegetation spatial distribution in the Amazon floodplain using mutitemporal SAR data, *Remote Sensing of Environment*, *In Press*

Moreira-Turcq, P., P. Seyler, J.-L. Guyot, and H. Etcheber (2003), Exportation of organic carbon from the Amazon River and its main tributaries, *Hydrological Processes*, *17*, 1329-1344, doi: 10.1002/hyp.1287

Nesbitt, H. W. (1979), Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite., *Nature*, 279, 206-210

Piepgras, D. J., and G. J. Wasserburg (1982), Isotopic composition of Neodymium in Waters from the Drake Passage, *Science*, *217*

Pokrovskii, O. S., B. Dupré, and J. Schott (2005), Fe-Al-organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafitration and Dialysis, *Aquatic Geochemistry*, *11*, 241-278, doi 10.1007/s10498-004-4765-2

Richey, J. E., L. A. K. Mertes, T. Dunne, R. Victoria, B. R. Forsberg, et al. (1989), Source and routing of the Amazon River flood wave, *Global Biogeochemical Cycles*, *3*, 191-204 Seyler, P., and G. R. Boaventura (2003), Distribution and partition of trace metals in the

Amazon basin, *Hydrological Processes*, 17, 1345-1361, doi: 10.1002/hyp.1288

Shiklomanov, I. A., and A. A. Sokolov (1983), Methodological basis of world water balance investigation and computation, *IAHS Publication*, *148*, 77-92

Shiller, A. M. (2002), Seasonality of dissolved rare earth elements in the lower Mississippi River, *G3*, *3*, doi: 10.1029/2002GC000372

Shimabukuro, Y. E., E. M. L. M. Novo, and L. Mertes (2002), Amazon River mainstem floodplain Landsat TM digital mosaic., *International Journal of Remote Sensing*, 23, 57-69 Sholkovitz, E. R. (1993), The Geochemistry of Rare-Earth Elements in the Amazon River Estuary, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57, 2181-2190

Sholkovitz, E. R. (1995), The AquaticChemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries, *Aquatic Geochemistry*, *1*, 1-34

Sholkovitz, E. R., W. M. Landing, and B. L. Lewis (1994), Ocean Particle Chemistry - the Fractionation of Rare-Earth Elements Between Suspended Particles and Seawater, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *58*, 1567-1579

Sholkovitz, E. R., and R. Szymczak (2000), The esturine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems, *Earth and Planetary Science Letters*, *179*, 299-309, doi:10.1016/S0012-821X(00)00112-6

Sioli, H. (1967), Studies in Amazonian waters, Bel,m, 1967///.

Sippel, S. J., S. K. Hamilton, and J. M. Mellack (1992), Inundation area and morphometry of lakes on the Amazon River floodplain, Brazil., *Archiv fuer Hydrobiologie*, *123*, 385-400 Sonke, J. E., and V. J. M. Salters (2006), Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 1495-1506, doi:10.1016/j.gca.2005.11.017

Stallard, R. F., and J. M. Edmond (1983), Geochemistry of the Amazon. 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load, *Journal of Geophysical Research*, 88, 9671-9688

Stallard, R. F., and J. M. Edmond (1987), Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs, *Journal of Geophysical Research*, *92*, 8293-8302 Stordal, M. C., and G. J. Wasserburg (1986), Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes, *Earth and Planetary Science Letters*, *77*, 259-272

Tachikawa, K., V. Athias, and C. Jeandel (2003), Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, *108* Tang, J., and K. H. Johannesson (2003), Speciation of rare earth elements in natural waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*, 2321-2339, doi:10.1016/S0016-7037(02)01413-8

Taylor, S. R., and S. M. Mc Lennan (1985), *The continental crust : Its composition and evolution*, 328 pp., Blackwell, Oxford.

Viers, J., B. Dupré, M. Polvé, J. Schott, J.-L. Dandurand, et al. (1997), Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters, *Chemical Geology*, *140*, 181-206

Viers, J., and G. J. Wasserburg (2004), Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2043-2054, doi:10.1016/j.gca.2003.10.034 White, A. F., and A. E. Blum (1994), Effects of climate on chemical weathering rates in watersheds, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1729-1747

Yeghicheyan, D., J. Carignan, M. Valladon, M. B. Le Coz, F. Le Cornec, et al. (2001), A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC), *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 465-474

Figure Captions:

Figure 1.: Location of the sampling point in the Amazon Basin. Focus on the Òbidos area and on the floodplain of Curuaí with a special attention to the Sale Lake.

Figure 2a-h. (a-d): dissolved (<0,22 μ m) REE patterns of the Amazon River (a), the Rio Negro and Rio Branco (b), the Rio Solimões (c) and the Rio Madeira (d). REE concentrations have been normalized to the Upper Crust (Taylor and McLennan, 1985). (e-h): seasonal variations of dissolved REE concentrations (μ g.L⁻¹), illustrated for La, Nd, and Yb. Discharge data (m³.s⁻¹) are included in (e-h, gray areas) for each river. Literature data for REE trends (a-d) and seasonal Nd concentrations (e-h) are shown in color in all figures a-h. Nd concentration literature data (e-h) are all plotted in the year 2003, but in the month they were originally collected.

Figure 3 Yb/Nd ratio and Ce/Ce* (both on left axis) seasonal variation for the Amazon River at Obdios (a), the Negro River (b), the Solimões River (c) and the Madeira River (d). Discharge (10⁵ m³.sec⁻¹) is indicated as grey surface area for each river. Error bars indicate 2 sigma standard deviations.

Figure 4a-b. Upper crust normalized REE patterns for the Curuaí várzea (a), and seasonal concentration trends for the period July 2002 – September 2003 (b). Included for reference are the observed REE patterns at Obdidos (a; grey), and the seasonal Nd concentrations at Obdios (b; dashed black line), as well as the discharge at Óbidos (b; grey area). Note difference in discharge units between Obidos and Curuai in the legend.

Figure 5. Monthly interpolated dissolved Nd flux (T.yr⁻¹) at Óbidos (black line) and annual average of 607 T.yr-1 (blue line). The previous estimate used in global Nd ocean box models (Tachikawa et al., 2003) is based on data from Stordal and Wasserburg (1984) and is shown in red.

Figure 6. Linear correlation between monthly discharge $(10^5 \text{ m}^3.\text{sec}^{-1})$ and Nd Flux $(T.yr^{-1})$ of the Amazon River at Obidos station.

Figure 7: Hydrograph of the Amazon River at Óbidos station. A comparison is made between measured (blue) and calculated (red) discharge, with the latter based on summing the Negro, Solimoes and Madeira tributaries. The difference (black) between measured and calculated discharge reflect the floodplain filling and discharging dynamics after a 4% correction for missing tributaries.

Figure 8a-c. Mass balance results for La (a), Nd (b), and Yb (b) fluxes (T.yr-1). Solid curves represent the the observed fluxes for the Amazon at Óbidos (black), the Negro (red), the Solimões (blue) and the Madeira (green). The calculated flux at Óbidos is given by the dashed black line. The five months for which all tributaries as well as the Amazon at Óbidos were sampled are indicated by square (observed) and round (calculated) symbols, including their 1 sigma standard deviations. Extrapolated várzea floodplain fluxes between Manaus and Óbidos are shown in yellow.

Figure 9. Mismatch factors, R(obs/calc) between the observed and the calculated dissolved REE fluxes of the Amazon River at Óbidos during the high water (blue lines, square symbols) and low water (red lines, round symbols) stages. The UC normalized Amazon (grey solid lines) and Negro patterns (black dashed lines) are included for reference.

Element	Recommanded valu	e (1)	Measured	average	value
Liement	concentration (ppt)	SD	concentration (ppt)	SD	internal error
La	287	3%	290	2%	3%
Ce	360	3%	367	2%	3%
Pr	69	3%	70	3%	5%
Nd	269	5%	269	3%	7%
Sm	57	5%	57	3%	8%
Gd	34	6%	29	2%	12%
Dy	24	7%	23	5%	13%
Er	13	4%	13	5%	17%
Yb	12	3%	11	6%	12%

Table 1. Results of ICP-MS analysis of international geostandard SLRS-4 (river water; National Research Council of Canada). One sigma standard deviations are given, based on 5 replicate analysis over a 2-year time period. Our measurements are in good agreement with the values proposed by [*Yeghicheyan, et al.*, 2001].

Amazon River	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Discharge
Condeterment Section	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	m ³ /s
29/03/2003	0,065	0,175	0,022	0,103	,	0,024	0,023	0,014	0,012	178 700
01/06/2003	0,109	0,276	0,035	0,157	ı	0,039	0,036	0,021	0,018	228 600
10/07/2003	0,053	0,145	0,018	0,088	0,026	0,026	0,022	0,013	0,012	224 400
10/09/2003	0,064	0,154	0,021	0,092	0,026	0,026	0,023	0,012	0,012	170900
10/12/2003	0,042	0,088	0,013	0,060	0,018	0,018	0,015	0,009	0,008	$109\ 300$
10/01/2004	0,035	0,081	0,012	0,058	0,015	0,017	0,015	0,008	0,007	113500
10/04/2004	0,087	0,206	0,029	0,133	0,035	0,035	0,030	0,015	0,012	$201\ 800$
10/05/2004	0,130	0,325	0,041	0,178	0,049	0,046	0,037	0,022	0,018	$224\ 000$
10/06/2004	0,122	0,299	0,037	0,174	0,045	0,045	0,039	0,022	0,019	233 073
10/07/2004	0,108	0,300	0,036	0,163	0,040	0,042	0,035	0,020	0,016	221 396
10/08/2004	0,063	0,158	0,021	0,098	0,023	0,030	0,024	0,013	0,011	184 835
10/09/2004	0,077	0,178	0,024	0,114	0,029	0,028	0,026	0,016	0,013	156331
10/10/2004	0,078	0,166	0,022	0,102	0,026	0,027	0,025	0,014	0,014	115 335
10/11/2004	0,060	0,113	0,017	0,070	0,022	0,029	0,020	0,012	0,009	101 634
10/12/2004	0,037	0,069	0,010	0,047	0,014	0,013	0,011	0,007	0,004	112 269
10/01/2005	0,041	0,090	0,013	0,065	0,021	0,017	0,015	0,009	0,008	135 696
10/02/2005	0,062	0,115	0,017	0,085	0,027	0,027	0,021	0,012	0,010	158744
10/03/2005	0,081	0,190	0,027	0,122	0,038	0,035	0,032	0,016	0,013	180 293
10/04/2005	0,091	0,165	0,022	0,105	0,028	0,031	0,024	0,016	0,013	207 885
10/05/2005	0,069	0, 191	0,024	0,112	0,027	0,031	0,027	0,016	0,014	229 004
Flux to the ocean (T/y)	396,6	956,7	126,4	580,8	165,9	158	136,2	76,9	65,8	

Table 2: Rare Earth Element (REE) concentrations (<0.22µm) and discharge of the Amazon River water (Óbidos station, Brazil). The sampling was done from March 2003 to May 2005

5007/50/67		0.617		0 7.44		(1,0)	6/11/11	/ 0 0	/ 00	144/11
0001 000 11		110.0	000.0	00	0.000	- 00,0	(10.0	11060	1 - 0 - 0	
09/06/2003	0,385	1,058	0,103	0,422	0,081	0,058	0,053	0,032	0,031	44890
14/09/2003	0,124	0,384	0,039	0,156	0,029	0,020	0,019	0,013	0,012	54760
10/11/2003	0,172	0,520	0,053	0,211	0,042	0,028	0,027	0,016	0,017	22493
10/01/2004	0,151	0,424	0,046	0,182	0,034	0,025	0,023	0,014	0,015	15105
10/02/2004	0,103	0,323	0,035	0,134	0,025	0,021	0,018	0,011	0,011	5506
10/03/2004	0,168	0,467	0,050	0,188	0,037	0,026	0,024	0,015	0,016	14212
10/05/2004	0,168	0,522	0,054	0,201	0,040	0,032	0,026	0,017	0,018	34063
10/06/2004	0,152	0,479	0,050	0,198	0,036	0,027	0,025	0,016	0,017	49610
10/07/2004	0,132	0,404	0,042	0,165	0,036	0,023	0,021	0,014	0,014	40305
Table 3: REE concei	ntrations me	easured in the	e dissolved ph	ase (<0.22µı	m) and discha	arge (m³/s) of	the Rio Negr	o from March	1 2003 to July	/ 2004.

discharge	m ³ /s	114900	123200	143600	138900	106800	64168	75119	88610	103565	118990	129942	134458	116984	86276	62793	64168	75119	88610	94528	103565	003 to March
$\mathbf{Y}\mathbf{b}$	μg/L	0,010	ı	0,008	0,006	0,005	0,005	0,004	0,006	0,005	0,007	0,007	0,006	0,007	0,006	0,004	0,003	0,005	0,007	0,007	0,009	om March 2
Er	μg/L	0,008	ı	0,009	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,009	0,009	0,006	0,007	0,007	0,005	0,004	0,005	0,008	0,008	0,011	nões River fi
Dy	μg/L	0,017	0,011	0,013	0,011	0,009	0,009	0,009	0,011	0,011	0,014	0,016	0,012	0,012	0,010	0,007	0,008	0,010	0,012	0,013	0,016	of the Solin
Gd	μg/L	0,015	0,009	0,016	0,012	0,010	0,010	0,011	0,012	0,011	0,015	0,019	0,012	0,013	0,011	0,009	0,009	0,011	0,013	0,011	0,020	er discharge
Sm	μg/L	0,021	ı	0,015	0,012	0,013	0,009	0,009	0,010	0,008	0,014	0,021	0,011	0,015	0,011	0,009	0,012	0,013	0,012	0,015	0,017	2µm) and riv
ΡN	μg/L	0,074	0,041	0,059	0,050	0,041	0,037	0,043	0,044	0,041	0,054	0,070	0,044	0,048	0,042	0,031	0,036	0,040	0,050	0,053	0,066	phase (<0.2
Pr	μg/L	0,016	0,009	0,013	0,011	0,009	0,008	0,009	0,010	0,009	0,012	0,015	0,009	0,010	0,010	0,007	0,008	0,009	0,012	0,012	0,014	ne dissolved
Ce	μg/L	0,100	0,066	0,082	0,068	0,056	0,055	0,052	0,065	0,060	0,081	0,098	0,059	0,063	0,065	0,040	0,050	0,058	0,066	0,074	0,078	easured in th
La	μg/L	0,042	0,032	0,051	0,033	0,027	0,027	0,028	0,030	0,029	0,041	0,052	0,030	0,030	0,031	0,020	0,026	0,027	0,039	0,036	0,041	ntrations me
Solimões River	Manacapuru Station	27/03/2003	08/04/2003	09/06/2003	10/08/2003	10/09/2003	10/11/2003	10/12/2003	10/01/2004	10/03/2004	10/04/2004	10/05/2004	10/07/2004	10/08/2004	10/09/2004	10/10/2004	10/11/2004	10/12/2004	10/01/2005	10/02/2005	10/03/2005	Table 4: REE concer 2005

- 27 -

Discharge	m ³ /s	50930	53210	27020	4877	12170	31590	42700	51720	56094	51607	34110	20398	10191	17983	31159	43809	51524	56094	51607	34110	2003 to June
Yb	μg/L	0,008	I	0,005	0,001	0,001	0,004	0,020	0,016	0,012	0,007	0,010	0,007	0,001	0,002	0,011	0,008	0,010	0,006	0,006	0,006	rom March 2
Er	µg/L	0,012	ı	0,005	0,001	0,001	0,004	0,029	0,021	0,016	0,009	0,011	0,009	0,001	0,002	0,013	0,011	0,013	0,008	0,008	0,011	deira River f
Dy	µg/L	0,027	0,015	0,010	0,001	0,003	0,008	0,061	0,042	0,032	0,018	0,025	0,018	0,003	0,006	0,023	0,022	0,026	0,015	0,017	0,025	je of the Ma
Gd	μg/L	0,044	0,018	0,017	0,002	0,003	0,011	0,086	0,054	0,042	0,023	0,040	0,026	0,003	0,008	0,030	0,028	0,033	0,022	0,021	0,036	iver discharç
Sm	µg/L	0,035	0,021	0,017	0,001	I	0,008	0,080	0,055	0,040	0,023	0,036	0,021	0,004	0,006	0,032	0,026	0,031	0,020	0,017	0,037	22µm) and r
Nd	μg/L	0,129	0,077	0,062	0,007	0,012	0,036	0,271	0,178	0,136	0,076	0,119	0,087	0,014	0,026	0,114	0,099	0,110	0,065	0,060	0,121	l phase (<0.2
Pr	µg/L	0,027	0,015	0,011	0,002	0,002	0,008	0,055	0,036	0,028	0,017	0,025	0,021	0,004	0,005	0,022	0,019	0,023	0,014	0,012	0,027	he dissolved
Ce	µg/L	0,192	0,108	0,084	0,013	0,015	0,051	0,311	0,216	0,148	0,096	0,170	0,134	0,036	0,030	0,116	0,109	0,114	0,078	0,069	0,186	leasured in t
La	μg/L	0,070	0,047	0,035	0,007	0,009	0,019	0,136	0,094	0,076	0,053	0,071	0,061	0,020	0,015	0,054	0,050	0,057	0,041	0,032	0,085	itrations m
Madeira River	Porto Velho Station	27/03/2003	01/04/2003	10/06/2003	10/10/2003	10/12/2003	10/01/2004	10/02/2004	10/03/2004	10/04/2004	10/05/2004	10/06/2004	10/07/2004	10/11/2004	10/12/2004	10/01/2005	10/02/2005	10/03/2005	10/04/2005	10/05/2005	10/06/2005	Table 5: REE concer 2005

- 28 -

Yb µg/L	0,018	0,026 0.021	0,002	0,006	0,005	0,013	0,006	0,014	0,014	0,021	0,1
Er µg/L	0,022	0,032 0.027	0,003	0,007	0,004	0,017	0,007	0,018	0,017	0,027	0,2
Dy µg/L	0,042	0,066 0.058	0,006	0,014	0,009	0,035	0,012	0,037	0,032	0,056	0,4
Gd µg/L	0,056	0,080 0.079	0,008	0,017	0,011	0,046	0,014	0,050	0,043	0,073	0,5
Sm µg/L			·						,	·	·
Nd µg/L	0,223	0,357 0.345	0,023	0,079	0,041	0,212	0,051	0,195	0,172	0,343	2,0
Pr µg/L	0,050	0,082 0.082	0,005	0,018	0,009	0,048	0,011	0,045	0,041	0,083	0,5
Ce µg/L	0,363	0,598 0.616	0,032	0,127	0,063	0,345	0,066	0,319	0,281	0,614	3,3
La µg/L	0,157	0,259 0.276	0,028	0,059	0,028	0,160	0,046	0,141	0,127	0,270	1,6
Curuai's floodplain Sale Lake	01/07/2002	01/08/2002 01/09/2002	10/10/2002	10/02/2003	01/03/2003	10/05/2003	10/06/2003	10/07/2003	10/08/2003	10/09/2003	Flux to the Amazon River (T/y)

Table 6: REE concentration in the Sale Lake dissolved phase (<0,22µm) from July 2002 to September 2003. Average REE fluxes are also reported in T.yr-1.

Source	Surface	Atlantic	Global c	ceans	Keterence
	T/yr	%	T/yr	%	
Total	4300	100	8600	100	Tachikawa et al., 2003
2% Dust leaching	133	က	400	5	Tachikawa et al., 2003
Rivers	600	14	1719	20	Tachikawa et al., 2003
Missing	3567	83	6482	75	Tachikawa et al., 2003
Amazon literature	374	ດ	374	4	Stordal and Wasserburg, 1986
Amazon annual	607	14	607	7	This study
Amazon min	165	4	165	2	This study
Amazon max	1277	30	1277	15	This study

Table 7. Summary of published Nd inputs to the surface Atlantic and global Oceans. Our annual, minimum and maximum fluxes of dissolved Nd to the surface Atlantic (this study) are compared to the current Amazon input (Stordal and Wasserburg, 1986; used by Goldstein and Jacobson, 1988 and Tachikawa et al., 2003). Dissolved river Nd inputs are assumed to desorb 100% from coagulated colloids in estuaries (Tachikawa et al., 2003).



Figure 1: Location of the sampling point in the Amazon Basin. Focus on the Òbidos area and on the floodplain of Curuaí with a special attention to the Sale Lake



Figure 2a-h.



Figure 3 Yb/Nd ratio and Ce/Ce* (both on left axis) seasonal variation for the Amazon River at Obdios (a), the Negro River (b), the Solimões River (c) and the Madeira River (d). Discharge (10⁵ m³.sec⁻¹) is indicated as grey surface area for each river. Error bars indicate 2 sigma standard deviations.



Figure 4a-b. Upper crust normalized REE patterns for the Curuaí várzea (a), and seasonal concentration trends for the period July 2002 – September 2003 (b). Included for reference are the observed REE patterns at Obdidos (a; grey), and the seasonal Nd concentrations at Obdios (b; dashed black line), as well as the discharge at Óbidos (b; grey area). Note difference in discharge units between Obidos and Curuai in the legend.



Figure 5. Monthly interpolated dissolved Nd flux (T/yr) at Óbidos (black line) and annual average of 607 T/yr (blue line). The previous estimate used in global Nd ocean box models (Tachikawa et al., 2003) is based on data from Stordal and Wasserburg (1984) and is shown in red.



Figure 6. Linear correlation between monthly discharge (10⁵ m³.sec⁻¹) and Nd Flux (t.yr⁻¹) of the Amazon River at Obidos station.



Figure 7: Hydrograph of the Amazon River at Óbidos station. A comparison is made between measured (blue) and calculated (red) discharge, with the latter based on summing the Negro, Solimões and Madeira tributaries. The difference (black) between measured and calculated discharge reflect the floodplain filling and discharging dynamics after a 4% correction for missing tributaries.



Figure 8a-c. Mass balance results for La (a), Nd (b), and Yb (b) fluxes (t.yr⁻¹). Solid curves represent the the observed fluxes for the Amazon at Óbidos (black), the Negro (red), the Solimões (blue) and the Madeira (green). The calculated flux at Óbidos is given by the dashed black line. The five months for which all tributaries as well as the Amazon at Óbidos were sampled are indicated by square (observed) and round (calculated) symbols, including their 1 sigma standard deviations. Extrapolated várzea floodplain fluxes between Manaus and Óbidos are shown in yellow.



Figure 9. Mismatch factors, R(obs/calc) between the observed and the calculated dissolved REE fluxes of the Amazon River at Óbidos during the high water (blue lines, square symbols) and low water (red lines, round symbols) stages. The UC normalized Amazon (grey solid lines) and Negro patterns (black dashed lines) are included for reference.
Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des problématiques liées aux grands fleuves du monde, et notamment celles des fleuves tropicaux. Dans un hydro-système aussi complexe que celui de l'Amazone, cette étude est une première approche des interrelations entre le Fleuve et sa plaine d'inondation. L'étude de ces relations demande avant tout l'acquisition de données fiables autant en géochimie qu'en hydrologie. Ceci a été possible grâce aux réseaux développés par l'IRD à travers le programme ORE-Hybam. Cependant, le fonctionnement des plaines d'inondation est un problème complexe qui ne se résout pas en trois ans et nous avons donc resserré notre étude autour de problématiques pour lesquelles nous avons jugé que nos données permettaient une approche scientifique raisonnable et pertinente.

En ce qui concerne le bassin amazonien, cette étude représente la deuxième étude hydrogéochimique de plaine d'inondation amazonienne après celle réalisé par Weber et al. (1996) sur le lac Callado. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux éléments traces dont les variations temporelles dans le cours principal de l'Amazone semblaient être gouvernées par les processus existants dans les lacs de plaine d'inondation. Cette hypothèse de départ nous a conduits à étudier le comportement de ces éléments dans les sédiments, la colonne d'eau et la végétation de ces milieux.

• Etude des sédiments de la plaine d'inondation

La première problématique que nous avons abordée est celle de la nature et de l'évolution des sédiments dans la plaine d'inondation.

Nous avons dans un premier temps pu mettre en évidence que les sédiments présents dans la várzea subissent des transformations chimiques et présentent des enrichissements (notamment en K) et des appauvrissements (notamment en Ca, Sr et Na) par rapport aux particules en suspension dans le fleuve résultants de phénomènes « diagénétiques précoces » et des enrichissements en matière organique. Nous avons également montré que la nature minérale des sédiments évolue spatialement entre les lacs distaux et proximaux, avec une altération plus poussée des sédiments dans la partie distale de la várzea. Ceci nous a amené à proposer un schéma explicatif de sédimentation dans la plaine d'inondation de

Curuaí, avec deux sources distinctes de sédiments, l'Amazone et le bassin versant local.

• Etude de la variabilité chimique dans la colonne d'eau

La deuxième problématique abordée au cours de ce travail est l'évolution des concentrations en éléments dans la phase dissoute au sein de la colonne d'eau et la représentativité des échantillons de surface.

Nous sommes partis du constat que la colonne d'eau présentait des hétérogénéités pour les concentrations de certains éléments traces, sans pour autant présenter de stratification physique. Nous avons montré que les concentrations en éléments sont relativement constantes dans la colonne d'eau sauf pour les éléments (AI, Fe, Mn, TRs) qui semblent contrôlées par la précipitation / dissolution de phases minérales telle que les oxydes ou oxy-hydroxydes métalliques. Nous avons également mis en lumière le rôle important des blooms phytoplanctoniques sur la répartition des éléments par voie directe (incorporation) ou indirecte (variation de pH, adsorption sur les surfaces organiques).

Nous considèrerons donc pour la partie modélisation que les échantillons de surface sont représentatifs de l'ensemble de la colonne d'eau sauf lors de bloom phytoplanctonique en période de hautes eaux.

• Modélisation hydrogéochimique

La troisième problématique à laquelle nous nous sommes confrontée est la modélisation des transferts d'éléments dans la plaine d'inondation.

A l'aide de la modélisation des circulations d'eau dans la várzea et de son couplage avec les données géochimiques, nous avons montré que les mélanges dans les lacs sont dominés par l'influence de l'Amazone pendant la majeure partie du cycle hydrologique et que le ruissellement et les apports phréatiques n'ont d'impacts que lors de la période de basses eaux. Nous avons également pu déterminer que la plaine d'inondation est avant tout un lieu de transit pour les éléments dissous et que ces derniers n'y subissent qu'un stockage temporaire de l'ordre de la centaine de jour, à l'exception du Fe (200 jours) et du Mn (>1000 jours). Concernant les flux des éléments traces, l'impact des várzeas sur le cours moyen de l'Amazone ne semble significatif que lors de la vidange des plaines d'inondation, pendant la période de décrue du Fleuve. L'ordre de grandeur du stockage théorique de l'eau représenté par l'ensemble des zones d'inondation le long de l'Amazone entre Manaus et Óbidos est de l'ordre de 4% du flux hydriques de l'Amazone.

• Impact de la végétation sur le transfert des éléments traces

Le rôle du comportement végétal a également été abordé dans ce travail. Nous avons ici réalisé une première tentative de budget de transfert des éléments en trace dans le compartiment végétation en milieu tropical et en particulier dans les plaines d'inondation. L'étude, menée dans la plaine d'inondation de l'Ile de la Marchantaria, nous a permis de mettre en évidence le fort impact local du développement des plantes annuelles et pérennes sur le cycle des éléments en traces. En effet, les éléments mesurés dans les 4 espèces échantillonnées présentes des concentrations élevées. Les éléments les plus enrichis dans les plantes par rapport aux eaux des lacs sont Al, Mn Cu et Rb. De plus, nous avons mis en évidence que les concentrations en éléments dans les plantes varient temporellement en fonction des concentrations dans les lacs. Nous avons ensuite généralisé nos observations à l'échelle du bassin amazonien. Il en ressort que les plantes recyclent et stockent annuellement une quantité importante d'éléments, comparable aux flux dissous exportés par l'Amazone chaque année. Nous proposons dès lors de tenir compte de l'influence de ce compartiment dans les études de bassin versant à court et moyen terme. En effet, le cycle des éléments dans la végétation n'est à l'équilibre qu'à long terme. De fait, il est important de ne pas négliger ce compartiment lors des études à petite échelle de temps, la végétation constituant à cette échelle un puits important d'élément.

Dynamique des variations saisonnières de l'Amazone : Cas des Terres Rares

Enfin, nous avons étudié les Terres Rares dans la phase dissoute de l'Amazone et de ses principaux affluents au cours de deux cycles hydrologiques. Nous avons montré qu'il existe une variation des concentrations saisonnières en TRs dans la phase dissoute de l'amazone, en phase avec l'hydrogramme de crue de l'Amazone à Óbidos. Ces variations sont reproductibles sur les deux années d'observation. Le bilan de masse calculé à partir des flux dissous des trois principaux tributaires montre un quasi-conservatisme des TRs légères au cours du temps alors que les TRs intermédiaires et lourdes présentent un enrichissement lors des hautes eaux. Cet enrichissement en TRs lourdes, s'il est confirmé, peut être le fait de processus physico-chimiques se déroulant lors des mélanges entre des masses d'eau de propriétés différentes (par exemple eaux noires – eaux blanches) qui se produisent aux confluences entre les rivières où dans les plaines d'inondation, ces dernières participant activement au transfert des TRs dans le bassin amazonien. Enfin, nous présentons pour la première fois des flux saisonniers de TRs vers l'océan Atlantique. Les flux que nous avons calculés sont presque deux fois supérieurs à ceux publiés précédemment par les océanographes et présentent des variations saisonnières d'un facteur 4 entre crue et étiage.

Perspectives

Cette étude rend compte des résultats acquis mais aussi des difficultés que nous avons rencontrées. Par exemple, les résultats de notre modélisation montrent de façon théorique que les apports hydriques latéraux et en particulier les apports de la nappe phréatique dans la várzea joueraient un rôle important dans le bilan hydrique et géochimique de la zone étudiée. Ce résultat n'a pas pu être validé in situ en raison de la localisation de la zone d'étude et des moyens techniques à mettre en œuvre (installation de piézomètre, mesures électriques, etc.). Il parait donc essentiel dans

les futures études de plaine d'inondation de caractériser avec précision, les apports de nappe. L'utilisation de piézomètres permettrais de mesurer la hauteur de l'aquifère au cours du temps. En parallèle, la mise en place de mesures géophysiques (sismique réflexion, mesure magnétiques ou résistivité électrique) permettra de caractériser la pente et l'extension de l'aquifère. La réalisation de plusieurs profils RMP (Résonance Magnétique Protonique), associés à des méthodes physiques plus classiques (électro-magnétisme en particulier) permettrait d'appréhender les paramètres principaux de l'aquifère d'alimentation.

Le deuxième point important qui n'a pu être réalisé pleinement dans cette étude est la caractérisation des états redox de certains éléments dans ces eaux. Pour cela, on peut envisager l'utilisation de DGT *in situ*. Cependant, les conditions climatiques sont un obstacle à la stabilité des gels. Il faut donc envisager des prélèvements directs, par exemple à l'aide de bougies poreuses sous vide. Nous pourrons ainsi prélever une quantité suffisante d'échantillon sans prendre le risque de perdre des éléments par oxydation et précipitation de métaux.

De façon générale, chaque origine d'apport, eau et particule, devra être caractérisé par des mesures isotopiques de l'O et de l'H (Ladouche et al. 2001; Joerin et al. 2002). Des mesures sont déjà en cours sur la plaine d'inondation de Curuaí. Il a été montré que ces mesures isotopiques couplées aux mesures des concentrations en Cl peuvent améliorer le calage des modèles de circulation hydrique (Turner et Townley 2006). Nous pouvons également envisager l'étude des isotopes stables du Cl pour nous permettre de discriminer nos sources d'eau de façon plus pertinente (Duane et al. 2004; Godon et al. 2004; Lavastre et al. 2005). Pour le traçage des particules, il semble important de mesurer les rapports isotopiques (Sr, Nd) pour pouvoir distinguer au mieux les différentes sources de particules (Dasch 1969; Dia et al. 1992; Revel et al. 1996; Freydier et al. 2001). Enfin, l'utilisation du couple (\Box ¹³C : \Box ¹⁵N) permettra de différencier les compartiments biologiques (végétation, plancton, organismes benthiques) de carbone organique dans la plaine d'inondation (Peterson 1999)

Une autre difficulté que nous avons identifiée, est que les circulations des masses d'eau dans les entrées/sorties de la plaine sont mal contraintes. L'utilisation de courantomètres fixes permettrait d'enregistrer en continu les circulations au cours du temps.

L'étude de la plaine d'inondation de Curuaí a révélé la complexité et la variété de ces milieux. Il semble donc important de ne pas s'arrêter à la várzea de Curuaí mais de multiplier ce genre d'étude, sur des plaines peut-être moins étendues et moins complexes, pour contraindre au mieux les échanges várzeas/fleuve.

Les résultats de la modélisation obtenus sur la várzea montrent de fortes variations interannuelles des bilans hydriques et sédimentaires qui justifient un suivi à long terme de ce site afin de bien identifier ses relations avec l'Amazone. Ce suivi, initié en 1997 pour l'hydrologie et en 2001 pour les matières en suspension et géochimie, se poursuit actuellement. Chaque année la várzea contribue à hauteur d'environ 0.16% du débit de l'Amazone et 1% du flux de surface de MES dans l'Amazone. En admettant un comportement similaire pour les zones d'inondation situées entre Manaus et Óbidos, cette contribution serait d'environ 4%, valeur proche de celle proposée par Martinez et al. (soumis), et d'environ 10% pour le flux sédimentaire de surface. L'étude géochimique des sédiments dans les várzeas a été abordée dans ce travail mais est loin d'être exhaustif. Nous avons montré que le devenir de ces sédiments dans les plaines d'inondations est complexe et que des processus de diagenèse précoce ont été identifiés dans ces milieux. Ces résultats semblent importants car ils montrent que la signature minéralogique des sédiments n'est pas fixée définitivement au moment de l'érosion des sols mais qu'elle évolue durant les phases de transport et de dépôt.

Il me parait important de développer des approches pluridisciplinaires dans le cadre d'étude sur ce type de milieu pour essayer de mieux comprendre les relations entre les plantes et leurs réservoirs sources (eau, sol, atmosphère) et de mieux prendre en compte l'impact des communautés planctoniques sur la chimie des eaux.

Bibliographie

Admiraal, W., G. M. J. Tubbing et L. Breebaart (1995). "Effect of Phytoplankton on Metal Partitioning in the Lower River Rhine." <u>Water Research</u> **29**(3): 941-946

Albert, J. S. (2002). "Eternal Vigilance on an Amazon Floodplain." <u>Current Biology</u> **12**(13): R442-R443

Allison, J. D., D. S. Brown et K. J. Novo-Gradac (1991). <u>Mintega2/Prodefa2, a</u> <u>Geochemical Assessment Model for Environmental Sytems : Version 3.0 User's</u> <u>Manual</u>. Athens, GA: 81.

Aquilina, L., J. F. Sureau et M. Steinberg (1997). "Comparison of Surface-, Aquiferand Pore-Waters from a Mesozoic Basin and Its Underlying Palaeozoic Basement, Southeast France: Chemical Evolution of Waters and Relationships between Aquifers." <u>Chemical Geology</u> **138**(3-4): 185-209

Aries, S., M. Valladon, M. Polve et B. Dupre (2000). "A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in Icp-Ms Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples." <u>Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards</u> <u>and Geoanalysis</u> **24**(1): 19-31

Aucour, A.-M., F.-X. Tao, P. Moreira-Turcq, P. Seyler, S. Sheppard et M. Benedetti (2003). "The Amazon River: Behaviour of Metals (Fe, Al, Mn) and Dissolved Organic Matter in the Initial Mixing at the Rio Negro/Solimões Confluence." <u>Chemical Geology</u> **197**: 271-285

Audry, S., J. Schafer, G. Blanc, C. Bossy et G. Lavaux (2004). "Anthropogenic Components of Heavy Metal (Cd, Zn, Cu, Pb) Budgets in the Lot-Garonne Fluvial System (France)." <u>Applied Geochemistry</u> **19**(5): 769-786

Baeyens, B. et M. H. Bradbury (1997). "A Mechanistic Description of Ni and Zn Sorption on Na-Montmorillonite .1. Titration and Sorption Measurements." <u>Journal of</u> <u>Contaminant Hydrology</u> **27**(3-4): 199-222

Banfield, J. F. et R. A. Eggleton (1988). "Transmission Electron Microscope Study of Biotite Weathering." <u>Clays-Clay-Mineralogy</u> **36**(1): 47-60

Bauluz, B., M. J. Mayayo, C. Fernandez-Nieto et J. M. González-López (2000). "Geochemistry of Precambrian and Paleozoic Siliclastic Rocks from the Iberian Range (Ne Spain): Implications for Source-Area Weathering, Sorting, Provenance, and Tectonic Setting." <u>Chemical Geology</u> **168**: 135-150

Baumgartner, A. et E. Reichel (1975). <u>The World Water Balance</u>. Amsterdam and New York: 179.

Beck, L., M. Gehlen, A. M. Flank, A. J. Van Bennekom et J. E. E. Van Beusekom (2002). "The Relationship between AI and Si in Biogenic Silica as Determined by Pixe and Xas." <u>Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms</u> **189**: 180-184

Bellanger, B., S. Huon, P. Steinmann, F. Chabaux, F. Velasquez, V. Vallès, K. Arn, N. Clauer et A. Mariotti (2004). "Oxic-Anoxic Conditions in the Water Column of a Tropical Freshwater Reservoir (Peña-Larga Dam, Nw Venezuela)." <u>Applied</u> <u>Geochemistry</u> **19**: 1295-1314

Benedetti, M., J. F. Ranville, M. Ponthieu et J. P. Pinheiro (2002). "Field-Flow Fractionation Characterization and Binding Properties of Particulate and Colloidail Organic Matter from the Rio Amazon and Rio Negro." <u>Organic Geochemistry</u> **33**: 269-279

Benedetti, M., S. Mounier, N. Filizola, J. Benaim et P. Seyler (2003). "Carbon and Metal Concentrations, Size Distributions and Fluxes in Major Rivers of the Amazon Basin." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1364-1377

Berggren, D. et J. Mulder (1995). "The Role of Organic Matter in Controlling Aluminum Solubility in Acidic Mineral Soil Horizons." <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u> **59**(20): 4167-4180

Blanc, G., Y. Lapaquellerie, N. Maillet et P. Anschutz (1999). "A Cadmium Budget for the Lot-Garonne Fluvial System (France)." <u>Hydrobiologia</u> **410**: 331-341

Bock, B., S. M. McLennan et G. N. Hanson (1998). "Geochemistry and Provenance of the Middle Ordovician Austin Glen Member (Normanskill Formation) and the Taconian Orogeny in New England." <u>Sedimentology</u> **45**: 635-655

Boger, P. D., J. L. Boger, L. M. Jones et G. Faure (1987). "Effect of Chemical Weathering on the Rb/Sr Date of Feldspar in Neogene Till, Mount Fleming, South Victoria Land, Antarctica." <u>Chemical Geology: Isotope Geoscience section</u> **65**(1): 35-44

Bonnet, M.-P., G. Barroux, P. Seyler, G. J.-O. Pecly, P. Moreira-Turcq, C. Lagane, G. Cochonneau, J. Viers, F. Seyler et J.-L. Guyot (2004). <u>Seasonal Links between the Amazon Corridors and Its Floodplain - the Case of the Várzea of Curuaí</u>. Foz do Iguaçu (Brazil), VIIth IAHS Scientific Assembly

Braun, J.-J., M. Pagel, A. Herbilln et C. Rosin (1993). "Mobilization and Redistribution of Rees and Thorium in a Syenitic Lateritic Profile: A Mass Balance Study." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **57**(18): 4419-4434

Brimhall, G. H., Christopher J. Lewis, C. Ford, J. Bratt, G. Taylor et O. Warin (1991). "Quantitative Geochemical Approach to Pedogenesis: Importance of Parent Material Reduction, Volumetric Expansion, and Eolian Influx in Lateritization." <u>Geoderma</u> **51**(1-4): 51-91

Brink, F. W. B., J. P. H. Leeuw, G. Velde et G. M. Verheggen (1993). "Impact of Hydrology on the Chemistry and Phytoplankton Development in Floodplain Lakes Along Lower Rhine and Meuse." <u>Biogeochemistry</u> **19**: 103-128

Browne, B. A. et C. T. Driscoll (1993). "Ph-Dependent Binding of Aluminum by a Fulvic Acid." <u>Environmental Science & Technology</u> **27**(5): 915-922

Bruland, K. W., K. J. Orians et J. P. Cowen (1991). "Interactive Influences of Bioactive Trace Metals on Biological Production in Oceanic Waters." <u>Limnology and</u> <u>Oceanography</u> **36**: 1555-1577

Bu-Olayan, A. H., R. Al-Hassan, B. V. Thomas et M. N. V. Subrahmanyam (2001). "Impact of Trace Metals and Nutrients Levels on Phytoplankton from the Kuwait Coast." <u>Environment International</u> **26**: 199-203

Callède, J., J. L. Guyot, J. Ronchail, Y. L'Hote, H. Niel et E. De Oliveira (2004). "Evolution of the River Amazon's Discharge at Obidos from 1903 to 1999." <u>Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques</u> **49**(1): 85-97 Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell et C. M. Sakamoto (2005). "Manganese and Iron Distributions Off Central California Influenced by Upwelling and Shelf Width." <u>Marine Chemistry</u>

Choppin, G. R. et E. N. Rizkalla (1994). "Chapter 128 Solution Chemistry of Actinides and Lanthanides." <u>Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths</u> **18**: 559-590

Ciutat, A. et A. Boudou (2003). "Bioturbation Effects on Cadmium and Zinc Transfers from a Contaminated Sediment and on Metal Bioavailability to Benthic Bivalves." <u>Environ. Toxicol. Chem.</u> **22**: 1574-1581

Cochlan, W. P., D. A. Bronk et K. H. Coale (2002). "Trace Metals and Nitrogenous Nutrition of Antarctic Phytoplankton: Experimental Observations in the Ross Sea." <u>Deep-Sea Research Part II</u> **49**: 3365-3390

Coppin, F., G. Berger, A. Bauer, S. Castet et M. Loubet (2002). "Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite." <u>Chemical Geology</u> **182**(1): 57-68

Costa, A. C. S., J. M. Bigham, C. A. Tormena et J. C. Pintro (2004). "Clay Mineralogy and Cation Exchange Capacity of Brazilian Soils from Water Contents Determined by Thermal Analysis." <u>Thermochimica Acta</u> **413**(1-2): 73-79

Costa, M. H. et J. A. Foley (1999). "Trends in Hydrologic Cycle of the Amazon Basin." Journal of Geophysical Research **104**(12): 14189-14198

Croot, P. L., B. Karlson, A. Wulff, F. Linares et K. Andersson (2002). "Trace Metal/Phytoplankton Interactions in the Skagerrak." <u>Journal of Marine Systems</u> **35**: 39-60

Cullman (1999). Experimentelle Untersuchung Zur Wasser Und Stoffdynamik in Überflutungsgebeit Des Amazonas. <u>Hydrologie</u>. Dresden, Technische Universität: 51.

Dasch, E. J. (1969). "Strontium Isotopes in Weathering Profiles, Deep-Sea Sediments, and Sedimentary Rocks." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **33**(12): 1521-1552 De Cabo, L., A. Puig, S. Arreghini, H. F. Olguín, R. Seoane et I. Obertello (2003). "Physiochemical Variables and Plankton from the Lower Delta of the Paraná River (Argentina) in Relation to Flow." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1279-1290

Devol, A. H., T. M. Zaret et B. R. Forsberg (1984). "Sedimentary Organic Matter Diagenesis and Its to the Carbon Budget of Tropical Amazon Floodplain Lakes." **22**: 1299-1304

Dia, A., B. Dupre et C. J. Allegre (1992). "Nd Isotopes in Indian Ocean Sediments Used as a Tracer of Supply to the Ocean and Circulation Paths." <u>Marine Geology</u> **103**(1-3): 349-359

Dosseto, A., B. Bourdon, J. Gaillardet, C. J. Allegre et N. Filizola (2006). "Time Scale and Conditions of Weathering under Tropical Climate: Study of the Amazon Basin with U-Series." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> In Press

Drever, J. I. (1988). <u>The Geochemistry of Natural Waters</u>. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall: 436

Drever, J. I. (1994). "The Effect of Land Plants on Weathering Rates of Silicate Minerals." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **58**(10): 2325-2332

Druffel, E. R. M., J. E. Bauer et S. Griffin (2005). "Input of Particulate Organic and Dissolved Inorganic Carbon from the Amazon to the Atlantic Ocean." <u>Geochemistry</u> <u>Geophysics Geosystems</u> **6**(3): 1-7

Duane, M. J., A. Al-Zamel et C. J. Eastoe (2004). "Stable Isotope (Chlorine, Hydrogen and Oxygen), Geochemical and Field Evidence for Continental Fluid Flow Vectors in the Al-Khiran Sabkha (Kuwait)." <u>Journal of African Earth Sciences</u> **40**(1-2): 49-60

Dunne, T., L. A. K. Mertes, R. H. Meade, J. E. Richey et B. R. Forsberg (1998). "Exchanges of Sediment between the Flood Plain and Channel of the Amazon River in Brazil." <u>Geological Society of America Bulletin</u> **110**: 450-467

Elbaz-Poulichet, F., P. Seyler, L. Maurice-Bourgoin, J.-L. Guyot et C. Dupuy (1999). "Trace Element Geochemistry in the Upper Amazon Drainage Basin (Bolivia)." <u>Chemical Geology</u> **157**: 319-334 Elderfield, H. et M. J. Greaves (1982). "The Rare Earth Elements in Seawater." <u>Nature</u> **296**: 214-219

Etheridge, D. M., R. L. Steele, R. L. Langelfelds, R. J. Francey, J. M. Barnola et V. I. Morgan (1996). "Natural and Anthropogenic Changes in Athmospheric Co₂ over the Last 1000 Years from Air in Antarctic Ice and Firn." <u>Journal of Geophysical</u> <u>Research-Athmosphere</u> **101**(4115-4128)

Fein, J. B., C. J. Daughney, N. Yee et T. A. Davis (1997). "A Chemical Equilibrium Model for Metal Adsorption onto Bacterial Surfaces." <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u> **61**(16): 3319-3328

Fein, J. B., A. M. Martin et P. G. Wightman (2001). "Metal Adsorption onto Bacterial Surfaces: Development of a Predictive Approach." <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u> **65**(23): 4267-4273

Ferris, A. P. et W. B. Jepson (1975). "The Exchange Capacities of Kaolinite and the Preparation of Homoionic Clays." <u>Journal of Colloid and Interface Science</u> **51**(2): 245-259

Filizola, N. (2003). Transfert Sédimentaire Actuel Par Les Fleuves Amazoniens. <u>Hydrologie-Géologie</u>. Toulouse, Paul Sabatier: 285.

Filizola, N. et J.-L. Guyot (2004). "The Use of Doppler Technology for Suspended Sediment Discharge Determination in the Amazon River." <u>Hydrological Sciences</u> Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques **49**(1): 143-153

Fitzwater, S. E., K. S. Johnson, R. M. Gordon, K. H. Coale et W. O. Smith Jr (2000). "Trace Metals Concentrations in the Ross Sea and Their Relationship with Nutrients and Phytoplankton Growth." <u>Deep-Sea Research Part II</u> **47**: 3159-3179

Forsberg, B. R., T. P. Pimentel et A. D. Nobre (1991). "Photosynthetic Parameters for Phytoplankton in Amazon Floodplain Lakes, April / May 1987." **24**: 1188-1191

Frew, R., A. Bowie, P. L. Croot et S. Pickmere (2001). "Macronutrient and Trace Metal Geochemistry of an in Situ Iron-Induced Southern Ocean Bloom." <u>Deep-Sea</u> <u>Research Part II</u> **48**: 2467-2481

Freydier, R., B. Dupre et J. P. Lacaux (1998). "Precipitation Chemistry in Intertropical Africa." <u>Atmospheric Environment</u> **32**(4): 749-765

Freydier, R., A. Michard, G. De Lange et J. Thomson (2001). "Nd Isotopic Compositions of Eastern Mediterranean Sediments: Tracers of the Nile Influence During Sapropel S1 Formation?" <u>Marine Geology</u> **177**(1-2): 45-62

Furch, K., W. J. Junk, J. Dieterich et N. Kochert (1983). "Seasonal Variations in the Major Cation (Na, K, Mg, and Ca) Content of the Water of Lago Camaleao, an Amazonian Floodplain-Lake near Manaus, Brazil." <u>Amazoniana</u> **8**(1): 75-89

Furch, K. (1984). "Seasonal Variation of the Major Cation Content of the Varzea-Lake Lago Camaleao, Middle Amazon, Brazil, in 1981 and 1982." <u>Verh.Internat.Verein.Limno</u> **22**: 1288-1293

Furch, K. et H. Klinge (1989). Chemical Relationships between Vegetation, Soil and Water in Contrasting Inundation Areas of Amazonia. <u>Mineral Nutrients in Tropical</u> <u>Forest and Savanna Ecosystems</u>. J. Proctor. Oxford, Blackwell Scientific Publications: 189-204

Furch, K. et W. J. Junk (1993). "Seasonal Nutrient Dinamics in an Amazonian Floodplain Lake." <u>Arch.Hydrobiol.</u> **128**(3): 277-285

Gaillardet, J., B. Dupré, C. J. Allègre et P. Négrel (1997). "Chemical and Physical Denudation in the Amazon River Bassin." <u>Chemical Geology</u> **142**: 141-173

Gaillardet, J., J. Viers et B. Dupre (2003). Trace Elements in River Waters (Ed.J.I. Drever). <u>Treatise on Geochemistry</u>. E. D. HollandetK. K. Turekian. Oxford, Elsevier-Pergamon. **5:** 225-263

Gasco, G. et A. Mendez (2005). "Sorption of Ca2+, Mg2+, Na+ and K+ by Clay Minerals." <u>Desalination</u> **182**(1-3): 333-338

Gat, J. R. et E. Matsui (1991). "Atmospheric Water Balance in the Amazon Basin : An Isotopic Evapotranspiration Model." <u>Journal of Geophysical Research</u> **96**(7): 13179-13188

Gelabert, A., O. S. Pokrovsky, J. Schott, A. Boudou, A. Feurtet-Mazel, J. Mielczarski, E. Mielczarski, N. Mesmer-Dudons et O. Spalla (2004). "Study of Diatoms/Aqueous Solution Interface. I. Acid-Base Equilibria and Spectroscopic Observation of Freshwater and Marine Species." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **68**(20): 4039-4058

Gelabert, A., O. S. Pokrovsky, C. Reguant, J. Schott et A. Boudou (in press). "A Surface Complexation Model for Cadmium and Lead Adsorption onto Diatom Surface." <u>Journal of Geochemical Exploration</u> **In Press, Corrected Proof**

Georgescu-Roagen, N. (1971). <u>The Entropy Law and the Economic Processes</u>. Cambridge/MA, Harvard University Press: 476.

Gerard, M., P. Seyler, M. F. Benedetti, V. P. Alves, G. R. Boaventura et F. Sondag (2003). "Rare Earth Elements in the Amazon Basin." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1379-1392

Godon, A., N. Jendrzejewski, H. G. M. Eggenkamp, D. A. Banks, M. Ader, M. L. Coleman et F. Pineau (2004). "A Cross-Calibration of Chlorine Isotopic Measurements and Suitability of Seawater as the International Reference Material." <u>Chemical Geology</u> **207**(1-2): 1-12

Godoy, J. M. et M. L. Godoy (2006). "Natural Radioactivity in Brazilian Groundwater." Journal of Environmental Radioactivity **85**(1): 71-83

Goldstein, S. J. et S. B. Jacobsen (1988). "Rare-Earth Elements in River Waters." <u>Earth and Planetary Science letters</u> **89**(1): 35-47

Gordeev, V. V., A. Z. Miklishansky, A. A. Migdisov et V. E. Artemyev (1985). "Rare Element Distribution in the Surface Suspended Material of the Amazon River, Some of Its Tributaries and Estuary." **58**: 225-243

Grelaud, J. (2004). Dynamique Et Caractérisation Des Sédiments Et Matières En Suspension Dans Les Zones D'inondation Du Cours Moyen De L'amazone. Toulouse, ENSEEIHT: 42.

Gromet, P. L. et L. T. Silver (1983). "Rare Earth Element Distributions among Minerals in a Granodiorite and Their Petrogenetic Implications." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **47**(5): 925-939

Gustafsson, P. J. (2000). Winhumicv ; <u>Http://Amov.Ce.Kth.Se/People/Gustafjp/Winhumicv.Htm</u>. Stockholm, KTH.

Guyot, J.-L., J. Callede, M. Molinier, V. Guimarães et E. Oliveira (1998). "La Variabilité Hydrologique Actuelle Dans Le Bassin De L'amazone." <u>Bull. Inst. Fr.</u> <u>études andines</u> **27**(3): 779-788

Guyot, J.-L., L. Soares, G. R. Boaventura, J. M. Jouanneau et N. Maillet (2006). "Surface Sediment Clay Minerals in the Amazon Basin : Spatial and Temporal Distribution." <u>CATENA</u>(In press)

Guyot, J. L. (1993). Hydrogéochimie Des Fleuves De L'amazonie Bolivienne. <u>Bordeaux</u>. Paris, ORSTOM: 261.

Guyot, J. L., J. M. Jouanneau, J. Quintanilla et J. G. Wasson (1993). "Les Flux De Matières Dissoutes Et Particulaires Exportés Des Andes Par Le Rio Béni (Amazonie Bolivienne), En Période De Crue." <u>Geodinamica Acta</u> **6**(4): 233-241

Harnois, L. (1988). "The Ciw Index: A New Chemical Index of Weathering." <u>Sedimentary Geology</u> **55**(3-4): 319-322

Hem, J. D. (1970). "Study and Interpretation of Chemicals Characteristics of Natural Waters." <u>U.S. Geol. Surv. Water-Supply-Paper</u> **1473**

Henderson, P. (1984). Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam, Elsevier: 350.

Hess, L. L., J. M. Melack, E. M. L. M. Novo, C. C. F. Barbosa et M. Gastail (2003). "Dual-Season Mapping of Wetland Inundation and Vegetation for Central Amazon Basin." <u>Remote Sensing of Environment</u> **87**: 404-428

Ibanez, M. S. R. (1998). "Phytoplankton Composition and Abundance of a Central Amazonian Floodplain Lake." <u>Hydrobiologia</u> **362**: 79-83

Ibanez, M. S. R., I. S. Nogueira II et L. Maurice-Bourgoin (2003). <u>Composição Da</u> <u>Comunidade Fitoplanctônica Da Várzea Do Curuaï, Amazonas</u>. LBA Conference, Brasilia, Brazil, LBA.

Ingri, J., A. Widerlund, M. Land, O. Gustafsson, P. Andersson et B. Ohlander (2000). "Temporal Variations in the Fractionation of the Rare Earth Elements in a Boreal River; the Role of Colloidal Particles." <u>Chemical Geology</u> **166**(1-2): 23-45

Irion, G. (1984). Clay Minerals of Amazonian Soils. <u>The Amazon</u>. H. Sioli. Dordrecht, Junk, W.: 201-214

Irion, G., W. J. Junk et J. A. S. N. de Mello (1997). The Large Central Amazon River Floodplains near Manaus : Geological, Climatological, Hydrological and Geomorphological Aspects. <u>The Central Amazon Floodplain</u>. W. J. Junk. Berlin, Springer. **126**

Joerin, C., K. J. Beven, I. lorgulescu et A. Musy (2002). "Uncertainty in Hydrograph Separations Based on Geochemical Mixing Models." <u>Journal of hydrology</u> **255**(1-4): 90-106

Johannesson, K. H. et M. J. Hendry (2000). "Rare Earth Element Geochemistry of Groundwaters from a Thick Till and Clay-Rich Aquitard Sequence, Saskatchewan, Canada." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **64**(9): 1493-1509

Johannesson, K. H., J. Tang, J. M. Daniels, W. J. Bounds et D. J. Burdige (2004). "Rare Earth Element Concentrations and Speciation in Organic-Rich Blackwaters of the Great Dismal Swap, Virginia, USA." <u>Chemical Geology</u> **209**: 271-294

Junk, W. J. (1982). "Amazonian Floodplains: Their Ecology, Present and Potential Use." <u>Revue d'hydrobiologie tropicale</u> **15**(4): 285-301

Junk, W. J. et C. Howard-Williams (1984). Ecology of Aquatic Macrophytes in Amazonia. In the Amazon Limnology and Landscape Ecology of a Mighty Tropical <u>River and Its Basin</u>. H. Sioli. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers: 269-293

Junk, W. J. (1985). The Amazon Floodplains : A Sink or a Source for Organic Carbon ? <u>Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers</u>. E. T. Degens, S. KempeetR. Herrera, SCOPE/UNEP: 267-283

Junk, W. J., P. B. Bayley et R. E. Sparks (1989). <u>The Flood Pulse Concept in River-Floodplain Systems</u>.

Junk, W. J. et M. T. F. Piedade (1993). "Biomass and Primary-Production of Herbaceous Plant Communities in the Amazon Floodplain." <u>Hydrobiologia</u> **263**: 155-162

Junk, W. J. (1997). The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsing System. <u>Ecological Studies</u>. Amsterdam, Springer. **126:** 525

Keeling, C. D. et T. P. Whorf (2000). Athmospheric Co2 Records from Sites in the Sio Air Sampling Network. <u>Trends : A Compendium of Data on Global Change</u>. O. R. N. Laboratory. Oak Ridge, Tenn.

Konhauser, K. O., W. S. Fyfe et B. I. Kronberg (1994). "Multi-Element Chemistry of Some Amazonian Waters and Soils." <u>Chemical Geology</u> **111**: 155-175

Kosuth, P. (2002). <u>Water and Sediment Dynamics in the Varzea of Lago Grande De</u> <u>Curuai</u>. Second international LBA Scientific conference, Manaus.

Kreibich, H. et J. Kern (2003). "Nitrogen Fixation and Denitrification in a Floodplain Forest near Manaus, Brazil." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1431-1441

Krivstov, V., E. Bellinger et D. Sigee (2003). "Ecological Study of *Stephanodiscus Rotula* During a Spring Diatom Bloom : Dynamics of Intracellular Elemental Concentrations and Correlations in Relation to Water Chemistry, and Implication for Overall Geochemical Cycling in a Temperate Lake." <u>Acta Oecologica</u> **24**: 265-274

Ladouche, B., A. Probst, D. Viville, S. Idir, D. Baque, M. Loubet, J.-L. Probst et T. Bariac (2001). "Hydrograph Separation Using Isotopic, Chemical and Hydrological Approaches (Strengbach Catchment, France)." Journal of hydrology **242**(3-4): 255-274

Langmuir, D. (1997). <u>Aqueous Environmental Geochemistry.</u> New Jersey, Prentice Hall: 600.

Latrubesse, E. M. et E. Franzinelli (2002). "The Holocene Alluvial Plain of the Middle Amazon River, Brazil." <u>Geomorphology</u> **44**: 241-257

Latrubesse, E. M., J. C. Stevaux et R. Sinha (2005). "Tropical Rivers." <u>Geomorphology</u> **70**(3-4): 187-206

Lavastre, V., N. Jendrzejewski, P. Agrinier, M. Javoy et M. Evrard (2005). "Chlorine Transfer out of a Very Low Permeability Clay Sequence (Paris Basin, France): 35cl and 37cl Evidence." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **69**(21): 4949-4961

Lee, J. H. et R. H. Byrne (1992). "Examination of Comparative Rare Earth Element Complexation Behavior Using Linear Free-Energy Relationships." <u>Geochimica et</u> <u>Cosmochimica Acta</u> **56**(3): 1127-1137

Lesack, L. F. W. et J. M. Melack (1995). "Flooding Hydrology and Mixture Dynamics of Lake Water Derived from Multiple Sources in an Amazon Floodplain Lake." <u>Water Ressources Research</u> **31**(2): 329-345

Lima, I. B. T., R. R. Rosa, F. M. Ramos et E. M. Leão de Moraes Novo (2003). "Water Level Dynamics in the Amazon Floodplain." <u>Advances in Water Ressources</u> **26**: 725-732

Lockhart, N. C. (1980). "Electrical Properties and the Surface Characteristics and Structure of Clays. I. Swelling Clays." <u>Journal of Colloid and Interface Science</u> **74**(2): 509-519

Lointier, M. (1995). Variation Saisonnière Et Flux De Quelques Éléments Majeurs Dans 3 Rivières De Guyanne Française. <u>Grands Bassins Fluviaux Périatlantiques</u>. J.-C. OlivryetJ. Boulègue. Paris, Orstom éditions: 391-410

Macalady, D. L., D. Langmuir, T. Grundl et A. Elzerman (1990). Use of Model-Generated Fe3+ Ion Activities to Compute Eh and Ferric Oxyhydroxide Solubilities in Anaerobic Systems. <u>Chemical Modelling of Aqueous Systems Ii</u>. D. C. MelchioretR. L. Basset. Washington, DC, Am. Chem. Soc. **416**: 350–367

Markert, B., F. Pedrozo, W. Geller, K. Ftiese, S. Korhammer, G. Baffico, M. Diaz et S. Wölfl (1997). "A Contribution to the Study of the Heavy Metal and Nutritional Element Status of Some Lakes in the Southern Andes of Patagonia." <u>The Science of Total Environment</u> **206**: 1-15

Martin, J. M. et M. Meybeck (1979). "Elemental Mass-Balance of Material Carried by Major World Rivers." <u>Marine Chemistry</u> **7**: 173-206

Martinelli, L. A., R. L. Victoria, L. S. L. Sternberg, A. Ribeiro et M. Z. Moreira (1996). "Using Stable Isotopes to Determine Sources of Evaporated Water to the Atmosphere in the Amazon Basin." <u>Journal of hydrology</u> **183**: 191-204

Martinelli, L. A., R. L. Victoria, P. B. De Camargo, M. De Cassia Piccolo, L. Mertes, J. E. Richey, A. H. Devol et B. R. Forsberg (2003). "Inland Variability of Carbon-Nitrogen Concentrations and D¹³c in Amazon Floodplain (Várzea) Vegetation and Sediment." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1419-1430

Martinez, J.-M. et T. Le Toan (2006). "Mapping of Flood Dynamics and Vegetation Spatial Distribution in the Amazon Floodplain Using Mutitemporal Sar Data." <u>Remote</u> <u>Sensing of Environment</u> **In Press**

Matsui, E., E. Salati, M. N. G. Ribeiro, C. M. Reis, A. C. F. N. S. Tancredi et J. R. Gat (1983). "Precipitation in the Central Amazon Basin : The Isotopic Composition of Rain and Athmospheric Moisture at Belem and Manaus." <u>Acta Amazonica</u> **13**(2): 307-369

Matus, P. et J. Kubova (2002). "Speciation of Aluminium in Waters and Soil Solutions." <u>Chemicke Listy</u> **96**(4): 174-181

Maurice-Bourgoin, L., B. Quemerais, P. Moreira-Turcq et P. Seyler (2003). "Transport, Distribution and Speciation of Mercury in the Amazon River at the Confluence of Black and White Waters of the Negro and Solimões Rivers." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1405-1417

Meade, R. H., C. F. Nordin, W. F. Curtis, F. M. Costa Rodrigues, C. M. Do Vale et J. M. Edmond (1979). "Sediment Loads in the Amazon River." **278**(5700): 161-163

Meade, R. H., T. Dunne, J. E. Richey, U. M. Santos et E. Salati (1985). "Storage and Remobilization of Suspended Sediment in the Lower Amazon River of Brazil." <u>Science</u> **228**: 488-490

Melack, J. M. (1984). "Amazon Floodplain Lakes : Shape, Fetch and Stratification." <u>Verh. Internat. Verein, Limnol.</u> **22**: 1278-1281

Melack, J. M., L. L. Hess, M. Gastil, B. R. Forsberg, S. K. Hamilton, I. B. T. Lima et E. Novo (2004). "Regionalization of Methane Emissions in the Amazon Basin with Microwave Remote Sensing." <u>Global Change Biology</u> **10**(5): 530-544

Mertes, L. (1994). "Rates of Flood-Plain Sedimentation on the Central Amazon River." <u>Geology</u> **22**: 171-174

Milliman, J. D. et R. H. Meade (1983). "World Wide Delivery of River Sediment to the Ocean." Journal of Geology **91**(1): 1-21

Molinier, M., J.-L. Guyot, V. Guimarães, E. Oliveira et N. Filizola (1997). Hydrologie Du Bassin Amazonien. <u>Environnement Et Développement En Amazonie Brésilienne</u>. H. Théry. Paris, Belin: 400

Moreira-Turcq, P., P. Seyler, J.-L. Guyot et H. Etcheber (2003a). "Characteristics of Organic Matter in the Mixing Zone of the Rio Negro and Rio Solimões of the Amazon River." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1393-1404

Moreira-Turcq, P., P. Seyler, J.-L. Guyot et H. Etcheber (2003b). "Exportation of Organic Carbon from the Amazon River and Its Main Tributaries." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1329-1344

Moreira-Turcq, P., J. M. Jouanneau, B. Turcq, P. Seyler, O. Weber et J.-L. Guyot (2004). "Carbon Sedimentation at Lago Grande De Curuaï, a Floodplain Lake in the Low Amazon Region : Insights into Sedimentation Rates." Palaeogeography,Palaeoclimatology,Palaeoecology **214**(1-2): 27-40

Morel, F. M. M. et N. M. L. Morel-Laurens (1983). Trace Metals and Plankton in the Oceans: Facts and Speculation. <u>Trace Metals in Seawater</u>. C. S. Wong, E. A. Boyle, K. W. Bruland, J. D. BurtonetE. D. Goldberg. New York, Plenum Press: 841-869

Morel, F. M. M. et R. J. M. Hudson (1985). The Geobiological Cycle of Trace Element in Aquatic Systems : Redfield Revisited. <u>Chemical Processes in Lakes</u>. W. Stumm. New York, John Wiley: 251-281 Morel, F. M. M., R. J. M. Hudson et N. M. Price (1991). "Limitation of Productivity by Trace Metals in the Sea." <u>Limnology and Oceanography</u> **36**: 1742-1755

Morel, F. M. M. et N. M. Price (2003). "The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Ocean." <u>Science</u> **300**: 944-947

Nesbitt, H. W. et G. M. Young (1984). "Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Considerations." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **48**(7): 1523-1534

Ohta, A. et I. Kawabe (2001). "Ree(Iii) Adsorption onto Mn Dioxide (Delta-Mno2) and Fe Oxyhydroxide: Ce(Iii) Oxidation by Delta-Mno2." <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u> **65**(5): 695-703

Oliver, B. G., E. M. Thurman et R. L. Malcolm (1983). "The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Colored Natural Waters." <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u> **47**: 2031-2035

Patel, N., S. Mounier, J. L. Guyot, C. Benamou et J. Y. Benaim (1999). "Fluxes of Dissolved and Colloidal Carbon, Along the Purus and Amazonas Rivers (Brazil)." <u>The Science of Total Environment</u> **229**: 53-64

Pauwels, H. et H. Talbo (2004). "Nitrate Concentration in Wetlands: Assessing the Contribution of Deeper Groundwater from Anions." <u>Water Research</u> **38**(4): 1019-1025

Peterson, B. J. (1999). "Stable Isotopes as Tracers of Organic Matter Input and Transfer in Benthic Food Webs: A Review." <u>Acta Oecologica</u> **20**(4): 479-487

Piedade, M. T. F., W. J. Junk et S. P. Long (1991). "The Productivity of the C₄ Grass *Echinochloa Polystachya* on the Amazon Floodplain." <u>Ecology</u> **72**: 1456-1463

Piedade, M. T. F., S. P. Long et W. J. Junk (1994). "Leaf and Canopy Photosynthetic Co₂ Uptake of a Stand of *Echinochloa Polystachya* on the Central Amazon Floodplain." <u>Oecologia</u> **97**: 193-201

Piedade, M. T. F., M. Worbes et W. J. Junk (2001). Geoecological Controls on Elemental Fluxes in Communities of Higher Plants in Amazonian Floodplains. <u>The</u> <u>Biogeochemistry of the Amazon Basin</u>. M. E. Mc Clain, R. L. VictoriaetJ. E. Richey. New York, Oxford University Press: 307-327

Pin, C. et C. Bassin (1992). "Evaluation of a Strontium-Specific Extraction Chromatographic Method for Isotopic Analysis in Geological Materials." <u>Analytica</u> <u>Chimica Acta</u> **269**(2): 249-255

Pokrovskii, O. S., V. S. Savenko et K. N. Timofeev (1997). "Mno2 Solubility and Mn Speciation in Water Solutions." <u>Doklady Akademii Nauk</u> **354**(3): 378-381

Pokrovskii, V. A. et H. C. Helgeson (1995). "Thermodynamic Properties of Aqueous Species and the Solubilities of Minerals at High Pressures and Temperatures : The System Al₂o₃-H₂o-Nacl." <u>American Journal of Science</u> **295**: 1255-1342

Revel, M., J. A. Sinko, F. E. Grousset et P. E. Biscaye (1996). "Sr and Nd Isotopes as Tracers of North Atlantic Lithic Particles: Paleoclimatic Implications." <u>Paleoceanography</u> **11**(1): 95-113

Reynolds, C. S. (1989). Physical Determinants of Seasonal Change in the Species Composition of Phytoplankton. <u>Phytoplankton Ecology: Succession in Plankton</u> <u>Communities</u>. U. Sommer. New York, Springer Verlag: 9-56

Roddaz, M., J. Viers, S. Brusset, P. Baby et G. Herail (2005). "Sediment Provenances and Drainage Evolution of the Neogene Amazonian Foreland Basin." <u>Earth and Planetary Science letters</u> **239**(1-2): 57-78

Roulet, M., M. Lucotte, J. R. D. Guimaraes et I. Rheault (2000). "Methylmercury in Water, Seston, and Epiphyton of an Amazonian River and Its Floodplain, Tapajos River, Brazil." <u>Science of the Total Environment</u> **261**(1-3): 43-59

Salati, E., A. Dall'Olio et E. Matsui (1979). "Recycling of Water in the Amazon Basin : An Isotopic Study." <u>Water Ressources Research</u> **15**(5): 1250-1258

Sampaio, A. et A. Northfleet (1973). <u>Estratigrafia E Correlação Das Bacias</u> <u>Sedimentares Brasileiras</u>. Ann. 27 cong. Soc. Bras. Geol., Aracaju. Savenko, A. V. (1989). "Elemental Composition of Ocean Plankton." <u>Geochemistry</u> <u>International</u>: 9-15

Schemel, L. E., T. R. Sommer, A. B. Müller-Solger et W. C. Harrell (2004). "Hydrologic Variability, Water Chemistry, and Phytoplankton Biomass in a Large Floodplain of the Sacramento River, Ca, U.S.A." <u>Hydrobiologia</u> **513**: 129-139

Schiewer, S. et B. Volesky (1995). "Modelling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption." <u>Environmental Science & Technology</u> **29**(12): 3049-3058

Schlesinger, W. H. (1997). <u>Biogeochemistry : An Analysis of Global Change.</u> Dordrecht, Academic Press: 588.

Schmidt, G. W. (1973). "Primary Production of Phytoplankton in the Three Types of Amazonian Waters. Iii. Primary Productivity of Phytoplankton in a Tropical Flood-Plain Lake of Central Amazonia, Lago Do Castanho, Amazonas, Brazil." <u>Amazoniana</u> **4**(4): 379-404

Seyler, P. et G. R. Boaventura (2003). "Distribution and Partition of Trace Metals in the Amazon Basin." <u>Hydrological Processes</u> **17**: 1345-1361

Shiklomanov, I. A. et A. A. Sokolov (1983). "Methodological Basis of World Water Balance Investigation and Computation." <u>IAHS Publication</u> **148**: 77-92

Sholkovitz, E. R. et N. N. Price (1980). "The Major Element Chemistry of Suspended Mater in the Amazon Estuary." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **57**: 2181-2190

Sholkovitz, E. R. (1989). "Artifacts Associated with the Chemical Leaching of Sediments for Rare-Earth Elements." <u>Chemical Geology</u> **77**: 47-51

Sholkovitz, E. R. (1995). "The Aquaticchemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries." <u>Aquatic Geochemistry</u> **1**: 1-34

Siegenthaler, U., H. Friedli, H. Loetscher, E. Moor, A. Neftel, H. Oeschger et B. Stauffer (1988). "Stable Isotope Ratios and Concentration of Co₂ in Air from Polar Ice Cores." <u>Annals of Glaciology</u> **10**(1-6)

Sioli, H. (1967). Studies in Amazonian Waters, Bel,m.

Sippel, S. J., S. K. Hamilton et J. M. Mellack (1992). "Inundation Area and Morphometry of Lakes on the Amazon River Floodplain, Brazil." <u>Archiv fuer</u> <u>Hydrobiologie</u> **123**(4): 385-400

Sippel, S. J., S. K. Hamilton, J. M. Melack et E. M. M. Novo (1998). "Passive Microwave Observations of Inundation Area and the Area/Stage Relation in the Amazon River Floodplain." <u>International Journal of Remote Sensing</u> **19**(16): 3055-3074

Stallard, R. F. et J. M. Edmond (1981). "Geochemistry of the Amazon 1. Precipitation Chemistry and the Marine Contribution to the Dissolved Load at the Peak Discharge." Journal of Geophysical Research **86**(C10): 9844-9858

Stallard, R. F. et J. M. Edmond (1983). "Geochemistry of the Amazon. 2. The Influence of Geology and Weathering Environment on the Dissolved Load." <u>Journal of Geophysical Research</u> **88**(C14): 9671-9688

Stumm, W. et B. Sulzberger (1992). "The Cycling of Iron in Natural Environments: Consideration Based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **56**(3233-3258)

Stumm, W. et J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry. New York, Wiley: 600.

Sunda, W. G. (1991). "Trace Metal Interaction with Marine Phytoplankton." <u>Biological</u> <u>Oceanography</u> **6**: 411-442

Tang, J. et K. H. Johannesson (2003). "Speciation of Rare Earth Elements in Natural Waters: Assessing the Role of Dissolved Organic Matter from the Modeling Approach." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **67**(13): 2321-2339

Tardy, Y., V. Bustillo, C. Roquin, J. Mortatti et R. Victoria (2005). "The Amazon. Bio-Geochemistry Applied to River Basin Management: Part I. Hydro-Climatology, Hydrograph Separation, Mass Transfer Balances, Stable Isotopes, and Modelling." <u>Applied Geochemistry</u> **20**(9): 1746-1829 Taylor, S. R. et S. M. Mc Lennan (1985). <u>The Continental Crust : Its Composition and Evolution</u>. Oxford, Blackwell: 328.

Tien, C.-J. (2004). "Some Aspect of Water Quality in a Polluted Lowland River in Relation to the Intracellular Chemical Levels in Planktonic and Epilithic Diatoms." <u>Water Research</u> **38**: 1779-1790

Tipping, E. et M. A. Hurley (1992). "A Unifying Model of Cation Binding by Humic Substances." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **56**: 3627-3641

Tipping, E. (1994). "Wham - a Chemical Equilibrium Model and Computer Code for Waters, Sediments, and Soils Incorporating a Discrete Site / Electrostatic Model of Ion-Binding by Humic Substances." <u>Computers Geosciences</u> **20**: 973-1023

Turner, J. V. et L. R. Townley (2006). "Determination of Groundwater Flow-through Regimes of Shallow Lakes and Wetlands from Numerical Analysis of Stable Isotope and Chloride Tracer Distribution Patterns." Journal of hydrology **In Press**

Van Bennekom, A. J., A. G. J. Buma et R. F. Nolting (1991). "Dissolved Aluminium in the Weddell-Scotia Confluence and Effect of Al on the Dissolution Kinetics of Biogenic Silica." <u>Marine Chemistry</u> **35**: 423-434

Van Hees, P. A. W. et U. S. Lundstrom (2000). "Equilibrium Models of Aluminium and Iron Complexation with Different Organic Acids in Soil Solution." <u>Geoderma</u> **94**(2-4): 201-221

Velde, B. et T. Church (1999). "Rapid Clay Transformations in Delaware Salt Marshes." <u>Applied Geochemistry</u> **14**(5): 559-568

Viana, C. D. B., J. V. Araujo, L. F. Pereira de Souza et A. I. de Carvalho (1976). Pedologia; Folha 21 Santarem. <u>Projeto Radambrasil</u>. Brasilia, Ministerio das Minas e Energia: 510

Vital, H. et K. Stattegger (2000). "Major and Trace Elements of Stream Sediments from the Lowermost Amazon River." <u>Chemical Geology</u> **168**(1-2): 151-168

Wang, W.-X. et R. C. H. Dei (2001). "Metal Uptake in a Coastal Diatom Influenced by Major Nutrients (N, P and Si)." <u>Water Research</u> **35**(1): 315-321

Weber, G. E., K. Furch et W. J. Junk (1996). "A Simple Modelling Approach Towards Hydrochemical Seasonality of Major Cations in a Central Amazonian Floodplain Lake." <u>Ecological Modelling</u> **91**: 39-56

Weiss, R. F. (1974). "Carbon Dioxide in Water and Seawater: The Solubility of a Non-Ideal Gas." <u>Marine Chemistry</u> **2**(3): 203-215

Wetzel, R. G. (1984). Limnology, Saunders College Publishing

White, A. F. et S. L. Brantley (1995). <u>Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals</u>. Washington, D.C., Mineralogical Society of America

White, A. F. et S. L. Brantley (2003). "The Effect of Time on the Weathering of Silicate Minerals: Why Do Weathering Rates Differ in the Laboratory and Field?" <u>Chemical Geology</u> **202**(3-4): 479-506

Whitfield, M. (2001). "Interactions between Phytoplankton and Trace Metals in the Ocean." <u>Advances in Marine Biology</u> **41**: 1-128

Wittenberg, H. et M. Sivapalan (1999). "Watershed Groundwater Balance Estimation Using Streamflow Recession Analysis and Baseflow Separation." <u>Journal of</u> <u>hydrology</u> **219**: 20-33

Yeghicheyan, D., J. Carignan, M. Valladon, M. B. Le Coz, F. Le Cornec, M. Castrec-Rouelle, M. Robert, L. Aquilina, E. Aubry, C. Churlaud, A. Dia, S. Deberdt, B. Dupr, R. Freydier, G. Gruau, O. Henin, A. M. de Kersabiec, J. Mace, L. Marin, N. Morin, P. Petitjean et E. Serrat (2001). "A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SIrs-4 (Nrc-Cnrc)." <u>Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis</u> **25**(2-3): 465-474

Yurkovskis, A. (2004). "Dynamics of Particulate Major and Trace Elements in the Lower Reaches of the Daugava River and Adjacent Area of the Gulf of Riga (Baltic Sea)." <u>Marine Pollution Bulletin</u> **49**: 249-263

Liste des figures

Figure 1 : Unités géomorphologiques et réseau hydrographique simplifié du bassin
Amazonien23
Figure 2 : Courbe hypsométrique du bassin de l'Amazone (Guyot 1993)24
Figure 3 : Réseau hydrologique de l'Amazone (F. Seyler, comm. pers.)25
Figure 4 : Répartitions des principaux cours d'eau du bassin amazonien en fonction
du pH et de l'alcalinité (meq/L) de leurs eaux. (P. Seyler, comm. pers.). Chaque
cadran peut être associé à un type d'eau (noire ou blanche)
Figure 5 : Hydrogramme moyen (données acquises de 1968-2004, ANA, Brésil) de
l'Amazone à Óbidos, du Madeira à Porto Velho, du Negro à Manaus et du
Solimões à Manacapuru. La bande bleue représente l'écart à la moyenne des
débits de l'amazone27
Figure 6 : Carte de situation des échelles limnimétriques et des mesures de
courantométries dans la várzea de Curuaí
Figure 7 : Hiètogramme moyen obtenu à Curuaí pour la période allant de 1990 à
2001. (données ANA)
Figure 8 : Mesure de la hauteur d'eau sur l'échelle limnimétrique du village de Curuaí
Figure 9 : Site d'étude de la plaine d'inondation de Curuaí
Figure 10 : Localisation de la plaine d'inondation de Curuaí (rouge) dans l'état du
Pará, Brésil et de l'Ile de Marchantaria (bleue, voir infra) dans l'état d'Amazonas,
Brésil. Les várzeas sont délimitées par les lignes en pointillés. Images issues de
« Google earth [®] »
Figure 11 : Localisation des lacs dans la plaine d'inondation de l'Île de la
Marchantaria (largeur de l'image : 15 km)36
Figure 12 : Variation de la hauteur d'eau dans la várzea et débits de l'Amazone à
Obidos mesurés lors des campagnes de terrain. Celles réalisées par l'auteur sur
le site d'étude sont représentées par des bandes roses
Figure 13 : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées ou
compilées et les valeurs mesurées au cours de ce travail pour le
standard SLRS-4 (valeurs compilées issue de Yeghicheyan et al. (2001))49
Figure 14 : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées et les
valeurs mesurées au cours de ce travail pour le standard LKSD-150
Figure 15 : Différence relative (exprimée en %) entre les valeurs certifiées et les
valeurs mesurées au cours de ce travail pour le standard Bmoos-01. La
différence relative pour le Ca est proche de 0 et n'apparaît pas sur la figure 50
Figure 16 : Concentrations en éléments (majeurs et traces) dans les sédiments de
fond de la plaine d'inondation de Curuaí. Les concentrations sont exprimées en
mg/kg, sauf indication (%). Nous avons également reporté les teneurs en
éléments dans les particules de l'Amazone ainsi que la moyenne mondiale des
teneurs en éléments dans les particules en suspension dans les rivières (Viers
et al. Comm. Pers.). Les lacs fortement influencés par l'amazone sont reportés
en bleu. Les lacs peu influencés par l'amazone sont reportés en vert60
Figure 17 : Répartition relative moyenne des anions et cations majeurs (meq/L) pour
chaque période dans les lacs de la plaine d'inondation de Curuaí

Figure **18** : Concentrations mesurées dans la phase dissoute (<0,22 µm) des lacs (fortement influencés par l'Amazone en bleu, peu ou pas influencés par l'Amazone en vert, lac Miuã A39 en violet) de la plaine d'inondation de Curuaí, dans l'Amazone (rouge) et dans l'embouchure de la plaine d'inondation (orange). Les concentrations (µg/L) sont reportées pour chaque élément le long Figure **19** : Variabilité (écart type / moyenne x100) spatiale et temporelle des éléments (%) dans la phase dissoute (<0,22µm) des lacs fortement influencés Figure 20 : Variation de la participation de la phase dissoute (<0,22µm) à la phase totale dans les eaux des lacs proximaux (bleu) et les eaux des lacs distaux (vert) des lacs de Curuaí. Nous avons également reporté le lac A39 (violet) ainsi que Figure 21 : pH (bleu) dans le lac A9, concentrations (mg/L) en COP (rouge) et COD (rose) dans le lac A25 en fonction de la profondeur (cm)......70 Figure 22 : Concentrations en anions et cations majeurs (mg/L ; <0,22µm) le long des profils verticaux (profondeur en cm) dans les lacs A9 et A20.71 Figure 23 : Concentrations en éléments traces (µg/L ; <0,22µm) le long des profils Figure 24 : Concentrations en éléments traces (µg/L ; <0,22µm) le long des profils verticaux (profondeur en cm) pour le lac A20......75 Figure 25 : Rapports des concentrations de la colonne d'eau aux concentrations de surface pour le lac A9 (avec bloom) et le lac A20 (sans bloom)......76 Figure **26** : Variabilité des éléments dans la phase dissoute (<0,22µm) de l'Amazone sur l'ensemble des campagnes effectuées (n=4). La variabilité est le rapport Figure 27 : Hydrogramme d'entrée / sortie dans le lac A11 Santa Niñha. Les hauteurs d'eau sont exprimées en cm par rapport au seuil de mise en eau du chenal et sont mesurées tous les 10 jours pour la période allant de septembre 1997 à Figure 28 : Diagramme ternaire représentant la répartition des sédiments dans la plaine d'inondation en fonction des trois grandes familles d'argiles qui les composent. A titre de comparaison, nous avons également reportés les sédiments en suspensions dans les principaux fleuves du bassin amazonien Figure 29 : Evolution de l'indice d'altération (CIA) le long du cours de l'Amazone. Figure **30** : Diagrammes ternaires représentant les sédiments de la plaine d'inondation pour les eaux blanches et pour les eaux claires de Curuaí dans les systèmes d'indices CIA et CIW. En bleu, les sédiment de fond dans l'Amazone au niveau de l'estuaire (Vital et Stattegger 2000). En blanc, les MES à la confluence Amazone Solimões(Martin et Meybeck 1979). En vert, les MES dans l'estuaire de l'Amazone (Sholkovitz et Price 1980). En jaune, les MES dans le Rio Béni (Guyot et al. 1993). Nous avons également reporté les valeurs de I' « Upper Crust » de Taylor and Mc Lennan (1985) pour situer la position dans ce diagramme d'un protolithe non altérée......97 Figure 31 : Rapport des concentrations normalisées au Th entre les sédiments de la plaine et les MES de l'Amazone (Viers et al. ; non publié)......100 Figure 32 : Coupe schématique de la plaine d'inondation ; Transept Sud Nord représentant le mélange entre les sédiments en suspension de l'Amazone et les

 $100y_{\text{C}}$

Figure **33** : Concentrations en TRs dans la phase dissoute (<0,22µm) normalisées à la croûte continentale supérieure (Taylor et Mc Lennan, 1985) pour l'Amazone (en bleu) avant Obidos (Parinthis), à Obidos, après Obidos (Aval várzea Curuaí) ainsi que pour les eaux prélevées à différentes profondeurs dans les lacs A20 (surface jusqu'à 750 cm, en rouge) et A9 (surface jusqu'à 700 cm, en vert) en Juin 2003.

Figure **41** : répartition spatiale des concentrations (mg/L) en chlore dissous (<0,22µm) dans la várzea de Curuaí en Mars 2003. L'image utilisée (LandSAT) représente les niveaux d'eau lorsque la cote de l'Amazone est de 6m à Óbidos. Les flèches rouges indiquent le sens d'écoulement de l'Amazone autour de la plaine. La zone définie par l'ellipse bleue indique les lacs dont la concentration en chlore diffère significativement de celle de l'Amazone à Óbidos (2,2 mg/L).123

Figure **43** : Description géométrique utilisée par le modèle. Le modèle prend en compte 9 lacs connectés entre eux par des chenaux (trait bleu clair). Les

 chenaux liant les lacs de la várzea à l'Amazone sont les même que ceux utilisés dans le cas précédent
faible163
Figure 46 : résultats obtenus pour différentes concentrations attribuées à la nappe d'eau libre. L'écart relatif représente la différence moyenne entre les valeurs en Cl mesurée et les valeurs en Cl calculées
terrain pour le K, le Sr et le Cu dissous dans les lacs Santa Ninhã et Vermelho entre Juin 2002 et Décembre 2003
Figure 48 : flux cumulés (%) des masses d'eau calculé avec le modèle Heva pour les lacs A33, A20, A25 et A3
Figure 49 : simulation des concentrations (µg/L) de l'U et du Cu dans la phase dissoute (<0,22µm) des lacs de la plaine de Curuaí entre Mars 2002 et Décembre 2003.
Figure 50 : Variation des concentrations en Ca mesurées et simulées dans les lacs Salé, Poçaõ et Grande au cours de la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003. Sont également reportées les concentrations en Ca mesurées dans l'Amazone à la même période
Figure 51 : évolution temporelle des concentrations mesurées et simulées en K dans les lacs Salé, Grande et Poçaõ. Les simulations sont faites sans le terme de nappe
Figure 52 : variation du rapport R pour le calcium (R _{Ca}) dans les lacs Grande, Poçaõ et Salé pour la période simulée
Figure 53 : variation du rapport R pour le Potassium (R _K) dans les lacs Grande, Poçaõ et Salé pour la période simulée
Figure 54 : Variation du débit (m3/s) et des flux élémentaires (T/an) entrants dans la plaine d'inondation de Curuaí pour la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003
Figure 55 : Variation du débit (m3/s) et des flux élémentaires (T/an) sortants de la plaine d'inondation de Curuaí pour la période allant de Mars 2002 à Décembre 2003
Figure 56 : différence entre les flux sortant et entrants (T.an ⁻¹) pour la várzea de Curuaí pour la période de mars 2002 à Décembre 2003. La différence de flux d'eau est également reportée
Figure 57 : Taux de participation (%) de l'ensemble des várzeas du cours moyen de l'Amazone (de Manaus à Óbidos) au flux global de l'Amazone à Óbidos. En rouge le débit de l'Amazone à Óbidos
Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des prélèvements effectués lors des quatre
campagnes de terrain. Les lignes Amazone, Affluents et Lacs représentent les
prélèvements d'eau nécessaire à l'analyse des cations et anions majeurs ainsi
que des éléments en traces. L'indication « total » représente les échantillons
prélevés pour l'analyse de l'eau brute (phase dissoute et particulaire). Les MES
représentent les matières en suspension récupérées sur les filtres présentant un
diamètre de pore de 0.22µm
Tableau 2 : Composition relative en argiles dans les sédiments de fond des lacs de la
plaine d'inondation de Curuaí. (1) : les données de matière en suspension des
fleuves sont issues de Guvot et al. (2006).
Tableau 3 : Fractions en argile, limons et sables des sédiments de fond des lacs. Les
échantillons proviennent des campagnes de mesures de décembre 2003 et
mars 2004. Adapté de Grelaux et al. (2004) 90
Tableau 4 · Abondances relatives en oxydes et indices d'altération dans les
sédiments de lacs. Les lacs sont représentés par leur code (cf. carte de
localisation) Pour comparaison, nous avons représenté les teneurs dans la
croûte continentale supérieure (Taylor et Mc Lennan, 1985) comme référence
d'un protolithe non altéré
Tableau 5 : pH. Concentrations en Fe mesurées dans la phase dissoute (<0.22 μ m)
et indice de saturation de la solution par rapport à la ferrihydrite
Tableau 6 : pH Concentrations en Al dissous (mol/l) et indice de saturation de la
solution par rapport à la gibbsite
Tableau 7 : Principales fonctions biologiques des métaux traces dans le
nhytonlancton marin
Tableau 8 : Concentration en éléments dans le plancton marin (Savenko, 1989) et
dans le plancton lacustre (Markert et al. 1997). Nous avons également reportés
les rapports de consommation calculés à partir de l'étude de Markert et al
(1997) En bas sont reportés les rapports [Fe]/[Mn] pour les deux milieux ainsi
que le rapport d'incorporation pour le milieu lacustre (R_{-} / R_{+}) égale à 3 117
Tableau \mathbf{a} : volumes cumulés (km2) de chaque composante du bilan en eau de la
várzos pour chaque cycle hydrologique átudiá. Le temps de résidence de l'esu
dans lo système est exprimé en jours
Tablacu 10 : flux cumulác, stockogo movimal volumo movimal et tompo do
résidence calculés pour chaque lac à partir du modèle Hoya
Tebleau 11 : Elux dissous (20.22 um) movens entrent et sortent de la vérges de Curusí (T/an)
rableau II. Flux dissous (<0,22µIII) moyens entrant et sortait de la varzea de Curdai (1/aii)
pour le cycle inversion de la contractione 2002 (basses eaux) a Novembre 2005 (basses eaux). Les débits mouens (Ω) sont écoloment reportés (m2/s) nour le même période. Le
termo de résidence dans les les est indigué en jeure
Tehleou 12 : Elux élémenteires expertée per l'Amazone pour le civele de Nevembre
Tableau 12. Flux elementalies exportes par l'Amazone pour le cycle de Novembre
2002 a Novembre 2003 (donnees OKE Hybam). Influence des varzeas (% du
TIUX) Entre Manaus et Obidos. Influence des des varzeas (% du flux) sur le cours
moyen de l'Amazone

ANNEXES

<u>Elément</u>	<u>Unité</u>	A5	A9	A11	A16	A20	A25	A33	World Average (Viers et al. ; non publié)	Upper Crust (Taylor et Mc Lennan 1984)	World Average (Martin et Meybeck 1979)	Sédiment récent de la varzéa de Irion et al.1997	Sédiment pléistocène (100 000 ans) Irion et al. 1997
AI	%	10,88	12,12	10,38	10,70	10,76	11,13	12,54	8,72	8,04	9,40		
As	µg/g	15,21	13,85	16,75	15,69	15,01	13,03	8,27	36,29	-	5,00		
Ва	µg/g	572,31	593,95	722,87	645,31	629,23	674,53	462,92	522,32	550,00	600,00		
Ca	%	0,10	0,12	0,12	0,07	0,10	0,10	0,05	2,59	3,00	2,15	0,98	0,09
Cd	µg/g	0,29	0,40	0,40	0,23	0,39	0,39	0,34	1,55	0,10	-		
Ce	µg/g	132,11	130,86	126,48	120,66		133,22	160,45	73,64	64,00	95,00		
Co	µg/g	23,13	19,32	19,44	16,59	23,47	19,62	20,04	22,54	10,00	20,00	16,00	8,00
Cr	µg/g	97,72	99,35	86,43	87,82	94,53	87,35	92,71	130,64	35,00	100,00	62,00	67,00
Cu	µg/g	61,95	49,65	51,67	39,58	47,62	51,16	34,88	75,97	25,00	100,00		
Dy	µg/g	7,21	7,19	7,40	6,94	6,98	7,44	7,32	4,25	3,50	-		
Er	µg/g	4,08	4,08	4,25	4,00	3,85	4,09	4,01	2,23	2,30	-		
Eu	µg/g	2,03	1,95	1,79	1,55	2,22	1,83	1,98	1,29	0,88	1,50		
Fe	%	6,65	5,81	5,19	5,38	6,56	6,30	6,03	5,81	3,50	4,80	5,50	5,10
Ga	hð/ð	27,34	29,46	24,00	25,81	26,53	26,05	29,46	18,11	17,00	25,00		
Gd	hð\ð	8,40	8,10	8,06	7,62	8,35	8,39	9,21	5,25	3,80	-		
Ge	hð\ð	2,39	2,33	2,24	2,17	2,22	2,13	1,96	1,23	-	-		
Hf	hð\ð	5,34	5,43	6,66	6,13	4,40	4,89	5,61	4,04	5,80	6,00		
Но	hð\d	1,45	1,41	1,47	1,39	1,38	1,45	1,42	0,88	0,80	-	. ==	
ĸ	%	1,82	1,95	2,09	1,87	1,85	1,85	1,75	1,69	2,80	2,00	1,78	1,52
La	hð\ð	57,59	54,58	53,29	60,43		55,88	74,12	37,45	30,00	45,00		
Lu	hð\d	0,57	0,59	0,62	0,58	0,53	0,58	0,56	0,35	0,32	0,50	4.47	0.50
Mg	%	0,72	0,74	0,75	0,63	0,66	0,70	0,75	1,26	1,33	1,18	1,17	0,56
Ma	%	0,11	0,11	0,17	0,10	0,13	0,10	0,04	0,17	0,06	0,11	0,10	0,01
No	µg/g	1,73	1,87	1,56	1,77	1,94	1,60	1,54	2,98	-	3,00	0.22	0.17
Na	70	0,30	0,47	U,04	0,43	0,39	0,39	0,32	0,71	2,09	0,71	0,32	0,17
NU NI	µg/g	51,49	49,43	47,40	45,34	20.95	51,90	30,15	32,17	20,00	35,00		
INI Ph (conc 204))	µg/g	44,93	43,05	39,09	34,03	30,00	40,13	39,50	74,52	20,00	90,00		
PD (Salis 204)) Dr	µg/g	12 16	12.57	32,92	11 61	12 70	42,39	40,51	7.05	20,00	100,00		
Rh	µg/g	159.63	170 32	12,17	155 77	156 10	15,25	14,00	7,95	112.00	100.00		
Sh	µg/g	1 53	1 0,52	2.06	1.86	1 /1	1 30	145,52	2 10	0.20	2 50		
Sm	µg/g	9.88	9.46	9 1 9	8.86	9.94	10.13	11.01	6.12	4 50	2,50		
Sr	µg/g µa/a	132.61	119.32	127 82	112 73	122.00	113.81	96.68	187.32	350.00	150.00		
Та	µg/g	1 18	1 26	1.38	1.31	1 13	1 28	1 10	1 27	2 20	1 25		
Th	µg/g	1,10	1 21	1,00	1 15	1,10	1,26	1 30	0.82	0.64	1,20		
Th	µg/g	17.58	18.38	17.37	17 92	17 14	18 59	20.79	12 11	10 70	14.00		
Ti	۳ <u>9</u> /9 %	0.84	0.80	0.79	0.74	0.84	0.72	0.66	0.44	0.30	0.56		
TI	ua/a	0.65	0.80	0.71	0.78	0.68	0.77	0.67	0.53	0.75	-		
Tm	ua/a	0.58	0.58	0.60	0.57	0.54	0.57	0.57	0.38	0.33			
U	ua/a	4.27	4.48	4.26	4.23	3.84	4.42	4.14	3.30	2.80	3.00		
v	ua/a	206.35	189.48	160.44	187.58	200.31	172.66	208.75	129.42	60.00	170.00		
Y	µq/q	46,86	38,98	38,69	37,19	44,66	38,09	38,86	21,91	22,00	30,00		
Yb	µg/q	3,73	3,76	4,02	3,78	3,47	3,79	3.68	2,11	2,20	3.50		
Zn	µq/q	149,17	188,28	121,16	119,85	136,62	133,73	146,98	208,18	71,00	250,00	135,00	115,00
Zr	µg/g	282,51	242,15	284,46	266,23	235,37	208,77	258,66	160,53	190,00	-		•

Tableau A : concentration et abondance des éléments mesurés dans les sédiments de fond des lacs de la plaine d'inondation de Curuaí Les lacs sont désignés par leur code de prélèvement (cf. fig.1, annexe 2)

Place	Date	temperature ($^{\circ}\!$	Conductivité (µS/cm)	рН	Alcalinité (mg/L)	MES (mg/L)	DOC (mg/L)	COP (mg/L	.) Chl a (µg/L)	CI (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	SO4 (mg/L)	F (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	s ⁺	S	balance des charges
	mars-02	33,30	54	8,72	15,94	36,57	3,92	1,08	24,01	2,23	0,37	3,76	0,03	1,07	1,18	6,02	2,56	0,54	0,45	16%
A2 31200	juin-02	-	41	7,37	-	-	-	0,14	-	1,24	0,00	1,95	-	0,75	1,09	5,44	1,79	0,46	0,08	83%
Granda Est	oct-02	30,10	39	7,27	29,09	325,20	7,82	7,35	29,35	3,84	1,18	2,80	-	0,86	0,85	3,90	2,49	0,40	0,74	-87%
Granue Lat	mars-03	29,40	93	7,82	21,91	75,04	5,10	1,87	4,19	2,32	0,76	4,45	0,07	0,80	1,25	7,32	2,34	0,59	0,53	10%
	juin-03	29,80	50	7,60	19,70	19,66	4,60	0,85	-	1,34	-	2,05	0,04	0,77	1,12	5,65	1,83	0,48	0,45	5%
	mars-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A5 Lago	juin-02	-	38	8,55		-	16,56	0,29	-	1,14	0,00	1,76	-	0,69	1,01	4,77	1,68	0,41	0,23	43%
Grande	oct-02	29,10	38	6,70	34,80	268,24	6,30	6,87	24,63	2,45	1,01	2,40	0,00	0,86	0,90	4,01	2,42	0,40	0,77	-91%
Ouest	mars-03	29,40	110	7,89	24,34	70,72	14,91	1,87	9,22	2,33	0,60	4,25	0,04	0,76	1,12	6,71	2,27	0,55	0,72	-31%
	juin-03	29,60	49	7,03	22,97	20,10	3,30	1,56	-	1,33	0,00	1,98	0,08	0,74	1,12	5,60	1,83	0,47	0,49	-5%
	mars-02	32,10	58	7,23	17,89	47,72	3,87	0,84	7,43	2,28	0,69	3,96	0,04	1,33	1,33	6,50	2,80	0,59	0,49	17%
A9 Lago	juin-02	-	44	7,03	-	-	8,56	0,15	-	1,30	0,00	1,74	-	0,82	1,18	5,54	1,90	0,48	0,16	67%
Vermelho	oct-02	30,30	-	-	30,61	217,00	4,95	5,05	26,21	2,40	1,18	2,46	-	0,82	0,80	3,71	2,37	0,38	0,69	-83%
	mars-03	31,30	95	7,93	25,54	79,65	22,60	1,63	3,75	2,38	0,67	4,77	0,04	0,97	1,33	7,14	2,45	0,60	0,60	0%
	juin-03	30,30	52	8,13	23,39	22,71	-	2,00	-	1,40	-	1,93	0,06	0,81	1,18	5,80	1,96	0,49	0,47	6%
	mars-02	30,90	55	7,25	20,00	39,64	5,47	1,09	8,35	1,93	0,46	3,54	0,05	1,10	1,24	5,95	2,50	0,54	0,52	3%
A11 Lago	juin-02	-	42	7,02	-	-	-	0,13	-	1,36	0,00	1,70	-	0,79	1,04	5,34	1,75	0,45	0,07	83%
Santa Ana	oct-02	30,50	35	6,75	27,48	178,70	4,38	3,99	25,26	2,58	0,44	3,13	-	0,71	0,73	3,55	2,43	0,36	0,60	-65%
	mars-03	28,80	-	7,40	29,36	59,72	3,58	1,71	1,75	2,06	0,64	4,94	0,05	0,97	2,34	7,97	1,43	0,68	0,69	-2%
	juin-03	30,10	49	6,71	21,22	14,54	-	0,55	-	1,37	-	1,86	0,03	0,76	1,03	5,74	1,79	0,47	0,43	9%
A14 Lago do	oct-02	31,70	39	6,94	38,08	136,76	4,57	6,29	43,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
inferno	juin-03	30,10	48	7,92	21,37	21,71	2,98	1,13	-	1,25	0,00	1,69	0,03	0,65	1,04	5,29	1,76	0,44	0,45	-2%
A16 Piedade	mars-03	30,20	80	8,46	-	65,12	4,24	4,56	-	1,74	-	3,68	0,03	0,87	1,12	5,47	1,75	0,46	0,17	63%
	mars-02	31,70	47	7,52	22,00	-	4,09	1,06	7,69	-	-	-	-	1,24	1,14	5,03	2,19	0,47	0,40	15%
	juin-02	-	38	6,58	-	-	11,08	0,23	-	1,23	0,00	1,60	-	0,70	0,92	5,01	1,63	0,42	0,18	57%
A 18 Lago de	oct-02	33,70	31	6,77	-	333,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polla	mars-03	29,20	77	7,23	20,20	57,60	4,33	1,57	3,40	1,73	0,71	3,83	0,03	0,97	1,14	5,50	1,96	0,48	0,52	-8%
	juin-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	mars-02	30,90	49	7,06	9,67	-	5,26	0,92	1,64	-	-	-	-	1,42	1,24	5,53	2,18	0,51	0,21	59%
A20 Logo do	juin-02	-	36	6,74	-	-	-	0,18	-	1,13	0,00	1,51	-	0,63	0,88	4,60	1,52	0,39	0,06	83%
AZU Lago do	oct-02	30,10	30	6,70	10,78	199,40	5,01	4,43	44,65	2,17	0,65	2,55	-	0,75	0,63	2,86	2,09	0,31	0,30	1%
Sale	mars-03	30,60	77	7,61	19,83	46,04	11,66	1,17	3,32	1,60	0,38	3,46	0,03	0,91	1,09	5,56	1,83	0,47	0,45	5%
	juin-03	30,10	47	6,42	20,01	11,32	-	0,56	-	1,21	-	1,58	-	0,63	0,94	4,94	1,60	0,41	0,40	4%
A23 Lago de	mars-02	31,30	59	7,09	22,00	-	4,29	0,91	6,38	-	-	-	-	1,71	1,36	5,99	3,15	0,59	0,40	32%
Irateua	juin-02	-	39	6,46	-	-	-	0,16	-	1,25	0,00	1,67	-	0,76	0,96	5,00	1,68	0,42	0,07	83%
	mars-02	31,20	59	7,73	16,45	51,01	3,61	1,26	11,39	2,94	0,40	4,69	0,04	1,43	1,36	6,38	3,13	0,61	0,50	18%
A25 Lago do	juin-02	-	38	6,86	-	-	-	0,14	-	1,22	0,00	1,71	-	0,70	0,95	4,90	1,67	0,41	0,07	83%
R20 Layu 00	oct-02	32,30	40	6,30	30,21	404,30	7,27	-	20,23	2,31	1,90	4,23	-	0,91	0,87	3,71	2,76	0,40	0,75	-88%
FUÇUA	mars-03	29,00	83	7,54	19,30	119,20	3,81	2,24	3,06	2,49	0,91	4,27	0,04	0,88	1,10	5,57	2,51	0,50	0,53	-6%
	juin-03	29,60	51	8,60	24,92	17,00	-	1,48	-	1,24	-	1,67	0,07	0,69	1,05	5,43	1,76	0,45	0,48	-7%

Tableau B : Résultats pour les paramètres physico-chimiques, les teneurs en carbone organique, en anions majeurs et en cations majeurs pour les lacs, les eaux souterraines et les Igarapés de la plaine d'inondation de Curuaí.

Place	Date	temperature ($\ensuremath{\mathbb{C}}$)	Conductivité (µS/cm)	рН	Alcalinité (mg/L)	MES (mg/L)	DOC (mg/L)	COP (mg/L)	Chl a (µg/L)	CI (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	SO4 (mg/L)	F (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	s ⁺	s	balance des charges
	mars-02	30,50	26	6,28	4,45	8,27	3,89	0,84	9,39	1,19	-	2,11	0,03	0,68	0,65	1,04	1,12	0,17	0,19	-11%
400	juin-02	-	27	6,43	-	-	-	0,24	-	0,93	0,00	0,98	-	0,50	0,67	3,36	1,12	0,29	0,05	84%
A33 Lago	oct-02	32,80	15	8,41	7,48	12,10		-	54,16	0,47	-	0,49	-	0,57	0,27	1,18	1,37	0,16	0,15	6%
Garamacan	mars-03	30,50	47	6,67	5,37	1,18	19,65	1,28	8,10	0,92	-	1,18	0,01	0,27	0,40	1,84	0,76	0,17	0,14	16%
	juin-03	29,50	29	6,15	11,63	9,24	28,22	0,49	-	0,92	0,05	0,79	0,02	0,43	0,63	3,23	1,01	0,27	0,26	2%
	mars-02	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-		-	-		-	-	-
A 20 L and	juin-02	-	41	6,38		-		0,11		1,25	0,01	1,35	-	0,76	1,06	5,33	1,73	0,45	0,06	86%
A 36 Lago	oct-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ayai	mars-03	30,60	52	7,30	19,51	5,34	31,76	1,80		1,67	-	1,40	0,06	0,84	1,05	5,02	2,40	0,46	0,72	-55%
	juin-03	30,50	49	6,24	21,45	10,46	6,33	0,63	-	1,23	0,00	1,12	0,04	0,65	1,10	5,61	1,84	0,47	0,48	-1%
	mars-02	31,10	89	6,83	22,00	14,61	8,62	1,88	4,78	3,11	0,10	7,00	0,05	3,45	2,46	8,23	3,97	0,88	0,69	22%
A 20 L a ga	juin-02	-	51	6,51	-	-	-	0,13	-	1,31	0,00	1,01	-	0,97	1,51	6,67	2,07	0,57	0,06	90%
A39 Lago Miuã	oct-02	33,90	67	6,26	8,38	280,00	32,77	18,43	177,03	2,54	3,42	17,64	-	1,30	1,29	4,88	3,74	0,55	0,63	-16%
Midd	mars-03	-	-	-		-		-		-	-	-	-		-	-		-	-	-
	juin-03	30,60	61	6,17	31,65	5,92	7,72	0,61	-	1,57	0,06	0,79	0,04	1,10	1,60	6,74	2,28	0,60	0,66	-11%
	mars-02	28,60	53	6,84	18,00	80,88	3,73	1,13	0,84	1,51	0,73	3,72	0,06	0,94	1,28	6,54	2,06	0,55	0,47	15%
Paga da	juin-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Curuaï Est	oct-02	30,20	39	7,12	23,92	46,10		-		2,48	1,29	2,49	-	0,87	0,89	4,01	2,44	0,40	0,54	-33%
Ourdar Eot	mars-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	juin-03	-	-	-	19,68	-	4,50	0,83	-	1,21	0,02	1,72	0,04	0,68	1,03	5,10	1,68	0,43	0,44	-2%
	mars-02	-	-	4,54	-	8,12	3,05	0,91	1,59	0,82	0,01	0,04	0,00	0,05	0,24	0,44	0,43	0,06	0,05	10%
laorono do	juin-02	30,40	8	5,11	-	1,50	-	0,26	-	0,75	0,00	0,02	-	0,09	0,08	0,10	0,39	0,03	0,02	29%
Piraquara	oct-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1 iluquala	mars-03	30,60	21	5,46	-	20,92	10,12	4,96	3,40	0,75	0,01	0,14	0,01	0,14	0,18	0,75	0,49	0,08	0,08	2%
	juin-03	29,40	7	4,85		4,54	4,33	0,35		0,57	0,00	0,03	0,02	0,08	0,12	0,40	0,33	0,05	0,04	15%
	mars-02	-	32	5,57	21,06	2,28	0,98	0,03	-	0,82	0,70	0,09	0,03	4,03	1,06	2,06	2,25	0,39	0,39	0%
Nappe du	juin-02	-	33	5,78	16,45	-	-	-	-	0,68	-	-	-	4,15	1,11	0,82	2,28	0,34	0,29	15%
captage de	oct-02	-	32	5,80	16,65	-		-	-	0,99	0,19	0,17	-	4,09	1,07	0,94	2,42	0,35	0,31	11%
Curuaï	mars-03	-	34	7,64	16,45	-	-	-	-	0,80	0,24	0,11	0,05	4,12	1,04	1,05	2,23	0,34	0,30	12%
	juin-03	-	37	5,85	15,76	-		-	-	0,80	0,19	0,04	0,03	4,41	0,55	0,69	1,86	0,27	0,29	-4%

Tableau B : (suite)

		A3	_2	_		A5	-		A	.9			A	11		A14	A16	Α	18		A2	20	
	mars-02	oct-02	mars-03	juin-03	oct-02	mars-03	juin-03	mars-02	oct-02	mars-03	juin-03	mars-02	oct-02	mars-03	juin-03	juin-03	mars-03	mars-02	mars-03	mars-02	oct-02	mars-03	juin-03
AI	7,577	14,168	2,270	3,648	5,463	2,348	4,267	3,355	5,857	3,628	3,364	3,173	3,368	3,370	5,628	3,407	32,094	3,942	5,014	6,250	2,207	5,614	3,943
V	1,201	0,626	-	0,432	0,573	-	0,421	0,468	0,673	-	0,423	0,492	0,521	-	0,368	0,415	-	0,416	-	0,627	0,710	-	0,298
Min	0,516	0,616	0,304	0,344	0,192	0,177	0,599	2,781	0,250	1,214	1,187	1,922	1,903	2,583	5,297	0,584	0,892	0,687	0,763	3,735	0,043	1,408	11,130
Fe	34,316	47,530	39,475	36,937	35,632	32,774	14,346	49,865	32,051	38,963	10,838	49,151	26,390	//,/51	64,596	35,706	53,368	44,655	45,325	55,492	14,418	50,187	26,124
C0 Cu	0,017	0,032	0,021	0,016	0,029	0,036	0,030	0,021	0,025	0,025	0,030	0,017	0,026	0,027	0,032	0,029	0,038	0,022	0,027	0,030	0,017	0,030	0,036
Cu Ao	1,467	2,043	1,155	1,294	1,920	0,978	1,185	1,352	1,911	1,300	1,098	1,522	1,853	1,782	1,412	1,135	1,499	1,453	1,256	1,582	1,556	1,427	0,882
AS Dh	0,897	0,642	0,570	0,008	0,586	0,478	0,824	0,527	0,011	0,514	0,693	0,511	0,007	0,548	0,000	0,007	0,513	0,490	0,541	0,715	0,509	0,501	0,044
Sr	26 014	25 500	1,239	22 950	24 007	27 501	25.629	1,009	22 921	1,190	22 700	1,007	0,002	1,445	21 007	20.042	1,442	22.264	22 490	2,070	17 944	1,471	1,407
v	0.016	25,500	40,300	0.042	24,907	0,000	25,030	40,136	23,021	41,770	33,790	0.022	22,207	44,306	0.00/	0.042	32,104	0.022	32,460	0.057	0.022	0.051	27,427
Cd	0,010	0,039	0,010	0,042	0,033	0,009	0,044	0,021	0,033	0,019	0,020	0,033	0,035	0,003	0,094	0,043	0,038	0,032	0,041	0,037	0,033	0,051	0,073
Sh	0,004	0,003	0,000	0,000	0,007	0 112	0,002	0,005	0,007	0,002	0,004	0,002	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0.095	0,004	0,004	0 103	0,015
Ba	18 593	14 579	22 213	21 022	15 807	19 842	23 931	23 384	14 747	23 291	21 049	21 463	14 442	24 364	21 699	20 270	20 372	19 274	19 113	21 749	10 356	18 543	19 922
La	0.010	0.039	0.008	0.019	0.026	0.003	0.020	0.010	0.022	0.011	0 146	0.010	0.039	0.027	0.094	0.023	0.036	0.017	0.022	0.028	0.028	0.028	0.046
Ce	0.013	0.059	0.013	0.035	0.037	0.008	0.051	0.017	0.041	0.019	0.032	0.019	0.038	0.059	0.090	0.045	0.068	0.035	0.051	0.055	0.032	0.063	0.066
Pr	0.002	0.007	0.002	0.005	0.006	0.001	0.007	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003	0.006	0.010	0.014	0.007	0.011	0.006	0.007	0.009	0.005	0.009	0.011
Nd	0.008	0.033	0.010	0.025	0.023	0.005	0.025	0.015	0.019	0.015	0.015	0.017	0.022	0.043	0.062	0.028	0.047	0.024	0.033	0.036	0.023	0.041	0.051
Yb	0.001	0.003	0.001	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.007	0.004	0.006	0.003	0.003	0.004	0.002	0.005	0.006
Lu	0,000	0,001	-	0,001	0,000	-	-	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	-	0,001	0,000	-	0,001	-	0,001	0,001	-	0,001
Pb	0,032	0,035	0,022	0,021	0,027	0,014	0,055	0,018	0,029	0,035	0,275	0,014	0,024	0,045	0,058	0,042	0,035	0,024	0,027	0,072	0,013	0,027	0,034
Th	0,001	0,005	0,002	0,010	0,003	0,000	-	0,002	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004	0,008	0,013	0,004	0,008	0,004	0,003	0,008	0,004	0,005	0,008
U	0,057	0,046	0,025	0,048	0,040	0,023	0,047	0,042	0,040	0,044	0,042	0,048	0,040	0,050	0,048	0,046	0,044	0,042	0,041	0,049	0,047	0,051	0,034

	A23		A	25			A33		A36		A39		Boo	ca de Curuaï l	Est	Igar	ape de piraqu	ara	Nappe	du captage de	eCuruaï
	mars-02	mars-02	oct-02	mars-03	juin-03	mars-02	oct-02	mars-03	mars-03	mars-02	oct-02	juin-03	mars-02	oct-02	juin-03	mars-02	mars-03	juin-03	mars-02	mars-03	juin-03
																				-	
AI	3,169	5,616	6,461	3,475	3,878	2,168	10,979	3,755	19,679	1,803	10,116	1,797	4,288	3,274	4,518	55,149	27,560	16,045	1,333	4,463	8,503
V	0,539	0,493	0,647	-	0,382	0,135	0,230	-	-	0,160	0,229	0,089	0,582	0,521	0,912	0,408	-	0,149	0,253	-	0,309
Mn	1,775	0,533	4,239	0,526	0,533	0,255	0,154	0,471	1,832	144,690	135,207	9,016	4,241	5,805	1,383	2,911	3,871	4,875	0,435	0,952	1,475
Fe	41,902	47,850	37,121	38,646	7,667	23,242	8,889	34,798	371,463	101,607	41,214	56,053	67,360	25,895	44,955	64,916	38,464	34,565	10,947	14,958	58,441
Co	0,025	0,020	0,039	0,036	0,031	0,015	0,012	0,018	0,072	0,659	0,533	0,045	0,021	0,031	0,033	0,038	0,030	0,027	0,778	0,840	0,803
Cu	1,664	1,247	2,931	1,095	0,986	0,509	0,418	0,326	0,610	0,600	3,211	0,051	1,940	1,979	1,424	0,124	0,371	0,251	0,179	0,193	0,396
As	0,633	0,521	0,761	0,460	0,541	0,558	0,388	0,474	0,898	1,354	0,699	0,938	0,584	0,746	0,854	0,111	0,261	0,136	0,043	0,043	0,038
Rb	2,133	1,766	0,971	1,049	1,254	1,736	0,662	1,000	1,377	15,525	5,863	3,868	1,431	1,146	1,432	0,228	0,560	0,466	10,889	11,350	10,720
Sr	39,624	40,259	24,574	32,867	27,357	16,523	7,068	10,466	29,027	54,541	34,440	40,381	38,522	25,815	30,187	0,834	4,041	2,988	26,158	26,459	18,775
Y	0,022	0,008	0,064	0,015	0,016	0,028	0,013	0,022	0,148	0,017	0,098	0,018	0,107	0,035	0,031	0,147	0,050	0,010	0,007	0,029	0,030
Cd	0,003	0,003	0,021	0,009	0,007	0,002	-	0,004	-	0,006	0,048	0,006	0,007	0,014	0,017	0,044	-	0,051	0,053	0,060	0,048
Sb	0,107	0,097	0,142	0,103	0,049	0,040	0,036	0,027	0,062	0,049	0,100	0,038	0,136	0,122	0,054	0,003	0,013	0,009	0,001	0,001	0,007
Ва	23,981	22,570	14,397	18,273	17,469	11,923	5,219	8,434	16,629	24,020	28,494	22,611	22,655	15,954	19,953	2,588	4,085	3,153	110,634	114,908	103,062
La	0,011	0,006	0,061	0,007	0,021	0,012	0,009	0,013	0,068	0,012	0,047	0,012	0,038	0,040	0,016	0,195	0,042	0,012	0,005	0,021	0,038
Ce	0,021	0,010	0,061	0,015	0,014	0,025	0,017	0,028	0,143	0,021	0,106	0,015	0,087	0,069	0,030	0,554	0,116	0,020	0,002	0,027	0,062
Pr	0,003	0,001	0,009	0,003	0,001	0,004	0,003	0,004	0,024	0,003	0,018	0,002	0,014	0,008	0,005	0,060	0,016	0,003	0,001	0,006	0,009
Nd	0,015	0,009	0,044	0,011	0,008	0,027	0,008	0,016	0,111	0,024	0,081	0,012	0,073	0,032	0,025	0,241	0,058	0,012	0,004	0,029	0,038
Yb	0,002	0,000	0,005	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,014	0,001	0,011	0,002	0,010	0,003	0,004	0,013	0,008	0,002	0,000	0,002	0,003
Lu	0,000	0,000	0,001	-	0,000	0,000	0,000	-	-	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	-	0,000	0,000	-	0,000
Pb	0,015	0,019	0,046	0,037	0,042	0,012	0,068	0,037	0,178	0,036	0,114	0,020	0,032	0,036	0,030	0,120	0,040	0,058	0,011	0,018	0,031
Ih	0,003	0,000	0,005	0,002	0,000	0,004	0,003	0,006	0,021	0,002	0,009	0,002	0,012	0,002	0,004	0,030	0,021	0,003	-	0,000	0,001
U	0,036	0,038	0,057	0,024	0,042	0,016	0,007	0,012	0,033	0,012	0,026	0,004	0,059	0,044	0,038	0,007	0,014	0,003	0,006	0,005	0,007

Tableau C : Concentrations (µg/L) en éléments traces dans les lacs, les eaux souterraines et les igarapés de la plaine d'inondation de Curuaí pour chaque campagne de terrain.

		A	3_2			A5			A	49			Α	11		A14	A16	Α	18		A20	
	mars-02	oct02	mars-03	juin-03	oct02	mars-03	juin-03	mars-02	oct02	mars-03	juin-03	mars-02	oct02	mars-03	juin-03	juin-03	mars-03	mars-02	mars-03	mars-02	mars-03	juin-03
AI	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,4	0,3	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
v	17,6	1,5		27,4	1,8		26,7	6,2	1,9		16,4	5,7	1,8		14,1	15,5		5,2		10,4		16,0
Mn	2,6	0,3	1,1	5,1	0,2	0,9	8,8	11,9	0,2	3,9	8,1	5,0	1,5	4,9	22,2	3,9	4,0	3,8	3,7	12,5	7,5	52,2
Fe	1,8	0,3	0,9	6,5	0,3	0,8	2,5	2,4	0,3	0,7	1,0	2,0	0,3	1,4	5,9	3,8	1,4	2,0	1,0	2,8	1,5	3,4
Co	3,2	0,8	2,1	9,3	1,0	4,0	17,1	3,9	0,8	1,9	5,4	2,0	0,9	1,8	4,0	3,8	4,8	4,2	2,9	5,0	4,5	15,9
Cu	100,0	14,6	21,7	84,1	15,6	22,2	77,0	43,1	13,2	21,1	43,1	28,4	20,7	32,4	46,3	36,2	31,0	43,6	23,6	47,3	34,2	41,4
As	11,9	11,7	28,4	72,9	13,0	29,1	98,8	32,9	14,1	20,9	80,5	28,5	14,7	18,9	53,0	68,3	27,2	32,4	27,0	42,0	32,9	81,1
Rb	4,6	2,6	10,5	54,5	3,3	11,8	40,0	23,8	2,9	8,1	43,7	16,7	3,0	8,8	52,3	44,1	14,9	20,7	12,6	32,4	17,0	57,3
Sr	100,0	100,0	84,5	95,9	67,7	89,2	74,8	98,9	83,7	78,4	93,1	81,6	56,1	79,6	94,1	95,1	88,3	94,2	82,1	97,9	84,7	96,1
Y	6,8	0,8	0,9	13,7	0,8	0,6	14,2	1,9	0,7	0,8	6,4	2,4	0,9	2,6	20,4	9,9	3,5	2,7	2,3	6,2	3,3	25,5
Sb	70,3	32,0	51,5	64,5	32,0	41,4	64,7	67,0	29,6	20,2	75,7	50,3	31,8	31,0	46,2	51,5	15,1	77,1	45,8	64,6	46,5	52,1
Ва	45,2	10,5	35,8	80,7	13,2	36,7	91,9	51,5	11,5	31,0	71,6	40,4	12,6	29,8	74,4	74,2	38,2	45,4	34,9	55,6	39,5	83,0
La	0,5	0,5	0,3	4,4	0,4	0,1	4,7	0,5	0,3	0,3	20,6	0,4	0,5	0,6	14,7	3,7	1,3	0,8	0,7	1,7	1,1	10,0
Ce	0,3	0,4	0,2	4,4	0,3	0,2	6,4	0,5	0,3	0,3	2,5	0,4	0,2	0,6	7,6	3,9	1,3	0,9	0,9	1,8	1,3	7,3
Pr	0,4	0,3	0,3	5,0	0,3	0,2	6,5	0,6	0,2	0,4	2,0	0,6	0,3	0,9	9,1	4,8	1,7	1,2	1,0	2,3	1,5	11,0
Nd	0,5	0,4	0,4	5,9	0,3	0,3	5,8	0,9	0,2	0,4	2,6	0,8	0,3	1,0	10,8	5,1	2,0	1,3	1,3	2,4	1,8	11,1
Yb	1,1	0,5	0,8	8,5	0,5	0,6	3,4	1,1	0,7	0,7	4,8	1,4	1,0	1,5	13,2	7,2	3,7	2,3	1,9	3,9	3,4	26,2
Lu	1,8	1,0		6,9	0,4			2,1	0,4		8,1	2,4	0,7		19,7	7,4		4,7		5,5		29,6
Pb	1,7	0,4	0,2	1,9	0,4	0,1	5,0	0,9	0,3	0,0	18,7	0,5	0,4	0,0	6,8	5,8	0,0	1,1	0,2	4,4	0,3	3,9
Th	0,1	0,2	0,2	8,5	0,1	0,1		0,3	0,1	0,1	0,9	0,4	0,1	0,5	6,3	2,2	0,8	0,6	0,3	1,4	0,6	6,4
U	37,7	5,5	10,3	74,4	5,6	11,1	72,4	24,5	5,0	13,3	46,6	21,9	6,9	14,8	57,1	54,6	17,9	25,4	16,0	30,6	21,2	59,0

	A23		A25			A33		A36		A39		Fah	ada canal no	orte	lgarape de	piraquara	Nappe du captage deCuruaï
	mars-02	mars-02	mars-03	juin-03	mars-02	oct02	mars-03	mars-03	mars-02	oct02	juin-03	mars-02	oct02	juin-03	mars-02	mars-03	mars-02
AI	0,1	0,1	0,0	0,4	0,9	0,8	2,1	2,6	0,6	0,0	9,2	0,1	0,0	0,2	8,7	2,4	6,4
v	6,2	6,6		10,9	14,6	9,9			13,6	0,4	49,9	4,9	2,2	20,9	32,8		84,3
Mn	8,0	2,7	1,5		0,7	0,3	1,4	2,1	73,5	38,0	15,1	8,9	7,8	8,7	64,6	25,4	98,0
Fe	1,7	2,1	0,5	0,2	5,3	0,8	10,1	27,7	3,1	0,2	6,1	1,9	0,3	4,1	14,5	5,3	33,5
Co	4,2	2,8	2,3	15,8	10,0	4,1	18,4	26,8	68,9	6,9	24,2	1,6	1,5	8,6	46,6	19,9	97,0
Cu	39,9	22,8	14,3	55,5	20,3	50,1	54,9	78,2	50,7	17,3	12,2	39,5	19,2	73,0	27,6	22,9	48,1
As	41,9	43,5	17,7	100,0	67,7	88,6	100,0	77,7	43,2	7,9	99,2	25,7	21,5	85,3	56,9	63,3	44,7
Rb	27,2	21,4	5,7	45,7	82,8	30,4	90,5	55,2	100,0	10,2	100,0	10,4	4,9	31,4	24,9	42,1	101,6
Sr	100,0	96,0	73,3	84,9	99,5	100,0	100,0	95,6	100,0	50,9	100,0	89,6	84,1	91,9	25,8	82,9	100,7
Y	1,8	0,8	0,5	5,2	21,0	4,1	20,3	37,0	8,0	1,3	55,5	5,4	0,9	4,5	81,0	18,2	22,7
Sb	69,0	54,8	13,4		58,3	74,6	16,9	72,4	90,0	16,4	74,0	59,9	5,8	198,9	21,3	5,3	47,8
Ва	55,6	49,8	22,2	59,3	83,2	41,8	82,1	64,6	81,0	13,0	100,9	33,8	17,6	60,2	46,5	46,2	98,9
La	0,5	0,3	0,2	4,0	6,1	1,7	9,8	14,6	4,3	0,3	28,9	1,0	0,6	1,4	55,3	7,9	9,3
Ce	0,5	0,3	0,2	1,5	6,7	1,6	9,4	14,7	3,6	0,4	27,2	1,1	0,5	1,3	73,5	10,9	8,4
Pr	0,7	0,3	0,3	1,4	9,6	2,0	12,5	20,4	3,9	0,5	62,2	1,4	0,5	1,9	73,5	13,9	10,9
Nd	0,8	0,6	0,3	3,6	15,3	1,8	11,2	22,1	8,2	0,6	34,1	2,0	0,6	2,7	84,4	13,6	10,3
Yb	1,8	0,5	0,3		23,0	2,6	20,0	42,5	7,4	1,4	24,3	4,9	0,9	9,6	63,6	41,6	5,2
Lu	1,9	1,2			28,9	5,8			13,2	1,4	28,7	3,7	1,2	75,6	72,4		16,6
Pb	0,7	0,9	0,0	5,0	2,0	9,5	0,0	1,9	7,7	0,9	8,2	1,0	0,6	3,4	42,5	0,0	9,4
Th	0,5	0,0	0,1	0,2	7,2	1,6	11,3	14,8	3,1	0,2	16,7	0,8	0,1	1,1	26,6	13,0	0,0
U	21,2	28,2	5,8	67,6	66,7	17,2	58,8	57,8	45,7	2,4	100,1	19,8	8,8	36,4	30,2	34,8	65,6

Tableau D : Participation (%) de la phase dissoute (<0,22µm) à la phase totale dans les lacs, les eaux souterraines et les Igarapés de la plaine d'inondation de Curuaí.

Code	Unité		4	.9				A20				a25	;	
т	C	30,3	30,6	30,1	30,1	30,1	30,3	30,1	30,0		29,6			
Cond.	μS/cm	52	50	48	50	47	47	48	48		51			
рН	-	8,13	7,83	7,13	8,01	6,42				6,53	8,60			
profondeur	cm	15	75	349	700	15	150	400	700	800	15	60	350	700
MES (0,7)	mg/L	20,1				8,1					7,8	9,9	6,1	
MES (0,22)	mg/L	20,6	18,5	12,4		11,7	9,3	11,5	11,9		20,1	15,0	10,2	
Alcalinite	mg/L	23,39	20,82	23,09	0.00	20,01	18,99	19,31	19,45		20,76	20,97	20,62	24,92
F-	mg/L	0,06	<ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,03</th><th><ima< th=""><th>0,04</th><th>0,04</th><th>0,04</th><th></th><th>0,07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<></th></ima<>	<ima< th=""><th>0,03</th><th><ima< th=""><th>0,04</th><th>0,04</th><th>0,04</th><th></th><th>0,07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<>	0,03	<ima< th=""><th>0,04</th><th>0,04</th><th>0,04</th><th></th><th>0,07</th><th></th><th></th><th></th></ima<>	0,04	0,04	0,04		0,07			
	mg/L	1,40	1,44	1,77	1,64	1,20	1,21	1,24	2,00		1,24			
NU3	mg/L	<ima< th=""><th><ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,17</th><th><ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,03</th><th>0,07</th><th></th><th>4.07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<></th></ima<></th></ima<></th></ima<>	<ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,17</th><th><ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,03</th><th>0,07</th><th></th><th>4.07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<></th></ima<></th></ima<>	<ima< th=""><th>0,17</th><th><ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,03</th><th>0,07</th><th></th><th>4.07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<></th></ima<>	0,17	<ima< th=""><th><ima< th=""><th>0,03</th><th>0,07</th><th></th><th>4.07</th><th></th><th></th><th></th></ima<></th></ima<>	<ima< th=""><th>0,03</th><th>0,07</th><th></th><th>4.07</th><th></th><th></th><th></th></ima<>	0,03	0,07		4.07			
504	mg/L	1,93	1,94	1,93	1,93	1,57	1,58	1,62	1,64	0.04	1,67			
N No	mg/L	0,81	0,82	0,82	0,84	0,63	0,64	0,64	0,69	0,61	0,69			
Na	mg/L	1,96	1,97	1,96	2,12	1,60	1,62	1,66	1,74	1,67	1,76			
Ca Ma	nig/L	5,80	5,83	5,74	4,87	4,94	5,00	5,16	5,31	4,31	5,43			
Mg	nig/L	1,18	1,19	1,18	0,98	0,94	0,94	0,96	0,95	0,82	1,05	0.70	5.04	2.42
COD	nig/L	9,32				11,60					3,04	3,76	5,21	3,13
	nig/L	2,12	2 9 2 2	14 140	1 7 4 4	0,56	4 170	4 9 4 4	6 074	4 5 4 6	1,40	1,00	0,00	0,39
Si Si	μg/L μg/l	2125 129	2002 072	2125 924	2195 796	2127 101	2152 205	2170 695	21/0 956	4,540				
Sc	µg/L	1 1 2 4	1 092	1 152	1 150	1 160	1 156	1 165	1 1 2 2	1 122				
SC V	μg/L μg/l	0.422	1,063	0,510	0.412	0.208	0.280	1,100	1,123	1,133				
Mn	μg/L μg/l	0,423	1 209	2,407	0,413	0,290	0,200	17 205	12 664	2.540				
Fo	μg/L μg/l	1,107	1,290	84 097	25,096	26 124	27 609	36 372	20.830	2,349				
6	µg/L µg/l	0.030	0.030	0.040	0.028	0.036	0.042	0.044	23,003	0.032				
Ni	µg/L µg/l	0,050	0,030	0,040	0,020	0,030	0,042	0,044	0,660	0,032				
Cu	µg/L µg/l	1,098	1 160	1 217	1 520	0,882	1 227	0,407	1 501	1 279				
As	μg/L μα/Ι	0.693	0.663	0 792	0.392	0,644	0.635	0,608	0.601	0.357				
Rb	µg/2 µg/l	1 684	1 708	1 699	1 238	1 487	1 488	1 429	1 450	0,991				
Sr	µg/L	33,790	34.215	33,993	26.428	27.427	27.868	28.866	29.031	23.228				
Ŷ	µa/L	0.028	0.028	0.065	0.052	0.073	0.070	0.085	0.067	0.097				
Cd	µg/L	0,004	0,004	0,015	0,004	0,013	0,005	0,004	0,012	0,003				
Sb	µg/L	0,059	0,058	0,059	0,072	0,045	0,046	0,041	0,059	0,045				
Ва	μg/L	21,049	20,899	21,240	16,924	19,922	20,251	21,143	21,034	14,054				
La	µg/L	0,016	0,014	0,060	0,030	0,046	0,041	0,052	0,040	0,057				
Ce	µg/L	0,032	0,025	0,107	0,055	0,066	0,068	0,087	0,069	0,102				
Pr	µg/L	0,005	0,004	0,015	0,008	0,011	0,009	0,013	0,010	0,015				
Nd	μg/L	0,025	0,015	0,068	0,037	0,051	0,047	0,059	0,046	0,071				
Eu	μg/L	0,001	0,001	0,004	0,002	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003				
Gd	μg/L	0,007	0,005	0,016	0,009	0,014	0,012	0,020	0,012	0,019				
Tb	μg/L	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003				
Dy	μg/L	0,004	0,004	0,012	0,008	0,012	0,009	0,014	0,009	0,015				
Но	µg/L	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003				
Er	µg/L	0,003	0,002	0,007	0,004	0,006	0,005	0,007	0,006	0,009				
Tm	μg/L	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001				
Yb	μg/L	0,002	0,002	0,006	0,004	0,005	0,005	0,006	0,005	0,007				
Lu	μg/L	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001				
Pb	μg/L		0,078	0,138	0,125	0,034	0,074	0,037	0,084	0,035				
Th	μg/L	0,002	0,002	0,007	0,002	0,008	0,006	0,008	0,009	0,010				
U	μg/L	0,042	0,044	0,042	0,033	0,034	0,031	0,034	0,036	0,039				

Tableau E : concentrations et paramètres physico chimiques mesurés sur les profils verticaux des lacs A9, A20 et A25 dans la plaine d'inondation de Curuaí

Site	Date	River discharge (m ³ /s)	Temperature (℃)	Conductivité (µS/cm)	рН	Alcalinité (mg/L)	MES (mg/L)	DOC (mg/L)	COP (mg/L)	Chl a (µg/L)	
Amazone à la station d'Óbidos	mars-02 juin-02 oct02 mars-03 juin-03	184500 - 100045 174419 224090	28,4 - 30,5 28,7 28,6	52 40,0 47 91 43	6,77 6,6 6,72 6,84 6,57	23,35 20,54 33,79 28,70 20,50	205,00 34,41 31,30 278,48 54,78	4,26 - 5,54 3,59 3,77	1,51 - 0,99 2,31 0,95	1,35 - 5,54 0,80 -	
Site	Date	CI (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	S+	S-	balance des charges
Amazone à la station d'Óbidos	mars-02 juin-02 oct02 mars-03 juin-03	1,65 2,65 2,74 2,11 1,35	0,77 0,01 0,76 0,74 0,34	3,88 1,72 3,04 4,43 1,65	0,93 0,70 0,80 0,90 0,66	1,24 0,92 0,99 1,37 0,82	6,36 5,18 5,17 7,71 4,69	2,03 1,71 2,88 2,34 1,64	0,53 0,43 0,49 0,62 0,39	0,52 0,44 0,70 0,63 0,41	3% -3% -44% 0% -5%

Tableau F : Résultats pour les paramètres physico-chimiques, les teneurs en carbone organique, en anions majeurs et en cations majeurs pour l'Amazone à la station d'Óbidos.

µg/L	mars-02	octobre-02	mars-03	juin-03
	F 20	6.07	6.46	14.06
AI	5,30	0,97	0,40	14,00
V	0,63	0,62	0,63	0,61
IVIN	10,60	4,15	4,01	31,84
Fe	69,45	67,44	139,55	86,14
Co	0,04	0,02	0,04	0,11
Cu	2,00	1,15	3,09	1,58
As	0,52	0,65	0,56	0,59
Rb	1,38	1,63	1,36	1,53
Sr	38,49	31,78	42,53	26,95
Y	0,14	0,09	0,12	0,22
Sb	0,13	0,11	0,15	0,06
Ва	21,94	20,32	24,77	21,03
La	0,05	0,07	0,06	0,11
Ce	0,12	0,09	0,14	0,28
Pr	0,02	0,01	0,02	0,04
Nd	0,09	0,05	0,09	0,16
Yb	0,01	0,01	0,01	0,02
Lu	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,05	0,06	0,19	0,05
Th	0,01	0,01	0,01	0,03
U	0,06	0,05	0,05	0,06

Amazone ; éléments trace dans la phase dissoute (<0,22µm)

Amazone ; participation de la phase dissoute (<0,22µm) à la phase totale

µg/L	mars-02	octobre-02	mars-03	juin-03
AI	0,0%	0,2%	0,0%	0,3%
V	2,8%	10,3%	1,8%	7,7%
Mn	11,1%	19,5%	2,8%	58,0%
Fe	1,2%	3,3%	1,1%	4,9%
Со	1,7%	3,3%	0,9%	11,6%
Cu	33,7%	38,8%	33,7%	46,8%
As	18,0%	44,3%	11,3%	43,9%
Rb	5,2%	25,1%	3,3%	19,0%
Sr	76,7%	65,4%	59,2%	69,5%
Y	4,1%	8,9%	2,2%	13,1%
Sb	43,0%	59,1%	25,5%	80,4%
Ва	18,4%	45,5%	14,0%	41,6%
La	0,7%	4,3%	0,5%	4,8%
Ce	0,8%	2,9%	0,6%	5,9%
Pr	1,0%	3,1%	0,9%	6,5%
Nd	1,3%	3,7%	1,1%	7,6%
Yb	3,1%	7,5%	1,6%	14,1%
Lu	3,5%	8,5%	2,4%	16,5%
Pb	0,9%	3,2%	0,4%	2,6%
Th	0,5%	1,4%	0,4%	3,6%
U	11,7%	28,7%	5,7%	26,0%

Tableau G : Concentration (µg/L) en éléments traces dans la phase dissoute (<0,22µm) de l'Amazone mesurée pour chaque campagne. Participation (%) de la phase dissoute (<0,22µm) à la phase totale de l'Amazone mesurée pour chaque campagne

Bio-geochemical study of a lake system from the Amazonian Floodplain: The case of "Lago Grande de Curuaí" floodplain (Pará, Brasil)

Abstract

The Amazon Rivers catchments area is composed of 5% area of floodplain. The question is "how does this area impact the biogeochemistry of the Amazon main stem?".

In the present study we tried to overview many aspects of floodplain chemical operation through the observation of the "Lago Grande de Curuaí" floodplain. We carried a particular interest on the water dissolved phase chemistry (<0.22µm) and its relationship with the behaviour of maturating bed load sediment and the occurrence of phytoplanktonic productivity climax. We also proposed a quantification of elemental fluxes and stocks in the vegetation reservoir, which are comparable to those of the Amazon River. Thanks to a hydrological computation of the floodplain, we are able to give detailed sources participation, fluxes and stocks of dissolved element in the floodplain at the internal scale and the whole system scale. This computation model allows us to present some clues of the recycling of element through the vegetation and through physicchemical processes that occurs mainly on redox sensitive element (Mn, Fe). Amazonian floodplains appear to be an important sink of metals such as Mn and Fe but are essentially transit places for the majority of elements. So the Amazonian floodplains present an "in time" impact on the Amazon River as its essentially collect element from the Amazon during rising water stage and deliver it during falling water stage with a percentage of fluxes that might reach significant level. So they are important actors of the temporal distribution of dissolved element in the Amazon River and might be considered in any element transfer model from land to the oceans.

AUTEUR : Gwénaël BARROUX

TITRE : Etude biogéochimique d'un système lacustre de la plaine d'inondation amazonienne Cas de la várzea de Curuaí (Pará, Brésil)

DIRECTEUR DE THESE : Patrick SEYLER

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : LMTG, Site OMP ; Le 22 Mars 2006

RESUME :

Le bassin versant de l'Amazone est couvert par 5 % de plaines d'inondation. Quel est l'impact biogéochimique de ces zones sur les eaux du fleuve ? Le présent travail apporte un certain nombre de réponses à cette question, notamment en ce qui concerne la phase dissoute des eaux (<0,22µm) à travers l'étude de la plaine du lago Grande de Curuaí (Pará, Brésil). Notre étude s'est portée sur la nature et l'évolution des sédiments de la plaine en relation avec l'évolution de la phase dissoute des eaux dans les lacs de la plaine. Nous avons également identifié l'impact du compartiment végétal sur la chimie des eaux au sein de la várzea et quantifier les stocks d'éléments dans la végétation. L'établissement d'un modèle hydrologique nous a permis de représenter l'évolution temporelle de la várzea en termes de source, de stock et de mélange d'eau et d'éléments chimiques. Enfin, nous avons estimé l'impact des várzea, en termes de flux échangés avec l'Amazone. Il ressort de cette étude que les plaines d'inondation sont des milieux dynamiques en ce qui concerne les flux d'éléments et que leur impact sur la spéciation des éléments redox dans le milieu naturel est important. De plus elles jouent un rôle important sur la distribution temporelle des éléments échangés avec l'Amazone et sont par conséquent des milieux à prendre en compte dans les modèles de transfert entre le continent et l'Océan.

MOTS CLES: bassin Amazonien; plaine d'inondation; géochimie; biogéochimie; sédimentologie; éléments trace, végétation; transfert continent-océan.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Géochimie des eaux continentales

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire des mécanismes de transfert en Géologie (LMTG), Site OMP, 16 Avenue Edouard Belin 31400 TOULOUSE