



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par

l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité :

Hydrogéochimie des grands fleuves

Présentée et soutenue par

Jean-Sébastien MOQUET

Le 20 juin 2011

Titre :

Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical

-

Cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazone

JURY

| | | |
|---------------------------|---|---------------------------|
| <i>Patrick Seyler,</i> | <i>Directeur de Recherche IRD, GET Toulouse</i> | <i>Président</i> |
| <i>Jérôme Gaillardet,</i> | <i>Professeur Université Paris VII</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>Jean-Luc Seidel,</i> | <i>Chargé de Recherche CNRS, Hydrosiences Montpellier</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>Naziano Filizola,</i> | <i>Professeur UFAM Manaus (Brésil)</i> | <i>Examineur</i> |
| <i>Alain Crave,</i> | <i>Chargé de Recherche CNRS, Géosciences Rennes</i> | <i>Directeur de thèse</i> |
| <i>Jérôme Viers,</i> | <i>Professeur Université Toulouse III, GET Toulouse</i> | <i>Directeur de thèse</i> |
| <i>Jean-Loup Guyot,</i> | <i>Directeur de Recherche IRD, GET Toulouse-Brasilia</i> | <i>Invité</i> |
| <i>Jean-Luc Probst,</i> | <i>Directeur de Recherche CNRS, ENSAT/Ecolab Toulouse</i> | <i>Invité</i> |

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*

Unité de recherche : *Géosciences Environnement Toulouse (GET)*

Directeur(s) de Thèse : *Alain Crave, Jérôme Viers*

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé dans un premier temps à Lima au Pérou, dans le cadre du convenio UNALM/IRD, puis dans un second temps à Toulouse au LMTG (maintenant GET). Cette tranche de vie, en partie passée en expatriation, a été marquée par une expérience scientifique qui m'a donné le goût de persévérer dans cette voie, de formidables rencontres et des aventures marquantes (ex : séisme Pérou 2007, épisode Jivaros).

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement Jean-Loup Guyot pour m'avoir accordé sa confiance dans la réalisation de ce travail, tout d'abord en me donnant ma chance en temps que volontaire international puis en me proposant de le poursuivre dans le cadre de cette thèse. Merci Jean-Loup de m'avoir fait découvrir ce magnifique objet d'étude que constitue le fleuve de l'Amazone et sa partie andine ainsi que de m'avoir transmis ton goût pour son exploration. J'exprime ma profonde gratitude à mes directeurs de thèses, Alain Crave et Jérôme Viers, pour m'avoir encadré sur ce sujet et ce, en partie, à distance. Merci Alain pour ton enthousiasme, ta disponibilité et ton implication tout au long de ce travail. Nos nombreuses discussions m'ont permis de garder le cap et chacune d'entre elles était source d'énergie pour persévérer. Merci Jérôme pour ton soutien, tes conseils et ton investissement dans ce travail. Ton expérience en temps que géochimiste et ton appui dans les différentes phases de rédaction ainsi que dans les moments les plus critiques m'ont aidé à finaliser avec succès ce projet. J'ai énormément appris de ce trio d'encadrement complémentaire et je remercie mes trois co-encadrants pour leurs conseils, leur soutien continu et leur qualité humaine.

Je remercie vivement Patrick Seyler pour sa disponibilité, son aide dans différentes étapes de ce travail, pour les discussions autour des questions soulevées par cette étude ainsi que pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Jérôme Gaillardet pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse ainsi que pour les échanges que nous avons eu au cours des 2 dernières années. Merci aussi à Jean-Luc Seidel d'avoir accepté de juger ce travail en temps que rapporteur. Merci à Naziano Filizola pour son intervention en temps qu'examineur dans ce jury de thèse ainsi qu'à Jean-Luc Probst pour avoir participé, à distance, à la discussion autour de ces résultats.

Les données utilisées dans cette thèse sont le résultat d'un énorme travail d'acquisition des données hydrologiques et de chimie des eaux assuré par les ingénieurs et techniciens du programme HYBAM. Ainsi, je tiens à remercier en particulier les ingénieurs hydrologues de l'IRD Pascal Fraizy et Philippe Vauchel, pour l'acquisition des données hydrologiques, l'acheminement des échantillons et la coordination des réseaux de stations de mesure des pays andins ainsi que pour leur disponibilité, leur retour d'expérience en temps qu'hydrologues spécialistes de l'Amazone et leur franc-parler. Un grand merci à Christelle Lagane pour l'énorme travail analytique ayant permis la construction de cette base de données unique. Merci à Francis Sondag pour la coordination du réseau de stations ORE-HYBAM. Par ailleurs, sans l'investissement des différents partenaires des pays andins et du Brésil, l'acquisition de ce jeu de données n'aurait pas été possible. Je tiens donc à remercier les partenaires de l'INAMHI en Equateur, du SENAMHI au Pérou, du SENAMHI de La Paz, de l'ANA au Brésil, de l'UNALM à Lima, de l'UMSA à La Paz, de l'UnB de Brasília et de l'UFAM de Manaus et en particulier Nore Arevalo Flores, Rodrigo Pombosa, Oscar Fuertes,

Waldo Lavado, Luiz Noriega et Eduardo Chavarri avec qui j'ai pu échanger de manière plus directe.

Je remercie aussi Jhan Carlos Espinoza Villar pour son aide sur les aspects climatologiques de ce travail ainsi que Patrice Baby, pour la sienne sur les aspects de géologie des Andes et du bassin de l'Amazone. Merci aussi à Julien Bouchez pour les échanges que nous avons eu sur l'altération du bassin de l'Amazone.

La première partie de cette thèse s'est déroulée à Lima, à « La Casita Verde ». J'y ai reçu un accueil chaleureux et toute l'équipe a été une source d'énergie et un réel appui au cours de ces années au Pérou. Un grand merci à Elisa Armijos, notamment pour ses coups de mains laborantins, ainsi qu'à Raul Espinoza Villar et James Apaestegui. Merci aussi aux autres étudiants de la casita, Hector, Mara, Noemi, Magally, Sergio, Julie, Margarita, Marie, Camille, Jérôme, ... Merci aussi à Thomas Condom et Olivier Fabre.

Merci à toute l'équipe de l'IRD à Lima, en particulier à Miriam Soto ainsi que Gérard Hérail.

Mon arrivée au LMTG a été une nouvelle ouverture scientifique, notamment à travers les discussions avec différents chercheurs. Merci en particulier à David Labat pour son investissement. Je remercie aussi Pierre Mazzege, Sébastien Carretier, Laurence Maurice et toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger sur mon sujet.

Merci aussi à José Darrozes pour son aide dans la charge d'enseignement qui m'incombait en temps qu'ATER.

Je tiens aussi à remercier mes camarades thésards, Aude Sturma pour son soutien lors de la longue et difficile phase de rédaction, Mark lindsay pour ses corrections de parties en anglais. Merci aussi au « tri-pack sud-américain » German, Joaquin, Elder, à Emilie P., Emilie B., Quentin, Ana, Tristan, Joseline, Alisson, Camille, Irina, Sophie, Sylvaine, Aymen, Stéphane, Rodrigo, ...

Merci à tout mon entourage, amis de France, du Pérou et d'ailleurs, mes parents, mes sœurs, Laure et Claire, et à ma famille pour leur soutien continu et leurs encouragements au cours de cette période de thèse.

Un grand merci à tous.

Je dédie cette thèse à mes grands-pères, Charles Moquet et Jean Girard.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 19 |
| CHAPITRE 1.DYNAMIQUE ET ORIGINE DES FLUX HYDROGEOCHIMIQUES - CONTEXTE AMAZONIEN (OU REVISION BIBLIOGRAPHIQUE)..... | 25 |
| 1.1 CHIMIE DES COURS D’EAU | 25 |
| 1.1.1 Les apports continentaux aux océans | 25 |
| 1.1.2 Les sources de matières..... | 28 |
| 1.1.3 Implication de l’altération dans les interactions Terre-Océan-Atmosphère à long terme | 31 |
| 1.1.4 Paramètres contrôlant l’érosion chimique..... | 36 |
| 1.1.4.1 <i>Effet de la lithologie</i> | 36 |
| 1.1.4.2 <i>Effet du climat</i> | 37 |
| 1.1.4.1 <i>Effet de l’hydrologie</i> | 39 |
| 1.1.4.1 <i>Effet de la matière organique</i> | 40 |
| 1.1.4.2 <i>Effet de l’érosion mécanique</i> | 41 |
| 1.1.4.3 <i>Effet de la topographie</i> | 41 |
| 1.1.4.4 <i>Effet des activités anthropiques</i> | 42 |
| 1.1.5 Les échelles de travail | 46 |
| 1.2 LE BASSIN DE L’AMAZONE..... | 48 |
| 1.2.1 Présentation géographique | 48 |
| 1.2.2 Géologie du bassin de l’Amazone..... | 51 |
| 1.2.2.1 <i>Histoire géologique simplifiée</i> | 51 |
| 1.2.2.2 <i>Description de la morphologie et de la géologie actuelle</i> | 52 |
| 1.2.2.3 <i>Le climat</i> | 53 |
| 1.2.2.4 <i>Hydrologie</i> | 55 |
| 1.2.3 Les sources potentielles des éléments majeurs dissous et facteurs de mobilisation..... | 56 |
| 1.2.3.1 <i>L’atmosphère</i> | 56 |
| 1.2.3.2 <i>La lithologie</i> | 59 |
| 1.2.3.3 <i>Le climat</i> | 66 |
| 1.2.3.4 <i>L’activité volcanique</i> | 70 |

| | | |
|---|--|------------|
| 1.2.3.5 | <i>L'interface sol</i> | 71 |
| 1.2.3.6 | <i>La biosphère</i> | 74 |
| 1.2.3.7 | <i>Les activités anthropiques</i> | 77 |
| 1.2.4 | Le fleuve et exportation de matières | 79 |
| 1.2.4.1 | <i>Classification de la chimie des eaux de l'Amazonie</i> | 79 |
| 1.2.4.1 | <i>Bilan et exploration de la chimie de l'Amazonie</i> | 81 |
| 1.2.4.2 | <i>Evolution de la nature des sédiments exportés</i> | 83 |
| 1.2.4.3 | <i>Hydrochimie des bassins amont de l'Amazonie</i> | 85 |
| 1.2.4.4 | <i>Distribution temporelle de la chimie des eaux de l'Amazonie</i> | 86 |
| 1.3 | CONCLUSION CHAPITRE 1 | 87 |
| CHAPITRE 2. RESEAU DE MESURE, ACQUISITION ET CRITIQUE DES DONNEES - MATERIEL ET METHODES | | 91 |
| 2.1 | PHICAB, HiBAM, ORE-HYBAM – LE CADRE INSTITUTIONNEL ET LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE | 91 |
| 2.2 | L'HYDROMETRIE | 94 |
| 2.3 | L'HYDROGEOCHIMIE | 99 |
| 2.3.1 | Mode opératoire de l'échantillonnage et techniques analytique | 99 |
| 2.3.2 | Critiques des données hydrochimiques | 102 |
| 2.3.3 | Identification des sources potentielles d'erreurs | 107 |
| 2.3.3.1 | <i>Les incertitudes analytiques</i> | 108 |
| 2.3.3.2 | <i>« altération » liée au stockage</i> | 108 |
| 2.3.3.3 | <i>Reproductibilité</i> | 109 |
| 2.3.3.4 | <i>Représentativité du point d'échantillonnage par rapport à la section</i> | 110 |
| 2.3.4 | Incertitude liée à l'acquisition des données hydrologiques..... | 112 |
| 2.3.5 | Calculs de flux – Méthodes, incertitudes et biais..... | 112 |
| 2.3.5.1 | <i>Sensibilité de l'occurrence d'échantillonnage en sortie de chaîne à la station Borja (haut Marañón)</i> | 113 |
| 2.3.5.2 | <i>Effet de la méthode de calcul de flux</i> | 125 |
| 2.3.5.3 | <i>Bilans de flux dissous aux confluences</i> | 130 |
| 2.3.6 | La variabilité hydrologique interannuelle. | 133 |
| 2.3.7 | Calcul des flux dissous par sous-bassin | 135 |
| 2.4 | SPATIALISATION DES INFORMATIONS GEOGRAPHIQUES | 137 |
| 2.4.1 | Reliefs et délimitation des bassins | 138 |

| | | |
|--|--|------------|
| 2.4.2 | Géologie et lithologie | 139 |
| 2.4.3 | La végétation | 141 |
| 2.4.4 | L'écoulement..... | 141 |
| 2.4.5 | Présentation des données géographiques | 141 |
| 2.4.6 | Exploitation des données géoréférencées..... | 143 |
| 2.5 | CONCLUSION CHAPITRE 2..... | 144 |
| CHAPITRE 3.VARIABILITE SPATIALE DES FLUX D'ELEMENTS DISSOUS DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE..... | | |
| 3.1 | BILAN DES FLUX DISSOUS DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE | 147 |
| 3.2 | VARIABILITE SPATIALE DES FLUX DE MATIERES DISSOUTES : DESCRIPTION ET IDENTIFICATION DES SOURCES | 150 |
| 3.2.1 | La charge dissoute totale | 150 |
| 3.2.2 | Lien entre composition chimique et concentrations des eaux de rivières | 154 |
| 3.2.3 | Variabilité spatiale des flux d'éléments majeurs..... | 156 |
| 3.2.3.1 | <i>Le calcium et les bicarbonates.....</i> | <i>158</i> |
| 3.2.3.2 | <i>Le magnésium</i> | <i>162</i> |
| 3.2.3.3 | <i>Les sulfates.....</i> | <i>165</i> |
| 3.2.3.4 | <i>Le chlore</i> | <i>168</i> |
| 3.2.3.5 | <i>Le sodium, le potassium et le silicium</i> | <i>173</i> |
| 3.3 | LA DYNAMIQUE DE NA ET DE CL : SIGNATURE D'UN IMPACT ANTHROPIQUE DANS LE BASSIN DU RIO EL TIGRE (AVANT-PAYS MARAÑON) ? | 175 |
| 3.4 | CONCLUSION CHAPITRE 3..... | 182 |
| CHAPITRE 4.LES DYNAMIQUES DE PRODUCTION DE MATIERES DISSOUTES AU COURS DU CYCLE HYDROLOGIQUE DANS LES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE | | |
| 4.1 | LES OUTILS DE DESCRIPTION DE LA DYNAMIQUE DE PRODUCTION DE MATIERES DISSOUTES AUX STATIONS DE SUIVI TEMPOREL | 188 |
| 4.1.1 | Les associations d'éléments | 188 |
| 4.1.2 | Variabilité des concentrations | 191 |
| 4.1.3 | Variabilité des flux dissous au cours du cycle hydrologique | 193 |
| 4.1.3.1 | <i>Variation théorique des flux et des concentrations journalières en fonction du débit</i> | <i>193</i> |

| | | |
|---|--|------------|
| 4.1.3.2 | <i>Application aux données de l'aire d'étude</i> | 197 |
| 4.2 | DESCRIPTION DES DYNAMIQUES DE PRODUCTION DE MATIERES DISSOUTES DANS LES DIFFERENTS CONTEXTES GEOGRAPHIQUES..... | 200 |
| 4.2.1 | Dynamique de libération de matières dissoutes en milieu volcanique : cas du Napo | 200 |
| 4.2.2 | Dynamique de production de matières dissoutes dans les milieux carbonatés - Cas du Marañón et de l'Ucayali..... | 204 |
| 4.2.3 | Dynamique d'exportation de matières dissoutes dans les bassins à saisonnalité marquée : Cas des bassins andins du Haut Madeira..... | 209 |
| 4.2.4 | Dynamique de production de matières dissoutes d'origine silicatée : cas du silicium dissous | 212 |
| 4.3 | CONCLUSION CHAPITRE 4..... | 214 |
| CHAPITRE 5. BILAN D'ALTERATION ET CYCLE DU CARBONE INORGANIQUE | | |
| | | 217 |
| 5.1 | CHEMICAL WEATHERING AND ATMOSPHERIC/SOIL CO₂ UPTAKE IN THE ANDEAN AND FORELAND AMAZON BASINS | 219 |
| 5.1.1 | Studied area | 222 |
| 5.1.1.1 | <i>Main geographical features</i> | 222 |
| 5.1.1.1 | <i>Geology and lithology</i> | 223 |
| 5.1.1.2 | <i>Hydroclimatology</i> | 225 |
| 5.1.2 | Material and methods | 226 |
| 5.1.2.1 | <i>Origin of data</i> | 226 |
| 5.1.2.2 | <i>Acquisition of hydrometric data and sample analysis</i> | 227 |
| 5.1.3 | Results and discussion..... | 228 |
| 5.1.3.1 | <i>General considerations for the physicochemical characteristics of the sampled rivers</i> | 228 |
| 5.1.3.2 | <i>Sources of major ions in river waters</i> | 234 |
| 5.1.3.3 | <i>Calculation of the CO₂ consumption rates by weathering</i> | 246 |
| 5.1.4 | Summary and conclusions..... | 251 |
| 5.2 | LE BILAN DE CARBONE DANS LE BASSIN DE L'AMAZONE..... | 265 |
| 5.2.1 | Bilan de consommation de CO ₂ sil | 265 |
| 5.2.2 | Le bilan de carbone dans le bassin de l'Amazone | 266 |
| 5.3 | COMPARAISON DES FLUX SPECIFIQUES DE CONSOMMATION DE CO₂_SIL DES BASSINS AMONT DE L'AMAZONE A CEUX DE DIFFERENTS CONTEXTES MONDIAUX | 269 |

| | | |
|---|---|------------|
| 5.4 | LIMITES DE LA METHODOLOGIE ADOPTEE..... | 271 |
| 5.5 | CONCLUSION CHAPITRE 5..... | 273 |
| CHAPITRE 6.COMPARAISON DU BILAN D'ALTERATION ET D'EROSION DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE OU LE ROLE DU CLIMAT ET DE LA DYNAMIQUE TECTONIQUE | | |
| 6.1 | AXE NORD-SUD : VARIABILITE DES TAUX D'EROSION ET D'ALTERATION DES BASSINS ANDINS DE L'AMAZONE | 280 |
| 6.2 | AXE OUEST-EST : ROLES DES ZONES D'AVANT-PAYS DANS LE BILAN D'ALTERATION DES BASSINS AMONT DE L'AMAZONE | 285 |
| 6.2.1 | Résultats | 288 |
| 6.2.2 | Discussion | 289 |
| 6.3 | CONCLUSION CHAPITRE 6..... | 294 |
| CHAPITRE 7.DISTRIBUTION SPATIALE DES FLUX D'ALTERATION DE L'AMAZONE | | |
| 7.1 | LA SILICE COMME INDICATEUR DE L'ALTERATION DES SILICATES..... | 298 |
| 7.1.1 | The Amazon silica budget : simple relations in a complex system..... | 298 |
| 7.1.2 | Comparaison des flux spécifiques de silice de l'Amazone avec les valeurs mondiales | 307 |
| 7.2 | BILAN D'ALTERATION DE L'AMAZONE A TRAVERS L'ETUDE DES FLUX DE HCO₃ (TRAVAIL EXPLORATOIRE) | 308 |
| 7.2.1 | Spatialisation des flux de HCO ₃ | 310 |
| 7.2.2 | Répartition des flux spécifiques de HCO ₃ dans le bassin de l'Amazone..... | 313 |
| 7.2.3 | Conclusion..... | 316 |
| 7.3 | CONCLUSION CHAPITRE 7..... | 319 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | | 323 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | | 331 |
| LISTE DES FIGURES..... | | 355 |
| LISTE DES TABLEAUX | | 362 |
| ANNEXES | | 367 |

Résumé

L'évaluation du bilan d'altération des chaînes orogéniques et l'identification des paramètres de contrôle de ces processus est une question majeure dans l'étude du cycle du carbone sur le long terme.

L'objectif de cette recherche est de mesurer les flux d'altération des bassins andins (deuxième chaîne mondiale après l'Himalaya) et d'avant-pays de l'Amazonie (premier fleuve mondial) et de discuter de leurs variabilités en fonction des caractéristiques géographiques de ces bassins (climat, lithologie, couverture végétale, érosion).

Ces flux d'altération ont été estimés à partir de l'acquisition à haute résolution temporelle et spatiale de données hydrochimiques (éléments majeurs) et hydrologiques dans les réseaux de mesure PHICAB, HIBAM et ORE-HYBAM. Les bassins andins et d'avant-pays contrôlent près de 70% de la production du flux dissous de l'Amazonie. L'altération des carbonates et des évaporites dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali expliquent près de 70% de cette contribution. La variabilité spatiale des flux dissous est au premier ordre contrôlée par la variabilité de l'écoulement et par la nature lithologique du bassin considéré (carbonates / silicates). A l'exception des produits de dissolution des évaporites, la variabilité temporelle du flux de production de matières dissoutes est au premier ordre contrôlée par la variabilité hydrologique. La variabilité spatiale des taux d'altération des silicates n'est pas associée à celle des taux d'érosion dans les domaines andins. En normalisant par l'écoulement, l'intensité de production de matières dissoutes des zones de sédimentation actuelles (correspondant aux bassins d'avant-pays en subsidence du Madeira) est plus élevée que celle des zones d'avant-pays en érosion (Napo). La consommation de CO₂ atmosphérique par altération des silicates (CO₂ sil) des bassins andins et d'avant-pays représente 50-73% de celle de l'Amazonie. La plaine du Solimões constitue un puits de CO₂ sil significatif à l'échelle du bassin.

Le flux de consommation de CO₂ sil des bassins andins et d'avant-pays est équivalent à celui de l'Himalaya pour une surface deux fois plus faible et pour un débit spécifique deux fois plus important. Ce résultat met en évidence le rôle prédominant du climat dans la consommation de CO₂ sil des chaînes de montagnes tropicales.

Par ailleurs, sur 80% du bassin de l'Amazonie, l'intensité d'altération des silicates, indépendamment de leur teneur en éléments mobiles, est contrôlée par la variabilité spatiale de l'écoulement.

Abstract

The weathering flux estimation of orogenic belts and the identification of critical parameters that control these processes is a major question in the study of the long term carbon cycle.

The objective of this research is to estimate the weathering of the Andean (the second largest orogenic belt after Himalaya) and foreland basins of the Amazon (the world's largest river) and to discuss variability according to geographical characteristics (climate, vegetation cover, lithology, erosion).

The weathering fluxes of the Andean and foreland parts of the Amazon basin were estimated at high time and spatial resolution scales in the PHICAB, HIBAM and ORE-HYBAM frameworks. The Andean and foreland basins control the production of around 70% of the Amazon dissolved load. The carbonates and evaporites weathering in Marañón and Ucayali basins contribute approximately 70% of the total. The first order dissolved load spatial variability is controlled by the runoff and lithology (carbonates/silicates) variability. With the exception of the evaporites dissolution load products, the temporal variability of the dissolved load is firstly controlled by the hydrological variability. The silicate weathering variability in the Andean domain is not associated with the erosion rates variability. The dissolved rates are somewhat higher in the recent sedimentation areas (which correspond to Madeira subsidence foreland areas) than those calculated in foreland areas subjected to erosion if we normalize by the runoff (Napo). The atmospheric CO₂ consumption derived from silicate weathering (CO₂ sil) of the Andes and Foreland part represents 50-73% of the total CO₂ sil budget of the Amazon. The Solimões plain contributes significantly to the Amazon basin CO₂ sil.

The Upper Amazon's silicate CO₂ consumption flux is commensurate with the Himalaya's basins for an area two times lower and a runoff value two times higher. This result points out the importance of the climate for the CO₂ sil consumption by tropical orogenic belts.

80% of the Amazon basin silicate weathering intensity is controlled by the runoff spatial variability, independently of the mobil cation content.

Resumen

La evaluación del balance de la alteración de las cadenas orogénicas y la identificación de los parámetros que controlan dichos procesos es una pregunta importante en el estudio del ciclo del carbono a largo plazo.

El objetivo del presente estudio es medir los flujos de alteración de las cuencas andinas (la segunda cadena más importante después del Himalaya) y de antes-países del Amazonas (primer río a nivel mundial) y discutir sus variabilidades en función de las características geográficas de esas cuencas (clima, litología, erosión, cobertura vegetal).

Esos flujos de alteración fueron estimados a partir de la adquisición, a alta resolución temporal y espacial, de datos químicos (elementos mayores) e hidrológicos en las redes de medición PHICAB, HIBAM y ORE-HYBAM. Las cuencas andinas y de antes-países explican alrededor del 70% de esta contribución. La variabilidad espacial de los flujos disueltos es en un primer orden controlado por la variabilidad del escurrimiento y por la naturaleza litológica de la cuenca considerada (carbonatos / silicatos). A excepción de los productos de disolución de las evaporitas, la variabilidad temporal del flujo de material disuelto es controlada en un primer orden por la variabilidad hidrológica. La variabilidad espacial de las tasas de alteración no está asociada a la de las tasas de erosión física en el área de los Andes. Normalizando con respecto al escurrimiento, la intensidad de producción de material disuelto de las zonas de sedimentación actuales (cuencas de antes países del Madeira en subsidencia) es mayor que la de las zonas sometidas a erosión (Napo). La consumación de CO₂ atmosférico por la alteración de los silicatos (CO₂ sil) de las cuencas andinas y de ante-país representa 50-73% de la del Amazonas. La llanura del Solimoës constituye un pozo de CO₂sil significativo a la escala de la cuenca.

El flujo de consumación de CO₂ sil de las cuencas andinas y de ante-país es equivalente al flujo del Himalaya, con una superficie 2 veces menor y con un escurrimiento dos veces mayor. Esta observación pone en evidencia el rol predominante del clima en la alteración de las cadenas de montañas.

Además, en el 80% de la cuenca amazónica, la intensidad de la alteración de los silicatos, independientemente de su contenido en elementos móviles, es controlada por la variabilidad espacial del escurrimiento.

Resumo

A avaliação do balanço de alterações das cadeias orogênicas e a identificação dos parâmetros de que a controlam são questões essenciais no estudo do ciclo do carbono para longos períodos de tempo.

O objetivo desta pesquisa é medir os fluxos de alteração de bacias andinas (segunda maior cordilheira do mundo após os Himalaias) e de bacias de antepaís do Amazonas (maior rio do mundo), afim de discutir sua variabilidade em função suas características geográficas (clima, litologia, cobertura vegetal, erosão).

Os fluxos de alteração foram estimados a partir da aquisição de dados hidrogeoquímicos (elementos maiores) e hidrológicos, ambos com alta resolução temporal e espacial, nas redes de medida PHICAB, HIBAM e ORE-HYBAM. As bacias andinas e de antepaís controlam aproximadamente 70% da produção do fluxo dissolvido do Amazonas. A alteração dos carbonatos e dos evaporitos nas bacias Marañón e Ucayali perfaz quase 70% desta contribuição. A variabilidade espacial dos fluxos dissolvidos é predominantemente controlada pela variabilidade do escoamento e pela natureza litológica da bacia (carbonatos/silicatos). Com exceção dos produtos de dissolução dos evaporitos, a variabilidade temporal do fluxo de produção de matérias dissolvidas é essencialmente controlada pela variabilidade hidrológica. A variabilidade espacial das taxas de alteração dos silicatos não está associada as taxas de erosão nos domínios andinos. Normalizando pelo escoamento, a intensidade de produção de matérias dissolvidas das zonas de sedimentação atuais (correspondentes as bacias de antepaís em subsidência do rio Madeira) é mais elevada que a das zonas de antepaís em erosão (Napo). O consumo de CO₂ atmosférico por alteração dos silicatos (CO₂ sil) das bacias andinas e antepaís representa 50-73% da bacia Amazônica. A planície do Solimões constitui um poço de CO₂ sil significativo à escala da bacia.

O fluxo de consumo de CO₂ sil das bacias andinas e antepaís é equivalente aos Himalaias para uma área superficial duas vezes menor e para um débito específico duas vezes mais importante. Este resultado mostra o papel predominante do clima no consumo de CO₂ sil das cadeias de montanhas tropicais.

Além disso, em cerca de 80% da bacia Amazônica a intensidade de alteração dos silicatos, independentemente do seu teor em elementos móveis, é controlada pela variabilidade espacial do escoamento.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La dégradation des surfaces continentales est un phénomène majeur qui échange de la matière et de l'énergie dans les réservoirs continents, océans et atmosphère. Cette dégradation s'opère selon deux processus : l'érosion, qui est le mécanisme physique de dégradation, et l'altération, qui constitue le mécanisme chimique. Sur le long terme, ces deux phénomènes sont associés et leur intensité peut notamment être accentuée lors de la mise en place de chaînes de montagnes. Les mécanismes physiques et chimiques gouvernant ces processus sont dorénavant bien compris et les flux globaux de matière des continents vers les océans sont estimés à l'ordre de grandeur près. Par contre, la spatialisation de ces bilans de dégradation, l'évaluation de leur intensité et l'identification des paramètres principaux les contrôlant sont aujourd'hui nécessaires à une meilleure compréhension des interactions terre-océan-atmosphère.

Le processus d'altération nécessite une source d'acidité qui est principalement dérivée du CO₂ atmosphérique. Parmi les matériaux géologiques soumis à l'altération, seuls les silicates peuvent fixer sur le long terme ce CO₂ (Berner et al., 1983). Le CO₂ est le gaz à effet de serre principal de la planète. Ces processus d'altération peuvent donc contrôler le climat de la planète sur le long terme (Raymo et Ruddiman, 1992). Ainsi, à travers l'intensification de ces phénomènes d'altération, la mise en place des chaînes de montagne contribuerait à diminuer la pression partielle de CO₂ atmosphérique entraînant ainsi une diminution des températures à l'échelle globale. En d'autres termes, l'intensification de l'activité tectonique favoriserait la diminution des températures de la planète à travers un rétrocontrôle positif. Cette théorie permettrait notamment d'expliquer la chute globale des températures suite à la mise en place des chaînes de montagne de l'Himalaya et des Andes au cours du Néogène tardif (Raymo, 1991). Par ailleurs, la situation géographique des continents peut aussi avoir un rôle important dans le bilan de consommation de CO₂ atmosphérique sur le long terme. En effet, les surfaces continentales situées près de l'équateur dans des conditions de températures élevées et de précipitations intenses sont soumises à une forte intensité d'altération comparativement à celles situées à de plus hautes latitudes (Godderis et François, 1995 ; Donnadieu et al., 2004, 2006b).

Un des enjeux actuels majeurs pour une meilleure compréhension des interactions entre les phénomènes tectoniques, les processus d'érosion/altération et les variations climatiques sur le long terme est de mieux quantifier les flux d'altération des zones orogéniques. S'il est reconnu que les chaînes de montagne sont des sources majeures de matières solides et dissoutes, le rôle des différents facteurs géographiques agissant sur ces processus d'altération est aujourd'hui discuté. Par ailleurs, si le contexte de montagne est reconnu comme favorisant les phénomènes d'altération in-situ, le rôle des zones de sédimentation dans ce bilan d'altération à long terme est actuellement débattu (ex : Gabet, 2007).

Une approche permettant d'évaluer la dynamique d'altération des surfaces continentales consiste à quantifier les flux de matières dissoutes exportées par les principaux fleuves de la planète. En effet, les cours d'eau sont les principaux vecteurs de transport de la matière produite par l'altération des continents vers les océans.

Du fait de la présence d'une zone orogénique active (Andes) et de sa position subéquatoriale (climat chaud et humide), le bassin de l'Amazone est un terrain d'étude privilégié pour traiter cette problématique d'altération continentale. De plus, du point de vue de l'étude des bilans d'altération, peu de travaux ont porté sur l'ensemble de sa partie andine comparativement au contexte orogénique himalayen (ex : Galy et France Lanord, 1999 ; Wu et al., 2005 ; Derry et al., 2009).

L'Amazone est le plus important fleuve à l'échelle mondiale en terme d'apport d'eau douce des continents vers les océans et c'est l'un des plus importants exportateurs de matières dissoutes et de sédiments. Son bassin peut être séparé en 4 zones structurales majeures : 1) Les Andes qui constituent la zone orogénique active ; 2) les zones d'avant-pays qui constituent les premières zones de dépôts de sédiments d'origine andine et qui peuvent être en surrection ou subsidence selon l'action tectonique à laquelle elles sont soumises ; 3) plus en aval, la plaine d'inondation qui est une zone de sédimentation étendue moins affectée par l'activité tectonique andine ; 4) les boucliers qui sont d'anciens systèmes orogéniques et aujourd'hui tectoniquement peu actifs. La zone amont (Andes et avant-pays) de ce bassin tropical, tectoniquement active, est marquée par une grande diversité de caractéristiques géographiques. En effet, cette zone est soumise à un climat contrasté (humide à semi-aride, saisonnalité faiblement à fortement marquée), à une diversité de reliefs importante, des lithologies très variées (évacuaires, carbonates, roches sédimentaires clastiques, roches felsiques volcaniques et magmatiques et roches mafiques et ultramafiques) et des proportions de couvertures végétales variables (<1 % à > 80 %). La comparaison du bilan d'altération de ces différents contextes dans un système tectoniquement actif permet d'évaluer l'influence de cette diversité géographique dans le bilan d'altération. Par ailleurs, la comparaison du bilan d'altération de chaque domaine structural permet d'estimer leur rôle respectif dans le bilan d'altération d'un bassin tropical humide.

Du point de vue du bilan d'altération, de nombreuses études se sont portées sur les principaux tributaires du bassin de l'Amazone (ex : Gibbs, 1967a, b ; Stallard et Edmond, 1981, 1983, 1987 ; Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003 ; Tardy et al., 2005) identifiant ainsi la zone andine comme le principal producteur de matières dissoutes. D'autres études se sont portées sur des zones spatialement plus réduites au sein de ce bassin (ex : Guyot, 1993 ; Guyot et al., 1995b ; Elsenbeer et al., 1996 ; Elbaz-Poulichet et al., 1999 ; Boy et al., 2008 ; Lindell et al., 2010a). L'estimation de la contribution des bassins andins et d'avant-pays dans le bilan d'altération de l'Amazone est cependant imprécise à l'heure actuelle. A partir de stations hydrologiques stratégiquement placées en sortie de ces différents domaines, les programmes successifs PHICAB, HiBAm et maintenant l'Observatoire de Recherche en Environnement ORE-HYBAM (www.ore-hybam.org), ont permis l'acquisition de chroniques de la chimie des eaux et de débit à haute résolution temporelle (mensuelle pour la composition chimique; journalière pour l'hydrologie) et spatiale. L'exploitation de cette formidable base de données permet d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Quelle est la répartition spatiale des flux de production de matières dissoutes dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone ?

- Quels sont les paramètres géographiques de premier ordre explicatifs de cette distribution ?
- Quelle est la variabilité saisonnière des flux de matières dissoutes ? Quel est le rôle de cette variabilité sur l'estimation des bilans ?
- Dans ces domaines, quelle est la part relative de chaque lithologie dans le bilan d'altération et quel est le taux de consommation de CO₂ atmosphérique associé ?
- Dans quelle mesure les processus contrôlant l'exportation de matières dissoutes et ceux contrôlant les processus d'érosion sont-ils liés dans le domaine andin ?
- Quel est le rôle respectif des Andes et des zones sédimentaires dans le bilan d'altération de l'Amazone ?

Nous traiterons ces questions selon l'organisation suivante :

Le chapitre 1 présente le cadre théorique, le contexte géographique de la zone d'étude et les acquis antérieurs dans le contexte étudié.

Le chapitre 2 présente la méthodologie adoptée pour l'acquisition et le traitement des données chimiques, hydrologiques et géographiques.

Dans le chapitre 3, nous présentons le bilan annuel de production de matières de chaque domaine et discutons du rôle des caractéristiques géographiques dans leur production.

Dans le chapitre 4, nous décrivons l'effet de la variabilité hydrologique saisonnière sur le bilan d'exportation des flux dissous.

Dans le chapitre 5, nous proposons d'estimer la contribution relative de chaque famille lithologique soumise à l'altération ainsi que les flux de consommation de CO₂ associés à ces phénomènes.

Dans le chapitre 6, nous proposons de comparer les bilans d'érosion et d'altération dans le contexte orogénique actif des Andes et de présenter le rôle des zones d'avant-pays dans le bilan d'altération.

Dans le chapitre 7, nous utilisons la silice dissoute comme un indicateur de l'altération des silicates indépendamment de leur teneur en cations mobiles. Nous décrivons la variabilité spatiale de ces flux de silice dans l'ensemble du bassin de l'Amazone. Dans un deuxième temps, à titre exploratoire, nous décrivons la variabilité spatiale des flux de HCO₃.

Afin de guider la lecture de ce document, une carte de l'hydrographie de l'Amazone, des principaux domaines structuraux explorés et des stations de mesure utilisées dans cette étude est reportée en annexe 1.

CHAPITRE 1

DYNAMIQUE ET ORIGINE DES FLUX HYDROGEOCHIMIQUES

-

CONTEXTE AMAZONIEN

-

(OU REVISION BIBLIOGRAPHIQUE)

Chapitre 1. DYNAMIQUE ET ORIGINE DES FLUX HYDROGEOCHIMIQUES - CONTEXTE AMAZONIEN (OU REVISION BIBLIOGRAPHIQUE)

Les échanges de matière et d'énergie au sein du système « Terre » se produisent entre les réservoirs lithosphère, biosphère, atmosphère et hydrosphère. L'eau étant un agent de transport de matière privilégié au sein des surfaces continentales, l'étude des matières transportées par les systèmes fluviaux majeurs nous permet d'appréhender et de quantifier les processus d'échange se produisant entre les grands réservoirs. Ces matières sont transportées sous forme de sédiments (de fond ou en suspension) et sous forme dissoute. Les sédiments traduisent conventionnellement l'érosion physique et les matières dissoutes l'érosion chimique. Ces trois dernières décennies, un effort particulier a été porté sur l'étude des matières dissoutes transportées par les fleuves de la planète. L'étude de bassins versants localisés dans des zones géographiques très différentes permet d'appréhender les paramètres qui contrôlent l'érosion chimique et d'en définir les lois paramétriques.

Dans ce chapitre nous proposons tout d'abord de décrire les bilans d'exportation de matières dissoutes des continents vers les océans ; ensuite nous présenterons les réservoirs de matières impliqués dans ces productions. Enfin nous décrivons les facteurs contrôlant les processus d'érosion et de transfert de ces matières. A chaque fois, nous mettrons en avant les questions qui animent la communauté scientifique.

Par la suite, nous présenterons les caractéristiques environnementales du bassin de l'Amazonie, ainsi que l'état actuel des connaissances concernant l'hydrogéochimie du bassin. La zone andine et d'avant-pays (amont du bassin) étant au cœur de ce travail, elle recevra une attention particulière.

1.1 Chimie des cours d'eau

1.1.1 Les apports continentaux aux océans

Les apports continentaux aux océans sont évalués à $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ pour les flux d'eau (Meybeck et Ragu, 1995 ; Shiklomanov et Rodda, 2003), à $3,6 - 6,8 \cdot 10^9 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ pour les flux de matières dissoutes (Meybeck et Ragu, 1995 dans Gaillardet et al., 1999b ; Meybeck, 2007) et à $13,5 - 20 \cdot 10^9 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ (Milliman et Meade, 1983 ; Walling et Webb, 1996 ; Lerman et al., 2007) pour les flux de matière solide. Parmi les 62 fleuves les plus importants (50-60% des apports d'eau continentale aux océans), les fleuves ayant pour exutoire l'Océan Atlantique (Mer Caspienne et Mer Méditerranée incluses) représentent environ 60% de ces contributions continentales en terme de flux hydrique et près de 45% des flux de matières dissoutes et solides (données Meybeck et Ragu, 1995 dans Gaillardet et al., 1999b). D'après cette compilation de données, le fleuve Amazone exporte près de 50% des apports hydriques, près de 30% des apports dissous et environ 40% des apports en matières en suspension (MES) à l'océan Atlantique alors qu'il occupe $\sim 20\%$ des surfaces continentales drainées par l'Atlantique (Tableau 1-1). L'Amazonie est donc un bassin majeur en terme d'apport de matières continentales à l'échelle globale et prépondérant pour l'océan Atlantique.

Tableau 1-1. Superficie, débits, flux de matières dissoutes et flux de matières en suspension pour l'ensemble des zones exoréiques, pour les 62 fleuves les plus importants, pour les fleuves de l'océan Atlantique et pour l'Amazone. MD (Matières dissoutes), MS (Matières solides) (d'après Shiklomanov et Rodda, 2003 dans Callède et al., 2010; Meybeck et Ragu, 1997 ; Meybeck, 2003 ; Gaillardet et al., 1999 ; Milliman et Meade, 1983 ; Walling et Webb, 1996). Les flux pour l'Amazone ont été calculés à partir des données de Callède et al. (2010) pour les flux d'eau, Filizola et Guyot (2009) pour le flux de MS et de la base de données ORE-HYBAM pour les flux de MD.

| | surfaces continentales exoréiques | zone tropicale (-30° < latitude < 30°) | 62 fleuves majeurs mondiaux | | |
|--|---|---|-----------------------------|---|--------------|
| | Total | Total | Total | dont Atlantique (+ Mer Caspienne et Méditerranée) | |
| | | | | Total | dont Amazone |
| Surface (Mkm ²) | 133 | 64 | 54 | 27 | 6 |
| Débit (10 ³ km ³ .an ⁻¹) | 35 - 47 | 24 | 20 | 12 | 6,5 |
| MD (10 ⁹ t.an ⁻¹) | 3,6 - 6,8 | 1,8 | 2,3 | 1,0 | 0,3 |
| MS (10 ⁹ t.an ⁻¹) | 13 - 20 | 7,5 | 6,5 | 2,9 | 0,5-0,6 |

La masse dissoute est principalement composée des éléments majeurs. La somme des charges anioniques (principalement Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) équilibre celle des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) dans la plupart des cours d'eau. Dans le cas des eaux riches en matière organique, les charges négatives dues à la dissociation des groupements acides de cette matière organique peut conduire à un « excès » de la charge anionique (Benedetti et al., 2003). Des exemples ont été rapportés dans la littérature sur les bassins tropicaux tels que le Congo (Probst et al., 1992; Dupré et al., 1996; Laraque et al., 2009b), l'Amazone (Gaillardet et al., 1997), l'Orénoque (Edmond et al., 1995) ou encore les fleuves guyanais (Sondag et al., 2010b).

Meybeck (2003) propose une référence mondiale des valeurs de concentration en éléments majeurs des cours d'eau continentaux. L'Amazone à la station de jaugeage Óbidos (Etat du Pará, Brésil) apparaît comme étant bien moins minéralisée que la moyenne mondiale (Tableau 1-2). Seule la valeur de concentration de silice est du même ordre de grandeur. Nous pouvons cependant relever que la contribution relative de chaque ion majeur à la charge dissoute totale (cations + anions) de l'Amazone est proche de celle de la moyenne mondiale (Figure 1-1).

A chacun de ces éléments peut être associé des rôles multiples tant dans les cycles biologiques que dans les cycles géochimiques. A titre d'exemple, le calcium et le bicarbonate exportés vers les océans subissent une phase de carbonatation, stockant ainsi du carbone au fond des océans. La silice est un élément essentiel à certaines formes de vie telles que les diatomées et peut être impliquée dans le métabolisme des végétaux (phytolithes). Cl et Na assurent la salinité à l'eau de mer. Ces deux éléments caractérisent ces eaux comme milieu de vie mais impliquent aussi des caractéristiques physiques (ou thermodynamiques) jouant sur les circulations des masses d'eau océaniques et atmosphériques.

Tableau 1-2. Composition chimique moyenne en éléments majeurs (concentration en $\mu\text{moles.l}^{-1}$) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle mondiale et celle de l'Amazone à la station Óbidos. (TZ⁺ : charge en cations majeurs)

| concentration moyenne pondérée par le débit ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) | Moyenne mondiale (endoréique & exoréique) Meybeck (2003) | Amazone à Óbidos (Pondéré par le débit mensuel) Base de données HYBAM (<i>ore-hybam.org</i>) (mensuel 2003-2007) |
|--|--|--|
| Si | 145 | 146 |
| Ca | 297 | 146 |
| Mg | 123 | 42 |
| Na | 240 | 90 |
| K | 44 | 22 |
| Cl | 167 | 58 |
| SO ₄ | 87,5 | 32 |
| HCO ₃ | 798 | 358 |
| TZ ⁺ ($\mu\text{eq/l}$) | 1123 | 488 |
| Écoulement (mm.an^{-1}) | 340 | 1155 |

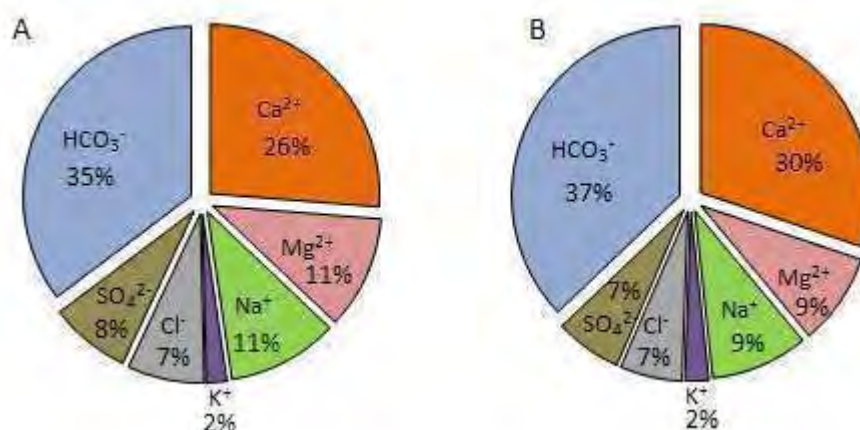


Figure 1-1. Composition chimique relative moyenne en éléments majeurs (mmoles.l^{-1}) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle globale (A - Meybeck, 2003) et de l'Amazone à Óbidos (B - ORE-Hybam). (valeurs dans le tableau 2)

Avec environ 6% des apports globaux, et malgré sa faible minéralisation, le fleuve « Amazone » est un des plus grands exportateurs de matières dissoutes (données ORE-HYBAM). Notons que pour le silicium et le potassium dissous, l'Amazone à Óbidos contribue à 14% des flux continentaux de silicium et 10% des flux de potassium (Tableau 1-3).

Tableau 1-3. Débits et flux en éléments majeurs des l'ensemble des continents et de l'Amazone (à l'exutoire pour les débits et à Óbidos pour les flux dissous). Estimation de la contribution relative de l'Amazone aux exportations exoréiques continentales mondiales. $MDSi = TZ^+ + TZ^- + SiO_2$ (t.an⁻¹)

| | Monde | Références | Amazone | % apports continentaux | Références | | |
|--|---|--|---------------|---|---|-----|-----------------|
| Débit (10 ⁹ m ³ .an ⁻¹) | ~35000 → ~47000 | Peixoto & Ketani, 1973 ; Baumgartner et Reichel, 1975 ; Korzun, 1978 ; Shiklomanov, 1993 ; Shiklomanov, 1998 ; Shiklomanov, 2000 ; Shiklomanov et Rodda, 2003 ; Oki et Kanae, 2006 | 6496 | 14-18% (estimation proposée : 17%) | Callède et al., 2010 | | |
| | Flux (10 ⁶ t.an ⁻¹) | Flux (10 ⁹ moles.an ⁻¹) | Références | Flux (10 ⁶ t.an ⁻¹) | Flux (10 ⁹ moles.an ⁻¹) | % | Références |
| SiO ₂ | 388 | 6458 | | 54 | 897 | 14% | |
| Ca | 549 | 13698 | | 33 | 829 | 6% | |
| Mg | 136 | 5596 | | 6 | 249 | 4% | D'après données |
| Na | 270 | 11744 | | 12 | 524 | 4% | ORE- |
| K | 53 | 1356 | Meybeck, 1979 | 5 | 134 | 10% | HYBAM |
| Cl | 308 | 8688 | | 12 | 333 | 4% | (2003- |
| SO ₄ | 431 | 4487 | | 17 | 179 | 4% | 2007) |
| HCO ₃ | 2040 | 33990 | | 127 | 2089 | 6% | |
| MDSi | 4175 | | | 267 | | 6% | |

1.1.2 Les sources de matières

La chimie d'un cours d'eau est le résultat de la contribution de plusieurs réservoirs naturels et anthropiques dont la mobilisation dépend de paramètres environnementaux variables d'un bassin versant à l'autre. L'équation suivante recense ces différents réservoirs (modifié de Viers et al., 2007) :

$$F_i = F_{i,atm} + F_{i,cw} \pm F_{i,bio} \pm F_{i,ex} + F_{i,vol} + F_{i,hum}$$

Avec F_i le flux d'exportation d'un élément i à l'exutoire d'un bassin versant, $F_{i,atm}$ le flux de cet élément provenant de l'atmosphère, $F_{i,cw}$ le flux provenant de l'altération chimique, $F_{i,bio}$ le flux d'échange avec les compartiments biologiques, $F_{i,ex}$ le flux d'échanges *adsorption-désorption* des sols, $F_{i,vol}$ le flux issu de la contribution de sources hydrothermales et du volcanisme, $F_{i,hum}$ le flux de l'élément i ayant une origine anthropique.

La figure 1-2 résume les principaux échanges entre ces différents réservoirs.

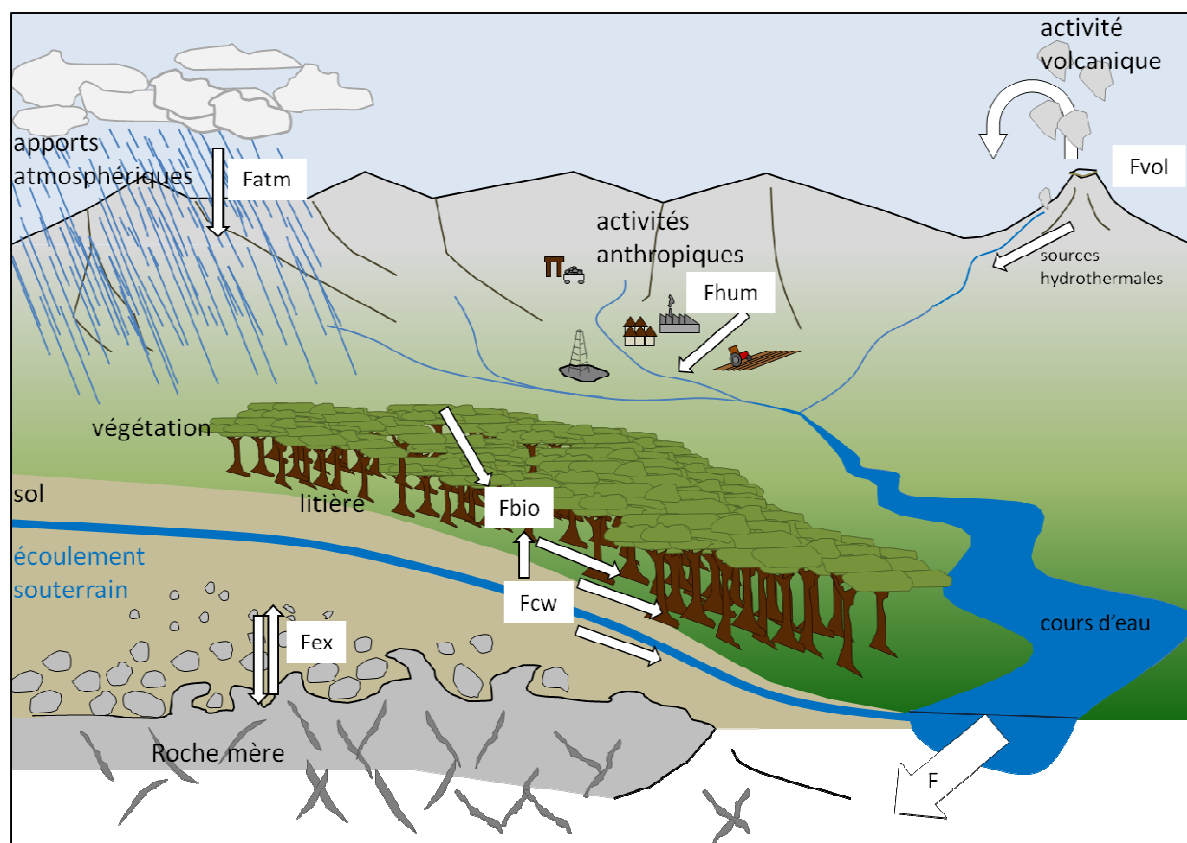


Figure 1-2. Contribution des différents réservoirs au flux dissout (D'après Viers et al., 2007).

Considérant le flux de matières dissoutes sortant d'un bassin non anthropisé, seuls les termes $F_{i,atm}$ et $F_{i,cw}$ sont pris en compte. $F_{i,ex}$ et $F_{i,bio}$ sont généralement considérés à l'état stationnaire à l'échelle annuelle et donc négligés du point de vue des bilans entrées-sorties (Berner and Berner, 1987; Drever and Clow, 1995). Cette hypothèse est une simplification du problème permettant de s'affranchir de la prise en compte de ces réservoirs, souvent faiblement contraints. $F_{i,vol}$ est de plus en plus considérée dans les bilans d'altération des bassins continentaux (ex : Evans et al., 2004 ; Dessert et al., 2009). Cependant à l'échelle des grands bassins ce terme est considéré comme négligeable comme ce fût le cas sur le Brahmapoutre et le Gange (Galy et France-Lanord, 1999) ou sur l'Amazone (Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003). Le terme $F_{i,cw}$ est souvent prépondérant dans le contrôle de la chimie des eaux des grands hydrosystèmes continentaux ; c'est pourquoi il fait l'objet d'une attention plus particulière en terme d'identification des principaux facteurs le contrôlant (ex : Garrels and Mackenzie, 1971 ; Drever, 1994, Meybeck, 2003, Gaillardet et al., 1999b). Dans des contextes impactés par les activités humaines (industrielle, agricole, urbaine) $F_{i,hum}$ doit être pris en compte (ex : Roy et al., 1999).

L'identification de l'origine des éléments majeurs dans les eaux de surface continentale a fait l'objet de nombreux travaux et synthèses bibliographiques (ex : Meybeck, 1984 ; Berner and Berner, 1987 ; Probst, 1990). Le tableau 1-4 résume cette information. Les phénomènes d'altération peuvent contribuer à la production de chacun des éléments majeurs selon la minéralogie des lithologies concernées. L'activité volcanique et hydrothermale peut produire, en plus des éléments dérivés de l'altération en haute température, Cl et SO_4 dérivées de leur forme acide. Les végétaux influencent essentiellement K, Si et SO_4 . A l'échelle globale, les

apports atmosphériques influencent principalement les éléments Cl et Na. Ce sont donc les apports d'origine marine qui dominent ces apports. Les activités anthropiques peuvent influencer les teneurs de tous les éléments majeurs à travers les émissions urbaines, agricoles, industrielles et celles issues de l'exploitation des géo-ressources (mines et pétrole).

Tableau 1-4. Origine dominante des éléments majeurs dans les rivières (d'après Berner et Berner, 1987).

| élément majeur | Sources naturelles continentales | Atmosphère contribution moyenne aux flux dissous à l'échelle globale (%) | Sources anthropiques |
|------------------|--|--|--|
| Cl | Evaporites, volcanisme et sources thermales (HCl) | 13 | Saumures pétrolières, mines, salage routier, émissions atmosphériques industriels et domestiques |
| SO ₄ | Evaporites, oxydation pyrite, volcanisme et sources thermales, (production d'aérosols d'origine végétales H ₂ S, DMS,...) | 2 | Intrants agricoles, oxydation de la pyrite favorisée par l'activité minière, rejets d'eaux usées urbains et industriels, pluies acides |
| HCO ₃ | Altération carbonates, consommation de CO ₂ atmosphérique par altération des carbonates et silicates | 0 | Les sources d'acidités telles que les pluies acides peuvent diminuer ces concentrations (ex: acide sulfurique ou nitrique). |
| Ca | Carbonates, silicates, évaporites | 0,1 | Intrants agricoles |
| Mg | Carbonates, silicates, évaporites | 2 | Intrants agricoles |
| Na | Silicates, évaporites (NaCl) | 8 | Saumures pétrolières, mines, salage routier, émission atmosphériques industriels et domestiques |
| K | Silicates, dégradation des phytolithes, évaporites | 1 | ? |
| Si | Altération des silicates, dégradation des végétaux | 0 | ? |

En ne considérant que le réservoir lithologie et atmosphère, Gibbs (1972) propose d'estimer la contribution de ces deux réservoirs à partir de la composition chimique des eaux naturelles. Il classe les eaux des fleuves selon 3 catégories en fonction du rapport Na/(Na+Ca) et de la concentration en matières dissoutes (MD): 1) les eaux dont la composition chimique est contrôlée par les apports atmosphériques ($Na/(Na+Ca) > 0,6$; $MD < 50ppm$), 2) les eaux dont la composition chimique est contrôlée par l'altération des roches ($Na/(Na+Ca) > 0,6$; $50ppm < MD < 1000ppm$) et 3) les eaux dont la composition chimique est contrôlée par les processus d'évaporation et de cristallisation sous climat aride ($Na/(Na+Ca) > 0,6$; $MD > 1000ppm$).

D'après Meybeck (2003), en ajoutant le réservoir végétation à celui de la lithosphère et de l'atmosphère, ces réservoirs contrôlent la teneur en cations selon la hiérarchie suivante (des eaux les moins minéralisées vers les plus minéralisées) :

végétation < pluies ≤ silicates < carbonates < évaporites/pyrite ≤ contextes à forte évaporation

Cet auteur présente un lien entre la minéralogie des réservoirs lithologiques altérés et la concentration en éléments majeurs. Le minéral qui domine la nature des eaux pour des concentrations en cations majeurs de 0,185 à 6 $\mu\text{eq.l}^{-1}$ est CaCO_3 . La contribution des précipitations diminue avec l'augmentation de la concentration en TZ^+ des eaux naturelles. Les minéraux d'origine évaporitique (NaCl et CaSO_4) contrôlent la nature de ces eaux pour des concentrations en TZ^+ supérieures à 6 $\mu\text{eq.l}^{-1}$. (Figure 1-3).

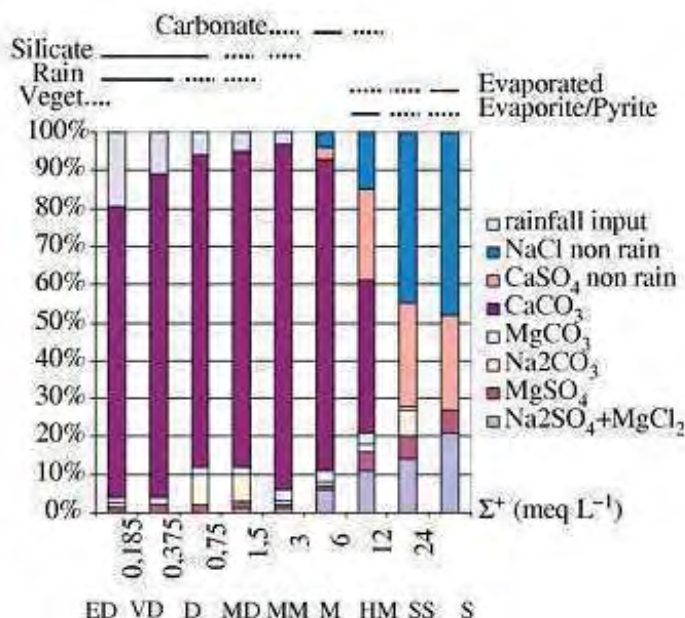


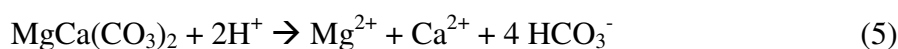
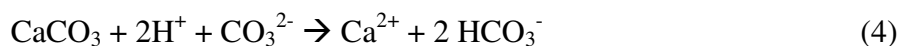
Figure 1-3. Origine des eaux et contribution relative des minéraux qui les influencent en fonction de la charge cationique (en meq.l^{-1}). ED : Eaux extrêmement diluées, VD : très diluées, MD : moyennement diluées, MM : moyennement minéralisées, HM : Très minéralisées, SS : subsalines, S : salines (Meybeck, 2003).

1.1.3 Implication de l'altération dans les interactions Terre-Océan-Atmosphère à long terme

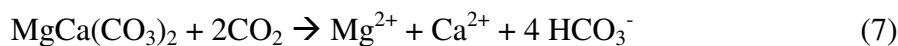
Malgré la formidable diversité géologique que nous trouvons à la surface de la Terre, les roches soumises à l'altération seront rassemblées sous 4 catégories lithologiques : les évaporites, les sulfites, les carbonates et les silicates. Les évaporites et les sulfites libèrent des ions dissous par simple dissolution en présence d'eau dans les conditions physico-chimiques généralement rencontrées dans le milieu naturel. L'altération des silicates et des carbonates nécessite une source d'acidité (H^+). La source la plus commune est dérivée du CO_2 atmosphérique. Ce dernier se met à l'équilibre avec le milieu aqueux selon les réactions suivantes :



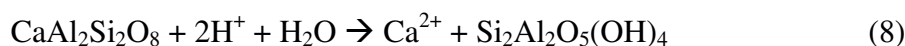
L'altération des carbonates (ex : calcite – CaCO_3 ou dolomite – $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) peut être présentée de la façon suivante :



A partir des réactions (1, 2, 3 et 4) nous pouvons écrire les réactions bilan de la façon suivante :



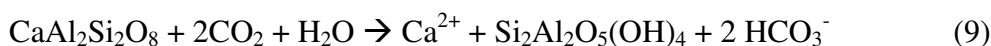
Pour l'altération des silicates nous présentons la réaction de dissolution des silicates calciques (Ca-silicates) (ex : Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) comme représentative de cette catégorie lithologique :



(Anorthite)

(kaolinite)

A partir des réactions 1, 2, 3 et 8, nous pouvons écrire la réaction de dissolution de l'anorthite de la manière suivante :



(Anorthite)

(kaolinite)

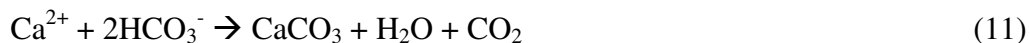
Cette équation peut être généralisée aux silicates magnésiens (Mg-silicates), silicates potassiques (K-Silicates) et aux silicates sodiques (Na-silicates). Le processus d'altération chimique des silicates produit des minéraux secondaires (argiles, oxyhydroxydes métalliques) qui participent avec les minéraux primaires résiduels à la constitution de sols. Les facteurs contrôlant la nature des argiles néoformées sont le taux de lessivage, le confinement du milieu, le climat et la topographie (ex : Tardy et Nahon, 1985). Ces minéraux qu'ils soient primaires ou néoformés peuvent être exportés hors des sols par les cours d'eau et constituent la charge sédimentaire. Plus l'altération se produisant dans un lieu donné est dans un état avancé, plus les sédiments produits seront « matures » c'est-à-dire de plus en plus pauvre en éléments mobiles (cations). L'état extrême de l'altération est un sédiment riche en aluminium et en silice et sans cations majeurs. Le CIA (Chemical Index of Alteration) est un indice de la maturité de ces sédiments en fonction de leur teneur en éléments majeurs et sa formule est la suivante (Nesbitt et Young, 1982 dans Violette, 2010):

$$\text{CIA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (10)$$

Plus le CIA d'un sédiment est élevé, plus il est pauvre en cation et donc de plus en plus mature.

Les éléments dissous libérés par les processus d'altération des silicates et des carbonates sont exportés vers les océans par les cours d'eau. La mesure de leur concentration et des débits des cours d'eau permet d'évaluer les flux d'altération associés à leur production.

Dans les océans, le carbone exporté sous forme de HCO_3^- par les cours d'eau est stocké à travers la sédimentation des carbonates selon la réaction de précipitation suivante :



D'après cette réaction, sur 2 ions bicarbonates arrivant aux océans l'un sera stocké sous forme de carbonate et un autre repartira sous forme de CO_2 atmosphérique. Donc à long terme, seule l'altération des silicates peut avoir un impact sur la pression partielle de CO_2 atmosphérique à travers un bilan net de stockage de 1 mole de CO_2 pour la consommation de 2 moles de CO_2 atmosphérique. Le CO_2 est le deuxième gaz à effet de serre le plus important dans l'atmosphère après la vapeur d'eau. La modification de sa teneur dans l'atmosphère peut influencer le climat sur le court terme (ex : Le Treut et al., 2007) et sur le long terme (Walker et al., 1981, Berner et al., 1983 ; Ebelmen, 1845 dans Berner et Maasch, 1996; Raymo and Ruddiman, 1992). Sur le long terme, ce lien entre altération et climat explique la relative stabilité du climat en comparaison à la modification de l'activité solaire au cours des temps géologiques. En réponse à un climat plus humide et plus chaud, les phénomènes d'altération sont accentués et la pression partielle de CO_2 atmosphérique est diminuée (Walker et al., 1981). Ces phénomènes d'altération joueraient un rôle de « paléothermostat » en réponse aux variations climatiques grandes longueurs d'onde (10^6 à 10^9 années). Cet effet peut aussi expliquer l'entrée dans les périodes de glaciation de la fin du Protérozoïque si les continents et les surfaces basaltiques sont déplacés dans les zones les plus chaudes et humides proches de l'Equateur (Donnadieu et al., 2004 ; Goddérís et al., 2003).

Il y a près de 40 millions d'années, la surrection de l'Himalaya et des Andes serait responsable du refroidissement global du climat en réponse à l'intensification de l'altération (Raymo, 1991; Raymo and Ruddiman, 1992). Cette hypothèse de rétroaction positive, contraire à la théorie du « paléothermostat », est cependant discutée car les conséquences climatiques de ce scénario ne sont pas enregistrées dans les témoins climatiques de cette période (Goddérís and François, 1995; Kump and Arthur, 1997).

Dans l'objectif de mieux contraindre l'effet potentiel de ces phénomènes d'altération sur le climat à l'échelle des temps géologiques, un des enjeux est de quantifier l'effet de la dissolution des silicates sur la consommation de CO_2 atmosphérique à l'échelle de la planète. Il est également fondamental de définir les paramètres qui contrôlent ces réactions à l'échelle des continents afin de définir des lois paramétriques qui seront utilisées dans les modèles numériques.

Il est admis à l'heure actuelle qu'à une échelle de temps supérieure à 100 000 ans, le climat est, au moins en partie, régulé par le bilan de dégazage terrestre de CO_2 (volcanisme, magmatisme et métamorphisme) (Kerrick, 2001) et sa consommation par altération des roches silicatées continentales (Ebelmen, 1845 dans Berner and Maasch, 1996 ; Walker et al., 1981 ; Berner et al., 1983 ; Crowley et Berner, 2001).

Ainsi au cours de l'histoire de la Terre, les processus suivants ont pu favoriser les phénomènes d'altération :

- La mise en place des grandes chaînes de montagne au Cénozoïque favorisant les phénomènes d'érosion et de mise à disposition de matériel frais aux phénomènes

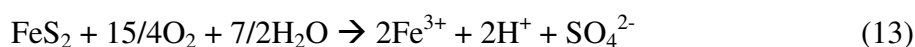
d'altération (Raymo, 1991 ; Raymo and Ruddiman, 1992). Notons que peu de travaux se sont portés sur l'implication de la formation des Andes dans ces mécanismes.

- L'épanchement de grandes régions basaltiques très altérables (Dessert et al., 2001 ; Das et al., 2005)
- Le développement de la végétation (ex : Berner, 2004)
- La dislocation d'un super continent (Donnadieu et al., 2004, 2006b)
- L'effet de l'altération des plateaux océaniques (ex : Wignall, 2001 dans Godderis et al., sous presse)

D'autres phénomènes peuvent participer à la modification du climat sur le long terme tels que l'enfouissement de carbone organique lors de phase d'anoxie de l'océan (Raymo, 1994 ; France-Lanord et Derry, 1997), le passage du système solaire dans un bras galactique (Shaviz et Veizer, 2003 dans Godderis et al., en préparation) ou encore toute modification du dégazage de gaz à effet de serre du manteau ou des sédiments vers l'atmosphère (Berner and Kothavala, 2001 ; Dickens, 2003).

L'identification des paramètres environnementaux qui contrôlent ces bilans d'altération sur la base des observations actuelles à l'échelle globale peut également permettre de comprendre les variabilités paléoclimatiques enregistrées. En effet, plus on remonte dans le temps moins nous disposons d'indicateurs paléoclimatiques précis et nombreux. L'utilisation des lois d'altération déterminées à partir des observations actuelles permet de simuler l'état du système Terre-Océan-Atmosphère dans le passé (Francois et Walker, 1992; Berner, 1994; Godderis et François, 1995 ; Dessert et al., 2001; Wallmann, 2001 ; Donnadieu et al., 2006b). Les indicateurs de l'état de ce système dans le passé peuvent être utilisés de deux manières : soit ils sont utilisés comme données d'entrée pour l'application de ces lois, soit ils sont utilisés pour calibrer le modèle et vérifier la cohérence des résultats de sortie.

La capture de CO₂ atmosphérique par ces processus d'altération des silicates est aujourd'hui considérée comme le processus majeur de séquestration de CO₂ atmosphérique sur le long terme (Berner, 1983). La quantité importante de HCO₃ exportée par les cours d'eau serait une signature de l'implication du CO₂ atmosphérique. Néanmoins, l'intervention d'autres sources d'acidité impliquant le CO₂ tels que la végétation ou les réactions « haute température » dans les sources hydrothermales pourraient être déterminantes dans ces bilans de carbone. De plus l'intervention d'autres sources que le CO₂ comme sources d'altération est aujourd'hui de plus en plus prise en compte (ex : Evans et al., 2004 ; Calmels et al., 2007 ; Dessert et al., 2009). Ces autres sources d'acidité contribuent localement aux phénomènes d'altération. La dissolution du dioxyde de soufre atmosphériques (S₂O) ou l'oxydation de la pyrite (FeS₂), présentes dans certaines formations géologiques, peuvent constituer l'une de ces sources :



L'apport d'acide chlorhydrique par le volcanisme (Evans et al., 2004 ; Dessert et al., 2009), la présence d'acides organiques dans les sols (Mast and Drever, 1987; Viers et al.,

1997 ; Oliva et al., 1999) ou les engrais en milieu intensément cultivés (Palmer et Edmond, 1993 ; Zielinski et al., 2000 dans Granet, 2007) peuvent également constituer des sources d'acidité permettant l'altération des roches silicatées.

D'une part, la diversité des lithologies soumises à l'altération, et d'autre part celle des possibles sources d'acidité participant à ces phénomènes rend difficile l'identification des sources de matières dissoutes exportées par les bassins continentaux. Il est donc important, dans un premier temps, de présenter les bilans totaux de production de matières dissoutes, affranchies des potentielles sources d'erreurs de méthodologie de séparation de ces sources. Ceci est permis par le calcul direct des flux annuels de matières dissoutes totales et par élément à l'échelle des bassins étudiés. Dans un second temps, dans la limite des hypothèses de travail considérées, il est possible d'estimer la contribution relative des différentes familles lithologiques dans la production de ce flux dissous. Cette seconde démarche permet notamment de quantifier le flux spécifique de CO₂ atmosphérique consommé par altération des carbonates et des silicates. Cette approche permet de comparer ces valeurs à celles mesurées à l'échelle d'autres bassins continentaux du globe suivant la même démarche. Parmi les différentes méthodes de séparation des sources de matière dissoutes appliquées, nous pouvons citer :

- 1) La méthode paramétrique basée sur les flux de production de HCO₃ en fonction de la nature lithologique des bassins et de l'écoulement (ex : Garrels and Mackenzie, 1971 ; Probst et al., 1992 ; Amiotte-Suchet, 1995 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1995)
- 2) La méthode « directe » (ou forward) basée sur le bilan des différentes espèces chimiques dissoutes (ex : Mortatti et al., 1997 ; Moratti et Probst, 2003 ; Jacobson et Blum, 2003; Hren et al., 2007, Jin et al., 2008; Hagedorn and Cartwright, 2009, Noh et al., 2009)
- 3) La méthode basée sur le développement du modèle géochimique (MEGA) utilisant l'altération des principaux minéraux (ex : Amiotte-Suchet, 1995 ; Amiotte-suchet et Probst, 1995)
- 4) Le modèle géochimique mécanistique tel que B Witch, basé sur une description plus fine de la minéralogie, de l'hydrologie et de l'action de la végétation (ex : Godderis et al., 2006; Roelandt et al., 2010 ; Beaulieu et al., 2010)
- 5) La méthode « inverse » (Gaillardet et al., 1997; Gaillardet et al., 1999b)
- 6) La méthode paramétrique basée sur les flux de silicium (ex : Huh, 2003)

Ces approches basées sur la détermination de flux dissous se doivent de prendre en compte un échantillonnage représentatif de la chimie du cours d'eau à l'échelle annuelle, tenant compte de la variabilité saisonnière. De plus, la description de la répartition dans le temps de l'exportation de ces flux dissous peut apporter des informations complémentaires concernant la dynamique de mobilisation des réservoirs concernés.

1.1.4 Paramètres contrôlant l'érosion chimique

La théorie de l'état transitoire (Lasaga, 1981), permet d'évaluer la vitesse d'altération d'un minéral donné en fonction des différents paramètres thermodynamiques de contrôle. Cette relation est dépendante d'une constante « cinétique » de dissolution caractéristique de chaque minéral, de l'effet de la température et du pH, de l'état de saturation de la solution et de l'activité des protons et des ligands.

La complexité du milieu naturel et en particulier à l'échelle de grands bassins versants, rend difficile l'estimation de chacun de ces termes, l'enjeu est alors d'identifier les variables les plus explicatives des taux d'altération mesurées dans le milieu naturel. L'identification de lois paramétriques en fonction des caractéristiques « géographiques » dont l'influence est liée à un ou plusieurs des termes de cette loi est souvent la démarche adoptée pour modéliser l'altération en milieu naturel à grande échelle (Amiotte-Suchet et al., 1995 ; Oliva et al., 2003 ; Hartmann et al., 2010).

L'effet des paramètres suivants est donc exploré dans l'objectif de modéliser les dynamiques d'altération à grande échelle : la lithologie, la température, l'hydrologie (intensité de l'écoulement et variabilité hydrologique), l'érosion et la végétation. Nous présentons ci-dessous l'effet potentiel de ces différents paramètres.

1.1.4.1 Effet de la lithologie

La lithologie constitue généralement l'essentiel des sources de matières dissoutes exportées à l'exutoire des bassins versants. La cinétique de dissolution des roches dépend étroitement de la nature de ces roches et des conditions environnementales (température, précipitation, importance de la biosphère).

Dans les mêmes conditions environnementales, les classes lithologiques présentent la hiérarchie d'altérabilité suivante (vitesse d'altération décroissante) :

Evaporites > sulfites (Pyrites) >> Carbonates >> silicates

De plus, les différentes catégories de silicates présentent une altérabilité variable. Plusieurs études présentent cette hiérarchie de la lithologie en fonction de leur degré d'altérabilité (ex : Goldich, 1938 dans Berner et Berner, 1987 ; Berner et Berner, 1987 ; Lerman et al., 2007) (Figure 1-4). Pour référence, Lasaga et al. (1994) présentent la moyenne de temps d'altération de quelques minéraux (1mm de diamètre, à 25°C et pH = 5 et pour des conditions éloignées de l'équilibre). Par exemple, parmi ces derniers (Figure 1-4) la calcite, la gibbsite et le quartz sont altérés en 0,43 ans, 276 000 ans et de 34.10^6 ans respectivement.

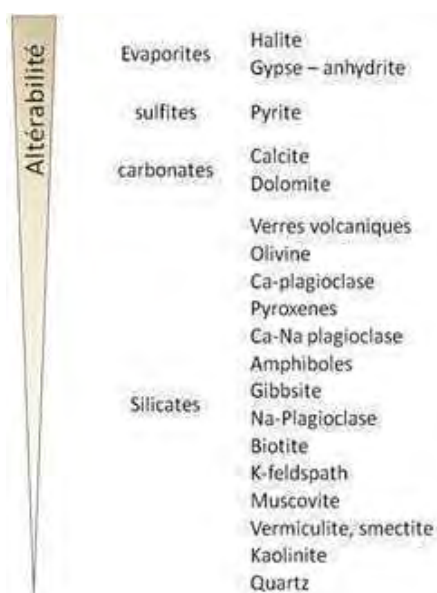


Figure 1-4. Sensibilité à l'altération des principales lithologies et des minéraux majeurs les composant (d'après Berner et Berner, 1987 et Lasaga et al., 1994 dans Lasaga et Berner, 1998). L'ordre des silicates peut être modifié selon les conditions de milieux et la taille originelle des grains.

A chaque famille lithologique correspond un assemblage minéralogique donné, par exemple les granites sont généralement composés de quartz, de micas, de feldspath potassiques et de plagioclases. La teneur relative de chacun de ces minéraux dans ces roches variera selon l'origine et l'« histoire » de la roche. L'altérabilité d'une famille lithologique donnée dépendra de sa composition minéralogique. Par exemple, les roches volcaniques telles que les andésites, composées principalement de feldspaths plagioclases et de minéraux ferromagnésiens de type hornblende brune ou pyroxènes, sont des lithologies plus altérables que les granites.

Notons que ces lithologies peuvent contenir des minéraux à l'état de trace très altérables. Ces minéraux peuvent considérablement modifier la composition des rivières drainant ces formations et ainsi compliquer l'interprétation de la géochimie des eaux prélevées à l'exutoire d'un bassin (ex. Drever et Hurcomb, 1986 ; White et al., 1999; Oliva et al., 2004 ; White, 2005). Par exemple, Mast et al. (1990) ont montré que 80% du Ca exporté par altération du granite de Loch Vale (Colorado, USA) provenait de la dissolution de grains de calcite présents à l'état de trace dans la roche. La dissolution des plagioclases de cette même roche ne représentait que 20% du flux du Ca.

1.1.4.2 Effet du climat

L'effet du climat est généralement appréhendé à partir de deux paramètres : la température et l'écoulement (ou débit spécifique - indirectement les précipitations). Leurs effets sur l'altération des silicates ont été mis en évidence aussi bien sur des grands bassins (Gaillardet et al., 1999b ; Dessert et al., 2001) que sur des petits bassins (White et Blum, 1995). L'effet de ces deux variables a pu être exprimé pour des bassins basaltiques (Dessert et al., 2001) ou granitiques (White and Blum, 1995 ; Oliva et al., 2003) selon une dépendance à la température et à l'écoulement. Dans cette relation, le flux d'altération est exponentiel à la

température (loi d'Arrhenius) et proportionnel à l'écoulement (ou runoff). Elle se décline de la manière suivante :

$$F_{sil} = k_{sil} \times R \times e^{\left(\frac{-Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)}$$

Où F_{sil} représente le taux d'altération chimique ($\text{mole.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$), k_{sil} un coefficient de proportionnalité, R le runoff (mm.an^{-1}), T la température ($^{\circ}\text{K}$), T_0 la température de référence ($^{\circ}\text{K}$), Ea l'énergie d'activation (J.mole^{-1}), R' la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Oliva et al. (2003) montrent que cette loi peut être étendue pour les environnements granitiques uniquement pour les bassins dont l'écoulement est supérieur à 1000mm.an^{-1} . En effet au-delà de cette limite à écoulement spécifique constant, la production de silice augmente avec la température en considérant les classes de températures suivantes : $T < 5^{\circ}\text{C}$, $5^{\circ}\text{C} < T < 10^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C} < T < 13^{\circ}\text{C}$, $T > 13^{\circ}\text{C}$.

Dans le milieu naturel, l'effet de la température est cependant souvent masqué par le rôle de l'écoulement spécifique (Kump et al., 2000). A partir de données de petits bassins répartis dans différents contextes lithologiques et climatiques, Bluth and Kump (1994) montrent que la production de HCO_3 et SiO_2 est principalement contrôlée par l'écoulement spécifique et la lithologie. D'après ces auteurs, les flux de HCO_3 et SiO_2 répondent à une loi de puissance dont les coefficients dépendent de la classe lithologique (basaltes, granites, grès, shales et carbonates) :

$$F = a \times R^b$$

Avec F le flux de HCO_3 ou de SiO_2 , R l'écoulement spécifique (mm.an^{-1}), a et b les coefficients de régression dépendants de l'élément et de la lithologie considérée. Cette loi est cependant relativisée par l'effet de l'épaisseur des sols que nous présentons dans la partie suivante (partie 1.1.4.3.). En effet, la température et l'écoulement seraient des facteurs de deuxième ordre sur l'altération des silicates à l'échelle globale (Gaillardet et al., 1999b) étant donné que les bassins tropicaux, à écoulement spécifique et à température élevée, présentent les flux d'altération parmi les plus faibles (Stallard and Edmond, 1983; Bluth and Kump, 1994 ; Edmond et al., 1995; Viers et al., 2000; Picouet et al., 2002; Von Blankenburg et al., 2004).

L'effet de la saisonnalité des précipitations sur la cinétique de production de matière a été largement documenté pour l'érosion. Pour une même valeur d'écoulement total, l'occurrence d'évènements ponctuels mais intenses est généralement plus efficace en terme d'arrachage mécanique que des évènements réguliers à faible pouvoir érosif (ex : Wolman and Miller, 1960, Costa and O'connor, 1995). Concernant la dynamique d'altération, en contexte himalayen, il a été montré que la majeure partie du flux d'altération est produit au cours de la période de mousson (Singh et Hasnain, 1998 ; Galy and France Lanord, 1999, Moon et al., 2007; Ryu et al., 2008). Cependant ces auteurs ne distinguent pas l'effet de la quantité d'eau écoulée à l'échelle annuelle de l'impact potentiel de la saisonnalité de cet écoulement. Dans le contexte de l'Amazonie, Mortatti et Probst (2003) montrent que la variation saisonnière d'altération des silicates est principalement contrôlée par la variation de

l'écoulement. Ce constat a été fait aussi sur de petits bassins par Amiotte Suchet et Probst (1993, 1995) et White and Blum (1995).

La cinétique d'altération des carbonates étant d'un ordre de grandeur plus important que celle des silicates (ex : Alkattan et al., 1998; White et al., 1999), la libération de matières dissoutes par les carbonates est plus réactive à la variabilité hydrologique que celle des silicates (Tipper et al., 2006). La saisonnalité du bilan d'altération des carbonates et des silicates a été étudiée par Tipper et al. (2006) dans le contexte himalayen. Ces auteurs montrent notamment que la variation saisonnière des flux de production de matières reflèterait une réponse différée des lithologies carbonatées et silicatées en réponse aux contraintes climatiques. Cependant, la relation linéaire observée entre flux de production de matières et écoulement confirme un contrôle de premier ordre de l'écoulement dans la production de matières dissoutes.

Par ailleurs, l'altération des minéraux carbonatés augmente avec la diminution de la température car le CO₂ est plus soluble dans une eau froide, lui conférant ainsi une plus forte agressivité vis à vis des carbonates (Gams, 1997). Cependant, dans le milieu naturel, l'évolution des autres conditions accompagnant généralement l'augmentation de la température peut compenser son effet négatif. Par exemple, dans les milieux suffisamment pluvieux, la densification de la végétation qui accompagne généralement la hausse des températures moyennes annuelles favorise l'altération. Les modifications du couvert végétal et du sol, se traduisent par des modifications des teneurs en acides humiques, qui jouent un rôle important dans la vitesse d'altération des carbonates. Par exemple, Calmels (2006 dans Perrin, 2008) montre que l'acidité est le paramètre limitant de la dissolution des carbonates, avec des réactions d'altération répondant de manière directe à la quantité de protons disponibles. De plus, le développement racinaire favorise la circulation hydrique dans les sols et implique un contact eau-roche plus important. Enfin, des modifications de pluviométrie ont aussi un effet direct car l'altération est étroitement liée à la quantité d'eau mise en contact avec le minéral.

1.1.4.1 Effet de l'hydrologie

L'hydrologie peut aussi agir comme un facteur dans les processus d'altération. L'eau est un acteur dans la mobilisation de matières, à travers ses propriétés physico-chimiques, et dans son transport. Jusqu'à saturation de la solution l'augmentation du temps de contact eau-roche, permet d'extraire les éléments issus de l'altération des minéraux. L'hydrologie contrôle ce temps de résidence et agira donc dans ce sens sur l'altération du milieu. Ce facteur n'est pas indépendant des autres paramètres. En effet, le climat contrôle la quantité d'eau écoulée à travers la précipitation et l'évaporation. La végétation et sa transpiration participe à ce bilan hydrique et à la circulation hydrologique. Les phénomènes d'érosion/sédimentation font varier l'épaisseur du profil et participe à la dynamique hydrologique. Enfin, l'altération modifie la porosité et la perméabilité des sols. Ainsi ce critère est indirectement pris en compte à travers les précédents paramètres et commence à être considéré de manière explicite dans l'étude du contrôle de l'altération (Velbel, 1993; Anderson et Dietrich, 2001; White et al., 2001 ; Clow et Mast, 2010; Violette et al., 2010).

1.1.4.1 *Effet de la matière organique*

Nous distinguons l'effet de la matière organique vivante (principalement la végétation) de celle morte généralement estimée à travers la mesure du COD-COP (Carbone Organique Dissous - Carbone Organique Particulaire). A travers la comparaison de contextes voisins très contrastés du point de vue de la disponibilité en matière organique sur le bassin versant de Nsimi au Cameroun, Viers et al. (1997) et Oliva et al (1999) montrent que la matière organique augmente le taux d'altération chimique d'environ 30%. Cette différence entre les deux contextes traduit le rôle des substances organiques principalement présentes sous forme colloïdale (Viers et al., 1997, Dupré et al., 1999). Cette altération se produit dans les zones de bas relief, marécageuses, présentant une forte teneur en matière organique, une forte porosité et donc une surface de contact importante entre la solution et le solide (Oliva et al., 1999).

La végétation haute, développant un réseau de racines, agit à quatre niveaux sur les taux d'altération : i) Les racines permettent la stabilisation des sols et favorisent la circulation hydrique et donc augmentent le temps de contact entre les eaux continentales et les minéraux silicatés (Lucas, 2001) ; ii) la respiration racinaire et microbienne dans les sols y accroît la pression partielle de CO₂, et donc acidifie l'eau qui percole vers la roche mère ; iii) les plantes sécrètent des acides organiques qui participent également à l'acidification des eaux (Berner, 1994, 2004a) ; iv) enfin, les racines des plantes dans la rhizosphère libèrent des charges transportées par les ions H⁺ et OH⁻ afin de contrebalancer un excès net d'assimilation de cations et d'anions, respectivement (Jaillard et al., 2003 ; Hinsinger et al., 2003 dans Perrin, 2008). Ce mécanisme de « pompe à protons » pourrait avoir une grande importance sur les processus d'altération au voisinage des racines (Uroz et al., 2006). Sur des études menées en particulier en Islande sur des coulées de lave couvertes ou non de végétation à tige Moulton et al. (2000) montrent que les flux d'altération sont 8 à 10 fois plus importants sous couvert végétal dense.

Sur des échelles de temps géologiques et actuels, le rôle de la végétation dans les processus d'altération est de plus en plus considéré et pourrait présenter un rôle majeur dans les bilans d'altération et ses implications dans les interactions terre-océan-atmosphère (ex : Cochran and Berner, 1993; Berner et al., 2007).

Cependant, à l'inverse, l'oxydation du carbone organique peut constituer une source de CO₂ atmosphérique. Le carbone organique peut avoir deux origines, l'une récente et la seconde ancienne (pétrogénique). Si l'oxydation de la matière organique « jeune » peut constituer une source importante de carbone atmosphérique (Devol et al., 1987 ; Richey et al., 2002) ces émissions sont considérées à l'équilibre avec le CO₂ consommé par l'activité photosynthétique. Ce phénomène n'aurait donc pas d'effet sur le long terme. Au contraire l'oxydation de carbone organique ancien est une source nette de CO₂. Ce phénomène peut donc agir sur le bilan de CO₂ sur le long terme. Dans certains cas elle peut compenser l'effet de la capture de CO₂ atmosphérique par les phénomènes d'altération (ex : Bouchez et al., 2010a).

1.1.4.2 *Effet de l'érosion mécanique*

Le lien entre érosion mécanique et altération chimique a été observé à l'échelle de petits bassins (Millot et al., 2002 ; Bluth and Kump, 1994 ; Boeglin et Probst, 1998 ; Braun et al., 2005) ou de grands bassins (Edmond et al., 1996 ; Gaillardet et al., 1999b).

A l'état d'équilibre, l'érosion physique en surface est compensée par l'altération de la roche (enfouissement du front d'altération), l'épaisseur du profil d'altération (le sol) restant donc constante. Dans ces conditions, il y a une mise à disposition continue de matériaux frais au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération. Stallard (1985) définit cet état d'équilibre par le terme de « sol optimum ». Dans les milieux répondant à ce critère, la mesure de l'érosion physique est donc un bon indicateur de l'altération. Millot et al. (2002) proposent une loi simple liant altération et érosion : $Chem = 0.39 * (Phys)^{0.66}$ avec Chem et Phys les taux d'altération et d'érosion physique. Cependant d'autres travaux limitent la généralisation de cette loi (Anderson et Dietrich, 2001; Von Blankenburg et al., 2004). Stallard (1985) définit les régimes des couples érosion/altération, hors état d'équilibre, entre érosion physique et altération chimique. Si l'érosion est plus importante que l'altération, le profil d'altération a tendance à diminuer : dans ce schéma de fonctionnement, appelé « weathering limited erosion », le climat (West et al., 2005) et la nature de la roche (Edmond et al., 1996) contrôlent les flux d'altération. Cette configuration est caractéristique des milieux à forte pente tels que les contextes orogéniques et volcaniques. Si l'érosion est plus faible que l'altération, le profil d'altération a tendance à s'épaissir. Ce déséquilibre est appelé « transport-limited erosion ». Cette configuration est caractéristique des zones cratoniques tels que les boucliers brésiliens et guyanais en Amazonie sur lesquels les latérites isolent la roche mère des conditions environnementales d'altération. Ce lien érosion/altération est donc uniquement valable pour des environnements dont le sol est suffisamment épais pour permettre la mise en place des conditions physico-chimiques et de temps de contact eau/minéraux nécessaires à l'attaque de la roche et suffisamment fins pour ne pas isoler les minéraux frais des facteurs d'altération. A travers une approche de modélisation, Gabet et Mudd (2009) ont exploré ce lien entre érosion mécanique et altération chimique dans le contexte Himalayen. Ils montrent que l'altération chimique accompagne l'érosion mécanique jusqu'à un taux d'érosion mécanique de $100 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Au-delà, la vitesse d'avancement du front d'altération ne compense pas l'exportation de matière par l'érosion. Par ailleurs, selon ces auteurs, une épaisseur de sol de 50 cm induit des conditions optimales d'altération et serait donc à l'origine de taux d'altération maximum dans ces contextes.

1.1.4.3 *Effet de la topographie*

Ce paramètre contrôle ou est une conséquence des facteurs précédemment cités selon l'échelle de temps considérée. Les pentes déterminent en grande partie les taux d'érosion actuels. Plus elles augmentent, plus les taux d'érosion sont élevés en relation avec l'importance des taux de précipitation/écoulement et jusqu'à l'atteinte d'un seuil théorique « d'équilibre dynamique ». De manière simplifiée, à cet état « d'équilibre dynamique », l'exportation de volume de matières solides est équivalente à l'apport lié à l'action tectonique. Sur le long terme, en relation avec l'activité tectonique, l'érosion contraint la morphologie du

milieu et par conséquent, les pentes. La topographie peut donc agir sur l'équilibre érosion/altération. Dans les zones tectoniques actives, l'approche de cet équilibre dynamique théorique favorise la mise en place de conditions « weathering limited erosion » tandis que les zones de plaines ou les zones tectoniquement inactives sont plutôt soumises à des conditions « transport limited erosion » (Stallard et al, 1985). De plus la pente moyenne régionale ou du chenal agira sur la dynamique hydrosédimentaire du cours d'eau, c'est-à-dire la capacité de l'hydrosystème à transporter ou déposer la matière solide apportées par les phénomènes d'érosion amonts.

Le relief peut aussi agir directement sur le climat local (Raymo, 1991). En effet, la mise en place d'une chaîne de montagnes, selon sa situation géographique, peut contraindre le paramètre climatique. Par exemple, les Andes forment un barrage aux masses humides venant de l'Océan Atlantique et contrôlent leur trajectoire (Garreaud et al., 2008; Espinoza et al., 2009). Des reliefs locaux peuvent constituer un barrage à ces masses humides créant des zones très hétérogènes du point de vue de la pluviométrie à de petites échelles spatiales (Roche et al., 1990). Par ailleurs, les températures diminuent proportionnellement à l'altitude.

1.1.4.4 Effet des activités anthropiques

L'activité anthropique peut agir à deux niveaux sur la chimie des cours d'eau. D'une part elle peut constituer une source ou un puits de matières et d'autre part ses émissions peuvent favoriser l'altération.

Le suivi de la chimie des cours d'eau depuis les années 1960 montre une augmentation, à l'échelle globale, des flux de Na, Cl et SO₄ alors que Ca, Mg et HCO₃ demeurent stables (Kimstach et al., 1998 dans Meybeck, 2003).

L'activité agricole peut constituer une source de matière (ex : apports d'intrants) ou un puits de matière (ex : la diminution de la capacité de drainage des sols peut favoriser l'accumulation de calcites et de silice à travers la mise en place de conditions particulières de milieux). Rabalais et Turner (2001) ont observé une diminution des teneurs en silice dissoute dans les rivières eutrophisées parallèlement à une augmentation des nitrates affectant ainsi les assemblages des algues de la côte nord du golf du Mexique. Les nitrates, principalement libérés par les activités agricoles, favoriseraient le développement de la végétation sous l'effet de l'eutrophisation du milieu. Cette végétation constituerait alors un piège à silice. Par ailleurs, l'utilisation des intrants (Probst, 1985 ; Semhi et al., 2000 dans Perrin, 2008 ; Meybeck, 1996; Flintrop et al., 1996 dans Meybeck, 2003 ; Bormann et Likens, 1985) ou la mise en culture de surfaces originellement forestières (Raymond et al., 2008) peuvent favoriser l'altération. La déforestation en elle-même peut aussi favoriser la libération de matières dissoutes (Bormann et Likens, 1979) à travers le lessivage des sols au cours des années suivant cette modification d'occupation des sols. D'une manière générale, la modification de l'utilisation des terres due à la déforestation, à la reforestation ou au changement des systèmes de cultures peut entraîner des perturbations très variables du milieu (ex : la désertification, la salinisation des sols, les inondations localisées, la perte des zones humides, des changements de propriétés physico-chimiques des milieux aquatiques, une

perturbation des échanges de CO_2 et N gazeux entre le sol et l'atmosphère, ...). Par exemple, à l'exutoire du Mississippi, Raymond et al. (2008) présentent une série centennale de suivi de l'alcalinité, de l'hydrologie et des taux de précipitation. Ils montrent que depuis 50 ans, les flux d'exportations de HCO_3^- augmentent. Ces auteurs expliquent cette évolution, d'une part par l'augmentation de l'altération des surfaces drainées et d'autre part par l'augmentation du ruissellement. Cette évolution est liée à l'augmentation des surfaces agricoles sur cette période (Figure 1-5).

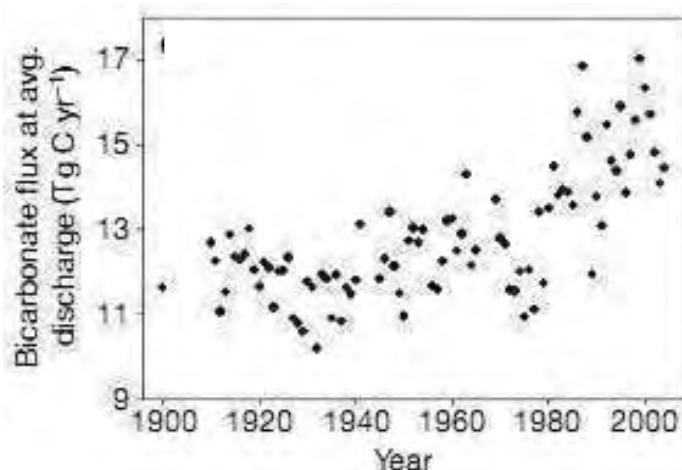


Figure 1-5. Evolution des flux en HCO_3^- au cours des 100 dernières années sur le Mississippi (Raymond et al., 2008).

L'activité d'extraction minière expose à la surface des zones extensives de minéraux frais notamment à travers l'accumulation de stériles miniers, favorisant ainsi leur altération. A ce phénomène d'altération simple peut s'ajouter la libération d'acide par oxydation de la pyrite souvent contenue dans ces stériles. Cette source d'acidité, appelée drainage minier acide (DMA), peut favoriser l'altération des roches du milieu (ex : Salomons, 1995 ; Moncur et al., 2009 ; Raymond et Oh, 2009 ; Sarmiento et al., 2009). A ces phénomènes peut s'ajouter la libération de composés métalliques contaminant les eaux de surface et de nappes (ex : Maurice Bourgoïn et al., 2000 ; Dubikova M. et al., 2002 ; Hammarstrom et al., 2005 ; Lottermoser et Ashley, 2005 ; Salvarredy-Aranguren et al., 2008 ; Sondergaard et al., 2010).

L'exploitation pétrolière peut contaminer le milieu naturel à travers la libération dans l'atmosphère et dans l'eau, de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi que de métaux lourds associés à ces activités, en particulier Cd, As, Pb et Hg. Peu d'études ont cependant identifiées l'effet de ces activités sur les bilans en éléments majeurs à l'échelle de grands bassins versants.

Les effluents urbains affectent généralement peu les concentrations en éléments majeurs des cours d'eau et agissent principalement sur NH_4^+ , PO_4^{3-} et NO_2^- (Meybeck, 1987, 2007).

Les apports anthropiques atmosphériques peuvent agir sur les bilans d'altération, localement et à des distances importantes de la source, à travers, par exemple, l'acidification des précipitations au cours de l'ère industrielle (Krug and Frink, 1983). Amiotte-Suchet et al. (1995) ont montré que localement, dans le bassin du Strenbach (Vosges – France), l'effet des pluies acides avait diminué de 73% la consommation de CO_2 atmosphérique par altération. A

l'échelle globale leur effet serait beaucoup plus faible. La diminution de consommation de CO₂ atmosphérique par altération par ces pluies acides serait de l'ordre de 10% selon un scénario pessimiste d'acidification des eaux de pluie dans une simulation du modèle GEM-CO₂ (Amiotte-Suchet et al., 1995). Cette diminution est évaluée comme négligeable par Wright (1988) vraisemblablement à cause du pouvoir tampon des carbonates dominant les flux de HCO₃ à l'échelle globale.

D'une manière générale, à l'échelle mondiale, l'activité anthropique entraîne une pollution globale des eaux de rivière (Meybeck, 1996). Cet effet global peut notamment s'exprimer à travers une concentration de ces émissions dans certains milieux. Par exemple, Nriagu (1984) explique l'augmentation des teneurs en sulfure des sédiments des eaux continentales (lacs et rivières) par l'activité anthropique. Il estime que 10% des sulfures émis par l'activité anthropique s'accumule dans les sédiments lacustres.

Du fait de la diversité des facteurs anthropiques qui peuvent affecter la chimie des eaux naturelles, il est généralement difficile de quantifier leur importance relative. Il est cependant accepté que l'activité anthropique affecte la chimie des rivières principalement sur les éléments Na, K, Cl et SO₄ ou les nutriments NO₃ et PO₄.

Meybeck (2003) recense les effets potentiels des différentes activités anthropiques sur la production de chaque élément majeur (Tableau 1-5).

→ Chacun des facteurs d'altération précédemment cité (lithologie, température, hydrologie, érosion, végétation et activité anthropique) peut avoir un effet significatif sur le bilan d'altération des milieux continentaux à différentes échelles spatiales et temporelles. En effet, si localement l'effet d'un facteur peut être important sur le bilan d'altération (ex : effet de l'intensification de l'agriculture sur l'accélération de l'altération) il n'aura pas forcément un effet significatif à une échelle globale. De même si l'effet d'un facteur peut être ponctuel dans le temps, il n'aura pas forcément d'effet sur le bilan de matières à plus long terme (exemple : éruption volcanique sur un bilan interannuel). De plus chaque paramètre ne varie pas selon la même échelle temporelle. Le cycle hydrologique est annuel, l'inertie de la dynamique végétale est de l'ordre de la dizaine d'années, les reliefs, la tectonique et la géologie répondent à des contraintes dépendantes d'une échelle de temps beaucoup plus longue (milliers d'années à millions d'années). Selon la longueur d'onde de variabilité climatique considérée, les facteurs de contrôle agissant sur cette dernière différeront.

Ces échelles de travail sont généralement appréhendées à travers les différentes stratégies méthodologiques présentées ci-dessous.

Tableau 1-5. Sources dominantes, puits et contrôles des éléments majeurs dans les cours d'eau. (Meybeck, 2003)

| | <i>Major ions</i> | | | | | | | <i>Controls</i> | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| | <i>SiO₂</i> | <i>K⁺</i> | <i>Na⁺</i> | <i>Cl⁻</i> | <i>SO₄²⁻</i> | <i>Mg²⁺</i> | <i>Ca²⁺</i> | <i>DIC</i> | <i>T^o</i> | <i>τ</i> | <i>q</i> | <i>d</i> | <i>QH</i> | <i>V</i> | <i>T</i> |
| <i>Natural sources</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atmosphere | ←-----→ | | | | | | | | | | | - | | | + |
| Silicate weathering | ←-----→ | | | | ←-----→ | | ←-----→ | + | | + | | | × | + | + |
| Pyrite | ←-----→ | | | ←-----→ | | | ←-----→ | | | + | | | | | |
| Carbonate | | | | | | | ←-----→ | | | + | | | | + | |
| Gypsum | | | | | ←-----→ | | | | | + | | | | | |
| Halite | | ←-----→ | | | | | | | | + | | | | | |
| Deep waters | ←-----→ | | | | | | ←-----→ | | | | | | | | + |
| <i>Natural sinks</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| Terrestrial vegetation | ←-----→ | | | | | | | + | | + | | | | + | - |
| Soils | ←-----→ | | | | | | | | | | | | × | | - |
| Lakes | ←-----→ | | | | | | | | | + | | | × | | |
| | | | | | | | | prod | pop | fert | treat | irrig | | nb | |
| <i>Anthropogenic sources</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mines | ←-----→ | | | | | | | + | | | | + | | | |
| Industries | ←-----→ | | | | | | | + | | | | + | | | |
| Cities | | ←-----→ | | | | | | | + | | | | | | |
| Agriculture | ←-----→ | | | | | | | | | | | + | | | |
| <i>Anthropogenic sinks</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| Reservoirs | ←-----→ | | | | | | ←-----→ | | | | | | | | + |
| Irrigated soils | ←-----→ | | | | | | | | | | | | + | | |

+ , - : increase and decrease with related control; × : complex relation; DIC: dissolved inorganic carbon.

T^o: temperature; *q*: runoff; *d*: distance to ocean; QH: Quaternary history; V: terrestrial biomass; *τ*: water residence time; *T*: volcanism, tectonic uplift and rifting.

Prod: production; pop: urban population; fert: fertilization rate; treat: wastewater treatment and recycling; irrig: water loss through irrigation; nb: volume of reservoirs and eutrophication.

1.1.5 Les échelles de travail

Différentes approches co-existent et se complètent afin d'évaluer l'importance de ces différents facteurs sur l'exportation de matières dissoutes :

- L'approche « expérimentale » en laboratoire : permet de comprendre et de caractériser les mécanismes précis dans des conditions expérimentales maîtrisées. Elle permet notamment de déterminer les lois cinétiques et thermodynamiques d'altération des minéraux (ex : Schott et Berner, 1983 ; Blum and Stillings, 1995; Castet et al., 1993; Dove, 1994; Oelkers et al., 1994 ; Lasaga, 1995 ; Alkattan et al., 1998; Pokrovsky et al., 2009). Certains auteurs ont proposé d'extrapoler, d'appliquer et de généraliser ces lois aux milieux naturels malgré la difficulté d'une telle démarche (ex : Velbel, 1993; White and Brantley, 2003; Ganor et al., 2007; Maher et al., 2009).
 - L'approche « locale ou petits bassins versants » (quelques km²) consiste à étudier avec précision l'influence des paramètres agissant dans la dynamique hydrochimique du bassin (ou d'exportation de matière solide) (ex : Drever and Zobrist, 1992; White et al., 1998; Probst et al., 2000; Oliva et al., 2004; Gislason et al., 2009; Violette et al., 2010). Cette approche permet localement de comprendre les différents mécanismes en jeu dans l'hydrogéodynamique du bassin à travers l'étude des différentes composantes géographiques le caractérisant (sols, végétation, écoulement superficiel et sub-superficiel, eaux souterraines, intrants, ...). Elle permet aussi d'améliorer la connaissance de la diversité des mécanismes pouvant agir à l'échelle globale.
 - L'approche « grands bassins » permet de déterminer les bilans de production de matières à une échelle globale et régionale et, à travers la comparaison de ces derniers avec les principales caractéristiques géographiques, de proposer des lois empiriques de production de matières. Cette approche permet d'identifier les mécanismes hydrogéodynamiques dominants à une échelle globale actuelle (ex : Meybeck, 1980; Berner and Berner, 1987 ; Guyot et al., 1993a ; Amiotte-Suchet et Probst, 1993 ; Dupré et al., 1996; Gaillardet et al., 1997, 1999; Galy et France-Lanord, 1999).
- ➔ A chacune de ces échelles, la modélisation permet de formaliser les lois de production plus ou moins déterministes acquises, de recouper ces échelles et d'extrapoler spatialement et temporellement ces acquis en jouant sur les variables d'entrée. Par exemple, à l'échelle globale, la modélisation permet de comprendre l'effet des environnements actuels (Sverdrup and Warfinge, 1995; Godderis et al., 2006; Roelandt et al., 2010 ; Beaulieu et al., 2010) et à l'échelle des temps géologiques (ex : Francois et Walker, 1992; Berner, 1994; Godderis et François, 1995 ; Wallmann, 2001 ; Donnadieu et al., 2006a) sur l'altération des milieux continentaux et le cycle du carbone.

L'étude de ces phénomènes peut aussi répondre à différentes approches temporelles, leur choix étant souvent adapté à des approches spatiales différentes. La résolution temporelle associée à l'approche expérimentale s'étend de la seconde au mois (ex : White and Brantley, 2003), celle associée à l'approche petit bassin est souvent étendue de l'heure à l'année (ex : Violette et al., 2010 ; Perrin, 2008) et enfin celle associée à l'approche grand bassin l'est généralement du mois au pluriannuel voir jusqu'à la centaine d'années (ex : Gaillardet et al., 1997 ; Picouet et al., 2002 ; Mortatti et Probst, 2003 ; Tardy et al., 2005). La modélisation permet d'étendre ces échelles jusqu'à des pas de temps géologiques (ex. Godderis et François, 1995).

L'un des enjeux actuels est d'identifier l'effet des différents facteurs à une échelle globale et selon de longues échelles de temps afin de comprendre l'interaction entre les phénomènes d'altération/érosion, l'activité tectonique et le climat. La comparaison des flux d'altération à l'échelle des grands bassins avec les caractéristiques environnementales permet d'identifier les facteurs de premier ordre contrôlant la variabilité spatiale de ces flux. Selon cette démarche, parmi les axes de recherche s'intéressant à l'altération des milieux continentaux les questions suivantes sont débattues :

- Quelle est l'importance des différents facteurs environnementaux dans le bilan d'altération des surfaces continentales?
- Quel est le rôle de la mise en place des chaînes de montagnes dans le bilan d'altération à l'échelle globale ?
- Quel est le lien entre altération et érosion dans les différents domaines structuraux?
- Quel est le rôle des zones de sédimentation dans le bilan d'altération et de consommation de CO₂ atmosphérique à long terme?

Dans le cadre de ces axes directeurs, les objectifs suivants peuvent, entre autres, être adressés :

- mieux quantifier l'importance des transferts de matières notamment dans les régions du globe peu explorées de ce point de vue,
- mieux contraindre à l'échelle des grands bassins l'effet des paramètres environnementaux et anthropiques dominants les processus de libération de la matière au cours du cycle hydrologique.
- identifier les zones sources de matières au sein d'un bassin et comprendre la dynamique de ces productions sur de longues échelles de temps.

L'étude du bassin de l'Amazonie peut nous permettre de contribuer à répondre à ces questions pour trois raisons majeures :

- 1) Les exportations de matières de cet hydrosystème tropical humide sont majeures à l'échelle mondiale. Premier fleuve mondial en terme de débit, l'Amazonie est l'un des plus grands exportateurs de matières dissoutes et de sédiments à l'échelle globale. L'identification et la quantification des sources de production de matières de ce bassin tropical, permet de préciser la cartographie mondiale de la répartition des flux de production de matières dissoutes.

- 2) Ce bassin draine les Andes, la deuxième chaîne de montagne la plus importante du globe. Contrairement à la zone himalayenne, peu d'études se sont directement intéressées au bilan hydrogéochimique de cette formation. Cette zone orogénique active est caractérisée par une grande diversité d'environnements géographiques (en particulier lithologique et climatique du fait de son orientation Nord-Sud). Ces contrastes permettent d'identifier des tendances de premier ordre quant à l'effet des caractéristiques géographiques sur la variabilité spatiale des taux d'altération.
- 3) L'importance relative de la production de matières dissoutes des zones de sédimentation (avant-pays et plaine) permet d'évaluer leur rôle dans le bilan d'altération d'un bassin tropical humide.

Dans ce travail, nous proposons de définir les bilans de production de matières dissoutes indépendamment des événements exceptionnels à une échelle annuelle et à des échelles spatiales de l'ordre de 10^3 à 10^6 km².

1.2 Le bassin de l'Amazone

1.2.1 Présentation géographique

Le bassin versant de l'Amazone est situé dans la moitié nord de l'Amérique du sud entre les latitudes 5°N et 20°S et les longitudes 50° et 80°. Il s'étend sur 5 956 000 km² (Callède et al., 2010) soit près de 4% des terres émergées. Le bassin s'étend sur 7 pays dont les principaux sont le Brésil, pour la zone de plaine et, du nord au sud, la Colombie, l'Equateur, le Pérou et la Bolivie pour les zones andines et de piedmont. Le Brésil représente à lui seul 68% de la superficie de ce grand bassin, vient ensuite le Pérou (14%) et la Bolivie (10%), les pays restants ne totalisant que 8% (Colombie, Equateur, Vénézuéla et, sur une faible surface, Guyana).

De par son histoire structurale, le bassin peut être décomposé en 5 domaines géomorphologiques et/ou géologiques :

- Les Andes, incluant la zone sub-andine : c'est la zone orogénique active caractérisée par des fortes pentes, une érosion forte et des sommets qui culminent à plus de 6000 m.
- La zone d'avant-pays : composée de lithologies silico-clastiques issues de l'érosion récente des Andes (actuelle ou quaternaire) ou plus ancienne (tertiaire), c'est la zone de transition entre les Andes et la plaine. Elle est soit en subsidence, soit en surrection selon la zone considérée. Aujourd'hui, elle agit donc soit comme une zone de capture des sédiments issus de l'érosion des Andes (Guyot, 1993 ; Aalto et al., 2003), soit comme une surface à l'érosion (Laraque et al., 2009a ; Baby et al., soumis ; Guyot et al., 2011). Elle est séparée en deux parties, l'avant-pays nord Amazonien (NAFB - North Amazonian Foreland Basin) et l'avant-pays sud Amazonien (SAFB - South Amazonian Foreland Basin) (Roddaz et al., 2005b).

- L'Arche de Fitzcarrald : c'est une zone sédimentaire du piedmont andin en surrection en lien avec la subduction de la Ride de Nazca (Espurt et al., 2008 ; Regard et al., 2009). Cette zone constitue la ligne de partage des eaux entre le haut Solimões et le haut Madeira.
- La plaine Amazonienne : elle agit comme une dépression dans laquelle s'accumule le matériel sédimentaire issu de l'érosion des Andes depuis sa mise en place, au Miocène.
- Les boucliers guyanais et brésilien respectivement au nord et au sud du bassin correspondent au socle cristallin précambrien très érodé. Héritage d'une ancienne chaîne de montagnes, l'activité tectonique y est aujourd'hui très faible. Cette faible activité tectonique associée à une faible dynamique d'érosion y favorise la formation d'une épaisse cuirasse latéritique.

La source de l'Amazone, à plus de 6800 km de son exutoire, se situe au Pérou près du Mont Misti sur le haut Rio Ucayali dans la région d'Arequipa. A partir de ce point le linéaire hydrographique prend plusieurs noms. Au Pérou, il s'agit du Rio Apurimac, tributaire du Rio Ucayali. Ce dernier conflue avec le Rio Marañón pour former le Rio Amazonas. A la frontière Pérou/Colombie/Brésil, au niveau du village de Santa Rosa (Pérou) et des villes de Leticia (Colombie) et Tabatinga (Brésil), le Rio Amazonas devient le Rio Solimões ; ce dernier prend le nom d'Amazone (Amazonas) après sa confluence avec le Rio Negro à environ 2000km de l'Océan Atlantique. La station historique d'Óbidos (Etat du Pará, Brésil) draine près de 80% (env. $4,67.10^6 \text{km}^2$) de la surface du bassin de l'Amazone.

L'Amazone est formée de 6 hydrosystèmes principaux : Le Solimões, le Madeira, le Negro, le Trombetas, le Tapajós et le Xingu. Le bassin du Solimões draine l'Ouest et le Nord-Ouest du bassin, il intègre 68 % du domaine andin, environ 50% des zones d'avant-pays et 64% de la plaine d'inondation du bassin de l'Amazone. Le Bassin du Madeira draine le Sud-Ouest et inclut 31% du domaine andin, près de la moitié des zones d'avant-pays, 6% des zones de plaine et draine l'ouest du bouclier brésilien du bassin soit 24% des surfaces de bouclier du bassin. Le bassin du Negro draine majoritairement le bouclier guyanais avec le Trombetas tandis que les bassins du Tapajós et du Xingu drainent le bouclier Brésilien.

Dans ce travail, nous nous focalisons principalement sur la partie amont du Solimões et du Madeira. Leur réseau hydrographique respectif se décompose comme suit (Figure 1-6) :

- Le haut Solimões ou Amazonas. Du nord au sud, quatre principaux tributaires composent ce bassin : le Japurá, l'Içá, le Napo, le Marañón et l'Ucayali. Le Napo draine le nord des Andes équatoriennes et une partie de l'avant-pays. Ses affluents andins sont du nord au sud l'Aguarico, le Coca et le Jatunyacu (Haut Napo). Le Pastaza et le Santiago sont des tributaires andins du nord du Marañón tandis que le haut Marañón et le Huallaga drainent les Andes centrales, au Nord du Pérou. Le rio El Tigre est un affluent d'avant-pays de rive gauche du Marañón. L'Ucayali est le résultat de la confluence du Tambo et de l'Urubamba drainant les Andes du sud du Pérou.

- Le haut Madeira : à la frontière de la Bolivie et du Brésil, la confluence du Beni et du Mamoré forment le Madeira. L'Orthon et le Madre de Dios sont les affluents nord du Beni. L'Orthon, au nord, draine l'arche de Fitzcarrald dans sa partie amont et la plaine amazonienne ; le Madre de Dios prend source dans les Andes péruviennes et draine en grande partie l'arche de Fitzcarrald ; le Beni draine les Andes du nord de la Bolivie. Le Rio Grande draine le sud des Andes Boliviennes, il est rejoint par les rios Piray, Yapacani, Ichilo dans l'avant-pays pour former le Mamoré. L'Itenez-Guaporé est le cours d'eau de rive droite du Mamoré et draine essentiellement le sud-ouest du bouclier brésilien.
- Le Purus draine une partie de l'arche de Fitzcarrald et la plaine Amazonienne. Il conflue avec le Solimões en amont du Negro.

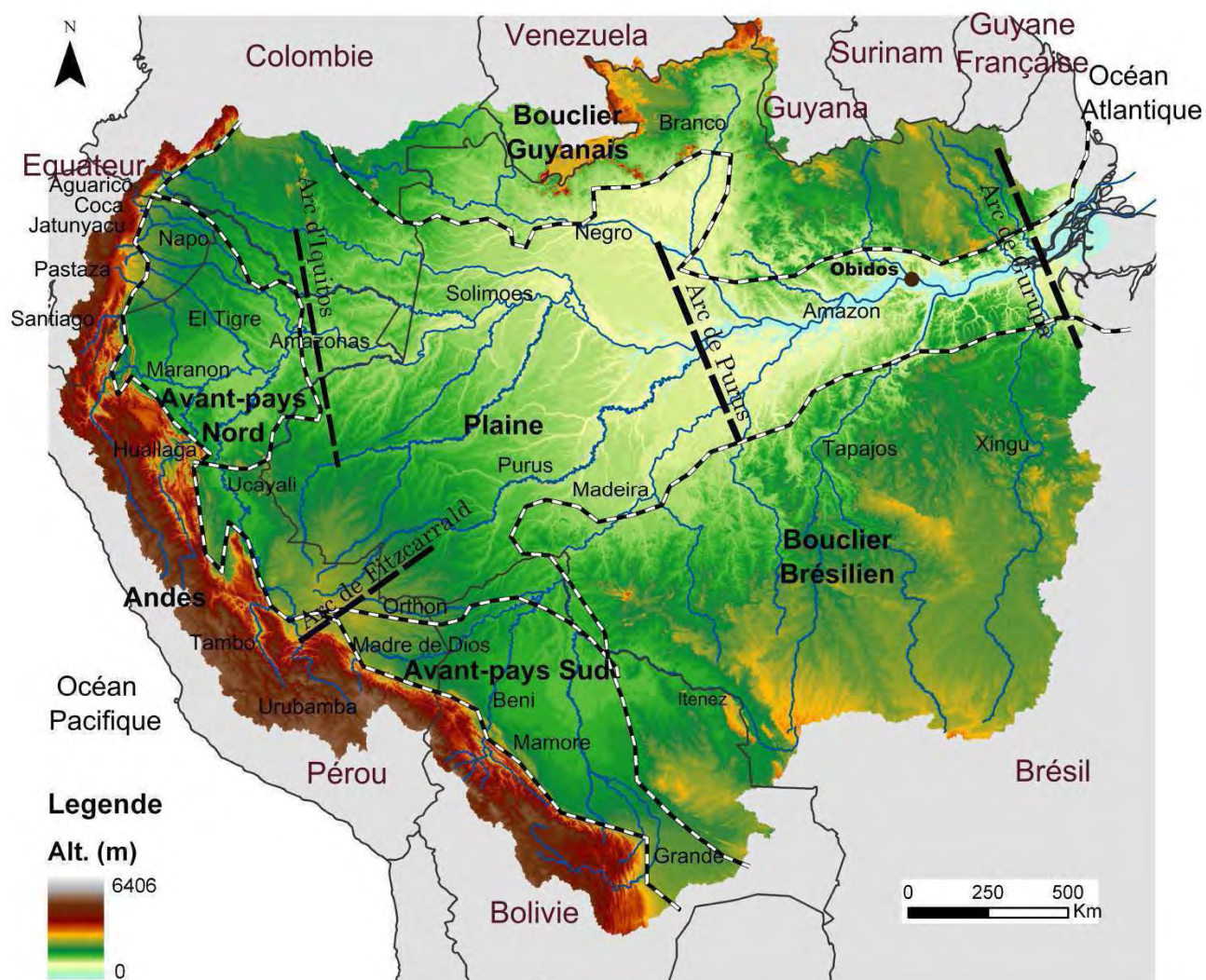


Figure 1-6. Hydrographie et domaines structuraux du bassin de l'Amazone.

1.2.2 Géologie du bassin de l'Amazone

1.2.2.1 Histoire géologique simplifiée

Nous pouvons découper l'histoire géologique du bassin Amazonien en 3 étapes principales : La période pré-Andine, la période correspondant à la formation des Andes et de la mer Pebas et la période de mise en place du drainage transcontinental du fleuve Amazonien.

◆ *La période pré-Andine, avant 100 millions d'années (Jurassique-Crétacé supérieur) :* L'emplacement de l'actuel bassin amazonien correspond à un bassin d'arrière arc extensif. Il est alimenté par des rivières provenant de l'arc volcanique qui longe le plan de subduction à l'ouest. Ce plan de subduction s'est mis en place à partir du Jurassique supérieur. La sédimentation est volcano-détritique et continentale au Jurassique supérieur et devient environnement marin peu profond au Crétacé inférieur. Cette période correspond à la mise en place de l'actuelle bio-diversité (Wesselingh et al., 2010). Aujourd'hui les roches associées à cette période affleurent principalement dans la zone subandine et la Cordillère Orientale.

◆ *La période correspondant à la formation des Andes et au développement du bassin d'avant-pays amazonien :* A partir du Crétacé supérieur apparaissent les premiers reliefs de l'orogénèse andine. Ils correspondent à une chaîne plissée qui se met en place au niveau de l'actuelle cordillère occidentale. A l'est, se développe un bassin compressif d'avant-pays qui va devenir le bassin amazonien. Il est alimenté par des sédiments provenant des premiers reliefs andins à l'ouest, et du craton brésilien à l'est. Ce bassin va se développer durant tout le Tertiaire en se propageant vers l'est sous l'effet de l'orogénèse andine. La sédimentation se produit alternativement en milieu marin peu profond et en milieu continental. Le dernier épisode de sédimentation marine se produit avec le mega-lac/mer Pebas qui est sujet à plusieurs incursions marines provenant du Nord. Les sédiments marins peu profonds déposés durant le Crétacé renferment d'importants niveaux de matières organiques qui vont se transformer progressivement en roches mères pétrolières.

◆ *La formation du réseau de drainage Amazonien :* Au Miocène supérieur, le méga-lac/mer Pebas disparaît progressivement sous l'effet de l'orogénèse andine qui s'accélère et suralimente en sédiments le bassin Amazonien. Le système de drainage transcontinental de l'Amazone se met alors en place. L'arche de Fitzcarrald qui se soulève durant le Pliocène va contrôler fortement ce système de drainage. Les sédiments issus de l'érosion des Andes et des boucliers sont devenus des latosols très altérés ou « terra firme » dans la plaine amazonienne au cours du tertiaire.

◆ *Actuellement,* la vitesse de subduction de la plaque de Nazca est évaluée à 78,5 mm.an⁻¹ (Gripp et Gordon, 2002 dans Espurt, 2007) et implique une vitesse de surrection des Andes évaluée à 0,2 à 0,3 mm.an⁻¹ (Gregory-Wodzicki, 2000). La plaine Amazonienne poursuit son rôle de zone de dépôts des produits d'érosion andins (Filizola et Guyot, 2009) et les boucliers sont peu soumis aux phénomènes d'érosion et d'altération (Stallard et Edmond, 1983 ; Guyot et al., 1989a, b, c, 1996 ; Filizola et Guyot, 2009 ; Wittman et al., 2009).

L'histoire tectonique des Andes et du système d'avant-pays amazonien influence notamment la climatologie locale et celle de l'ensemble du bassin, l'organisation du réseau de

drainage, le développement de cônes alluviaux, l'hétérogénéité des paysages, etc. Wesselingh et al. (2010) recensent les mécanismes tectoniques agissant sur ces domaines : la surrection andine, la subsidence d'avant-pays andin, la subsidence inter-cratonique et la surrection cratonique.

1.2.2.2 *Description de la morphologie et de la géologie actuelle*

La cordillère des Andes s'étend actuellement sur 10 000 km de long, sur un axe Nord-Sud, dont près de 4000 correspondent à la délimitation Ouest du bassin de l'Amazonie. Sa largeur varie de 200 à 600 km et des altitudes supérieures à 6000 m sont fréquemment rencontrées.

Nous pouvons séparer les Andes en 2 domaines sur le versant Amazonien : la cordillère Occidentale (ou Centrale suivant les pays), formée entre le Crétacé Supérieur et le Paléogène, et la Cordillère Orientale et zone sub-andine datant du Néogène.

L'érosion des zones en surrection met à l'affleurement les formations résultant de l'histoire passée du bassin et de son substratum. Les origines des roches de la zone andine de l'Amazonie sont les suivantes :

- Les formations les plus anciennes sont des roches métamorphiques du Précambrien et ont été mises à l'affleurement lors des processus d'érosion de la zone en surrection. Elles affleurent essentiellement sur le versant est des Andes dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali (Martinez et al., 1972). Des facies de gneiss et roches intrusives basiques affleurent sur le versant pacifique des Andes au Pérou.
- Des roches intrusives dont les âges couvrent l'ensemble du Phanérozoïque sont recensées dans les zones subandines équatoriennes et péruviennes.
- Les formations sédimentaires du Paléozoïque occupent principalement le domaine sub-andin et la cordillère Orientale, ces formations étant dominées par des carbonates en Equateur et au Pérou et par des roches sédimentaires silico-clastiques au sud du Pérou et en Bolivie.
- Les formations volcaniques du Crétacé sont principalement distribuées entre les Andes équatoriennes et le sud du Pérou et ponctuellement en Bolivie.
- Des diapirs évaporitiques (Jurassique) sont recensés dans les Andes péruviennes, principalement dans le bassin du Huallaga mais aussi dans les bassins voisins du Haut Marañón, du Santiago et de part et d'autre de la ligne de partage des eaux du Huallaga et de l'Ucayali (Benavides, 1968).
- Le volcanisme actuel, pyroclastique, est principalement actif dans les bassins équatoriens.

La déformation grande longueur d'onde du bassin amazonien est à l'origine d'arches perpendiculaires à l'axe principal du fleuve de l'Amazonie séparant ainsi la plaine en plusieurs parties. Trois arches contribuent à l'organisation structurale et contrôlent en partie les faciès

sédimentaires dans la plaine amazonienne. D'amont vers l'aval ce sont l'arche d'Iquitos, limitant la zone d'avant-pays andin, l'arche de Purus au niveau de la confluence du Madeira et du Solimões et l'arche de Guarupa, après le goulot inter-boucliers (Figure 1-6). Les zones « inter-arches » sont des zones en subsidence comme par exemple certaines zones d'avant-pays andins et favorisent l'accumulation de sédiments (Roddaz et al., 2006a ; Guyot et al., 1996). L'arche de Fitzcarrald, perpendiculaire à l'axe andin est le résultat de la subduction horizontale de la ride de Nazca. Elle sépare l'écoulement de l'Ucayali et du Madre de Dios (Espurt et al., 2008) et limite la zone d'avant-pays sud amazonienne.

Notons aussi l'existence du cône du Pastaza, l'un des plus grands cônes alluviaux continentaux du monde, constituant une zone de transition entre les Andes Sud-Equatorienne et la zone d'avant-pays Nord. Ce cône est décrit comme extrêmement actif en terme de dynamique d'érosion (Bernal et al., 2010).

La plaine est composée d'une épaisse couche de sédiments lacustres et/ou marins et alluviaux du Tertiaire et du Quaternaire issus de l'érosion des Andes et des boucliers. La sédimentation actuelle est essentiellement issue de l'érosion des Andes (ex : Filizola et Guyot, 2009).

Les boucliers sont majoritairement des formations cristallines précambriennes très érodées et altérées. Ces formations sont généralement recouvertes d'une épaisse couverture latéritique. La partie ouest du bouclier guyanais est composée en grande partie de podzol et d'arénosol, consistant en une forme très avancée de l'altération de ces formations.

1.2.2.3 *Le climat*

Le climat de l'Amazonie est déterminé par 3 caractéristiques majeures : sa situation tropicale, son exposition aux mouvements atmosphériques d'origine Atlantique et l'effet de barrière topographique que constituent les Andes à l'ouest du bassin. Le bassin reçoit en moyenne près de 2200 mm.an⁻¹ de précipitation. En réalité, seulement la moitié des précipitations est directement issue de l'Atlantique. La seconde moitié est issue de l'évapotranspiration du bassin (Salati et Vase, 1984). Les précipitations présentent une variabilité spatiale importante (ex : Ratisbona, 1976; Johnson, 1976; Salati et al., 1978, Espinoza et al., 2009). Cette variabilité spatiale est contrôlée par les 3 caractéristiques précédemment citées.

Globalement, à l'échelle annuelle, les masses d'air humides générant les précipitations à l'échelle du bassin sont originaires de l'évaporation de l'océan Atlantique sous l'effet de la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ITCZ). Ces masses d'air humide circulent selon un axe Est-Ouest. A l'ouest du bassin, sous l'effet de la barrière naturelle que forme la cordillère des Andes ces masses d'air sont alors orientées vers le sud.

Sous l'effet de la zone de convergence Atlantique sud (SACZ) (intégrant l'effet de la rencontre des masses humides d'origine océanique avec les premiers reliefs andins) les précipitations moyennes annuelles maximales (>3000 mm.an⁻¹) sont enregistrées selon l'axe nord-ouest / sud-est. Les valeurs maximales de précipitation sont enregistrées au nord-ouest du bassin. Dans le sud du bassin, des taux de précipitation moyens annuels inférieurs à

1000 mm.an⁻¹ sont enregistrés (Figure 1-7). Notons que les précipitations peuvent aussi être particulièrement intenses dans certains piedmonts du Pérou et de Bolivie, du fait de phénomènes de capture de masses humides par certaines vallées (Roche et al., 1990 ; Laraque et al., 2007 ; Espinoza et al., 2009) (Figure 1-7).

La saisonnalité observée dans le bassin est au premier ordre lié au déplacement en latitude de l'ITCZ au cours de l'année. En été austral, le déplacement de l'ITCZ vers le sud induit des précipitations relativement uniformes sur tout le domaine andin. Ces précipitations intenses au sud sont aussi connues sous le nom de « moussons ». Au cours de l'hiver austral, l'ITCZ se déplace vers le nord. Ce déplacement implique des précipitations faibles au sud et plus intenses au nord. Dans la zone nord, une influence continue des apports atlantiques implique cependant une saisonnalité moins marquée qu'au sud du bassin. Ces phénomènes atmosphériques pendulaires sont aussi influencés par des phénomènes connexes tels que la dépression du Chaco et la SACZ (Figuerola et Nobre, 1990 ; Leibmann et al., 1999 ; Seluchi et Marengo, 2000).

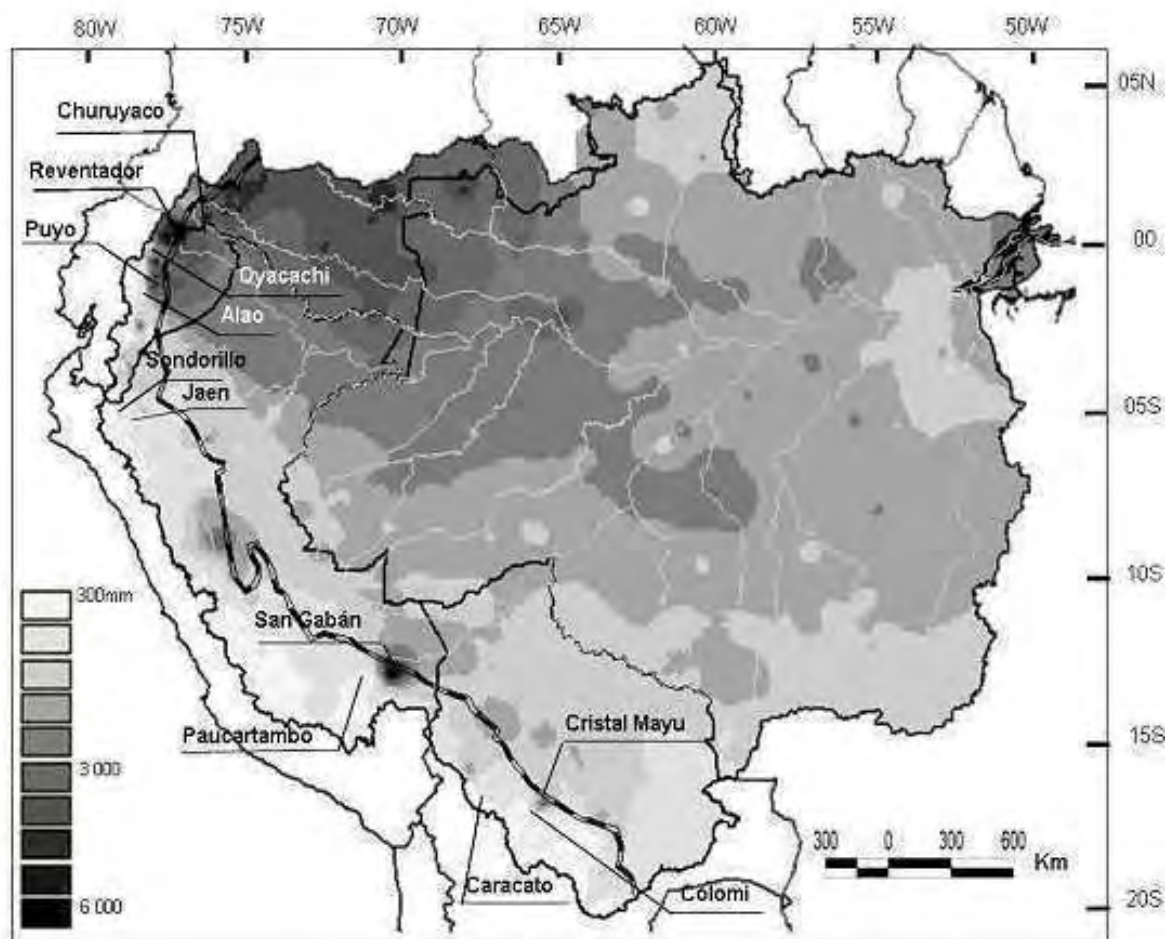


Figure 1-7. Moyenne annuelle des précipitations 1975-2003 (mm/an). La ligne pointillée représente la limite à 500m des Andes (Espinoza et al., 2009).

La partie andine du bassin est celle qui est la plus contrastée en termes de variabilité de température et de précipitation. Cette variabilité est décrite dans la partie suivante (partie 1.2.3.3).

A ces variabilités spatiales et saisonnières sont à ajouter les modes de variabilité interannuelles liées d'une part au phénomène ENSO (El Nino Southern Oscillation) et d'autre part, à l'anomalie des températures de surface dans l'Atlantique tropical (SST). Le phénomène El Nino (phase positive du phénomène ENSO) est associé à un déficit de pluie dans le nord-est du bassin et à un excès pendant la phase négative de l'ENSO (La Nina) (ex : Kousky et al., 1984; Aceituno, 1988; Marengo, 1992; Guyot et al., 1998 ; Ronchail et al., 2002). D'autre part, des épisodes pluvieux au nord-est du bassin sont associés à des anomalies négatives de SST dans l'Atlantique tropical nord (Uvo et al., 2000; Ronchail et al., 2002 ; Marengo, 2004; Labat et al., 2004). A ces phénomènes ont été associés un déficit de pluie à l'ouest du bassin pendant des épisodes chauds dans l'Atlantique Tropical Nord (Marengo et al., 2008 ; Espinoza et al., 2009a et b, Yoon and Zeng, 2010). Ce scénario a provoqué des périodes de sécheresse intense en 2005 et 2010.

1.2.2.4 Hydrologie

Dans le bassin de l'Amazonie, l'hydrologie reflète la distribution saisonnière et annuelle des précipitations. A la station de Óbidos le pic de crue apparaît en mai-juin et l'étiage en octobre-novembre. Les bassins andins et d'avant-pays du Solimões (station Tabatinga) contribuent à près de 18% des exportations hydriques de l'Amazonie à Óbidos. Les bassins andins et d'avant-pays du Madeira (station Porto Vehlo) contribuent à près de 7% de ces exportations (v. figure 1-8).

Une description plus spécifique de l'hydrologie des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie est présentée dans la partie suivante (partie 1.2.3.2)

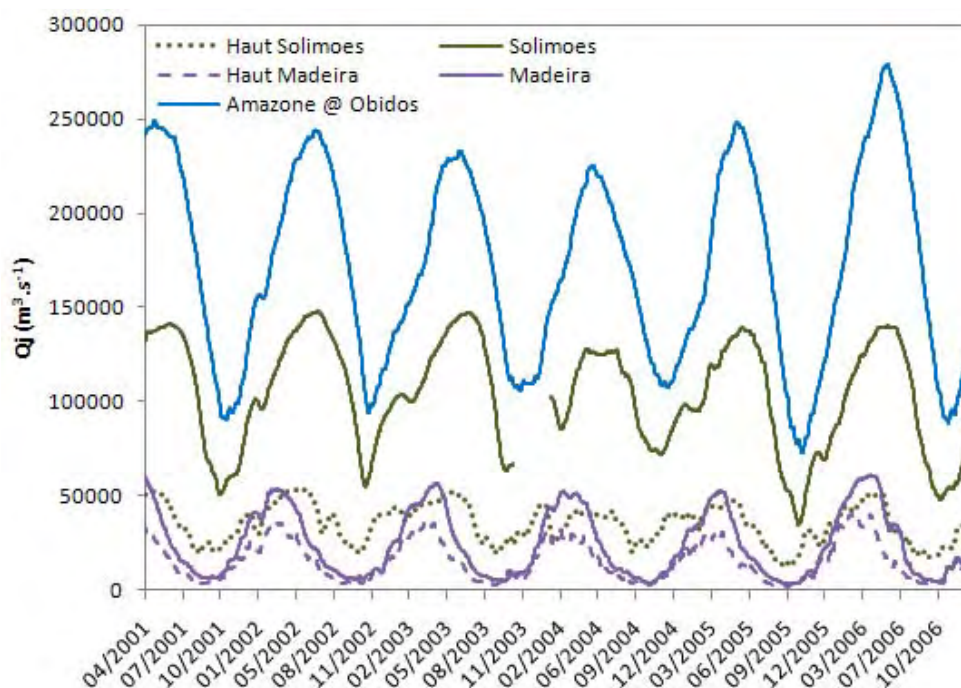
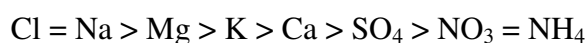


Figure 1-8. Hydrogramme de l'Amazonie à Óbidos et de ses affluents andins (Solimões et Madeira) entre avril 2004 et décembre 2006.

1.2.3 Les sources potentielles des éléments majeurs dissous et facteurs de mobilisation.

1.2.3.1 L'atmosphère

En tant que source d'alimentation hydrique des continents à travers les précipitations, l'atmosphère peut être considérée comme la « matrice hydrochimique » initiale des eaux continentales. Ces apports peuvent être divisés en trois phases : la phase dissoute dans les précipitations, la phase solide sous forme d'aérosols et la phase gazeuse. La chimie des eaux de pluie peut être influencée par différents réservoirs suivant le contexte géographique considéré. Principalement issue de l'évaporation des océans, elle est dans un premier temps influencée par la composition des eaux marines. Berner et Berner (1987) présentent une hiérarchie dans l'influence marine et continentale des eaux de précipitation pour chacun de ces éléments :



Origine marine → Origine continentale

A l'échelle globale, les concentrations caractéristiques pour ces éléments sont variables et, selon l'élément considéré, sont comprises entre 0,05 à 4 mg.l⁻¹ pour les précipitations continentales et 0,01 à 10 mg.l⁻¹ pour les pluies marines et côtières. Au fur et à mesure des cycles de précipitation et d'évaporation sur les continents, ces eaux se diluent car l'évaporation conduit à une déminéralisation. Les concentrations en matières dissoutes des précipitations diminuent donc à travers les continents avec l'éloignement aux côtes océaniques. Ce phénomène a notamment été présenté par Stallard et Edmond (1981) en Amérique du sud, Meybeck (1986) en Europe de l'Ouest et Négrel et al. (1993) en Afrique Centrale. En absence d'évaporites, les chlorures (Cl) est l'élément qui marque le mieux l'origine de ces apports atmosphériques (Meybeck, 1983) même si certaines études ont montré que cet élément n'est pas conservatif dans certaines conditions (Cornu et al., 1998 ; Viers et al., 2001 ; Bastviken et al., 2007).

Dans ces eaux, le rapport des concentrations de chaque élément majeur (X) par rapport au Cl marquera l'appauvrissement, la stabilité ou l'enrichissement d'un élément par rapport à la composition océanique originelle au cours du transfert de ces masses d'eau à travers les continents.

La concentration en élément majeur X des rivières issue des apports atmosphériques est nommée X cyclique et noté Xcycl. Nous pouvons considérer que l'élément X apporté par les précipitations n'est pas remobilisé lors de l'évapotranspiration, le flux d'élément Xcycl issu de l'atmosphère est donc égal en entrée (apports atmosphériques) et en sortie de bassin (exportation dissoute par les cours d'eau). Par conséquent la concentration de l'élément X dans les précipitations (Xatm) est plus faible que celle dérivée des apports atmosphériques dans les cours d'eau (Xcycl). Lorsqu'aucune autre source que l'atmosphère ne contribue à la chimie des eaux de rivière, Xcycl correspond donc à la concentration de X mesuré dans le cours d'eau (Xriv). En absence d'influence anthropique, volcanique et évaporitique les concentrations en Cl mesurées dans les cours d'eau ont comme unique origine les apports atmosphériques (Clriv = Clcycl).

Ainsi plusieurs méthodes sont proposées pour séparer la phase d'origine atmosphérique de celle issue du continent dans les exportations d'un hydrosystème.

- *Si l'on ne dispose pas de valeurs de flux de précipitations et d'écoulement.* A partir des valeurs de concentrations respectives des eaux atmosphériques (atm) et des concentrations en Cl des eaux continentales, la valeur de Xcycl est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$X_{cycl} = Cl_{cycl} * (X/Cl)_{atm}$$

Certains auteurs choisissent d'appliquer cette correction non pas en fonction de la composition moyenne des précipitations locales mais en fonction de la composition moyenne des eaux océaniques. Ils considèrent que localement les eaux de précipitation sont aussi le reflet des apports continentaux voués à être mesurés comme une contribution des autres réservoirs (ex. Gaillardet et al., 1997).

- *Si les éléments dissous ne sont pas remobilisés par évaporation et que nous disposons des valeurs de flux de précipitation et d'écoulement.* Une seconde approche consiste à considérer que les flux de matières entrant (précipitations) sont égaux aux flux de matières d'origine atmosphérique sortant (flux d'exportation par les cours d'eau). Cette méthode consiste à considérer le bilan hydrique du bassin et ainsi calculer la contribution d'origine atmosphérique selon la formule suivante :

$$X_{cycl} = X_{atm} * P/R$$

Avec P, la précipitation en mm, R la lame d'eau «écoulée» en mm et X la concentration de l'élément X en $\mu\text{mole.l}^{-1}$.

Dans le contexte de l'Amazone, Stallard et Edmond (1981) ont publiés les premières valeurs de concentration des précipitations du bassin de l'Amazone. En parallèle, ces auteurs ont prélevé des eaux de rivières drainant des bassins dont la composition lithologique est affranchie d'évaporites à différentes distances de la côte atlantique. Une diminution des concentrations en Cl en fonction de la distance aux océans est observée à la fois dans les eaux de précipitations et dans les eaux de rivières. Pour l'évaluation des apports atmosphériques dissous, à l'échelle des bassins andins et d'avant-pays, il est considéré que l'ensemble des précipitations est originaire de l'Atlantique, même si une faible proportion des précipitations dans les Andes peut provenir du Pacifique (Beiderwieden et al., 2005).

Proche des côtes, les apports atmosphériques peuvent représenter une grande fraction de la charge dissoute des cours d'eau. Par exemple, en Guyane, Sondag et al. (2010b) (Annexe 2) montrent que 50 à 60% de Na et plus de 60 % de K exportés par les eaux du Maroni et de l'Oyapock sont issus des apports océaniques. Ces résultats confirment ceux publiés précédemment par Négrel et Lachassagne (2000) sur le Maroni. D'après ces auteurs, ces apports d'origines océaniques sont relativement constants au cours du temps. Loin des côtes, Stallard et Edmond (1981) montrent que la chimie des précipitations peut aussi être influencée par les émissions biologiques notamment vis-à-vis des éléments K, Ca, S et N. La saisonnalité de la composition des eaux de précipitation est rarement prise en compte dans les études hydrogéochemiques, souvent par manque de données. L'étude de ces variations fait l'objet de

travaux actuels (Honorio et al., 2009). Ces auteurs présentent la saisonnalité de la composition des précipitations sur des transects Nord-Sud et Ouest-Est dans la plaine amazonienne. Dans la continuité de ce travail, Honorio et al. (2010) établissent l'influence naturelle de la forêt, évaluent la contribution de la végétation et de la combustion de carburants fossiles et présentent la variation spatiale et temporelle de la composition en éléments majeurs et traces sur les eaux de précipitation.

Dans le bassin de l'Amazonie, Gaillardet et al. (1997) ont compilé les données de 260 échantillons d'eau de précipitation (références dans Gaillardet et al., 1997 : Stallard, 1980; Furch, 1984; Galloway et al., 1982; Andrae et al., 1990; Forti and Moreira-Nordemann, 1991; Lesack and Melack, 1991) pour déterminer la composition moyenne des eaux de précipitation. En moyenne, ces auteurs considèrent que la concentration en chlore dans les cours d'eau dérivés des apports atmosphériques (Cl cycl) ne peut être supérieure à $20\mu\text{mol.l}^{-1}$. Ils identifient les apports atmosphériques comme contribuant à hauteur de 16 à 54 % des exportations dissoutes en Na et de 3 à 22% des exportations dissoutes en Mg par l'Amazonie et ses principaux tributaires. L'effet sur Ca, HCO_3 et Sr a été évalué comme négligeable.

Concernant les apports atmosphériques solides, de récents travaux mettent en évidence que les poussières transportées d'Afrique de l'Ouest vers l'Amazonie pourraient avoir un impact non négligeable sur l'apport en nutriment à la biosphère (Lovett, 2010; Bristow et al., 2010). L'évaluation de la contribution de ces aérosols sur l'exportation en éléments majeurs dans la phase dissoute n'est cependant pas présentée et difficile à quantifier.

Dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie, peu d'études ont été menées sur la composition chimique des précipitations. Beiderweiden et al. (2005) ont montré à travers le suivi de la chimie de nuages et de leur origine à El Tiro, au sud des Andes équatoriennes ($3^{\circ}59'45''\text{S}$ et $79^{\circ}09'38''\text{W}$) que *i*) les nuages échantillonnés sur le site avaient une origine Atlantique et Pacifique, *ii*) Les précipitations étaient moins minéralisées que la solution des nuages et que *iii*) les nuages originaires de l'Amazonie présentaient une minéralisation plus importante que ceux d'origine Pacifique. Ce dernier résultat appuie le choix de considérer comme dominant les apports atmosphériques atlantiques dans le bilan dissous pour les bassins étudiés.

En Bolivie, au niveau du Glacier Zongo ($16^{\circ} 15'\text{S}$, $68^{\circ} 10'\text{W}$), Bonnaveira (2004) a suivi la composition chimique des aérosols et des précipitations dans le temps. Il montre notamment une saisonnalité quant à la nature de ces aérosols. Les aérosols d'origine biogénique continentale sont déposés tout le long de l'année. Ils dominent les apports en saison humide. En saison sèche s'y ajoute les apports liés aux feux de biomasses et aux poussières terrigènes. De même, il montre que parmi les éléments majeurs, Cl et SO_4 sont à la fois issus de dépôts secs et des dépôts humides, Na, K, Mg et Ca sont principalement issus de dépôts secs et F, NO_3 sont eux principalement issus des dépôts humides.

Les apports atmosphériques amazoniens, même s'ils sont identifiés comme peu conséquents dans le bilan hydro-chimique des zones éloignées de la côte, peuvent cependant être évalués. Nous nous proposons de le faire dans le cadre de ce travail (Chapitre 5).

Dans les bassins versants volcaniques (Haut Napo, Pastaza, Santiago) considérés dans la présente étude et selon une échelle temporelle annuelle, les apports d'aérosols d'origine volcanique peuvent affecter le bilan d'exportation de matières dissoutes par simple dépôt (ex : éruption de novembre 2002 du Reventador sur le Coca – haut Napo, Bernal et al., 2007). Ils peuvent aussi favoriser l'altération des surfaces continentales à travers l'apport d'acides chlorhydrique et sulfurique comme source d'acidité alternative à celle dérivée du CO₂ atmosphérique (Dessert et al., 2009).

Une source importante de matières exportées par les cours d'eau est le CO₂ gazeux de l'atmosphère. Comme précédemment présenté, la production de H⁺ dérivée de ce CO₂ contenue dans la solution du sol est le principal agent d'altération des silicates et des carbonates. La production de HCO₃⁻ dissous témoigne de l'importance de ces réactions. Cet apport, d'origine atmosphérique, est considéré dans l'évaluation des bilans d'altération.

1.2.3.2 *La lithologie*

La lithosphère est le réservoir de matières mobilisé par les processus d'altération et la nature des sols est le reflet du stade d'altération auquel sont soumises ces roches. Il est donc important de considérer la nature des lithologies ainsi que le stade de développement des sols. Dans cette partie nous décrivons la répartition des différentes classes lithologiques rencontrées sur le bassin. La nature des sols est décrite dans une sous-partie suivante.

La description de la lithologie de la zone d'étude s'appuie essentiellement sur l'exploration des cartes au 1/1000000 des instituts géologiques nationaux dont le présent travail a permis la compilation : DGGM (Dirección General de Geología y Minas) (Baldock, 1982) en Equateur, (INGEMMET, 1999) (Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, Investigación Geológica, 1999) au Pérou, (SERGEOMIN and YPF, 2000) (Servicio Nacional de Geología y Minería and Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos, 2000) en Bolivie et CPRM (Serviço geológico do Brazil) et au Brésil (Figure 1-9).

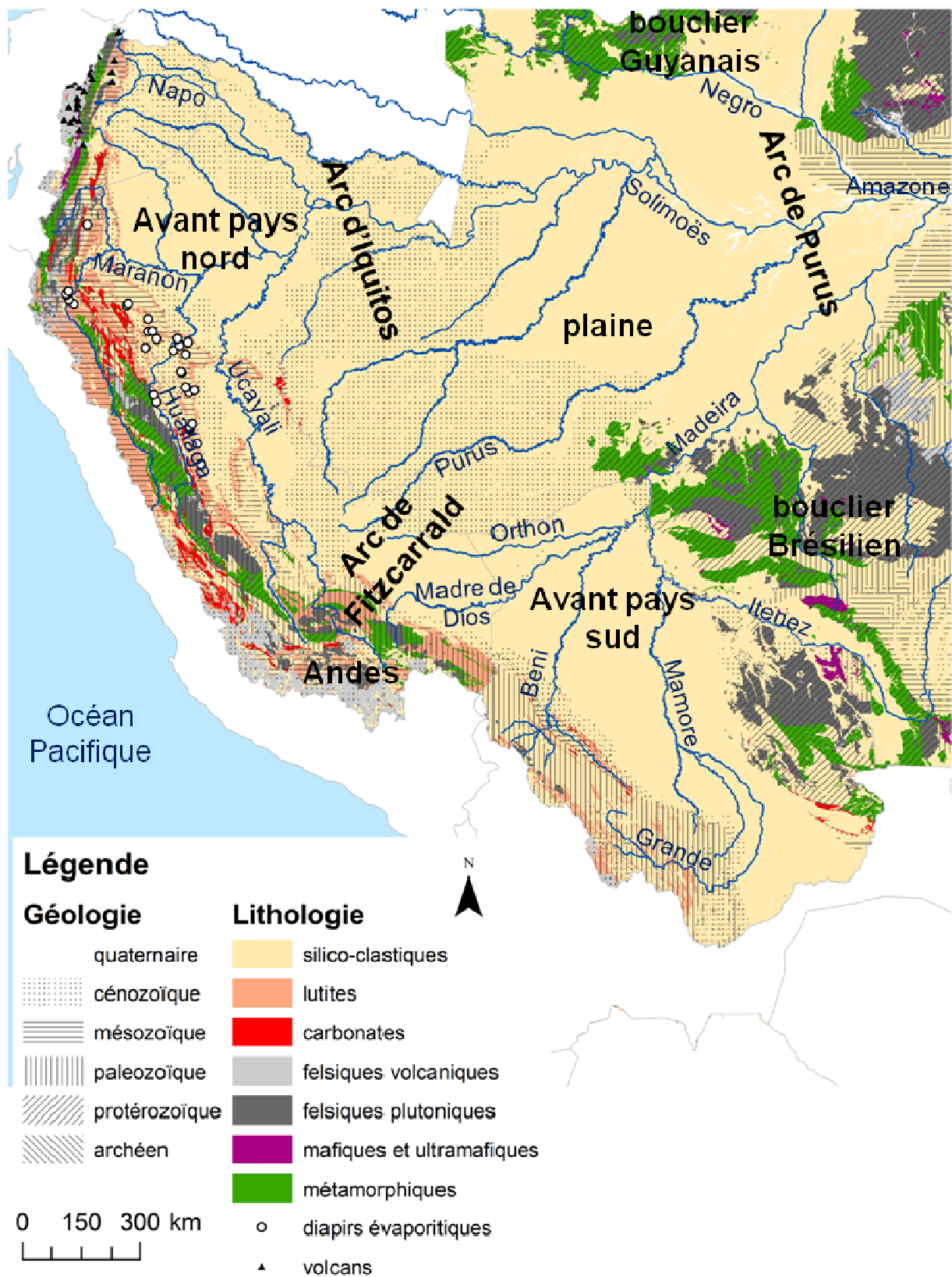


Figure 1-9. Géologie et lithologie de la zone d'étude. Compilation des cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil).

Les évaporites

Les évaporites sont les lithologies les plus facilement altérables. Elles se forment par précipitation d'ions en solution dans un milieu aqueux, sursaturé et soumis à une évaporation intense. Ces dépôts peuvent présenter des minéralogies diverses : ils sont généralement dominés par la halite (NaCl) et peuvent former de l'anhydrite (CaSO_4) ou du Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou encore des l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou la kieserite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) selon la composition originelle des eaux et le degré d'évaporation (Warren, 2010). Ces roches peuvent se former dans des milieux de rifts continentaux (ex : mer Morte), les zones de bassins inter-cratoniques, les lacs, les zones de collision, les bassins fermés où stagnent les eaux. Elles peuvent affleurer sous trois formes selon l'histoire géologique du bassin :

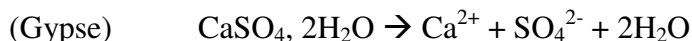
- Grandes étendues planes non modifiées structurellement depuis la phase d'évaporation (ex : salar de Uyuni en Bolivie) (ex : Risacher et Fritz, 1992)
- Mise à l'affleurement de ces formations sous l'effet du jeu surrection/érosion.
- Des remontées de sels très ductiles et plus légères que les roches avoisinantes peuvent s'infiltrer dans les fractures de ces roches et former, en surface, des dômes salins de tailles kilométriques (Benavides, 1968).

Dans le contexte amazonien, diverses phases de formations d'évaporites ont eu lieu. Les dômes salins recensés au centre et au nord du Pérou, en particulier dans le bassin du Huallaga, ainsi qu'au sud de l'Equateur (Benavides, 1968) (Figure 1-9 et 1-10) sont des intrusions des formations évaporitiques du Jurassique (contexte de rift) apparues au cours de la mise en place de la zone subandine au Néogène (Hermoza et al., 2005). Des systèmes évaporitiques sont aussi recensés dans le bassin du Rio Grande sous la forme de l'affleurement salifère et gypsifère du Mésozoïque (Magat, 1981) et sous la forme d'efflorescence saline néoformée (Roche et Fernandez Jauregui, 1988) (Figure 1-10). La composition minéralogique de ces formations est généralement de type halite et gypse.



Figure 1-10. Deux formes d'évaporites affleurantes dans le domaine d'étude. Photo 1 : Dôme évaporitique en cours de dissolution dans le bassin du Huallaga (Pérou) (cliché : P. Baby). Photo 2 : Efflorescence saline dans le bassin du haut Grande (Bolivie) (cliché : J.-L. Guyot)

Ces formations peuvent influencer l'hydrochimie du milieu selon une simple dissolution du minéral :



Ces formations sont souvent très localisées géographiquement mais peuvent contribuer fortement aux flux d'éléments exportés par les cours d'eau du fait de leur forte solubilité (Stallard et Edmond, 1983).

Notons que ces lithologies peuvent aussi affecter la chimie des eaux superficielles à travers la résurgence d'eaux salées en contact avec les évaporites en profondeur. C'est par exemple le cas de celles qui alimentent les terrasses d'exploitation de sel à Maras (Urubamba - Pérou) à près de 3000m d'altitude (Figure 1-11).

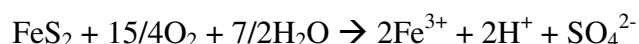


Figure 1-11. Exploitation de sel de Maras (Urubamba-Pérou). (cliché : J.-L. Guyot)

Les sulfures

Principalement sous forme de pyrite (FeS_2), ces minéraux sont facilement oxydables et apportent au milieu une source d'acidité favorisant l'altération des carbonates et des silicates. Dans certains cas (ex : bassin du Mackenzie) cette source d'acidité est supérieure ou équivalente à celle dérivée du CO_2 atmosphérique (Calmels, 2007 ; Beaulieu et al., soumis). La pyrite peut être d'origine sédimentaire, magmatique, métamorphique mais peut être aussi issue de dépôts hydrothermaux. Si on la retrouve dans de nombreuses formations de l'aire d'étude, les expressions les plus marquées sont recensées dans les bassins du Haut-Beni associés aux « black shales » du Paléozoïque inférieur (ex : Elbaz-Poulichez et al., 1999 ; Azcuy et di Pasquo, 2005).

La réaction d'oxydation de la pyrite est la suivante :

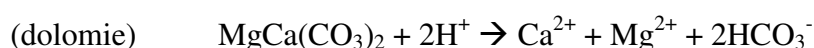
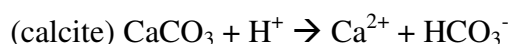


Cette réaction implique une production d'acidité qui peut agir comme agent d'altération des carbonates et silicates.

Les carbonates

Généralement rencontrés sous forme de calcite ou dolomite, dans les différents contextes andins, les carbonates affleurent essentiellement sous forme de calcite. Si on note la présence de carbonates en Equateur dans les formations Macuma (Carbonifère) (Mamet, 1994), c'est dans les formations Condorsinga et Chambara du groupe Pucará (Trias supérieur – Jurassique inférieur) (ex : Szekely et Trowbridge Gros, 1972 ; Rosas et al., 2007) dans la partie péruvienne des bassins du Marañón, du Huallaga et de l'Ucayali qu'elles sont le plus présentes à l'échelle du bassin. De nombreux systèmes karstiques étendus encore largement inexplorés sont recensés le long de la zone sub-andine dans ces régions (ex : Morales et Guyot, 2004). Sur le haut Madeira, elles affleurent ponctuellement dans le groupe Copacabana (Permien) dans la cordillère orientale ou encore dans les séries sédimentaires calcaro-gréseuse du Crétacé dans la région de Torotoro (Guyot et al., 1990) (Figure 1-12).

Les carbonates sont altérés selon les réactions suivantes :



Ces roches sont très altérables, l'apport d'eau implique donc une libération relativement rapide de matière.



Figure 1-12. Photo 1 : Calcaires karstiques de la formation Pucará, Tarapoto – Amazonas – Pérou. Photo 2 : karsts de la série sédimentaire calcaro-gréseuse du Crétacé, Torotoro – Cochabamba – Bolivie.

Les silicates

Les formations silicatées sont les lithologies les plus répandues à la surface de la Terre et dans l'aire d'étude. Ce sont aussi les lithologies les moins altérables. Nous les décrirons selon la classification suivante (du plus au moins altérable) :

- roches mafiques et ultramafiques (ex : basaltes)
- roches felsiques volcaniques (ex : andésites)
- roches felsiques plutoniques (ex : granites)
- roches métamorphiques (ex : schistes)
- roches sédimentaires détritiques : sédiments détritiques du quaternaire (sables, argiles - contextes sédimentaires actuels), roches sédimentaires recyclées (contextes sédimentaires passés, soumis de nouveau à l'érosion sous l'effet de la subduction)

Les basaltes :

Les basaltes sont les silicates les plus facilement altérables, ils se forment essentiellement au niveau des points chauds et au niveau des rides médio-océaniques. Leur altération pourrait être à l'origine de modification importante de la pression partielle de CO₂ atmosphérique à l'échelle de temps géologique et actuelle. Il y a près de 65 millions d'années, une activité volcanique intense dans la zone du Deccan en Inde serait à l'origine d'une hausse brutale de la pression partielle de CO₂ atmosphérique impliquant une hausse des températures à l'échelle globale. Il s'agit d'une des hypothèses de la disparition des dinosaures. L'épanchement de basaltes associés à cette activité (trapps du Deccan), serait responsable de la rechute progressive des températures terrestres à travers une consommation du CO₂ atmosphérique via les phénomènes d'altération (Dessert et al., 2001). Ces roches sont à l'heure actuelle responsables de près de 30% de la consommation de CO₂ atmosphérique par altération des silicates continentaux (Dessert et al., 2003), bien qu'elles ne représentent que 5% des roches à l'affleurement. Dans les Andes, les basaltes n'affleurent que très ponctuellement étant donné que le système volcanique dominant cette zone est principalement andésitique (liée à la zone de subduction).

Les roches felsiques volcaniques :

Ces roches affleurent essentiellement dans les Andes équatoriennes et du sud du Pérou et sont d'âge essentiellement Cénozoïque. A ces formations, héritées de l'histoire géologique du bassin, s'ajoutent les formations volcaniques Quaternaires et actuelles correspondant au volcanisme actif des Andes et de la zone sub-andine Equatorienne. Ces roches, fraîches et facilement altérables, constituent, potentiellement, une source de matière d'origine silicatée importante dans ces bassins. Les volcans actifs se répartissent sur le haut bassin du Napo, du Pastaza et en marge du Santiago, avec une activité actuellement accrue du volcan Reventador sur le bassin Coca dans le haut Napo (Bernal et al., 2007).

Les roches felsiques plutoniques :

Les roches plutoniques (ou intrusives) des boucliers et des Andes (principalement dans la cordillère occidentale, comme par exemple les roches plutoniques du Tardihercinien) ont une composition chimique acide à intermédiaire. Les granites et autres formations intrusives

héritées du Paléozoïque sont recensés dans les Andes. Ils affleurent essentiellement dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali et dans les boucliers (Protérozoïques).

Les roches métamorphiques :

Les formations métamorphiques affleurent d'une part dans les boucliers et d'autre part dans les Andes. Dans les Andes, elles affleurent principalement dans les bassins du haut Solimões (Napo, Marañón, Ucayali) et ponctuellement dans le Haut Madeira (schistes).

Les roches sédimentaires détritiques :

Formations sédimentaires détritiques : ces sédiments recouvrent l'ensemble de la plaine d'inondation de l'Amazone et des zones d'avant-pays. La plaine est constituée de sédiments hérités de trois ères géologiques différentes : Paléozoïque, Mésozoïque et Cénozoïque. Des sédiments de la formation Mésozoïque alter do Chao très quartzeux affleurent dans le goulot inter-boucliers. Ces formations sont bordées de bandes de sédiments du paléozoïque misent à l'affleurement lors de l'ouverture de ce « goulot » suite à la surrection de l'actuel bouclier. En amont de l'arche du Purus, ces sédiments correspondent quasi exclusivement aux produits d'érosion des Andes. Entre l'arche d'Iquitos et l'arche du Purus, ils datent du Quaternaire. Les affleurements sédimentaires de l'arche d'Iquitos datent du Miocène tandis que les dépressions d'avant-pays sont composées de sédiments du Quaternaire. Ces dépôts d'avant-pays ont été favorisés par la subsidence de la zone retro-arc d'avant-pays influencée par la mise en place de l'arche d'Iquitos sur le Solimões et de l'arche de Fitzcarrald dans la zone de piedmont du haut Madeira (Roddaz et al., 2006a). Notons néanmoins l'affleurement de sédiments du Miocène dans la zone d'avant-pays du Napo, actuellement à l'érosion (Laraque et al., 2004).

Les questions actuelles portant sur ces formations concernent leur origine, leur intensité d'altération (ou maturité) ainsi que leur influence dans le bilan de matières de l'Amazone à travers notamment leur dynamique et leur temps de transfert (ex : Martinelli et al., 1993; Johnson and Meade, 1990, Aalto et al., 2006 ; Maurice et al., 2007 ; Viers et al., 2008 ; Wittmann et al., 2011 ; Bouchez et al., 2011).

Ces formations peuvent être séparées en 3 phases granulométriques : argiles, limons et sables. A travers la description de leurs caractéristiques physiques et géochimiques, l'étude de ces phases apportent des informations essentielles pour la compréhension de l'hydrogéodynamique actuelle du bassin de l'Amazone.

Formations sédimentaires détritiques recyclées : ces formations sont des dépôts sédimentaires anciens, métamorphisées ou non, et soumis aujourd'hui au phénomène d'érosion sous l'effet du jeu surrection/érosion des Andes. Ces lithologies affleurent principalement sous forme de grés du Paléozoïque dans toute la zone andine et sub-andine du Haut Madeira y compris au niveau de l'arche de Fitzcarrald. Les black shales du Paléozoïque, associés à de la pyrite, sont essentiellement rencontrés dans le bassin du haut Beni. Dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali ces lithologies (principalement des grés) sont héritées du Mésozoïque au Protérozoïque. Dans le contexte andin équatorien, ce sont principalement les lutites et des sédiments clastiques du Cénozoïque qui affleurent dans la zone sub-andine.

Sont reportés ci-dessous les réactions d'altération des principaux minéraux des roches silicatées :

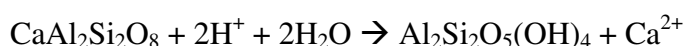
– albite en kaolinite:



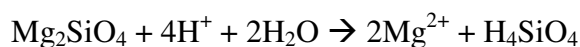
– K-feldspar en montmorillonite:



– Ca-plagioclase en kaolinite:



– altération Olivine :



Veines calciques et minéraux en trace

Plusieurs auteurs font état de l'importance des minéraux à l'état de trace mais aussi des veines calciques sur la chimie des eaux de rivière (Mast et al., 1990; Blum et al., 1998; White et al., 1999; Karim and Veizer, 2000; Jacobson and Blum, 2003; Jacobson et Blum, 2003; Millot et al., 2003; Oliva et al., 2004; White, 2005; Hagedorn and Cartwright, 2009). La quantification de la répartition des minéraux en trace dans les bassins andins de l'Amazone est difficile à contraindre. Selon l'approche « grands fleuves » que nous proposons d'adopter, il n'est pas possible d'affiner l'étude à cette échelle de détails au vu de l'importance des superficies, de la diversité lithologique et du manque d'information concernant l'occurrence des surfaces concernées par la présence de minéraux en trace. Si localement ces minéraux peuvent avoir un effet significatif, nous considérons qu'à l'échelle des grands bassins ces effets sont tamponnés par les lithologies dominantes.

1.2.3.3 *Le climat*

L'hydroclimatologie

L'étude de l'hydrologie est fondamentale dans l'optique de calculer des flux de matières dissoutes et de décrire leur dynamique de production.

Comme précédemment présenté, le régime pluviométrique et la quantité de précipitation annuelle du bassin de l'Amazone sont contrôlés par la combinaison de la circulation atmosphérique et de l'effet orographique andin.

Il résulte de ces phénomènes climatiques des précipitations moyennes annuelles de près de 2200 mm.an⁻¹ à l'échelle du bassin de l'Amazone (Espinoza et al., 2009). La répartition de ces précipitations est très contrastée à l'échelle du bassin. C'est particulièrement le cas dans sa partie Andine. En effet, les précipitations moyennes annuelles s'élèvent à moins de 300 mm.an⁻¹ dans les régions semi-arides du sud de la Bolivie. Par ailleurs, sous l'effet

combiné d'exposition des vallées aux masses d'air humide et de « piège topographique », elles peuvent atteindre plus de 6000 mm.an⁻¹ localement dans les Andes (Roche et al., 1990, 1992 ; Ronchail et Gallaire, 2006 ; Laraque et al., 2007 ; Espinoza et al., 2009). Régionalement ces contrastes sont moins prononcés mais restent très importants. Dans la région andine les hauteurs de précipitation tendent à diminuer avec l'altitude. Les stations de mesures hydrologiques utilisées dans le cadre de cette étude et situées en sortie des Andes ainsi que dans la plaine ne distinguent pas ce gradient altimétrique. Elles intègrent ces gradients et tamponnent les effets climatiques locaux particuliers. A ces stations, le cycle hydrologique et l'écoulement annuel reflètent les disparités saisonnières et la répartition spatiale des précipitations en tamponnant les effets très localisés. Ainsi, dans les bassins andins et d'avant-pays, un gradient nord-sud est relevé du point de vue de ces deux variables.

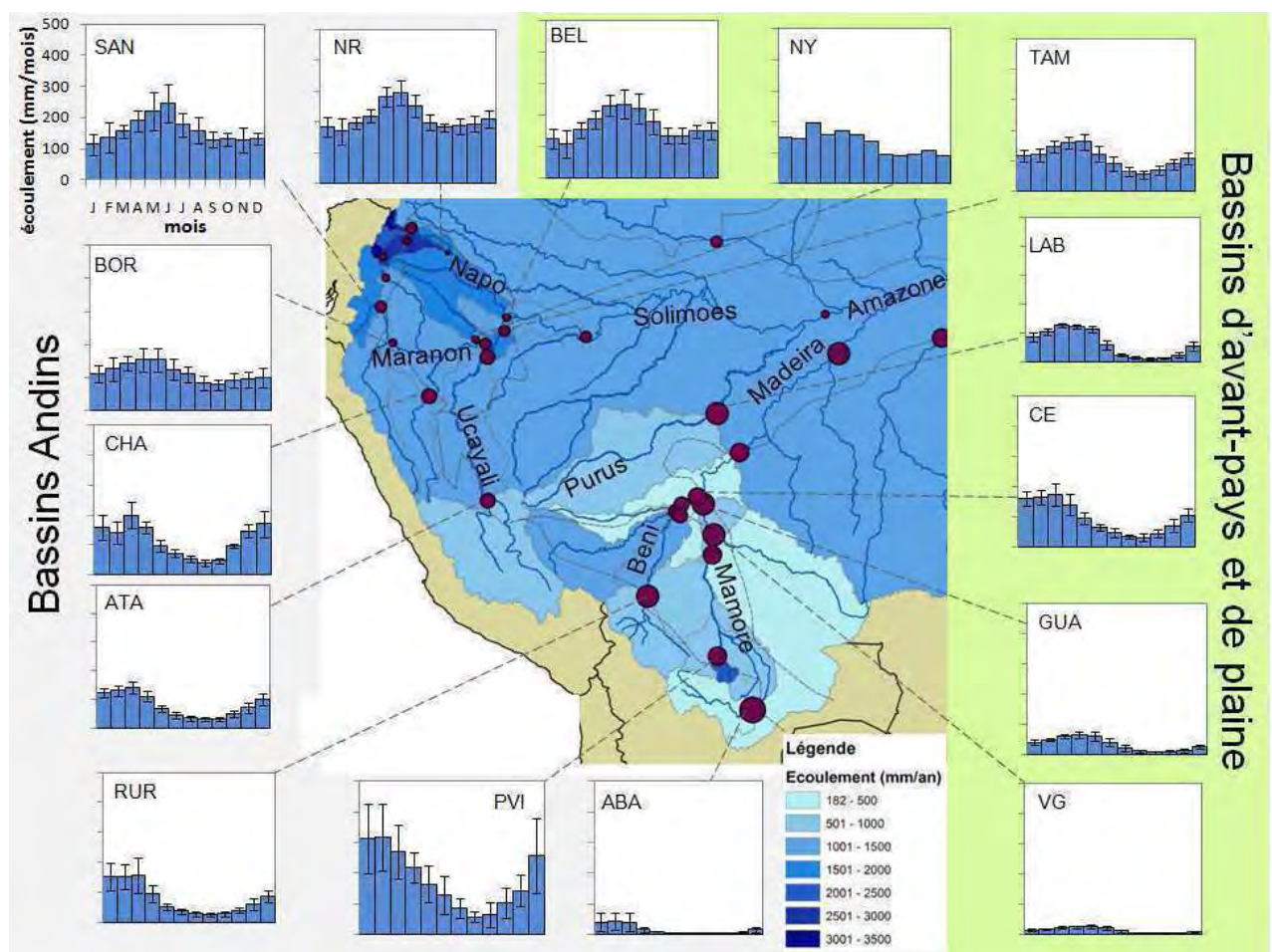


Figure 1-13. Ecoulement des sous-bassins versants andin et d'avant-pays de l'Amazonie et hydrogrammes moyens annuels en mm.an⁻¹. Le diamètre des cercles placés au niveau des stations hydrologiques est proportionnel à l'indice de saisonnalité associé. (La liste des stations est reportée dans le tableau 2-1 dans le chapitre 2). (base de données ORE-HYBAM – Les barres d'erreur correspondent à $\pm 1\sigma$ des débits mensuels interannuels disponibles)

Les écoulements annuels les plus importants associés à une faible saisonnalité sont relevés dans les sous-bassins andins du Napo avec un maximum d'écoulement moyen annuel de 3400 mm.an⁻¹ sur l'Aguarico à Nueva Loja (NL sur la figure 1-13 – affluent andin de rive gauche du Napo). Une valeur minimale de 150 mm.an⁻¹ est observée pour le sous-bassin du

Rio Itenez à Vuelta Grande (VG sur les figures 1-13 et 1-14). Parallèlement à la diminution de l'écoulement annuel du nord vers le sud, la saisonnalité tend à être également de plus en plus marquée. Sur la base des valeurs de débit mensuelles interannuelles à chaque station, nous proposons comme indice de saisonnalité la formule suivante :

$$IS = (Q_{\text{mens max}} - Q_{\text{mens min}}) / Q_{\text{moy}}$$

Avec IS l'indice de saisonnalité par station, $Q_{\text{mens min}}$ et $Q_{\text{mens max}}$ le débit mensuel minimal et maximal respectivement et Q_{moy} , le débit moyen annuel.

Cet IS est donc une valeur relative. Plus cet indice est élevé, plus le contraste de débit observé entre basses eaux et hautes eaux est important.

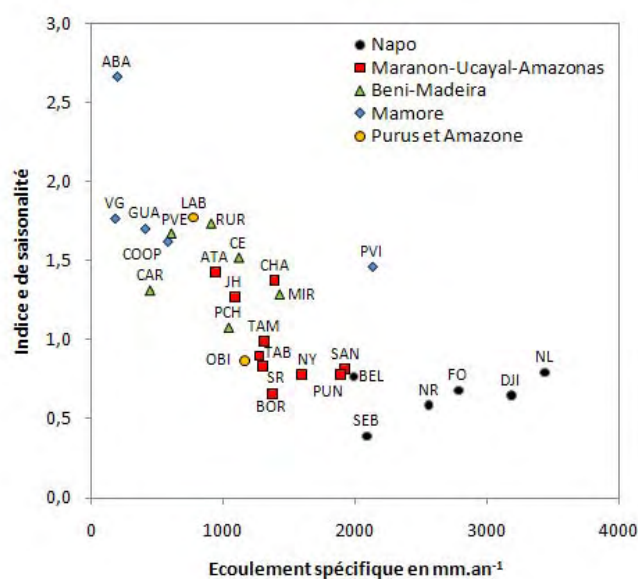


Figure 1-14. Indice de saisonnalité ((max-min) / moy) vs écoulement moyen annuel (mm.an^{-1}) sur les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. (données ORE-HYBAM)

La valeur minimale de 0,42 (ou 42% de variation) est rencontrée sur le sous-bassin andin du Coca (affluent du Napo - SEB) au nord de la zone d'étude et le maximum est mesuré sur le Rio Grande à la station ABA à l'extrême sud de la zone d'étude (2,79 ou 279%) (Figures 1-13 et 1-14).

La figure 1-14 présente les indices de saisonnalité mesurés en fonction de l'écoulement spécifique des bassins étudiés. Il montre que l'indice de saisonnalité diminue avec l'augmentation de l'écoulement jusqu'à atteindre un seuil moyen minimal de l'ordre de 0,5 pour des valeurs d'écoulements supérieures à 1500 mm.an^{-1} . Le bassin du Rio Ichilo (Haut Mamoré) à la station Puerto Villaroel (PVI) sort de cette tendance générale en présentant un indice de saisonnalité élevé pour une valeur d'écoulement relativement élevée. Cette exception par rapport à la tendance générale s'explique par le fait que cette vallée, ainsi que tous les bassins de versant est de cette région (Roche et al., 1992), agissent comme un piège pour les masses d'air humide venue du nord. Ce versant est alors soumis à des précipitations intenses tandis que le versant opposé, au sud (bassin du rio Grande), est soumis à des conditions semi-arides. Le bassin Ichilo répond donc à un schéma régional concernant la

saisonnalité et un effet topographique local concernant l'intensité moyenne annuelle des précipitations.

La température

La température moyenne annuelle de l'air diminue avec l'altitude selon une relation linéaire reportée sur la figure 1-15. Des températures supérieures à 25°C sont mesurées en plaine tandis que des températures inférieures à zéro peuvent être mesurées à plus de 5000m d'altitude, favorisant ainsi la mise en place de glaciers.

La relation des températures moyennes annuelles de l'air en fonction de l'altitude est de la forme :

$$T = a \text{ alt} + b$$

Avec T la température en °C, alt l'altitude en mètre et a et b les coefficients de régression.

A l'échelle annuelle, le gradient thermique suivant peut être déterminé :

$$T = -0,00484 * \text{alt} + 27,28 \quad (R^2 = 0.936, n=119)$$

Guyot (1993) avait déterminé une relation similaire à partir des données de Bolivie :

$$T = -0,0046 * \text{alt} + 26,9 \quad (r=0.964, n=148).$$

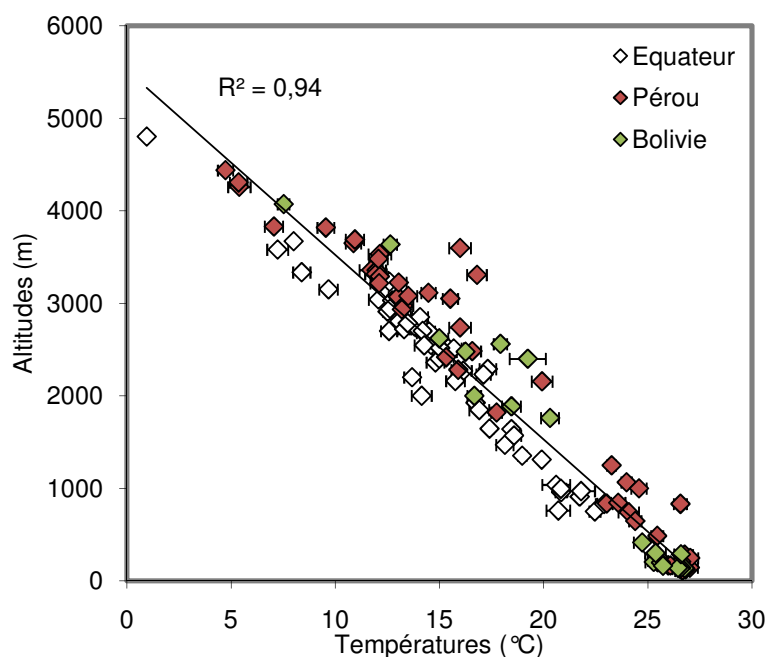


Figure 1-15. Altitude (m) en fonction des Températures moyennes annuelles de l'air (°C) à l'échelle des bassins amazoniens des pays andins de l'aire d'étude. Les barres d'erreur représentent la variabilité interannuelle (nbre de station = 119). Source : INAMHI-Ecuador, SENAMHI-Peru et SENAMHI-Bolivia. $T = -0,00484 * \text{alt} + 27,28$ ($R^2 = 0.936, n=119$)

D'après les données météorologiques des services nationaux de météorologie et d'hydrologie des pays andins (INAMHI-Ecuador, SENAMHI-Peru et SENAMHI-Bolivia), la

variation de température au cours de l'année est en moyenne de l'ordre de 1,2°C, à 100m d'altitude, et de 3,6°C, pour les altitudes les plus importantes. Les températures les plus faibles étant recensées au cours de l'hiver austral (juin-juillet-août). Cette constatation est cependant basée sur des moyennes de températures mensuelles. Les contrastes de température peuvent être beaucoup plus importants selon le cycle jour-nuit pour les stations d'altitude. Par ailleurs, dans la plaine amazonienne bolivienne, des chutes de température brutales de 10°C peuvent avoir lieu. Ce phénomène est due à des entrées de masses d'air froid d'origine Atlantique sud au niveau des bas reliefs entre les Andes et le bouclier Brésilien bolivien (Ronchail, 1989 ; Marengo et al., 1997).

1.2.3.4 *L'activité volcanique*

En parallèle de la production de roches volcaniques soumises aux processus d'altération de surface, l'activité volcanique peut s'exprimer localement à travers les sources thermales. Ces sources agissent comme une source privilégiée de matières dissoutes issues de formations plus profondes subissant des conditions extrêmes. Elles agissent aussi en surface à travers la mise en place de conditions locales particulières telles que des températures des eaux élevées et des valeurs de pH plus faibles. Cette activité est une source d'acidité à travers l'émission de CO₂, H₂SO₄ et de HCl gazeux adsorbés sur les cendres lors des éruptions ou sous forme dissoutes dans les sources hydrothermales. Ces sources d'acidité peuvent agir dans les processus d'altération « à basse température » des formations superficielles lors des dépôts des aérosols sur les surfaces continentales. Elles peuvent aussi agir dans les processus d'altération « à haute température » des formations profondes en contact avec les eaux géothermales (Figure 1-16). Par exemple, dans le contexte des arcs volcaniques du Kamchatka (Russie), Dessert et al. (2009) ont montré que l'activité hydrothermale pouvait participer à environ 11% du flux de bicarbonate exporté par le cours d'eau. Ces mêmes auteurs montrent aussi que 25% de la charge cationique provient de l'altération à partir d'une source d'acidité autre que le CO₂ atmosphérique (acides hydrochlorique et sulfurique). En contexte himalayen, la contribution des sources hydrothermales en terme de production de cations d'origine silicatée a été évaluée à 30% dans la rivière du Marsyandi (Evans et al., 2001) et à environ 10% dans la rivière Narayani au Népal (Evans et al., 2004).

L'effet de ces apports d'acidité sont résumés sur la figure 1-16.

Dans les bassins andins de l'Amazonie, les sources thermales sont abondantes sur les bassins d'Equateur mais aussi, de manière plus limitée, au Pérou et en Bolivie. Bien qu'elles puissent agir localement sur la qualité des eaux, la faible quantité de données disponibles ne nous permet pas à l'heure actuelle d'évaluer précisément leur impact sur la chimie des cours d'eau. Une première approximation de cet effet est présentée dans le chapitre 5.

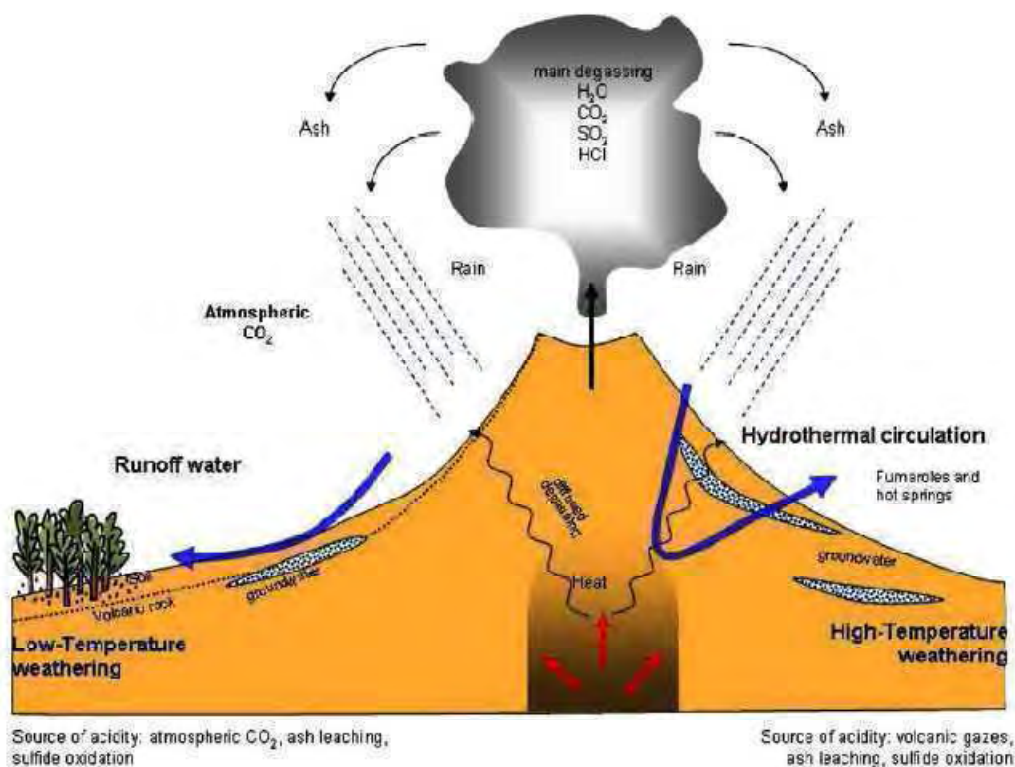


Figure 1-16. Synthèse des interactions d'altération eaux roches en milieu volcanique (Dessert et al., 2009).

Ponctuellement dans le temps, les éruptions volcaniques peuvent avoir un impact sur la chimie des eaux de rivière. Bernal et al. (2007) ont montré l'effet de l'éruption du volcan Reventador de novembre 2002 sur la qualité de l'eau. Cet événement a produit un important épandage de cendres et de coulées pyroclastiques. Il est enregistré dans la chronique de la chimie du rio Coca sous forme d'un pic de concentration en SO_4 , Ca et Cl. Ce signal traduit l'intervention du lessivage des cendres volcaniques émises lors de l'éruption (Gondran, 2004).

L'activité volcanique agit donc à la fois comme une source de matières dissoutes et comme une source d'agent d'altération. En effet, elle produit les roches volcaniques en surface qui sont soumises à l'altération basse température. Elle agit comme agent d'altération à plusieurs niveaux. Le dépôt des émissions d'aérosols acides en surface favorise l'altération continentale basse température. Les températures élevées et la circulation hydrothermale en profondeur favorisent l'altération haute température dans les zones de contact eaux-roches. Enfin cette activité est une source de CO_2 atmosphérique pouvant agir sur l'effet de serre à l'échelle globale.

1.2.3.5 L'interface sol

Le sol constitue l'interface d'altération entre la lithosphère (roche mère) et l'atmosphère. Sa composition, son épaisseur et son organisation dépendent des conditions de milieu favorisant cette altération (reliefs, lithologie, condition hydrique, couverture végétale...).

Le degré d'altération (ou la maturité) d'un sol est considéré comme étant reflété par le CIA que nous avons précédemment défini.

En classant les sols selon la capacité des minéraux qui le composent à libérer des ions dissous, la hiérarchie qualitative suivante des sols amazoniens est proposée (description à partir de la carte des sols d'Amérique du sud au 1/50000 ; Dijkshoorn et al., 2005) (Figure 1-17) :

- Les sols les moins matures du point de vue du degré d'altération sont recensés sur la partie andine et sub-andine du bassin. Ce sont essentiellement des regosols et leptosols. Ces sols sont caractéristiques des zones à fort relief et présentent une faible épaisseur (<30 cm). Cette caractéristique est liée au fait que les phénomènes d'érosion exportent continuellement de la matière. Ils sont aussi ponctuellement rencontrés dans les boucliers.

- La zone de piedmont andin, incluant le cône du Pastaza, ainsi que l'arche de Fitzcarrald sont occupés par des cambisols. Ces sols sont caractérisés par un degré d'altération modéré. Ils se forment notamment dans les premières zones de dépôts sédimentaires issus de l'érosion des reliefs amont.

- Les acrisols sont des sols présentant une maturité d'altération avancée et sont caractérisés par l'abondance de kaolinite. Ils occupent une surface importante de la plaine amazonienne en aval des exutoires des zones d'avant-pays mais aussi en bas de pente des boucliers.

- Ponctuellement, des lixisols se développent de manière privilégiée (pH plus acide et conditions plus sèches). Ces sols ainsi que les ferralsols sont chimiquement pauvres et dominés par la présence de kaolinite.

- Les plinthosols sont des sols tropicaux influencés par le battement de nappe qui contrôle les processus d'oxydation et de réduction du fer. Ils sont enrichis en fer par rapport aux autres sols tropicaux. Ils sont matures et riches en argiles de type kaolinite. Ils dominent la plaine entre l'arche d'Iquitos et l'entrée de l'Amazone dans le goulot inter-cratonique.

- Les fluvisols sont des sols continuellement recyclés par l'apport de nouveaux sédiments par le cours d'eau. Ils dominent les abords des tributaires de plaine de l'Amazone. Les zones régulièrement inondées sont occupées par des gleysols (sols riches en matières organiques, mal drainés subissant l'effet des battements de nappe). Ces sols bordent généralement le chenal de l'Amazone dans sa partie centrale et orientale et caractérisent les zones d'avant-pays dans le Marañón, l'Ucayali, le Beni et le Mamoré.

- Le bouclier brésilien, une partie du bouclier guyanais ainsi que le sud de la zone d'avant-pays du Mamoré sont occupés par des ferralsols. Ces sols sont très altérés, dominés par des kaolinites et présentent un faible ratio limon/argile.

- Les podzols et arenosols sont des sols extrêmement pauvres en éléments mobiles ; ils correspondent au degré d'altération le plus avancé (CIA proche de 1). Les podzols sont riches en quartz et pauvres en argiles. Les arenosols se caractérisent par une granulométrie sableuse et l'absence de développement de profil de sols. Ces deux types de sol recouvrent une grande partie du bouclier Guyanais essentiellement dans le haut Negro et dans le bas Branco. La solution de ces sols est moins chargée en matières dissoutes que celles des ferrasols (Patel-Sorrentino et al., 2007).

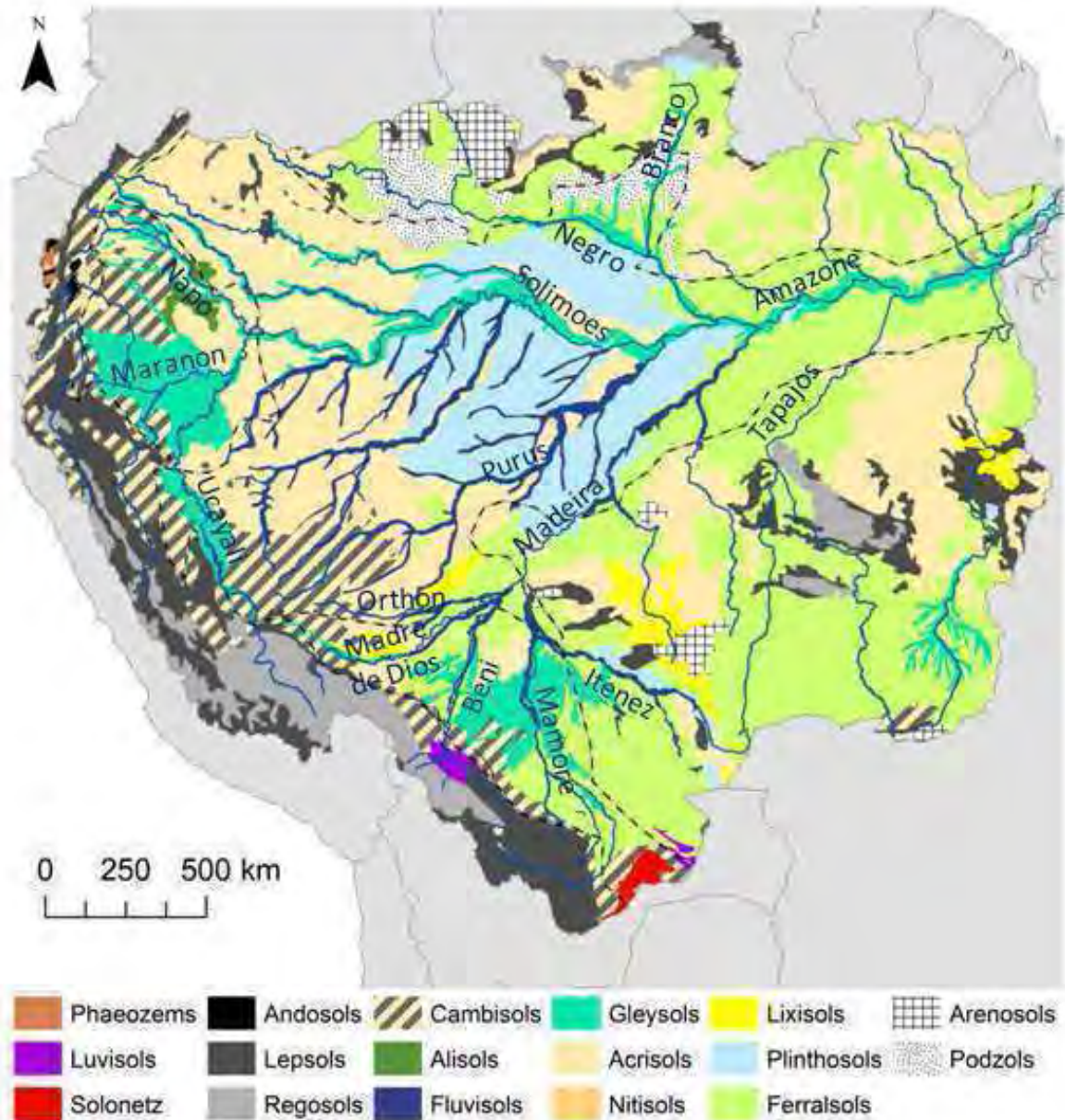


Figure 1-17. Carte des sols du bassin de l'Amazonie au 1/50000 (Dijkshoorn et al., 2005)

Les sols précédemment cités sont les plus communs. Nous pouvons cependant évoquer localement l'existence de sols de type phaeozems humique, riche en nutriments, se développant dans des régions très humides où l'altération est très intense. Ces sols occupent les zones de Páramo en particulier dans le bassin du haut Pastaza (Andes équatoriennes). Par ailleurs, dans les bassins andins équatoriens, des andosols se développent sur les lithologies volcaniques en réponse à la rapidité de l'altération de ces roches. Dans le bas bassin du Napo les alisols se développent. Ce sont des sols qui correspondent à l'étape de dégradation d'illite et smectite en kaolinite. Dans la zone sub-andine du Beni et ponctuellement dans la zone de piedmont du Madre de Dios, en plaine et dans le bouclier brésilien, des luvisols sont recensés ; ils sont riches en nutriments et en cations et minéralogiquement hétérogènes. Des solonetz sont recensés à l'extrême sud de la zone d'avant-pays du Mamoré. Ces sols se forment dans des environnements dont la saison sèche est très marquée et dans lesquels le

sodium est en excès par rapport au calcium dans les eaux souterraines salines. Des cristaux de Na_2CO_3 se forment par évaporation.

Les sols, de par leur position d'interface roche-mère / atmosphère, ont un rôle important dans la production de la matière. La quantité et la nature des éléments dissous produits sont liées d'une part à la composition minéralogique des sols et d'autre part aux propriétés physico-chimiques et hydrodynamique caractéristique de ces milieux.

1.2.3.6 *La biosphère*

L'Amazonie est le premier « hotspot » de biodiversité du monde (Bini et al., 2006) et n'est à ce jour que partiellement découverte (Malhado et al., 2010). La nature de la végétation est en grande partie contrôlée par les paramètres climatiques de telle sorte que la majeure partie de la plaine Amazonienne chaude et humide est occupée par la forêt tropicale (près de 70% de la surface du bassin) (Figure 1-18). Il serait laborieux de citer l'ensemble des genres répertoriés mais nous pouvons néanmoins citer les genres *Attalea*, *Calycophyllum*, *Hevea*, *Hymenaea*, *Ocatea* (Junk et Piedade, 1997) qui sont les plus courants.

Selon Piedade et al. (2001), les éléments prélevés par la végétation sont, du plus au moins prélevés : N, Ca et K, Mg et, dans une moindre mesure, Na. La silice peut aussi être prélevée par la biosphère et stockée dans les phytolithes (Lucas, 2001). Dans les bilans de transfert de matières dissoutes à grande échelle spatiale, on considère généralement la végétation à l'état stationnaire (la production annuelle d'éléments issus de la dégradation de la végétation est équivalente à la quantité de matière capturée par ce compartiment).

La masse biosphérique du bassin de l'Amazone est variable dans le temps, à une échelle paléoclimatique (ex : Colinvaux et De Oliveira, 2001 ; Haberle et Maslin, 1999) mais aussi à une échelle plus courte prenant en compte l'évolution naturelle de l'écosystème, les variabilités climatiques récentes et l'impact anthropique. Par exemple, Gloor et al. (2009) montrent une augmentation moyenne de la biomasse nette sur une période moyenne de 11,3 ans. Cependant, cette augmentation n'est pas homogène sur le bassin. Des estimations récentes des changements de stocks de biomasse en forêt tropicale amazonienne (Phillips et al. 1998 ; Baker et al. 2004) mettent en évidence une augmentation de la biomasse différent dans les forêts ouest-amazoniennes et dans les forêts est-amazoniennes. Si l'augmentation des stocks de biomasse est montrée en Equateur et au Pérou, cette tendance n'est en revanche pas observée dans l'est brésilien (zone de Manaus et état du Para) et dans les Guyanes. Ce résultat fait penser que, si augmentation de biomasse il y a en forêt tropicale, il semble peu probable que ce soit uniquement un mécanisme global qui soit en action. Une des explications pourrait être que les forêts Ouest-Amazoniennes se développent sur des sols plus récents et plus riches en nutriments que les forêts de l'Est Amazonien, avec leurs sols alluvionnaires très anciens (par exemple, site de Tapajós) ou des sols dérivés du socle granitique guyanais (Chave, 2005).

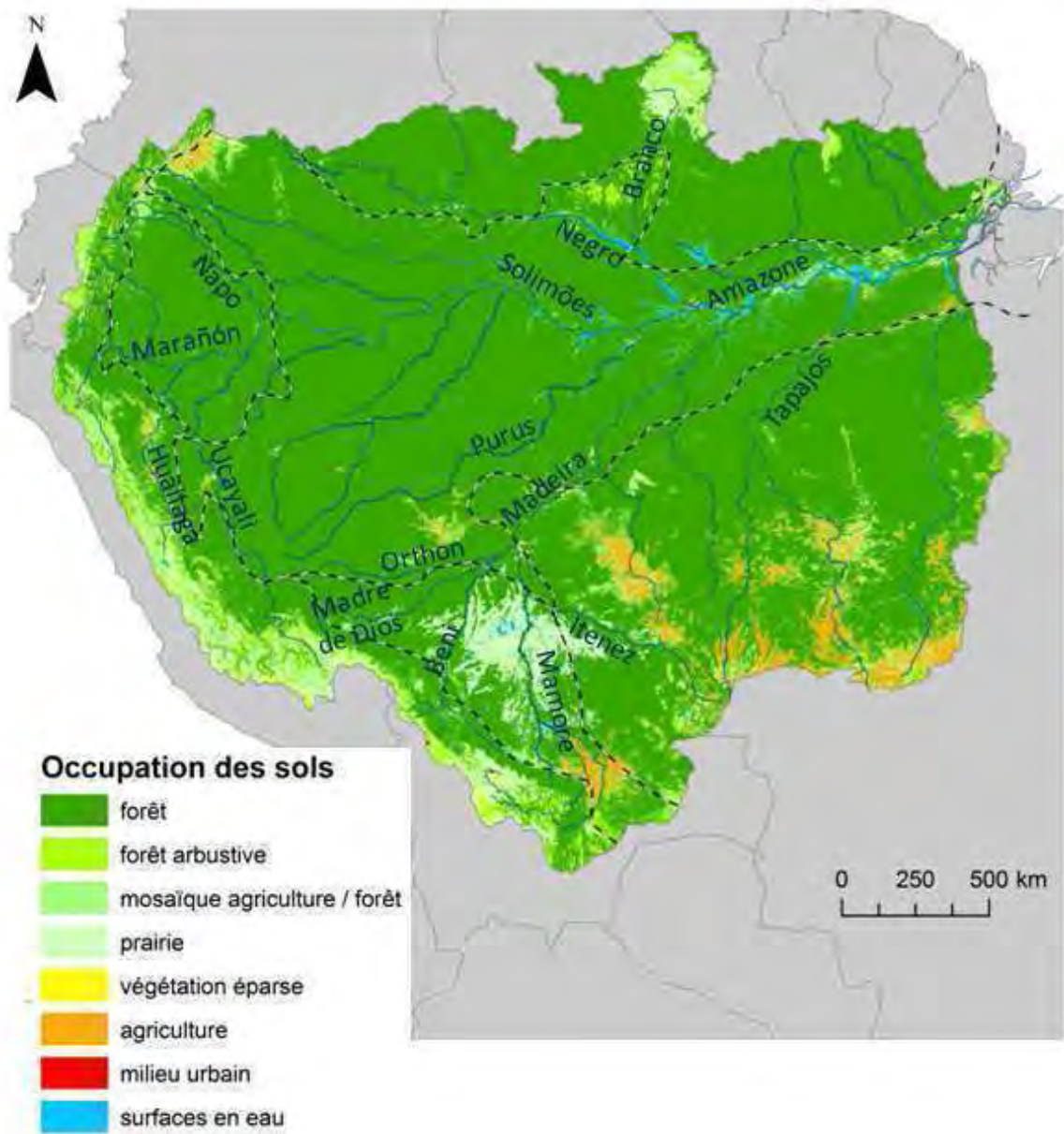


Figure 1-18. Carte simplifiée de la végétation du bassin de l'Amazone d'après la carte d'occupation des sols SAM2000 (Eva et al., 2002)



Figure 1-19. Forêt Amazonienne – haut Marañón (500 – 1000m)

La répartition de l'occupation végétale des sols du contexte amazonien est essentiellement liée aux facteurs du milieu (disponibilité en nutriment, température, humidité reliefs et pentes, historique de la dynamique de colonisation, déforestation anthropique, etc...). Les facteurs de premier ordre qui contrôlent globalement l'occupation des sols à cette échelle sont la topographie, le climat et la nature des sols. L'impact anthropique perturbe cette répartition principalement à travers la déforestation et la mise en place d'exploitations agricoles et d'élevage.

Un gradient de végétation est visible en fonction de l'altitude entre la plaine amazonienne et les sommets andins (Figure 1-18). La plus grande partie du bassin, en dessous de 1500m environ, est recouverte de forêts tropicales humides (Figure 1-19). Dans les Andes, la densité et la hauteur de végétation ont tendance à diminuer avec l'altitude pour passer par un stade arbustif entre 1500 et 3000m et à un stade de prairie au-dessus de 3000m. Au-dessus de 5000m, très peu de végétation apparaît, du fait de pentes marquées et de températures très faibles. Les glaciers peuvent aussi prendre place à ces altitudes. Parallèlement à ce gradient ouest-est altimétrique (corrélé à la température) s'ajoute un effet climatique latitudinal nord-sud plus influencé par la répartition des précipitations. Pour une même altitude, au nord la couverture végétale est plus dense et plus haute qu'au sud (Figure 1-20).

Notons que la zone du haut Branco est principalement occupée par de la végétation arbustive et de prairie. Des écosystèmes particuliers peuvent localement se développer tels que dans les zones de plaine régulièrement inondées ou sur les sols d'altitude (>2500m) volcaniques ou d'origine glaciaire. Par exemple en Equateur, mais aussi au Pérou, les Páramos sont des biotopes humide d'altitudes, à végétation basse et favorisant l'accumulation de matières organiques.



Figure 1-20. Zones Andines comprises à des altitudes entre 1500 et 2500m. A) Région de Chachapoyas (Nord Pérou) B) Région de Torotoro (Centre Bolivie)

La végétation du bassin de l'Amazone est un grand réservoir de matières. La forêt Amazonienne stocke environ 120 Pg (10^{15} g) de carbone dans sa biomasse (Malhi et al., 2007 dans Phillips et al., 2009) et, à travers sa respiration et la photosynthèse, 18Pg C transigent annuellement par ce réservoir ; cela correspond à plus de 2 fois les émissions anthropiques par combustion de matières organiques fossiles (Malhi et Grace, 2000). La dynamique de croissance des forêts en réponse à la variabilité climatique est importante. En

effet, si la forêt a tendance à se densifier et à être plus productive avec l'augmentation de la pression partielle de CO₂ atmosphérique (Phillips et al., 1998), sa sensibilité à la sécheresse, à travers la mort d'arbres, libérerait 1,2 à 1,6 Pg C.an⁻¹ (Phillips et al., 2009). A travers la libération de près de 2,2 Pg C.an⁻¹ l'évènement de sécheresse de l'année 2010 a été le plus important en terme de libération de C (Lewis, 2011). Ces estimations ne prennent cependant pas en compte l'impact croissant de la déforestation.

A travers la déforestation, l'activité anthropique peut agir à deux niveaux sur la qualité des eaux en Amazonie. D'une part, elle agit à travers la mise à nu de sols par la déforestation en tant que telle et favorise la libération nette de matières dissoutes au cours des années suivant cette opération. D'autre part, elle agit à travers la mise en place d'activités agissant sur la libération de matières telles que l'agriculture et l'élevage. La déforestation de l'Amazonie est une problématique largement médiatisée. Trois principaux fronts de déforestation sont dénombrés. L'un, le plus important, est situé au sud du bassin au Brésil et en Bolivie, un second avance vers l'ouest dans le piedmont andin au Pérou et un troisième évolue vers le sud-est à partir du nord-ouest du bassin, en Colombie et dans une moindre mesure en Equateur. Depuis 1970, près de 600 000 km² de forêt Amazonienne ont été déboisés au Brésil. (National Institute for Space Research (INPE) data à la page web «<http://www.mongabay.com/brazil.html>»). Entre 1990 et 2003 environ 16 500 km².an⁻¹ de forêt ont été exploités (Kirby et al., 2006). Après déforestation, ces terres sont souvent mises en agriculture/élevage bovin, en particulier au Brésil. Dans les pays andins, l'effet de la déforestation est plus récent, mais non moins rapide. A titre d'exemple, entre 1986 et 1996, dans la région du haut Napo près de 6% de la forêt tropicale de cette région a été détruit (Sierra, 2000). Ces phénomènes de déforestation peuvent agir sur de nombreux phénomènes tels que l'hydroclimatologie régionale (D'Almeida et al., 2007 ; Oliveira et al., 2007 ; Callède et al., 2008 ; Costa et al., 2009), la biodiversité ou l'exportation de matières organiques.

Ces modifications anthropiques ou naturelles ont eu lieu sur plusieurs décennies. Pour cette étude, nous considérons les modifications de couverture végétale comme faibles au cours des années de suivi.

La végétation peut agir à plusieurs niveaux dans la rétention ou la production de matières dissoutes : à travers le lessivage de la canopée, à travers la capture des éléments nutritifs dans le sol et à travers la libération de ce matériel dissous par décomposition de la matière organique (ex : Viers et al., 1997 ; Oliva et al., 1999, Lucas, 2001 ; Boy et al., 2008).

1.2.3.7 Les activités anthropiques

L'activité anthropique peut agir de nombreuses façons sur la chimie d'un cours d'eau. Nous ne listerons que ceux qui sont potentiellement actifs sur le bassin de l'Amazone.

En Amazonie, les impacts anthropiques peuvent être :

- la déforestation,
- l'occupation urbaine et/ou agricole localement,
- dans le domaine andin, l'exploitation minière,
- dans la zone de rétro-arc d'avant-pays, l'exploitation pétrolière.

L'effet de la déforestation agit sur la modification du régime hydrologique (D'Almeida et al., 2006 ; Oliveira et al., 2007 ; Callède et al., 2008 ; Costa et al., 2009), sur la production nette de matières dissoutes au cours des années suivant la déforestation, mais aussi, à un degré moindre, à travers un impact direct des contaminants rejetés par les activités humaines occupant ces terres déforestées (urbain, agricoles ou industriel). A titre d'exemple, suite à une déforestation récente, les travaux de Markewitz et al. (2006) montrent une augmentation des teneurs en bicarbonate et une acidification de la solution du sol associée à une augmentation des flux de cations. L'établissement de pâturages ou d'une forêt secondaire peut également conduire à une perte importante d'éléments. Ce lessivage a été remarqué dans différents contextes amazoniens (Uhl et Jordon, 1984 ; Williams et Melack, 1997 ; Biggs et al., 2002 ; Markewitz et al., 2004). Par ailleurs, sur 49 à 60 petits bassins, en Rondônia (Sud de la plaine Amazonienne au Brésil), Biggs et al. (2002) ont montré que l'urbanisation peut avoir un effet sur l'hydrochimie des cours d'eau pour des éléments tels que Cl, SO₄ pour l'ensemble de la période hydrologique et pour Na au cours de la saison humide. Dans ces conditions, les exportations de Cl, augmentent de 40-58% en période seiche et de 83-89% en saison humide. Ces auteurs ont aussi montré que l'élevage pouvait augmenter les exportations de Na et Cl en saison sèche tandis que celles de Ca, Mg et K ne semblent pas affectées. La concentration en SO₄ augmente avec la déforestation seulement pour la saison sèche. Cependant, cette tendance n'est pas généralisable. Germer et al. (2009), en Rondônia (plaine du Madeira/sud du bouclier brésilien au Brésil), montrent que le remplacement des zones forestières par de la pâture modifie peu la chimie des eaux. Dans le même sens, sur la base de l'échantillonnage de 49 petits cours d'eau dans le sous-bassin de l'Ucayali, Lindell et al. (2010a, 2010b) montrent que l'hétérogénéité de leur composition chimique est significativement liée à la variabilité lithologique indépendamment de la couverture végétale. En Guyane française, l'un des objectifs du projet ECEREX (ECoulement ou ECologie, ERosion, EXploitation) (Sarrailh, 1990) était d'évaluer l'effet de la déforestation sur l'hydrologie, les flux de sédiments et les flux de matières dissoutes à travers la comparaison de 10 petits bassins versant équipés pour un suivi temporel (ex : Roche, 1982). Grimaldi (2004) précise que « ce type de comparaison est un objectif classique des études de petits bassins versants. Or les travaux des pédologues et hydrologues sur les bassins avant le défrichement allaient très vite révéler la nonlégitimité de cette approche comparative ». Par comparaison de deux bassins du projet ECEREX, Fritsch (1992) montre cependant qu'après déforestation les écoulements annuels ont augmenté de 45 % tandis que les débits pour les crues moyennes et fortes ont plus que doublé. Millet et al. (1998) précise que ce n'est pas l'écoulement de surface qui augmente pendant les crues, mais l'écoulement de subsurface dans la nappe perchée au-dessus de l'altérite qui est plus durable après l'averse. En hydrochimie, « il apparaît que les exportations de cations nutritifs et d'alcalinité à l'exutoire sont plus élevées sous graminée que sous forêt, liées en partie seulement à l'augmentation des flux hydriques. Lors des crues, la silice est plus fortement mobilisée sur ce bassin mais pas l'aluminium : il s'agit surtout de silice d'origine biologique libérée par la graminée. » (Leturcq, 1994 dans Grimaldi, 2004)

En Amazonie, si l'occupation urbaine peut localement avoir des impacts sur l'hydrochimie des cours d'eau (ex : Roche et Fernandez Jauregui, 1988), aux échelles de ce

travail et au vu de la faible densité de population, cet impact est, dans un premier temps, considéré comme négligeable.

L'exploitation minière peut avoir un impact important localement, notamment sur la production de matières dissoutes par accélération des processus d'altération à travers la mise en place de conditions environnementales favorables (mise à nue de roches fraîches, lixiviation des terrils à l'air libre). Ce type d'activité peut aussi favoriser la libération de contaminants et avoir un effet particulièrement marqué dans certaines régions d'Amazonie (ex : Malm, 1998; Roulet et al., 1999 ; Maurice-Bourgoin et al., 2000 ; Van Damme et al., 2008).

L'exploitation pétrolière peut avoir un effet particulièrement marqué sur la chimie du cours d'eau si elle ne traite pas les saumures qu'elle génère. Les études s'intéressant à l'effet de ces exploitations sur l'environnement se sont principalement portées sur la contamination au HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et les éléments métalliques toxiques (ex : Carrera-Martinez et al., 2011), mais peu sur les modifications de la composition en éléments majeurs des cours d'eau. Le processus d'exploitation du pétrole implique l'extraction, depuis les couches profondes, de quantités d'eau importantes et généralement très minéralisées (Smith, 1989). Pour respecter les normes environnementales, les sociétés d'extraction doivent réinjecter en profondeur les produits non exploitables. Cette opération est également nécessaire afin de maintenir une pression en profondeur qui favorise l'extraction. Dans le contexte amazonien ces procédures n'ont pas ou que peu été respectées. La zone de rétro-arc d'avant-pays constitue une réserve pétrolière importante qui est exploitée principalement en Equateur et au Pérou dans les sous-bassins du Napo, du Tigre et du Pastaza et ponctuellement dans le bassin de l'Ucayali. Si, dorénavant, en Equateur une politique environnementale semble être mieux respectée, ce n'est pas forcément le cas au Pérou.

1.2.4 Le fleuve et exportation de matières

1.2.4.1 Classification de la chimie des eaux de l'Amazone

Les investigations hydrogéochimiques initiales se sont principalement portées sur les eaux de l'Amazonie brésilienne en particulier sur le Solimões-Amazonas et les tributaires de plaine d'inondation autour de Manaus (Sioli, 1984). Les premières observations (Wallace, 1853) ont conduit à classer les eaux du bassin en trois catégories en fonction de leur couleur (Sioli, 1950, 1964, 1967, 1973, 1975, 1984) :

- Les eaux blanches : chargées en sédiments donc très turbides, très minéralisées et à pH neutre. Ces eaux sont principalement d'origine andine.
- Les eaux noires : ces eaux sont peu turbides, faiblement minéralisées et doivent leur couleur « thé » à leurs fortes teneurs en matière organique dissoute et particulaire. La forte concentration en matière organique dissoute donne à ces eaux un caractère acide. Ex : typiquement les eaux du rio Negro.
- Les eaux claires : ce sont des eaux plus variables dans leur composition, qui peuvent être assez transparentes, de couleur claire à vert olive, présentant une large gamme de

pH, de concentration faible en matières dissoutes et pauvre en matières particulaires. Elles regroupent les tributaires du bouclier Brésilien tels que le Tapajós et le Xingu.

L'étude de la charge dissoute de l'Amazone s'est initialement portée sur les paramètres physico-chimiques comme la conductivité électrique, reflet de la charge en solution, et les valeurs de pH. Gibbs (1967b) identifie la zone amont (andine) comme la source principale de matières dissoutes et évalue le flux dissous de l'Amazone à $232.10^6 \text{ t.an}^{-1}$ (soit $37 \text{ t.km}^2.\text{an}^{-1}$). Selon la classification de Gibbs (1970), la chimie de l'Amazone est à la limite des domaines « contrôlée par les apports atmosphériques » et « contrôlée par l'altération des roches ».

Plus tard, Stallard et Edmond (1983) proposent de classer les eaux du bassin amazonien selon leur degré de minéralisation :

- 1) Teneurs en cations (TZ^+) $< 200 \mu\text{eq.l}^{-1}$: cela concerne les rivières drainant des formations fortement altérées telles que les boucliers.
- 2) $200 < \text{TZ}^+ < 450 \mu\text{eq.l}^{-1}$: cela concerne les rivières enrichies en Na par rapport au K et en Ca par rapport à Mg. Elles drainent les formations silicatées « weathering limited siliceous terrains ».
- 3) $450 < \text{TZ}^+ < 3000 \mu\text{eq.l}^{-1}$: cela concerne les rivières drainant les roches sédimentaires marines ou « redbed » (surtout dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali) et les « black shales » des bassins boliviens.
- 4) $\text{TZ}^+ > 3000 \mu\text{eq.l}^{-1}$: cela concerne les rivières riches en Na et Cl et drainant des évaporites.

Selon cette classification, la moyenne mondiale se placerait dans la catégorie 3 et celle de l'Amazone à Óbidos proche de la limite entre la catégorie 2 et la catégorie 3.

Les premières études se sont avant tout focalisées sur l'étude des paramètres physico-chimiques des grands affluents de l'Amazone, appuyant la classification précédemment proposée et assurant l'acquisition de nouvelles données notamment hydrologiques. Les travaux initiés sur les paramètres physico-chimiques et hydrogéochimiques à l'échelle de l'ensemble de l'Amazone sont recensés par Guyot (1993) et plus spécifiquement sur l'aspect bio-géochimie par Mayorga et Aufdenkampe (2002) puis Tardy et al. (2009). Nous ne citerons ici que les principaux travaux permettant une description générale de l'Amazone et nous actualiserons la révision bibliographique de la partie andine et d'avant-pays du bassin.

La trilogie Stallard et Edmond (1981, 1983, 1987) est une étude phare en termes de description et de caractérisation de la chimie des eaux du bassin de l'Amazone sur la base de campagnes d'échantillonnages ponctuels d'eau de précipitation et d'eau de rivières dans les différents contextes amazoniens. Dans leur premier volet, ils décrivent la distribution de la qualité des précipitations à travers l'Amazonie. Ils proposent des valeurs permettant d'évaluer l'importance des apports atmosphériques humides dans les tributaires en fonction de l'éloignement à la côte atlantique (voir partie 1.2.3.1). Dans le deuxième volet, ils s'attachent à présenter la lithologie des différents bassins et à décrire leur effet sur la chimie des cours d'eau amazoniens. Enfin dans le troisième volet, ils spatialisent ces bilans d'altération et regardent quels minéraux secondaires peuvent contrôler d'un point de vue thermodynamique la chimie de ces cours d'eau. Dans ce dernier volet, ils montrent notamment que dans les Andes, zone présentant les plus importants taux d'altération, les flux de calcium, de magnésium, de sulfate et d'alcalinité sont dominés par l'altération des évaporites, des sulfites

et des carbonates. La silice dissoute, le potassium et le sodium peuvent être utilisés pour définir la nature des argiles produits. Dans les domaines à faible taux d'altération, les minéraux primaires et néoformés sont voués à libérer de la silice et des cations; le quartz, la kaolinite et les (Fe,Al)-sesquioxides apparaissent être instables. Dans les domaines à forts taux d'altération, les importantes productions de cations permettent la production d'argiles de type 2:1 qui séquestrent une partie de la silice et empêchent une relation claire entre silice avec les autres solutés libérés.

Plus tard, les travaux d'Edmond et al. (1996) ont caractérisés les eaux des principaux affluents de l'Amazone ainsi que de ses tributaires andins. Ils montrent notamment que :

- Il n'y a pas de relations claires entre les valeurs de concentration de Si et celles des autres espèces chimiques.
- Les Andes contribuent à 50% des exportations de silice et à près de 70% de celle en K
- Ils soulignent de nouveau l'importance du domaine andin dans l'exportation des matières dissoutes de l'Amazone à travers l'altération des évaporites et des carbonates du Marañón.
- Les domaines andins sont bicarbonatés calciques tandis que les domaines de plaines et de boucliers sont plus magnésiens.

1.2.4.1 Bilan et exploration de la chimie de l'Amazone

La source majeure de matières dissoutes est la partie andine du bassin de l'Amazone et principalement celle du Solimões ; la concentration en matières dissoutes est contrôlée en premier lieu par la lithologie (Gibbs, 1967a, 1972 ; Stallard et Edmond, 1983, 1987). En effet, l'occurrence de carbonates et de dômes évaporitiques à l'échelle de ces bassins contrôle une grande partie de la chimie du Solimões jusqu'à l'exutoire de l'Amazone. Les affluents de plaines et des boucliers contribuent peu à la charge dissoute de l'Amazone.

Certains travaux se focalisent sur l'estimation des flux d'altération de l'Amazone et de ses différents domaines. Ils proposent notamment d'estimer le bilan d'altération et la consommation de CO₂ atmosphérique associée à ces phénomènes ; cela implique l'estimation des contributions relatives de chaque réservoir à la chimie de l'Amazone. Dans cette optique ils considèrent l'atmosphère et la lithosphère comme les sources majeures contrôlant la chimie du cours d'eau (Stallard, 1981, 1983, 1987 ; Furch, 1984 ; Probst et al., 1994 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1995 ; Gaillardet et al., 1997 ; Mortati et Probst, 2003). Ces travaux se distinguent par la résolution spatiale et temporelle de l'échantillonnage ainsi que par la méthode utilisée pour séparer l'origine de la matière dissoute. Ils identifient les bassins andins comme source d'altération et le principal puits de CO₂ atmosphérique par altération, mais ne distinguent cependant pas la zone Andine de celle de plaine amont. Gaillardet et al. (1997) identifient les bassins de ces tributaires comme responsables de plus de 80% du flux d'altération des silicates et Mortati et Probst (2003) identifient les Andes comme responsables de l'altération des silicates de l'Amazone à hauteur de 78%. A notre connaissance, aucune étude n'a jusqu'à présent proposé un bilan des flux d'éléments majeurs ainsi qu'un bilan d'altération permettant de séparer le rôle de chaque sous-domaine amont

dans le bilan de matières. Les résultats de ces études sont repris plus spécifiquement dans le chapitre 5.

Un effort conséquent a généralement été porté sur l'aspect biogéochimique dans la plaine d'inondation de l'Amazone (ex : Sioli, 1984 ; Furch et Klinge, 1989 ; Junk, 1997 ; McClain et al., 1997 ; Furch, 2000 ; Richey et al., 2002 ; Moreira-Turcq et al., 2003).

Le projet CAMREX s'appuie principalement sur des échantillonnages d'eau de rivières prélevés au cours de campagnes de terrains à plusieurs moments du cycle hydrologique (ex : Meade et al., 1985 ; Richey et al., 1986, Tardy et al., 2005, 2009). Parmi les différents axes de recherche utilisant les données de ce projet, l'un a proposé de décomposer l'hydrogramme de l'Amazone en différents points en utilisant la méthode dite des réservoirs à contribution variable mais à composition constante (Tardy et al., 2005 ; Bustillo, 2005). Le principe de cette méthode consiste à décomposer la contribution relative de chaque réservoir hydrologique au cours du cycle en utilisant un indicateur (chimie des eaux, concentration en MES) défini comme constant pour chacun d'entre eux et dont le mélange indique leur contribution relative (Tardy et al., 1995). Cette séparation a d'abord été réalisée sur la base de 2 réservoirs : ruissellement et écoulement de base (Tardy et al., 1995), puis 3 réservoirs : ruissellement superficiel (rapide), ruissellement hypodermique (intermédiaire) et écoulement de base (Tardy et al., 2005) et enfin sur la base de 4 réservoirs : ruissellement superficiel (rapide), ruissellement hypodermique (intermédiaire), écoulement de nappe profonde et écoulement de nappe superficielle (Bustillo, 2005). Cette méthode, adaptée à l'étude des petits bassins, est néanmoins à considérer avec précautions dans le cas de grands bassins versant. En effet, il est important de considérer la distribution spatiale des sources de matière dissoutes en lien avec la distribution spatiale et temporelle des champs de précipitation (origine des flux hydriques).

A partir de cette méthode Bustillo (2005) propose un bilan d'altération de l'Amazone. Selon cette démarche, il montre que :

- les « black shales » contribuent à 30% de l'érosion mécanique totale du bassin de l'Amazone.
- l'érosion chimique du bassin de l'Amazone est dominée par la décarbonatation
- la contribution des plaines d'inondation au bilan d'érosion chimique des silicates, par diagenèse, n'est pas démontrée.
- la mise à l'affleurement de sédiments frais, friables et donc très altérables exercerait un contrôle significatif sur la vitesse d'érosion chimique des silicates.

A partir de suivis temporels et d'acquisitions ponctuelles des variables hydrologiques, hydro-sédimentaires et hydrogéochimiques, le projet HiBam / ORE-HYBAM (Hydrogéodynamique actuel du bassin de l'Amazone) (décrit dans le chapitre 2) étudie des problématiques variées. La climatologie, l'hydrologie, les transferts de matières sédimentaires et dissoutes sont les principales. Dans ce contexte, certains auteurs ont porté leur attention sur les éléments traces dans la phase dissoute et particulaire (ex : Elbaz-Polichet et al., 1999 ; Seyler et Boaventura, 2003 ; Gérard et al., 2003). Viers et al. (2005) et Barroux et al. (2006)

ont montré l'importance des várzeas dans la dynamique de transfert des éléments traces en Amazonie à travers les connections hydrologiques plaine-chenal. Les apports en Na, Ca et Mg de la part de la biosphère sont négligeables sur la qualité des eaux d'un lac du bas Amazone (Curuaí). Par contre, le bilan de K est difficile à contraindre (Weber et al., 1996). Barroux (2006) montre que le bilan de K est peu influencé par les várzeas au cours du cycle hydrologique (cas de la várzea de Curuaí près de Óbidos).

Sur la base d'analyses des éléments majeurs et traces de diverses régions amazoniennes Konhauser et al. (1994) confirment que la chimie de l'Amazone est contrôlée par la lithologie et la pédologie.

1.2.4.2 *Evolution de la nature des sédiments exportés*

En terme de production de matières solides, à l'échelle du bassin de l'Amazone, les estimations actuelles (Guyot et al., 1996 ; Filizola, 2003 ; Guyot et al., 2005, 2007 ; Laraque et al., 2009a ; Filizola et Guyot, 2009 ; Armijos et al., in prep. a, b ; Guyot et al., 2011) identifient les bassins du Haut-Solimões et du Haut-Madeira comme étant des systèmes globalement à l'érosion ($>100 \text{ t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$), les boucliers comme étant faiblement producteurs de sédiments ($10\text{-}20 \text{ t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$) et la plaine d'inondation agissant comme une zone de dépôt ou neutre du point de vue des simples bilans entrées – sorties. Dans la plaine, les systèmes de várzea (forêt ou prairie inondée en période de hautes eaux), ont un rôle primordial dans la dynamique de transfert hydro-sédimentaires (Moreira-Turcq et al., 2004 ; Maurice-Bourgoin et al., 2007). On estime que près de 80% des sédiments transportés par le fleuve transitent par ces systèmes (Mertes et al., 1996 ; Dunne et al., 1998). La charge solide exportée à l'exutoire de l'Amazone est principalement d'origine andine et peut être séparée en deux phases ; l'une composée de matières directement issues des Andes et l'autre, issue d'anciens dépôts andins de la plaine d'inondation, ayant subi une maturation au cours de l'alternance des épisodes de dépôts et de remobilisation jusqu'à l'exutoire (Aalto et al., 2003, 2006 ; Guyot et al., 2007b ; Wittmann et al., 2011).

Certains auteurs se sont intéressés à la nature des sédiments exportés par l'Amazone, afin d'explorer le rôle de la plaine dans ces bilans. En contexte amazonien, les différentes fractions granulométriques des sédiments sont caractérisées par une évolution géochimique avec la profondeur dans la section du cours d'eau (Bouchez et al., 2011) et au cours de leurs transferts entre les Andes et l'exutoire du bassin. Johnsson et Meade (1990) ont décrit une augmentation de la « maturité » des sédiments avec l'âge des dépôts sédimentaires en plaine. Dans la fraction des sables fins, la composante détritique montre une augmentation de la « maturité » avec leur âge à travers un progressif enrichissement en quartz parallèlement à une diminution relative en fragments lithiques et feldspaths. Les limons s'enrichissent en quartz au dépend de phases plus instables tels que les plagioclases. Dans la fraction argileuse une augmentation de l'abondance de smectite accompagne la diminution relative de fragments lithiques volcaniques de la fraction sableuse. Cette évolution reflète probablement la dégradation des verres volcaniques (volcanic glass). La fraction argileuse la plus ancienne contient moins de smectite, un peu plus de kaolinite et significativement plus de vermiculite que la fraction jeune, cependant un stade argileux complètement mature (pauvre en cations)

n'est pas atteint. Un apport continu d'argile jeune est supposé pour expliquer ce phénomène. La migration du chenal remobilise des sédiments anciens matures et incorpore des sédiments plus jeunes et moins matures.

Que ce soit à travers l'analyse des sables (Franzinelli et Potter, 1983) ou à travers l'analyse des différentes fractions granulométriques (Martinelli et al., 1993), la maturité des sédiments augmentent d'amont vers l'aval. En effet, Franzinelli et Potter (1983) montrent un enrichissement des sables en quartz au dépend des fragments lithiques. Martinelli et al. (1993) ont montré pour les trois fractions granulométriques confondues (<2mm) une diminution des teneurs en Al, Na et Mg alors que le Fe, K et Ti restent constants et que le Si augmente. Du point de vue minéralogique, les concentrations en quartz et kaolinite augmentent en parallèle d'une diminution des concentrations de Na et Ca-plagioclases. Pour ces deux auteurs, l'explication de cette évolution amont-aval diffère. Franzinelli et Potter (1983) considèrent que l'apport de sables plus riches en quartz par les tributaires issues des boucliers précambriens explique cette évolution. Pour expliquer l'évolution de la nature géochimique de l'ensemble des fractions sédimentaires, Martinelli et al. (1993) mettent en évidence qu'à ce phénomène d'apport de sédiments matures par les tributaires s'ajoute un processus d'altération des sédiments à travers la plaine. Ces observations témoigneraient d'une altération significative au cours de leur transfert notamment dans les zones d'inondation de várzea (Martinelli et al., 1993 ; Barroux, 2006). De même, Guyot et al. (2007b) ont montré une évolution du cortège argileux d'amont en aval avec une diminution de la quantité relative de Illite + Chlorite en parallèle d'une augmentation de smectite. Ces constats témoignent qualitativement de l'intervention de la plaine dans le bilan d'altération mais ne permet pas de la quantifier. Victoria et al. (1989) ont montré que la concentration en élément majeur dans les sols de la plaine décroît d'amont en aval.

Bouchez et al. (2011) montrent dans un premier temps un gradient des rapports Al/Si en fonction du tri granulométrique, plus les particules sont grossières plus elles sont siliceuses et moins elles sont alumineuses. Par ailleurs, l'albite est enrichie vers le fond du chenal, montrant que les sables sont aussi enrichis en minéraux primaires. La taille de ces sédiments ainsi que leur nature se distribue granulométriquement dans la colonne d'eau du fait des propriétés hydrodynamiques à la section et à la saison considérée. Le pôle grossier est dominé par l'assemblage feldspath - fragments lithiques - quartz et le pôle fin par des phyllosilicates (Bouchez et al., 2011). La présence de fragments lithiques ou de feldspath dans les sédiments du Solimões contrairement à ceux du Madeira présentant de faibles teneurs en feldspath. Cette observation montre que les sédiments exportés par le Madeira ont plus été soumis à l'altération. Il est cependant difficile de conclure si cette altération correspond à l'origine de ces sédiments (Solimões : roches magmatiques et roches sédimentaires recyclées ; Madeira : roche sédimentaires recyclées) ou si elle est liée à une altération actuelle. Dans le cas du Solimões, les sédiments transitant par la station de prélèvement n'ont pas eu un temps de résidence suffisamment important pour acquérir une signature différente de ceux prélevés en sortie des Andes (Bouchez et al., 2011). Ceci est notamment illustré par une absence d'évolution des rapports Na/Al d'amont vers l'aval sur le Solimões et sur le Madeira pour une gamme granulométrique donnée (Bouchez, 2009)

L'étude du rôle de la plaine en temps que simple silo de transfert ou réacteur d'altération a donc généralement été traité à partir de la minéralogie des sédiments. L'étude des flux dissous par domaine structural peut permettre d'apporter des informations complémentaires à ces analyses.

1.2.4.3 *Hydrochimie des bassins amont de l'Amazonie*

Avant 1993, pour la partie andine les explorations de la chimie de ces cours d'eau a été principalement l'œuvre du programme PHICAB (précurseur du programme HiBAm) en Bolivie sur le haut bassin du Rio Madeira (Roche et al., 1986, 1991; Roche et Fernandez Jauregui, 1988; Guyot et al., 1986; 1989; 1991, 1993; Guyot, 1993) ainsi que de quelques études locales réalisées dans les pays andins tels que Hegewald et al. (1976) sur la chimie des lacs et les phytoplanctons et Pilleri et Gühr (1977), Hegewald et Runkel (1981) et Magat (1981) sur l'hydrogéochimie du Mamoré. A travers un travail de synthèse, notamment des données de PHICAB, Guyot (1992, 1993) résume ces acquis pour les Andes boliviennes de la manière suivante : « dans les Andes, les eaux sont généralement bicarbonatées calciques avec une minéralisation inférieure à 100 mg.l⁻¹, où la silice dissoute peut représenter jusqu'à 50% de la charge massique en solution. Dans certaines régions arides de montagne, l'altération des schistes du Paléozoïque entraîne une augmentation de la salinité et des teneurs de 1000 mg.l⁻¹ sont fréquemment observées. Dans le subandin, les cours d'eau issus des formations sédimentaires tertiaires présentent des concentrations de 100 à 200 mg.l⁻¹. Dans les Llanos (ou zone d'avant-pays), les fleuves d'origine andine voient leur concentration en matières dissoutes diminuer sous l'effet de la dilution par les apports peu minéralisés des fleuves de plaine (de 15 à 50 mg.l⁻¹). Le carbone organique dissous présente des valeurs de 1,2 à 3,5 mg.l⁻¹ dans les Andes et de 4,2 à 7,4 mg.l⁻¹ dans les Llanos. ». Ces travaux ont notamment permis de montrer que la plupart des cours d'eau du haut Madeira sont bicarbonatés calciques ou magnésiens quelquefois sodiques et rarement potassiques. Des cours d'eau sulfatés sont recensés dans les Andes et quelquefois dans les llanos pour des salinités généralement plus fortes. Les eaux de plaine sont enrichies en K et en Si. Ces travaux ont permis d'établir les premiers bilans de production de matières en solution en parallèle des flux d'érosion pour le bassin du Haut Madeira (Guyot et al., 1996).

Par la suite, les Andes ont été explorées selon une approche « petits bassins versants ». Sobieraj et al. (2002) ont montré sur le bassin du Pichis, affluent de l'Ucayali, une grande variabilité des concentrations en cations et en silice sur de faibles surfaces. La variabilité de la lithologie de ces zones est le principal facteur explicatif de ces différences. Ils caractérisent ces zones comme enrichies en K, Mg et Ca par rapport aux bassins de plaine. Dans la même logique, Lindell et al. (2010a, b) ont échantillonné 47 petits cours d'eau dans les bassins subandins du Huallaga. Ils montrent que la variabilité lithologique domine la variabilité d'occupation végétale pour expliquer la chimie de ces rivières.

Sur le haut Madeira, à partir de l'analyse des éléments traces des eaux et sédiments échantillonnés par le programme PHICAB, Elbaz-Poulichet et al. (1999) identifient une différence lithologique entre le Mamoré et le Beni à partir des éléments Mn et Cu avec une signature plus carbonatée sur le Mamoré.

D'autres travaux à des échelles locales dans les Andes et dans les bassins subandins ont permis de caractériser certains phénomènes hydrochimiques notamment concernant le rôle de la végétation. Dans la zone sub-andine Péruvienne, Elsenbeer et al. (1995) et Elsenbeer et Lack (1996) ont utilisé la signature du rapport molaire de K/SiO_2 des différents réservoirs hydrologiques afin de séparer l'hydrogramme de crue de quelques événements et ont montré l'importance de l'écoulement superficiel dans le régime hydrologique en toutes saisons. Les rapports K/SiO_2 présentent la hiérarchie suivante (du plus élevé au plus faible) :

Écoulement transitant par la canopée > écoulement de surface > précipitation > eaux interstitielles ~ eaux souterraines ~ écoulement de base.

Cette hiérarchie montre ainsi la signature végétale du K.

Du point de vue biogéochimique, dans la partie andine, Townsend-Small et al. (2008) montrent sur le haut bassin de Pachitea, dans le bassin de l'Ucayali, que près de 74% des productions annuelles de COP (Carbone Organique Particulaire) et NOP (azote Organique Particulaire) peuvent être libérés en 10 jours dans des conditions d'événements pluvieux intenses. Aufdenkampe et al. (2007) présentent la variété de la composition des matières organiques dans les Andes Péruviennes. Wilcke et al. (2001, 2003) et Boy et al. (2008) ont porté leurs efforts sur la biogéochimie de bassins équatoriens à travers la comparaison des différents compartiments hydrologiques (pluie, écoulement de la canopée, écoulement de surface, litière, solution du sol et eau de rivière). Ces auteurs proposent un bilan hydrologique et un bilan d'exportation de matières organiques à petite échelle (quelques hectares).

Ces études ont permis d'estimer les bilans de transferts de matières dissoutes sur une partie du bassin (Haut Mamoré), localement de caractériser l'hydrochimie de petits bassins et d'identifier certains processus de production. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a évalué les flux hydrogéochimiques de l'ensemble des domaines andins et d'avant-pays de l'Amazonie sur la base de mesures représentatives de la période hydrologique.

1.2.4.4 *Distribution temporelle de la chimie des eaux de l'Amazonie*

Les premières analyses s'intéressant à l'évolution des concentrations à pas de temps mensuel des éléments majeurs au cours du cycle hydrologique ont été réalisées à Óbidos par Oltman et al. (1964), Oltman (1967) puis par Gibbs (1967a, b). Ce dernier montre une relative stabilité des valeurs de concentration de Si au cours de l'année alors que HCO_3 , Ca, Cl, Na et SO_4 suivent globalement la même évolution au cours du cycle hydrologique (pas de temps d'échantillonnage mensuel). Ces éléments présentent un minimum de concentration en juillet-août en période de décrue. Leur production est liée à la contribution relative des différents tributaires au cours du cycle hydrologique. Le Solimões semble être le principal exportateur de matières dissoutes. La distribution des concentrations de Mg et K est plus difficile à définir.

Mortatti et Probst (2003) ont séparé les bilans en 2 périodes hydrologiques. Ces auteurs montrent que la variation des flux d'altération des silicates est contrôlée par la variation de l'écoulement. Ce phénomène est aussi montré à plus petite échelle dans d'autres contextes par White and Blum (1995) par exemple. En Amazonie, le rapport des flux d'altération de hautes

eaux et de basses eaux varie d'un facteur de 1 à 6 reflétant la distribution des rapports des flux hydriques. Ces résultats suggèrent que les flux d'altération des silicates sont proportionnels à l'écoulement. L'effet de la saisonnalité de ces flux est donc reflété au premier ordre par celui de l'écoulement.

L'étude de la dynamique temporelle des concentrations de matières dissoutes s'est principalement portée sur le domaine de plaine de l'Amazonie. Ainsi, Devol et al. (1995) présentent la variation des paramètres chimiques du Solimões en amont de sa confluence avec le Negro près de Manaus. Les sédiments fins, HCO_3 , Ca, SO_4 sont en premier lieu corrélés à la quantité d'eau issue des Andes. Si, K et la teneur en C et N des sédiments en suspension sont corrélés à la proportion des précipitations locales. Les concentrations en C, N et P particulaires et en matières en suspension sont corrélées à la pente moyenne du cours d'eau. Enfin, les paramètres biogéochimiques (O_2 , CO_2 et NO_3), le pH et les concentrations en Na et Cl sont corrélés au débit. Sur le Madeira, Lyons et Bird (1995) décrivent la saisonnalité de la production des éléments majeurs dissous. A l'aide d'un modèle d'altération, ils montrent qu'en saison humide plus de quartz et de matières organiques et moins de pyrite et de halite sont dissoutes qu'en période de basses eaux. Dans une moindre mesure plus de CaCO_3 et plagioclases sont altérés et plus de kaolinite est généré en hautes eaux. Ceci s'explique par une dynamique de plaine qui s'activerait en hautes eaux à la différence des domaines andins mobilisés tout le long de l'année. Pour la partie andine du Madeira, Guyot (1993) montre que, du fait d'une faible variabilité des concentrations en matières dissoutes au cours du cycle hydrologique, le régime des flux de matières en solution exportées par les fleuves est quasiment identique au régime hydrologique.

1.3 Conclusion chapitre 1

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu montrer que le flux dissous est originaire de réservoirs multiples dont la mobilisation dépend de paramètres environnementaux variables. L'altération est un processus majeur de mobilisation de matières dans le milieu naturel. L'une des questions ayant trait à ce processus concerne le rôle des zones de montagne par rapport aux zones de plaine. A l'échelle mondiale, l'Amazonie est un des principaux exportateurs de matières dissoutes vers les océans dont la majeure partie est produite dans sa zone amont. Cette partie a présenté certaines questions du domaine des géosciences actuellement ouvertes. Nous proposons de les traiter sur la base de l'étude du bassin de l'Amazonie pour trois raisons majeures :

- Premièrement, les contributions de l'Amazonie en terme d'exportation de matières vers les océans sont majeures à l'échelle mondiale.
- Deuxièmement, ce bassin draine les Andes, la deuxième chaîne de montagnes la plus importante du globe. Contrairement à la zone himalayenne, peu d'études se sont intéressées au bilan géochimique de ce domaine.
- Troisièmement, la diversité des configurations environnementales et climatiques de contexte tropical qui y sont présentes en font une zone privilégiée pour discrétiser l'effet des différents facteurs de production de matières dissoutes dans ces bassins, à priori, faiblement influencés par l'activité anthropique.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons pu montrer que le contexte environnemental de l'Amazone est relativement bien connu à l'échelle du bassin. La nature et la quantité de matières exportées par l'Amazone sont connues à l'échelle des principaux tributaires ou à des échelles très localisées. Par contre, ces études sont basées sur un échantillonnage souvent restreint, avec des modes et des fréquences d'échantillonnage différents, rendant difficile leur comparaison. Enfin, la distribution de ces exportations dans le temps a pu être évaluée à l'exutoire des principaux grands tributaires. Néanmoins, aucune étude n'a mesuré le bilan et la répartition dans le temps de ces exportations à une échelle spatiale intermédiaire. Cette échelle intermédiaire correspond à l'exutoire des principaux domaines et la présente étude se porte en premier lieu sur la zone andine et la zone d'avant-pays.

Dans le cadre du programme HYBAM, sur la base d'un échantillonnage acquis selon un protocole homogène et selon une fréquence mensuelle à l'exutoire des tributaires andins et d'avant-pays de l'Amazone, nous proposons de répondre aux problématiques suivantes :

- **Quels sont les bilans de production en éléments majeurs dissous des bassins andins et d'avant-pays à l'échelle annuelle?**
- **Quelle est la dynamique de libération de matières dissoutes au cours du cycle hydrologique ?**
- **Sur la base de la connaissance géographique du bassin, quels sont les réservoirs et les facteurs favorisant la libération de ces matières ?**
- **Un impact anthropique est-il identifiable à ces échelles d'études ?**
- **Quel est le bilan d'altération et la quantité d'acide nécessaire à ces processus à l'échelle de chaque domaine amazonien?**
- **Quel est le rôle respectif des zones à l'érosion et des zones de dépôt dans ces bilans d'altération ?**

Le Chapitre 2 présente la stratégie adoptée pour répondre à ces objectifs.

CHAPITRE 2

RESEAU DE MESURE, ACQUISITION ET CRITIQUE DES DONNEES

-

MATERIEL ET METHODES

Chapitre 2. RESEAU DE MESURE, ACQUISITION ET CRITIQUE DES DONNEES - MATERIEL ET METHODES

Le calcul des bilans de matières dissoutes des hydrosystèmes continentaux nécessite l'acquisition de données hydrologiques et géochimiques précises. Dans le contexte du bassin de l'Amazone et en particulier de sa partie amont, la mise en place d'un réseau de mesure ayant changé de nom et de statut depuis les années 1980 a permis l'acquisition de ces données uniques en Amazonie. Ce réseau a été mis en place en Bolivie dans le programme PHICAB (Programa Climatologico y Hidrologico de la Cuenca Amazonica de Bolivia), puis s'est étendu progressivement aux autres pays Amazoniens dans le programme HiBAm (Hydrologie et Géochimie du Bassin Amazonien) puis ORE-HYBAM (Observatoire de Recherche de l'Environnement - Contrôles géodynamique, hydrologique et biogéochimique de l'érosion/altération et des transferts de matière dans le bassin de l'Amazone).

Sur la base de ces données, l'étude de la sensibilité des méthodes de calculs de flux et des pas de temps d'échantillonnage permet de valider ces calculs afin d'estimer, au moins en partie, leurs imprécisions. Par ailleurs la compilation d'informations géographiques permet de décrire l'environnement de cette zone et d'identifier les paramètres liés aux flux de chaque élément majeur.

Ce chapitre a pour objectif de présenter la stratégie adoptée pour répondre aux objectifs précédemment exposés. Nous nous attacherons dans un premier temps à décrire le réseau de mesure hydrologique et de suivi hydrogéochimique PHICAB/HiBAm/ORE-HYBAM. Dans un second temps nous décrirons les techniques d'analyses utilisées pour déterminer les paramètres chimiques. Les limites de ces mesures, ainsi qu'une critique de la base de données acquise dans ce contexte, feront aussi l'objet de cette partie. Le calcul de la sensibilité du nombre d'échantillons sur l'évaluation des flux sera présenté. Le choix de la méthode de calcul de flux sera ensuite décrit. Enfin, la description des données infogéographiques utilisées dans l'approche SIG (Système d'Information Géographique) appliquée fera l'objet du dernier sous-chapitre.

2.1 PHICAB, HiBAm, ORE-HYBAM – Le cadre institutionnel et le contexte scientifique

En raison d'un besoin croissant d'une meilleure connaissance sur le long terme des différentes variables hydrogéodynamiques continentales, l'ORSTOM (Office de la recherche scientifique et technique outre-mer), devenu IRD (Institut de Recherche pour le Développement) en 1999, a initiée la mise en place de réseaux de suivi et d'investigation des variables hydrologiques, sédimentaires et géochimiques. Sur le bassin de l'Amazone, sous l'impulsion de Jean-Loup Guyot (hydrologue – directeur de recherche à l'IRD), la collaboration entre l'IRD, les universités et les instituts nationaux d'hydrologie et de météorologie des pays concernés, a progressivement permis l'équipement de stations de mesure. Ce réseau, a initialement pris forme dans le cadre du programme PHICAB (Programa

Climafologico y Hidrologico de la Cuenca Amazonica de Bolivia), fruit d'une collaboration entre l'ORSTOM, le SENAMHI-Bolivia (Servicio Nacional de Meteorologia e Hidrologia de Bolivia) et l'UMSA (Universidad Mayor de San Andres) de La Paz, qui a fonctionné de 1983 à 1990. Ce réseau a été en partie maintenu, puis réactivé à partir de 1994 au sein du programme HiBAM qui a étendu ce réseau de mesure à l'Amazonie brésilienne, en collaboration avec le DNAEE (Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica), puis l'ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), l'ANA (Agencia Nacional De Aguas) et l'UnB de Brasilia (universidade do Brasilia). En 2000, les stations du programme HiBAM ont été implantées en Equateur en collaboration avec l'INAMHI (Instituto Nacional de Meteorologia e Hidrologia) de Quito. Enfin, en 2003, le réseau HiBAM s'est étendu à l'Amazonie péruvienne avec l'appui du SENAMHI-Peru (Servicio Nacional de Meteorologia e Hidrologia de Peru) et de l'UNALM (Universidad Nacional Agraria de La Molina) Lima. C'est au cours de cette même année 2003, que le réseau de mesure et d'échantillonnage du programme HiBAM en Amazonie a été labellisé par le MESR français (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche) comme un Observatoire de Recherche en Environnement (ORE). L'ORE-HYBAM (Contrôles géodynamique, hydrologique et biogéochimique de l'érosion/altération et des transferts de matière dans le bassin de l'Amazone) assure depuis 2003 la gestion du réseau et la mise à disposition des données acquises sur un site dédié : www.ore-hybam.org. Ces activités de recherche et de gestion de réseau ont été réalisées depuis 2000 sous la tutelle de l'UR 069 HYBAM de l'IRD, puis de l'UMR 154 LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, Toulouse, France) et aujourd'hui l'UMR 234 GET, rattachée à l'OMP Toulouse.

Les objectifs de l'ORE-HYBAM sont d'estimer :

- l'érosion et l'altération actuelle du bassin de l'Amazone.
- le bilan des transferts de matière dans la plaine amazonienne par les fleuves, ainsi que les éventuels piégeages sédimentaires dans les zones humides,
- le rôle de la variabilité climatique actuelle sur ces transferts d'eau et de matières,
- l'impact de la pression anthropique sur le fonctionnement hydro-sédimentaire du bassin amazonien.

Ainsi, l'ORE-HYBAM met à disposition de la communauté scientifique des données permettant la compréhension et la modélisation du fonctionnement des hydrosystèmes et de leur dynamique à long terme. En plus du contexte amazonien, l'ORE-HYBAM s'étend aux deux autres plus importants fleuves mondiaux du point de vue de l'apport hydrique aux océans : le Congo ($\sim 42\,000\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) et l'Orénoque ($\sim 36\,000\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Il s'étend aussi sur les fleuves guyanais du Maroni et de l'Oyapock.

Actuellement, les travaux de recherche se basent sur les observations acquises sur ce réseau de stations PHICAB/HiBAM/ORE-HYBAM et au cours des campagnes de terrain réalisées à différentes époques du cycle hydrologique. Les questions scientifiques liées à ce contexte de grands fleuves continentaux favorisent l'interdisciplinarité ainsi que la convergence de méthodologies variées. Les questions traitées sont centrées sur l'hydrologie, la climatologie, la géochimie, la biogéochimie et les transferts hydro-sédimentaires. Des

champs d’investigation connexes se rattachent à ces thématiques centrales pour mieux comprendre la dynamique de ces systèmes à plus ou moins long terme (géologie, paléoclimatologie, épidémiologie, archéologie, écologie,...)

De façon complémentaire, le programme HYBAM favorise des actions de transfert de technologie et de formation scientifique entre l’IRD et les institutions et universités locales. C’est sur la base de cette collaboration que se développe le présent travail de thèse.

Le travail de mise en place, de suivi et d’entretien d’un réseau de mesure, le bon déroulement des campagnes de terrain, de même que la valorisation des données acquises ne serait pas possible sans une collaboration continue et pérenne avec des instituts publics d’hydrologie et de météorologie et les universités des pays Amazoniens. L’INAMHI en Equateur, le SENAMHI au Pérou ainsi qu’en Bolivie, l’ANA au Brésil et l’UNALM à Lima, l’UMSA à La Paz, l’UnB à Brasilia et l’UFAM (Universidade Federal do Amazonas) à Manaus sont les partenaires privilégiés pour l’acquisition des données du présent travail.

La carte (Figure 2-1) présente les stations de suivi des variables hydrochimiques notamment utilisées dans le cadre du présent travail en distinguant l’origine de ces données.

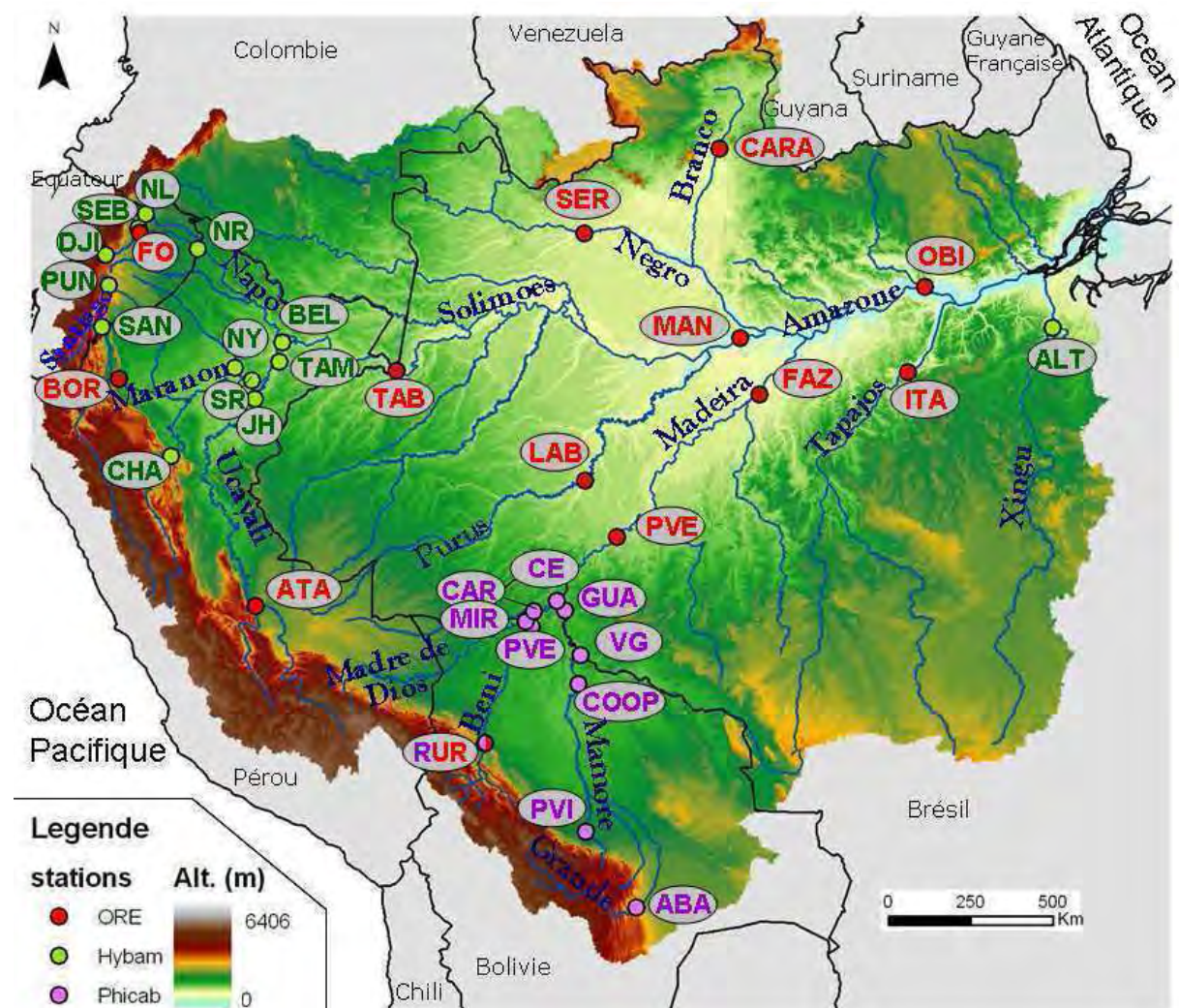


Figure 2-1. Carte des principaux tributaires de l’Amazonie et stations de suivi des réseaux de mesure PHICAB, HiBam et ORE-HYBAM (le tableau 2-1 présente les principales caractéristiques de ces stations).

Ces stations ont été stratégiquement placées au piedmont andin, ou à l'exutoire des principaux domaines amazoniens (Andes, avant-pays, plaine d'inondation et boucliers) pour mesurer les flux hydriques, au pas de temps journalier, les concentrations en MES (Matières en suspension), au pas de temps décadaire et la géochimie des eaux au pas de temps mensuel. Ces pas de temps ont été choisis sur la base des travaux de Guyot (1993) qui, à partir de l'expérience de PHICAB, a mesuré la sensibilité du pas de temps d'échantillonnage dans différents contextes. Les stations de Óbidos sur l'Amazone, Itaituba sur le Tapajós et Altamira sur le Xingu enregistrent les flux sortant de 94% de la surface du bassin de l'Amazone et 93% du débit de l'Amazone (référence de l'estimation de débit total de l'Amazone d'après Callède et al., 2010). Dans cette étude nous exploitons prioritairement les données acquises aux stations amont de l'Amazone (Andes et avant-pays).

2.2 L'hydrométrie

L'évaluation des flux de matières implique une connaissance précise des flux d'eau en particulier au cours des périodes de crue.

Le réseau de station PHICAB/HiBAm/ORE-HYBAM s'appuie sur les réseaux de stations gérées par les organismes hydrologiques nationaux des pays Amazoniens, complété par celles mises en place pour les besoins de ces programmes. Chaque station dépend du travail d'un observateur local qui relève les hauteurs d'eau sur des échelles limnimétriques à pas de temps de 8 heures, 12 heures ou 24 heures selon les stations (Figure 2-2). Il est par ailleurs chargé de prélever des échantillons d'eau de surface à pas de temps décadaire pour les MES (Matières En Suspension). L'historique de suivi hydrologique des stations du réseau est variable et couvre des périodes d'une à une quarantaine d'années. Notons la présence d'une série centennale reconstituée pour la station historique de plaine d'Óbidos au Brésil (Callède et al., 2004). Un important travail de critique de cette donnée temporelle hydrologique est accompli par les hydrologues de terrain. Par ailleurs, leur travail consiste aussi à définir des courbes de tarage (relation cotes-débits) à chaque station. Celles-ci permettent l'estimation de débits journaliers à partir des suivis temporels de hauteur d'eau. Pour le tracé de ces courbes de tarage il convient d'identifier le régime d'écoulement de la station (permanent/non permanent ; uniforme/varié) qui permet de tracer une/des courbe(s) de tarage univoque, bi-univoque ou non-univoque. De nombreux ouvrages décrivent d'un point de vue technique l'acquisition et la constitution d'une information hydrologique (ex : Jaccon, 1986 ; Thébé et al., 1999). Dans le cas des stations amont à l'étude (Andes et avant-pays), il est possible de proposer des courbes de tarage univoques (une seule relation cotes-débits quel que soit la période hydrologique). Par contre, en plaine, l'univocité de cette relation cotes-débits n'est pas toujours vérifiée et des méthodes de correction peuvent être nécessaires. C'est par exemple le cas pour les haut débits de l'Amazone à la station Obidos (ex : Callède et al., 2001 ; Guyot et al., 2011). Les courbes de tarage des stations exploitées dans la présente étude ont été réalisées à partir de jaugeages au moulinet durant la période PHICAB, puis à l'ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) depuis 1994 (ex : Guyot et al., 1995a ; Guimarães et al., 1997 ; Callède et al., 2000 ; Filizola et al., 2009).



Figure 2-2. Echelle limnimétrique à la station Bellavista (rio Napo).

La technique du moulinet consiste à mesurer ponctuellement la vitesse de l'eau à différentes profondeurs sur des verticales réparties dans la section d'un cours d'eau à une station donnée. En multipliant ces vitesses par la surface partielle de la section que chaque mesure représente, il est possible d'estimer une valeur de débit du cours d'eau à un instant donné. Cette valeur de débit est alors mise en relation avec la hauteur d'eau h (ou cote) afin de réaliser/compléter la courbe de tarage. Pour les cours d'eau importants, les moulinets sont suspendus à un câble, opérés depuis un téléphérique ou depuis une embarcation. Dans le cas de l'Amazone, plusieurs méthodes de jaugeage au moulinet ont été utilisées avec plus ou moins de succès : la méthode du bateau ancré, la méthode du bateau en mouvement ainsi que la méthode dite des « grands fleuves », développée par Jaccon (1987), qui s'est avérée être la plus précise (Figure 2-3). Il est traditionnellement admis dans la communauté hydrologique que l'erreur d'un jaugeage au moulinet ne dépasse pas 10%. Dans le cas de l'Amazone, ceci est invérifiable compte tenu que le régime permanent n'est jamais installé et qu'un jaugeage au moulinet avec la méthode « grands fleuves » dure deux jours complets.



Figure 2-3. Jaugeage des grands fleuves au moulinet sur câble et sur bateau (clichés : Jean-Loup Guyot)

Initialement utilisé par les océanographes, l'ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) a été adapté au contexte des grands fleuves (Guyot et al., 1995a ; Guimarães et al, 1997 ; Callède et al., 2000) et est aujourd'hui utilisé en routine pour le jaugeage des stations du réseau (Figure 2-4). Il permet à la fois de produire une carte des vitesses de la section jaugeée, selon un pas horizontal de 0,7-1,3 m sur 0,5 à 1m de hauteur dans les conditions généralement rencontrées aux stations considérées, et une approximation de la bathymétrie de la section. Seules les zones limites sont extrapolées (surface, rives et fond) sachant qu'ils représentent 10 à 20% du débit estimé (ex : Figure 2-5).

Le principe de cette méthode est le suivant : une onde acoustique de fréquence calibrée, est envoyée dans une direction donnée par un transducteur. Lorsque cette onde rencontre une particule solide, une partie de l'énergie est renvoyée vers l'émetteur. L'onde réfléchiée est décalée en fréquence (shifting) du fait de la vitesse de la particule par rapport à la source de l'onde. Ce phénomène est appelé « effet Doppler ». La mesure de la variation de fréquence de l'onde réfléchiée vers le transducteur permet de calculer la vitesse relative et la direction de déplacement de la particule par rapport au transducteur situé sur le bateau, dans la direction radiale de propagation de l'onde.



Figure 2-4. Jaugeage à l'ADCP

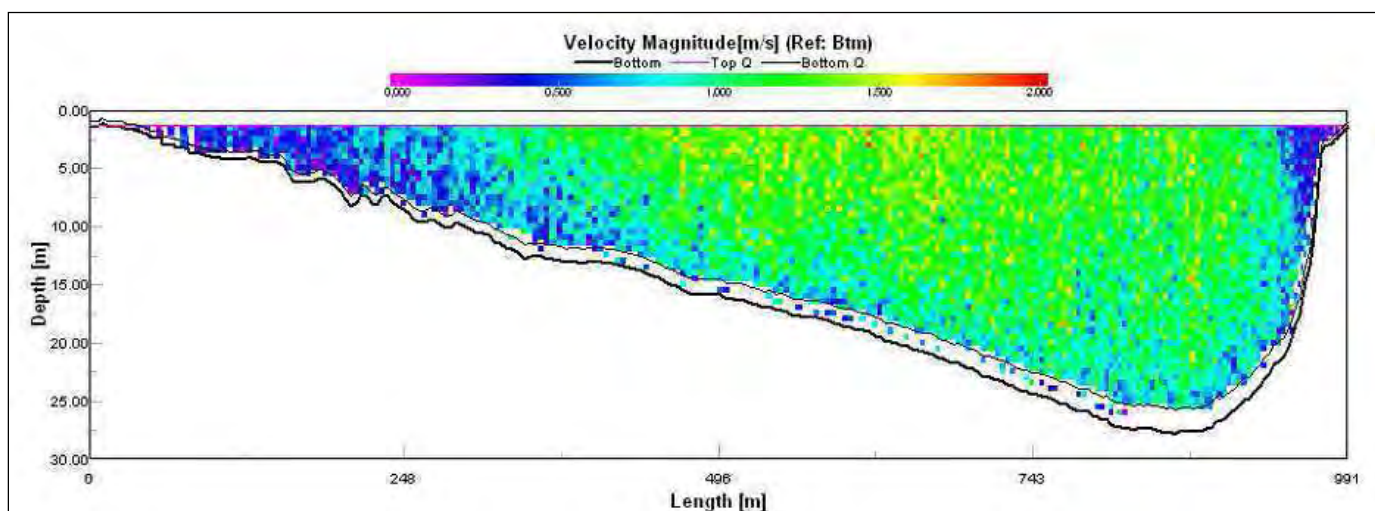


Figure 2-5. Profil de la section de jaugeage à la station Tamshiyacu (TAM – Rio Amazonas) et distribution des vitesses. Jaugeage du 22/08/2007, débit : $13957 \pm 194 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\pm \sigma$ sur 8 mesures), hauteur sur l'échelle limnimétrique : -66cm (Armijos et al., 2007).

Cet appareil a considérablement facilité la mesure du flux hydrique tout en améliorant sa précision, ainsi que la sécurité des hydrométriciens. A titre d'exemple, pour jauger le Rio Solimões à Manacapuru (3 km de large, $\sim 100\,000\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ de module), le jaugeage peut être réalisé en moins d'une heure alors qu'il faut plus d'une journée avec les méthodes au moulinet (Filizola et Guyot, 2009). Cette rapidité de mesure améliore grandement la précision du fait que les fleuves amazoniens ne sont jamais en régime permanent.

Initialement, le fond de la rivière, considéré stable, était utilisé comme référence pour évaluer la vitesse des particules et ainsi proposer des valeurs de champs de vitesse (méthode appelée Bottom-track). Cependant, dans certaines circonstances, le fond meuble du fleuve peut se mettre en mouvement (fond mobile), traduisant une importante charge solide de fond. Dans ces conditions, l'utilisation de la méthode Bottom-track sous-évalue les débits mesurés car le « fond de référence » se déplace aussi ; la vitesse relative calculée est donc plus faible que la vitesse réelle de déplacement des masses d'eau. L'adaptation d'un système GPS utilisant la coordonnée géographique comme référence a permis de s'affranchir de ce biais (Callède et al., 2000 ; Fraizy et Pombosa, 2005). La différence entre ces deux mesures permet d'évaluer une vitesse de déplacement de ces fonds mobiles.

A partir du traitement de l'intensité du signal enregistré par cet appareil, il est aussi possible, dans certaines conditions, d'étudier la répartition des concentrations en particules solides de la section (ex : Guyot et al., 1998 ; Filizola et Guyot, 2004).

A l'aide du programme hydrologique HYDRACCESS (Vauchel, 2005) (disponible en ligne www.ore-hybam.org), une courbe d'étalonnage cotes - débits pour chaque station peut être proposée (ex : Figure 2-6). A partir de ces courbes et des séries temporelles de cotes (niveau d'eau), les estimations de débits ponctuels, journalières, mensuelles et annuelles peuvent être calculées pour chaque station.

L'ensemble des données hydrologiques présentées dans ce travail est issu de ce traitement. Le tableau 2-1 présente les principales caractéristiques hydrologiques des stations exploitées dans ce travail.

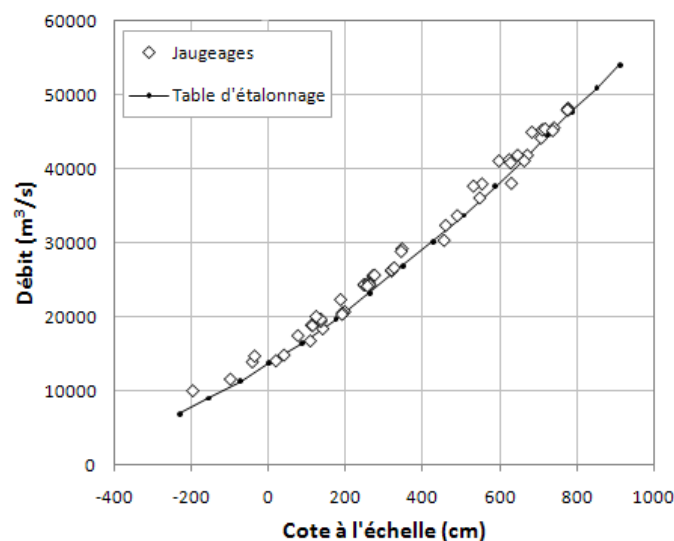


Figure 2-6. Courbe de tarage univoque à la station Tamshiyacu (TAM – Rio Amazonas). 56 jaugeages à l'ADCP entre mai 2003 et octobre 2009.

Tableau 2.1. Caractéristiques géographiques et hydrologiques des stations exploitées.

| Hydrosystème | sous-bassin | Nom | Rivière | code | Coordonnées | | alt. (m) | période | nb d'années complètes de suivi | module annuel (m ³ .s ⁻¹) | aire (10 ³ km ²) | lame d'eau (mm.a n ⁻¹) | |
|------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------|-------------|--------|----------|-------------------|--------------------------------|--|---|------------------------------------|-----|
| | | | | | X (°) | Y (°) | | | | | | | |
| Solimões | Napo | D.J. Ilocullin | Jatunyacu | DJI | -77.92 | -1.08 | 641 | 8/1966 - 5/2008 | 22 | 299 | 3,12 | 3022 | |
| | | Francisco de Orellana | Napo | FO | -76.98 | -0.47 | 256 | 1/2001 - 1/2009 | 8 | 1261 | 12,36 | 3218 | |
| | | San Sebastian | Coca | SEB | -77.01 | -0.34 | 266 | 12/2000 - 1/2009 | 8 | 449 | 5,29 | 2675 | |
| | | Nuevo Rocafuerte | Napo | NR | -75.40 | -0.92 | 175 | 3/2001 - 1/2009 | 7 | 2219 | 27,25 | 2568 | |
| | | Nueva Loja | Aguarico | NL | -76.81 | 0.04 | 302 | 12/2000 - 1/2009 | 8 | 499 | 4,59 | 3426 | |
| | | Bellavista | Napo | BEL | -73.08 | -3.48 | 93 | 1/1989 - 4/2009 | 20 | 6464 | 100,04 | 2038 | |
| | Marañón | Santiago | santiago | SAN | -78.01 | -3.05 | 274 | 2/2001 - 12/2008 | 5 | 1411 | 23,73 | 1875 | |
| | | Borja | Haut Marañón | BOR | -77.55 | -4.47 | 153 | 2/1986 - 3/2009 | 21 | 4986 | 114,24 | 1376 | |
| | | Puente La Unión | Pastaza | PUN | -77.83 | -1.91 | 659 | 9/2002 - 4/2005 | 0 | 704 | 12,69 | 1750 | |
| | | Chazuta | Huallaga | CHA | -76.12 | -6.57 | 181 | 11/2003 - 2/2009 | 5 | 2943 | 68,74 | 1350 | |
| | | Nueva York | El Tigre | NY | -74.38 | -4.16 | 116 | 10/2006 - 4/2009 | 1 | 1978 | 42,85 | 1456 | |
| | | San Regis | Marañón | SR | -73.91 | -4.52 | 97 | 9/1998 - 5/2009 | 10 | 16816 | 357,26 | 1484 | |
| | Ucayali | Atalaya | Ucayali | ATA | -73.82 | -10.68 | 211 | 9/1998 - 3/2009 | 10 | 6053 | 190,84 | 1000 | |
| | | Jenaro Herrera / Requena | Ucayali | JH | -73.83 | -5.03 | 107 | 7/1996 - 5/2009 | 12 | 12113 | 352,59 | 1083 | |
| | Amazonas | Tamshiyacu | Amazonas | TAM | -73.16 | -4.00 | 93 | 9/1984 - 5/2009 | 24 | 29996 | 722,09 | 1310 | |
| | Amazonas/Solimões | Tabatinga | Amazonas/Solimões | TAB | -69.96 | -4.24 | 69 | 1/1995 - 6/2008 | 13 | 35475 | 880,32 | 1271 | |
| | Solimões | Labrea | Purus | LAB | -64.80 | -7.25 | 65 | 7/1967 - 2/2009 | 37 | 5548 | 226,55 | 772 | |
| | | Manacapuru | Solimões | MAN | -60.55 | -3.35 | 23 | 12/1967 - 9/2009 | 42 | 104430 | 2203,30 | 1495 | |
| | Madeira | Mamoré | Vuelta Grande | Itenez | VG | -64.93 | -12.02 | 137 | 5/1985 - 7/1988 | 2 | 1942 | 354,02 | 173 |
| | | | Abapo | Grande | ABA | -63.41 | -18.91 | 446 | 2/1975 - 3/1991 | 11 | 356 | 59,31 | 189 |
| Puerto Villaroel | | | Ichilo | PVI | -64.79 | -16.84 | 211 | 10/1985 - 9/2007 | 20 | 529 | 7,89 | 2115 | |
| Cooperativa | | | Mamoré | COOP | -64.99 | -12.81 | 138 | 11/1986 - 12/1990 | 3 | 4342 | 234,17 | 585 | |
| Guayaramerin | | | Mamoré | GUA | -65.35 | -10.81 | 117 | 11/1983 - 8/2007 | 23 | 7897 | 618,22 | 403 | |
| Rurrenabaque | | | Beni | RUR | -67.53 | -14.44 | 213 | 9/1967 - 8/2007 | 39 | 2169 | 69,98 | 978 | |
| Beni | | Portachuelo | Beni | PCH | -66.26 | -11.25 | 129 | 11/1983 - 12/1990 | 2 | 3056 | 114,38 | 842 | |
| | | Miraflores | Madre de Dios | MIR | -66.42 | -11.11 | 132 | 9/1983 - 12/1990 | 7 | 5641 | 124,23 | 1432 | |
| | | Caracoles | Orthon | CAR | -66.20 | -10.82 | 138 | 11/1983 - 12/1988 | 4 | 472 | 33,49 | 444 | |
| | | Cachuela Esperanza | Beni | CE | -65.58 | -10.53 | 108 | 9/1981 - 8/2007 | 16 | 9792 | 276,35 | 1117 | |
| Madeira | | Porto Velho | Madeira | PVE | -63.92 | -8.79 | 58 | 5/1967 - 3/2009 | 39 | 18378 | 954,29 | 607 | |
| | | Fazenda Vista Alegre | Madeira | FAZ | -60.03 | -4.90 | 23 | 5/1967 - 9/2009 | 42 | 28424 | 1312,08 | 683 | |
| Negro | Negro | Serrinha | Negro | SER | -64.83 | -0.50 | 26 | 12/1967 - 9/2009 | 42 | 18686 | 290,17 | 2031 | |
| | | Caracarai | Branco | CARA | -61.12 | 1.82 | 39 | 1/1967 - 9/2009 | 43 | 2943 | 125,47 | 740 | |
| Amazon | Amazon | Óbidos | Amazone | OBI | -55.51 | -1.95 | 6 | 5/1967 - 9/2009 | 42 | 178183 | 4669,20 | 1203 | |
| Tapajós | Tapajós | Itaituba | Tapajós | ITA | -55.98 | -4.28 | 14 | 3/1968 - 5/2009 | 33 | 11697 | 458,07 | 805 | |
| Xingu | Xingu | Altamira | Xingu | ALT | -52.02 | -3.08 | 55 | 6/1968 - 8/2009 | 36 | 7778 | 457,19 | 537 | |

2.3 L'hydrogéochimie

2.3.1 Mode opératoire de l'échantillonnage et techniques analytique

Sur la base de l'expérience bolivienne du programme PHICAB (Guyot, 1993), un prélèvement mensuel des eaux de surface est effectué pour l'analyse des paramètres géochimiques (le pas de temps est parfois décadaire sur les stations équatoriennes). Ce pas de temps a été choisi en considérant un équilibre entre les coûts (rémunération observateur, collecte des échantillons, analyses, envoies), la fréquence d'échantillonnage et la couverture géographique.

Les paramètres chimiques et physico-chimiques suivants sont effectués :

Dans le réseau PHICAB (1985-1990) :

- Echantillons de 1000 ml filtrés à 0.45µm.
- Analyse de la phase dissoute : ions majeurs, silice dissoute, carbone organique dissous (COD) et paramètres associés (conductivité, température, pH non systématiquement).

Dans le réseau HiBAm (1994-actuel) :

- Echantillons de 650 ml filtrés à 0.45µm.
- Analyse de la phase dissoute : ions majeurs, silice dissoute et paramètres physico-chimique associés (conductivité et pH systématique en laboratoire et ponctuellement sur le terrain).

Dans le réseau ORE-HYBAM (2003-actuel) :

- Echantillons de 650 ml filtrés à 0.2 µm
- Mêmes paramètres que les stations HYBAM ainsi que les paramètres physico-chimiques in situ (conductivité, température, pH), éléments traces et COD.

Les flacons sont récupérés tous les 2-3 mois lors des missions de jaugeage de la station. Des prélèvements de contrôle sont effectués afin de vérifier la cohérence de l'échantillonnage de l'observateur. Des mesures in-situ telles que le pH, la conductivité et la température, sont aussi enregistrés lors de ces missions ponctuelles.

Les échantillons du réseau PHICAB ont été analysés au laboratoire de l'IIQ-UMSA (Institut de recherches en chimie de l'Université San Andres de La Paz) (Guyot, 1993). Les prélèvements HiBAm et ORE-HYBAM des pays andins sont analysés au LMTG (Toulouse-France) suivant ce même protocole et les échantillons de l'ORE-HYBAM du Brésil sont analysés au LAGEQ (Laboratório de Geoquímica) de l'UNB (Universidade de Brasilia-Brésil). Les méthodes d'analyses de la période PHICAB sont différentes de celles de la période HiBAm et ORE-HYBAM. Elles sont respectivement décrites dans le tableau 2-2.

Données PHICAB (Guyot, 1993) :

Les échantillons d'eau filtrée, provenant soit du réseau PHICAB, soit des campagnes hors réseau, ont été envoyés au laboratoire de l'IIQ-UMSA (Institut de recherches en chimie de l'Université San Andres de La Paz) pour l'analyse des éléments majeurs en solution. Ils ont été analysés selon les méthodes analytiques suivantes (Guyot, 1993) :

- dosage de l'alcalinité par potentiométrie
- dosage des chlorures par colorimétrie au thiocyanate mercurique

- dosage des sulfates par néphélobimétrie au sulfate de baryum
- dosage du calcium, du magnésium, du sodium et du potassium par spectrométrie d'absorption atomique de flamme
- dosage de la silice par colorimétrie au molybdate d'ammonium.

Guyot (1993) précise que l'interprétation des données doit tenir compte de l'imprécision et/ou de la non reproductibilité de certaines analyses, concernant notamment le dosage des anions.

Les échantillons HiBAM et ORE-HYBAM envoyés au LMTG sont analysés selon les techniques suivantes :

Les anions (Cl^- et SO_4^{2-}) sont mesurés par HPLC ionique (chromatographie ionique en phase liquide à haute performance) et les cations (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) et le Si sont analysés par ICP-AES (Spectromètre d'Emission Atomique Couplé à Plasma Inductif). L'alcalinité est mesurée par titration acide.

Tableau 2.2. Techniques analytiques utilisées dans le réseau PHICAB, HiBAM et ORE-HYBAM et limite de détection. Légende : IIQ-UMSA-Bolivie (Institut de recherches en chimie de l'Université San Andres de La Paz), LMTG (Laboratoire de Mécanique et Transferts en Géologie) et LAGEQ-Brésil (Laboratório de Geoquímica – Universidade de Brasilia). * Partenaires des pays andins : INAMHI-Equateur (Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología de Ecuador); UNALM-Pérou (Universidad Nacional Agraria de La Molina) ; UMSA –Bolivie (Universidad Mayor de San Andres).

| réseau | | Cl | SO ₄ | HCO ₃ | Na | Ca | Mg | K | Si |
|------------------------------|---------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|---|---|---|---|--------------------------------------|
| PHICAB | lieu | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA | IIQ-UMSA |
| | Technique | colorimétrie au thiocyanate mercurique | néphélobimétrie au sulfate de baryum | titration acide | spectrométrie d'absorption atomique de flamme | spectrométrie d'absorption atomique de flamme | spectrométrie d'absorption atomique de flamme | spectrométrie d'absorption atomique de flamme | colorimétrie au molybdate d'ammonium |
| | limite de détection | 50ppm | 5ppb | 0,2ppmCaCO ₃ | 5ppb | 5ppb | 5ppb | 5ppb | 20ppb |
| HiBAM pays andins | lieu | LMTG | LMTG | partenaires pays andins * | LMTG | LMTG | LMTG | LMTG | LMTG |
| | Technique | HPLC | HPLC | titration acide | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES |
| | limite de détection | 0,1ppm | 0,1ppm | 0,2ppmCaCO ₃ | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb |
| ORE- HYBAM pays andins | lieu | LMTG | LMTG | partenaires pays andins * | LMTG | LMTG | LMTG | LMTG | LMTG |
| | Technique | HPLC | HPLC | titration acide | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES |
| | limite de détection | 0,1ppm | 0,1ppm | 0,2ppmCaCO ₃ | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb | 1 ppb |
| ORE- HYBAM Brésil | lieu | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ | LAGEQ |
| | Technique | HPLC | HPLC | titration acide | ICP-AES puis HPLC depuis 2008 | ICP-AES puis HPLC depuis 2008 | ICP-AES puis HPLC depuis 2008 | ICP-AES puis HPLC depuis 2008 | ICP-AES |
| | limite de détection | 0,1ppm | 0,1ppm | 0,2ppmCaCO ₃ | 1ppb (ICP-AES) 0,1ppm (HPLC) | 1ppb (ICP-AES) 0,1ppm (HPLC) | 1ppb (ICP-AES) 0,1ppm (HPLC) | 1ppb (ICP-AES) 0,1ppm (HPLC) | 1ppb |

Depuis la mise en place de l'ORE-HYBAM, un travail continu de validation des analyses a été mené (Rapports d'étape 2003-2009 : Sondag, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, Sondag et al., 2010a). Ce travail a évalué la reproductibilité des analyses ainsi que les éventuels biais analytiques de chaque appareil de mesure. Pour ce faire, une fois par an, un ou plusieurs échantillons étalons internationaux sont analysés plusieurs fois ($n = 5 \rightarrow 18$) sur chaque appareil pour les variables chimiques étudiées. La reproductibilité de la mesure correspond au coefficient de variation de ces analyses et le biais correspond à l'écart relatif entre la valeur de concentration moyenne mesurée et la valeur de référence de l'étalon.

Les tableaux 2-3 et 2-4 présentent ces données par appareil, par solution étalon et par paramètre.

Tableau 2.3. Reproductibilité et biais des analyses en cations majeurs sur ICP-AES et ICP-MS du LMTG et de l'UNB selon les étalons PERADE20, ION 915 et SLRS 4. La reproductibilité correspond à 1σ / moyenne et le biais correspond à la moyenne de (valeur analytique – valeur de référence) / valeur de référence.

| Année | Etalon | Laboratoire | méthode | Nombre d'échantillons | Reproductibilité | | | | | biais | | | | |
|-------|----------|-------------|---------|-----------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-------|------|------|------|------|
| | | | | | Ca | Mg | Na | K | Si | Ca | Mg | Na | K | Si |
| 2009 | ION915 | UNB | ICP-AES | N=5 | 2% | 1% | 4% | 12% | | 8% | 6% | 12% | 4% | |
| 2008 | ION915 | LMTG | ICP-AES | N=6 | 2% | 7% | 8% | 23% | 2% | 3% | -9% | 3% | 2% | -9% |
| 2009 | PERADE20 | UNB | ICP-AES | N=6 | 9% | 3% | 4% | 3% | | 12% | 7% | 5% | 8% | |
| 2008 | PERADE20 | LMTG | ICP-AES | N=5 | 4% | 7% | 4% | 42% | 2% | -2% | -15% | -7% | -18% | -18% |
| 2009 | SLRS4 | LMTG | ICP-MS | N=11 | 6% | 15% | 16% | 9% | 18% | -5% | 1% | -6% | -2% | 2% |
| 2008 | SLRS4 | LMTG | ICP-MS | N=11 | 7% | 11% | 11% | 8% | 12% | -11% | -12% | -17% | -9% | -4% |
| 2007 | SLRS4 | LMTG | ICP-AES | N=8 | 8% | 8% | 12% | 8% | 4% | -9% | -6% | -14% | -7% | 4% |
| 2006 | SLRS4 | LMTG | ICP-AES | N=18 | 6% | 6% | 8% | 18% | 3% | -7% | -2% | -6% | -8% | 0% |
| 2005 | SLRS4 | LMTG | ICP-AES | N=5 | 8% | 8% | 5% | 14% | 0% | -9% | -2% | -6% | 3% | 1% |

La reproductibilité de l'analyse de Si et des cations Ca, Mg et Na apparaît généralement inférieure à 10%. K présente une reproductibilité moins bonne, que l'on évalue à 15% en moyenne, mais qui peut s'élever à plus de 40%. Le biais est, toutes analyses confondues, en moyenne inférieur à $\pm 7\%$ pour tous ces paramètres. Ponctuellement, il peut s'élever à $\pm 15\%$ pour Ca et Mg et à $\pm 18\%$ pour Na, K et Si.

Nous considérons une incertitude moyenne de 15% pour Ca, Mg, Na et Si et de 20% pour K.

Tableau 2.4. Reproductibilité et biais des étalons PERADE20, ION 915 et SLRS 4 DE Cl et SO₄ sur l'HPLC du LMTG et de l'UNB.

| Année | Étalon | Laboratoire | méthode | Nombre d'échantillons | Reproductibilité | | biais | |
|-------|----------|-------------|---------|-----------------------|------------------|-----------------|-------|-----------------|
| | | | | | Cl | SO ₄ | Cl | SO ₄ |
| 2009 | PERADE20 | UNB | HPLC | N=7 | 3% | 44% | 4% | -12% |
| 2009 | ION915 | LMTG | HPLC | N=7 | 15% | 5% | 11% | 8% |
| 2009 | ION915 | UNB | HPLC | N=8 | 4% | 1% | 3% | 4% |
| 2008 | ION915 | LMTG | HPLC | N=11 | 5% | 10% | 1% | 5% |
| 2007 | ION915 | UNB | HPLC | N=12 | 28% | 15% | -3% | 19% |
| 2007 | ION915 | LMTG | HPLC | N=11 | 12% | 11% | -5% | -18% |
| 2006 | ION915 | UNB | HPLC | N=12 | 4% | 4% | 17% | 8% |
| 2006 | ION915 | LMTG | HPLC | N=10 | 8% | 5% | 5% | -3% |
| 2005 | ION915 | UNB | HPLC | N=12 | 4% | 4% | 17% | 8% |
| 2005 | ION915 | LMTG | HPLC | N=10 | 8% | 5% | 5% | -3% |
| 2007 | BMOOS | UNB | HPLC | N=13 | 51% | 9% | 38% | 29% |
| 2005 | BMOOS | UNB | HPLC | N=12 | 14% | 4% | 45% | 8% |
| 2004 | BMOOS | UNB | HPLC | N=10 | 10% | 3% | 34% | 6% |
| 2004 | BMOOS | LMTG | HPLC | N=64 | | | 14% | 9% |
| 2004 | ION915 | UNB | HPLC | N=10 | 5% | 4% | 15% | 6% |

La reproductibilité des analyses des anions Cl et SO₄ est variable selon la solution étalon utilisée, le lieu d'analyse et selon l'année. Une dispersion importante (>20%) de l'étalon BMOOS et Ion 915 et une surestimation de 38% pour l'étalon BMOOS sont enregistrés en 2007. Ces imprécisions sont liées à des problèmes survenus lors de la remise en route du chromatographe ionique après la longue période d'arrêt consécutive aux travaux de rénovation du LAGEQ. Ces problèmes ont été résolus. Pour l'étalon BMOOS, les analyses ont eu tendance à surévaluer les concentrations de Cl au cours de la mise en place du réseau. Un tel écart n'est plus enregistré par la suite. Les analyses depuis 2006 sont donc considérées comme valides en moyenne à 15% près pour le Cl et le SO₄.

En 2009, la mesure de l'alcalinité des étalons ION 915 et PERADE20 a été réalisé à l'UNB. Les dispersions enregistrées sont de 2,2% pour ION915 et de 19,9% pour PERADE20. Le biais mesuré est de 4,1% pour ION915 et -3,1% pour PERADE20. De telles démarches n'ont pas été entreprises sur les titrateurs d'alcalinité des autres laboratoires. Nous considérons une incertitude de 15% en moyenne sur HCO₃.

2.3.2 Critiques des données hydrochimiques

La base de données ainsi compilée pour l'ensemble des stations étudiées a, dans un premier temps, fait l'objet d'une critique de la cohérence temporelle et inter-élémentaire.

Cette critique est importante au vu des potentielles sources d'erreurs liées au contexte de l'acquisition de ces données. Les sources d'erreur peuvent être :

- liées à l'observateur. Il peut arriver qu'un observateur choisisse de prélever l'échantillon mensuel en bord de cours d'eau et non au milieu. Si les

concentrations sont relativement homogènes dans le courant, à proximité de la rive dans des eaux plus stagnantes, la qualité de l'eau peut différer de la partie centrale du chenal.

- Les analyses réalisées dans les années 80 dans le réseau PHICAB ont été réalisées avec des méthodes analytiques moins précises que celle du réseau HYBAM. L'application d'un « filtre » critique de ces données permet d'identifier les valeurs incohérentes et douteuses.
- Erreurs analytiques. La critique des analyses n'a pas toujours pu être faite en temps réel lors des analyses. Dans les stations des pays andins, l'alcalinité étant mesurée sur place, elle n'a pas pu être directement mise en parallèle avec les analyses réalisées au LMTG.

Cette étape a pour objectif de « nettoyer » la base de donnée sans pour autant éliminer l'ensemble de séries d'analyse en proposant des critères objectifs de sélections. Nous souhaitons arriver à un équilibre quantité/qualité de données relativement au nombre de données disponibles.

Pour ce faire, nous ne pouvons pas appliquer une méthode systématique du fait des lacunes existantes sur l'un ou l'autre des paramètres. Il nous faut donc appliquer une méthode dite « experte » consistant à jouer sur la cohérence des paramètres disponibles.

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- a. La balance ionique (ou NICB - Normalized Inorganic Charge Balance) est relativement homogène au cours du cycle hydrologique ou sa variation est liée à ce dernier.
- b. La conductivité est proportionnelle à la concentration en anions (TZ^-) et en cations (TZ^+) en meq.l^{-1} :
$$\text{Cond} = aTZ^- = bTZ^+ \quad (a=b \text{ si la balance ionique est neutre})$$
- c. Aux différentes stations, suffisamment de données sont disponibles pour étudier la cohérence des valeurs de concentrations à l'échelle inter-mensuelle et mensuelle interannuelle.

La méthode adoptée consiste, dans un premier temps, à identifier les échantillons « particuliers », c'est-à-dire ceux présentant des valeurs exceptionnelles de concentration d'éléments. Dans un second temps, l'élimination ou la préservation de ces valeurs dépend de la confrontation des différents arguments identifiant la valeur de concentration comme « particulière ». Cette méthode est appliquée selon les étapes suivantes :

1) Présentation de la « normale » hydrologique :

Pour chaque station, le quantile 90 (Q90) et le quantile 10 (Q10) des valeurs de débit mensuel interannuelles sont calculés (si $n > 6$ avec n le nombre d'années de suivi – critère arbitraire) ou les débits maximum et minimum mensuels (Q_{\max} et Q_{\min}) (si $n \leq 6$) (Figure 2-7).

2) Observation des valeurs de **concentration au cours de la période hydrologique** pour chaque élément.

Au cours de cette étape sont identifiées les valeurs particulières des concentrations moyennes interannuelles (voir exemple sur les concentrations en Ca et K à la station Tamshiyacu, figure 2-7). Une valeur est considérée comme particulière lorsque la concentration d'un échantillon ne répond pas au critère suivant :

$$\overline{C_m} - 2\sigma < Ce < \overline{C_m} + 2\sigma$$

Avec C_m la concentration moyenne mensuelle interannuelle et σ l'écart type de ces valeurs.

La figure 2-7 présente le cas du suivi des concentrations en Ca et en K au cours de l'année à Tamshiyacu. Un échantillon est identifié comme « particulier » pour le Ca. Un échantillon ainsi que ceux d'une série temporelle sont identifiés comme « particulier » pour le K.

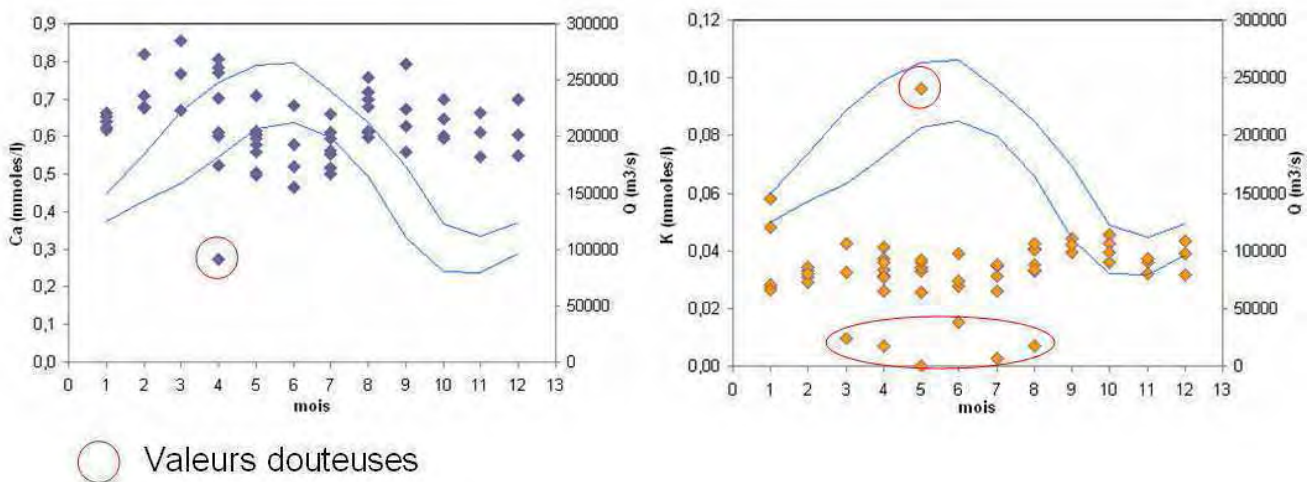


Figure 2-7. Concentration de Ca et K et évolution hydrologique au cours de l'année à la station Tamshiyacu (Amazonas).

3) Observation de la consistance des données particulières par comparaison des **concentrations d'éléments**

Si les concentrations entre 2 éléments sont corrélées et que les « valeurs particulières » sortent de cette tendance, elles restent considérées comme douteuses. Si, par contre, elles apparaissent comme suivant la même tendance, elles sont alors considérées comme cohérentes avec la série.

Si l'on reprend l'exemple de la valeur particulière de Ca identifiée précédemment, elle apparaît comme cohérente avec la valeur de Mg associée en fonction de la relation rencontrée entre ces 2 éléments (Figure 2-8).

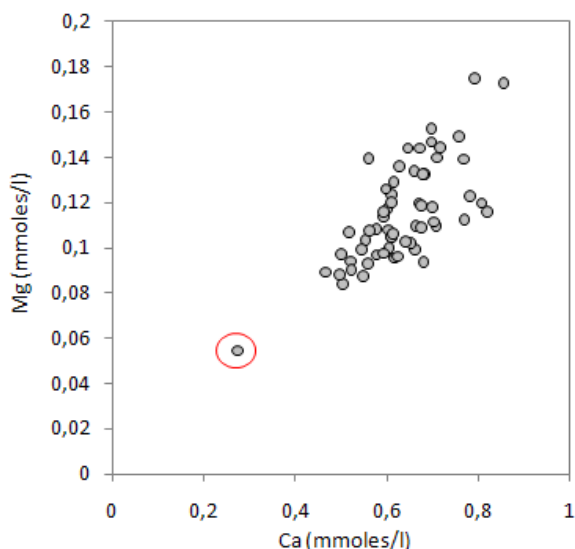


Figure 2-8. Ca vs Mg (mmoles.l⁻¹) à la station Tamshiyacu (Amazonas). Le point identifié sur la figure 2-7 paraît cohérent avec le reste des données.

4) Identification de **séries incohérentes**

Quand les données particulières sont liées à des séries continues, nous regardons si elles correspondent à un **lot particulier**. Par exemple pour la série de faibles valeurs de K identifiées précédemment, il s'agit du lot « Perou5 » (Figure 2-9). Ce lot présente une particularité uniquement pour les valeurs de K. Si cette série de valeurs correspond à un lot d'analyse particulier, la validité de ces concentrations pour ce lot peut être mise en doute. Si cette série correspond à une période indépendante d'une logique « logistique », nous considérons ces échantillons comme valides.

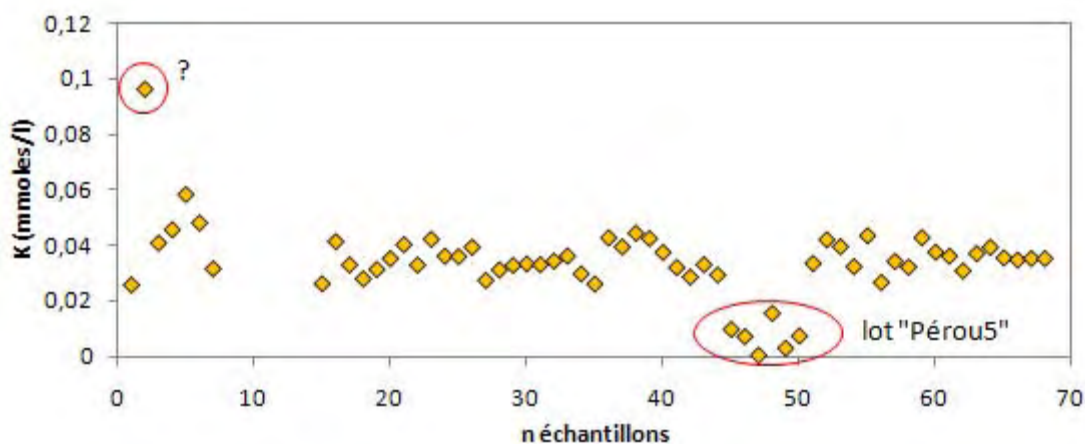


Figure 2-9. Concentration de K de la série d'échantillons et identification des séries de valeurs particulières.

5) Relation **concentration vs débit**

Cette étape consiste à comparer les valeurs de concentration avec le débit. S'il y a cohérence entre ces deux variables, les points particuliers peuvent être identifiés.

Afin d'illustrer cette étape, nous reprenons l'exemple de la figure 2-7 pour lequel l'échantillon dont la valeur de concentration de Ca s'écarte de la série de mesures reportées pour une période hydrologique donnée. Ca représente plus de 60% de la charge cationique en solution, la conductivité associée à cet échantillon devrait donc être influencée par l'anomalie liée au Ca et devrait donc s'écarter des valeurs de conductivités enregistrées sur l'ensemble de la série. Cependant, nous constatons que la conductivité de cet échantillon ne s'écarte pas des autres valeurs de conductivités et que la faible valeur de Ca n'est pas compensée par une valeur haute d'un autre cation (Figure 2-10). Dans cet exemple, cette valeur de concentration de Ca est considérée comme douteuse malgré une balance ionique correcte et sa cohérence avec les concentrations de Mg.

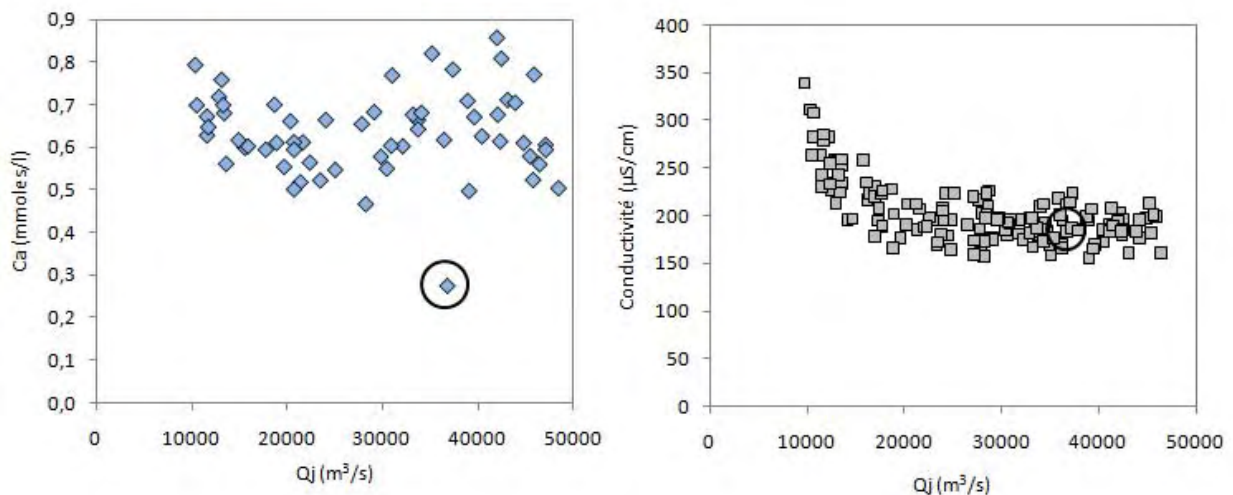


Figure 2-10. Concentration de Ca et conductivité en fonction de Qj (débit journalier)

6) **Balance ionique**

L'étude de la balance ionique (NICB-Normalized Inorganic Charge Balance) vise à évaluer l'équilibre entre la charge des cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+) et les anions majeurs (HCO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}). Elle se calcule de la manière suivante :

$$NICB = \frac{TZ^+ - TZ^-}{TZ^+ + TZ^-}$$

Dans le cas des eaux riches en matière organique, un excès de charges négatives peut apparaître du fait de la dissociation des groupements acides de cette matière organique (Benedetti et al., 2003). Le déséquilibre du NICB n'est donc pas un facteur réhibitoire. Pour la discrimination des échantillons « particuliers », nous utilisons le critère NICB selon la méthode suivante : si la balance ionique de l'échantillon « particulier » est incohérente avec la série temporelle et en défaveur de la charge de cet élément, alors cette donnée est éliminée. Dans le cas contraire elle est préservée.

7) **Echantillon de contrôle**

Au cours des missions de jaugeage à chaque station, un échantillon est prélevé en milieu de cours d'eau. En comparant la cohérence de la chimie de cet échantillon avec les échantillons mensuels de la station (observateur), nous pouvons évaluer la qualité de l'échantillonnage. Il apparaît que cet échantillonnage est correct pour toutes les stations ; seuls quelques échantillons incohérents sont ponctuellement éliminés.

→ C'est la concordance de différentes incohérences rencontrées qui nous permet d'éliminer des données et non une seule.

De nombreux cas de figures peuvent être rencontrés. C'est sur ce constat que nous choisissons cette méthode non systématique/automatique. Notons que si un échantillon est particulier et que peu de critères l'identifient comme douteux, il ne sera pas éliminé. Le suivi temporel de ces concentrations est, dans une optique de critique de la donnée, un atout pour qualifier la confiance envers les valeurs de concentration présentées.

L'objet du travail présenté n'est pas d'identifier la cause naturelle ou méthodologique liée à l'occurrence de valeurs particulières, mais de présenter le fonctionnement et la dynamique normale de production de matières dissoutes au cours du cycle hydrologique. C'est dans cette logique que ces échantillons « particuliers » ne sont pas exploités dans cette étude.

La compilation critiquée des analyses des échantillons mensuels prélevés à l'échelle de 27 stations hydrologiques durant 1 à 8 ans dans les cours d'eau andins et d'avant-pays de l'Amazone a permis la mise en place d'une base de données hydrochimiques de 2142 entrées (échantillons).

A cette base de données peuvent être ajoutées les données des stations de plaine de l'ORE-HYBAM dans la partie brésilienne. Cette partie de la base représente 417 échantillons sur 7 stations dont la station historique d'Óbidos. A la station drainant le Xingu (ALT – Altamira), 2 échantillons ont été prélevés au cours de missions ponctuelles.

Cette base de données est disponible en ligne sur le site www.ore-hybam.org.

2.3.3 Identification des sources potentielles d'erreurs

Des sources d'erreurs aux différentes étapes d'acquisition des données hydrochimiques peuvent être citées et partiellement évaluées. De plus, la sensibilité du pas de temps d'échantillonnage ainsi que celle de la méthode de calcul de flux peut influencer les valeurs de flux calculées pour chaque élément à chaque station. Les sources d'incertitudes sur la valeur de flux finale sont les suivantes :

- incertitudes analytiques.
- « altération » des échantillons durant le stockage.
- reproductibilité de l'échantillonnage instantané.
- représentativité du point d'échantillonnage par rapport à la section.

- représentativité d'un échantillonnage ponctuel dans le temps par rapport à l'évaluation du flux journalier, décadaire, mensuel et interannuel.

- sensibilité de la méthode de calcul de flux mensuel interannuel et annuel.

- biais hydrologique liés aux périodes échantillonnées pour la comparaison des bilans inter-bassins.

A ces sources d'incertitudes, peut être ajoutée celles liées à l'acquisition de la donnée hydrologique. Nous nous proposons de présenter ces sources d'erreur mais nous ne les avons pas évalués dans cette étude.

L'étude des données à 5 confluences nous permet d'évaluer la cohérence spatiale des évaluations de flux annuels de chaque élément. Ceci est réalisé à travers la comparaison des évaluations des flux amont et des flux aval à ces confluences.

2.3.3.1 *Les incertitudes analytiques*

Les sources d'incertitudes analytiques sont décrites dans la partie 2.3.1

2.3.3.2 « altération » liée au stockage

Dans le réseau HYBAM et PHICAB, les échantillons sont stockés entre 2 et 4 mois chez l'observateur. Après récupération par l'hydrologue en charge du suivi de la station, ils sont alors filtrés et les analyses sont réalisées soit dans le laboratoire des partenaires du pays d'échantillonnage (pour tous les éléments majeurs dans le réseau PHICAB; pour l'alcalinité dans le réseau HYBAM) puis, dans le cas des échantillons du réseau HYBAM, ils sont envoyés au LMTG à Toulouse. Entre le prélèvement et l'analyse en France, il peut s'écouler un an. Il est donc important de considérer l'effet du temps de stockage sur la chimie de ces eaux. Dans le cas des stations de l'ORE-HYBAM les échantillons sont filtrés et conditionnés (acidification des échantillons pour l'analyse des cations) directement par l'observateur avant d'être envoyés aux laboratoires respectifs (LMTG ou UNB), ils sont donc moins soumis à ces aléas.

Il y a quelques années, un test sur la sensibilité du temps de stockage a été réalisé en effectuant des analyses sur un même échantillon du bassin du Congo conservé pendant 2 ans dans une cave. Ce test concernait la conductivité et les éléments majeurs. Les résultats de ces analyses montraient un biais faible entre ces deux séries d'analyses (F. Sondag, com.pers.).

Guyot (1993), avait posé la même question pour la mise en place du réseau d'échantillonnage PHICAB : « Les échantillons prélevés lors des tournées et des campagnes ont été analysés entre 5 et 15 jours après la date du prélèvement. Pour les échantillons des observateurs du réseau PHICAB, ce délai a pu être de deux mois ou plus. Le problème de la conservation des échantillons et de la représentativité des résultats s'est donc posé. Pour cela, la détermination sur le terrain de certains éléments susceptibles d'être rapidement altérés, a été entreprise. La bonne corrélation obtenue avec les bicarbonates est encourageante (Roche et al., 1986). De même, la relation entre conductivité réalisée sur le terrain et conductivité

réalisée plus tard en laboratoire pour l'ensemble des points d'eaux du bassin amazonien présente une très bonne corrélation. Ces résultats indiquent qu'il n'y a apparemment pas de grands changements dans la teneur globale des éléments en solution, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse. Par contre, il est fort possible que la concentration de certains éléments soit affectée par ces délais, aussi il en sera tenu compte lors de l'interprétation des données hydrochimiques. »

La mise en place de tests complémentaires permettrait néanmoins de mieux quantifier cette source potentielle d'erreur.

Pour l'ensemble des échantillons de la base de données constituée (PHICAB, HYBAM et ORE-HYBAM) nous ne sommes pas en mesure de proposer une valeur exacte de biais concernant cette incertitude. D'après l'expérience PHICAB et d'après la cohérence temporelle des valeurs de concentration aux différentes stations, l'erreur due au temps de stockage est considérée comme minime pour les éléments majeurs.

2.3.3.3 *Reproductibilité*

Lors de l'échantillonnage, sur l'importante quantité d'eau qui transite à chaque seconde aux stations hydrologiques, la quantité d'eau prélevée est infime. Nous posons donc la question de savoir si cet échantillonnage superficiel est représentatif de la masse d'eau de surface transitant à la station à un instant donné (15 minutes).

Un test de reproductibilité de l'échantillonnage instantané a été réalisé à la station Atalaya (Ucayali). La méthode de prélèvement consiste à rincer 3 fois de suite la bouteille avec l'eau du fleuve (prélevée à 20 cm sous la surface). Lors du prélèvement, la bouteille était refermée sous l'eau afin de minimiser le contact prolongé avec l'air. Quelques heures plus tard, ces échantillons ont été filtrés et conditionnés pour l'analyse des majeurs (acidification d'une partie de l'échantillon pour l'analyse des cations).

En considérant le coefficient de variation ($CV = \text{écart type}/\text{moyenne}$), il apparaît que la reproductibilité de cet échantillonnage est inférieure à 15% pour Cl et HCO_3 , 10% pour Na et Ca et 5% pour Mg, K, SO_4 et Si. (Tableau 2-5). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de la reproductibilité analytique.

Ces résultats montrent une bonne homogénéité des eaux de surface à la station étudiée au cours de la période de prélèvement.

Tableau 2.5. Reproductibilité de l'échantillonnage instantané - 10 échantillons instantanés à la station Atalaya (Ucayali) (18/03/2008 hautes eaux). Mesurées au LMTG.

| | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ |
|--------------------|-----|-----------------|-----|------|-----|-----|-----|------------------|
| moyenne (ppm) | 6,4 | 21,8 | 7,2 | 34,3 | 3,8 | 1,8 | 6,6 | 110,6 |
| Ecart type/moyenne | 14% | 4% | 7% | 6% | 1% | 3% | 1% | 13% |

2.3.3.4 *Représentativité du point d'échantillonnage par rapport à la section*

A 4 stations, dans des contextes géographiques différents, une analyse des concentrations en éléments majeurs a été réalisée en différents points de la section afin d'évaluer l'éventuel biais lié à l'analyse de l'échantillon de surface. Ces tests ont été réalisés en 9 points représentatifs de la section (3 prélèvements à des profondeurs différentes sur 3 verticales également espacées entre elles) aux stations de piedmont de Chazuta (Huallaga), Nuevo Rocafuerte (Napo) et à la station d'avant-pays de Lagarto (Ucayali) et sur 18 points à Óbidos (Amazone) (voir figure 2-11).

Il en résulte que l'écart relatif entre la concentration de surface et la concentration moyenne de la section en milieu de chenal est toujours inférieur à 15% et généralement inférieur à 10% pour l'ensemble de ces éléments. Cette variabilité est équivalente à l'incertitude analytique. De plus, en pondérant ces concentrations par le champ de vitesse moyen que ces points d'échantillonnages couvrent, il apparaît que le flux calculé n'est pas affecté par cette dispersion des valeurs de concentration. Les graphes ci-dessous (Figure 2-11) présentent la répartition de certaines de ces valeurs (éléments les plus divergents) en fonction de la profondeur pour chaque verticale échantillonnée à 3 stations. Le tableau 2-6 rend compte de ces résultats. Il résulte de ce test que l'utilisation de la concentration de l'échantillon prélevé en milieu de section et en surface est représentative de la concentration moyenne de la section pour les stations des différents domaines étudiés. Contrairement à la problématique des flux de matières en suspension qui subit un tri granulométrique en fonction de la profondeur, la concentration des éléments majeurs dans la phase dissoute peut être considérée comme homogène sur la surface de la section. Le calcul d'un flux moyen de la section à un instant t correspond donc à l'application de la formule simple suivante :

$$F_t = C_t \times Q_t$$

Avec F_t le flux d'un élément à l'instant t , C_t sa concentration en surface et Q_t le débit.

Sur le Haut Madeira, Guyot (1993) avait étudié cette variabilité des concentrations dans la phase dissoute dans la section. Il a montré que la distribution de la conductivité est particulièrement homogène sur toute la largeur de la section de jaugeage où le coefficient de variation (CV = écart type/moyenne) est toujours inférieur à 0,05.

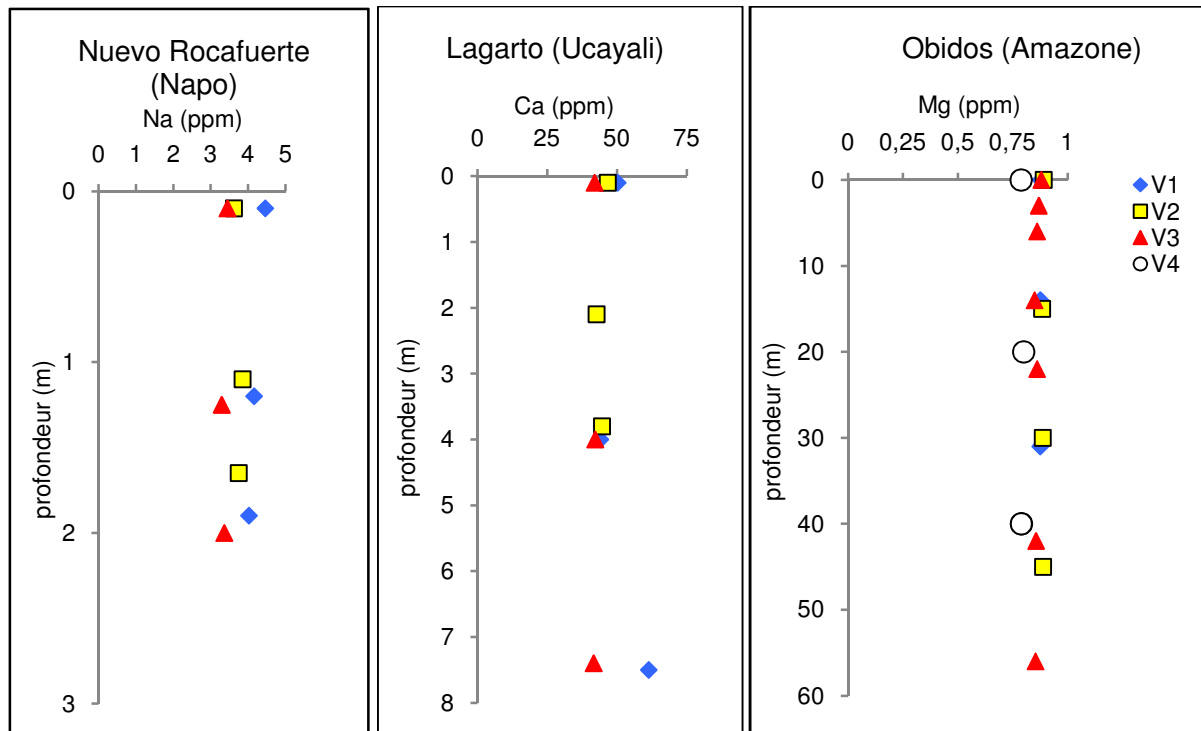


Figure 2-11. Concentration en Ca, Na et Mg en fonction de la profondeur d'échantillonnage. V1, V2, V3 et V4 correspondent au numéro de la verticale échantillonnées à partir de la rive droite.

Tableau 2.6. Coefficient de variation moyen des concentrations de chaque élément majeur de la section (CV moy = écart type des concentrations / moyenne des concentrations), différence relative entre la variation des valeurs de concentration de la section et la valeur de concentration de surface (CV échantillon surface = écart type des concentrations / concentration de surface)

| Nuevo Rocafuerte (Napó) | | Ca | K | Mg | Na | Cl | SO ₄ |
|-------------------------|-------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-----------------|
| V2 | CV moy | 7.5% | 11.0% | 7.2% | 10.3% | 15.1% | 10.5% |
| | CV échantillon surface milieu | 7.4% | 11.3% | 7.2% | 10.7% | 15.3% | 10.2% |
| Lagarto (Ucayali) | | | | | | | |
| V2 | CV moy | 13.7% | 5.7% | 8.2% | 5.3% | 10.3% | 7.1% |
| | CV échantillon surface milieu | 13.6% | 5.8% | 8.3% | 5.1% | 9.8% | 6.8% |
| Chazuta (Huallaga) | | | | | | | |
| V2 | CV moy | 4.7% | 5.3% | 3.1% | 2.2% | 1.7% | 1.5% |
| | CV échantillon surface milieu | 4.6% | 5.5% | 3.0% | 2.2% | 1.7% | 1.6% |
| OBI (Amazone) | | | | | | | |
| V2 | CV moy | 1.9% | 0.8% | 1.2% | 0.9% | 4.7% | 3.6% |
| | CV échantillon surface milieu | 1.8% | 0.8% | 1.2% | 0.9% | 4.8% | 3.8% |

2.3.4 Incertitude liée à l'acquisition des données hydrologiques

Une source d'incertitude importante quant à l'évaluation des flux de matières est liée à l'acquisition de la donnée hydrologique. Nous ne proposons pas de quantification de celle-ci ici, mais nous en citons quelques exemples ci-dessous (ex : d'après Guyot et al., 2011) :

- Reconstitution des lacunes dans les chroniques de hauteurs d'eau (solution : cohérence amont-aval, altimétrie spatiale)
- Erreurs et incertitudes liées aux jaugeages dans les grands fleuves (conventionnellement 10% pour un jaugeage au moulinet et <5% à l'ADCP)
- Détermination des courbes de tarage (univoque vs non univoque, précision de la relation, ...)

2.3.5 Calculs de flux – Méthodes, incertitudes et biais

Une incertitude et un biais des flux estimés peuvent aussi être liés à la fréquence d'échantillonnage et à la méthode de calcul du flux. Nous proposons dans un premier temps d'explorer l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur le calcul d'un flux journalier, décadaire, mensuel et annuel sur la station de sortie de chaîne de Borja (Haut Marañón). Dans un second temps nous proposons d'explorer l'effet de différentes méthodes sur les calculs de flux annuels et mensuels dans l'ensemble des stations andines et d'avant-pays considérées.

Sur l'ensemble des stations, un échantillonnage mensuel est effectué sur 1 à 8 cycles hydrologiques. Dans le contexte andin du haut Madeira, Guyot (1993) a exploré l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur le calcul de flux afin de définir la fréquence d'échantillonnage adaptée. Il a étudié la variabilité saisonnière, la variabilité au cours d'une crue sur la station RUR de piedmont des Andes sur le Beni (Guyot et al., 1989a, b, c) et la variabilité interannuelle sur différentes stations du Haut Madeira dans les différents contextes. Pour l'étude de la matière dissoute, il ressort de cette exploration que :

- Concernant la variabilité au cours d'une crue, une fréquence d'échantillonnage hebdomadaire est préférable dans le cas de stations drainant les contextes andins.
- Concernant l'exploration de la variabilité interannuelle, la série temporelle n'est pas suffisamment importante pour explorer l'effet des événements interannuels tels que l'effet des phénomènes ENSO.

Sur la base de ces observations et de considérations budgétaires et logistiques, un pas d'échantillonnage mensuel pour la phase dissoute a été défini pour les stations PHICAB.

Dans le cadre de HYBAM, un échantillonnage journalier sur 2 crues et à pas de temps de 6 heures au cours de 7 jours discontinus a été réalisé en 2007 et en 2008 à la station Borja en sortie de chaîne sur le haut Marañón.

Plusieurs méthodes sont traditionnellement utilisées pour calculer les flux de matières annuels exportés dans les cours d'eau (Dickinson, 1981 ; Walling et Webb, 1981 ; Meybeck et al., 1996; Quilbe et al., 2006 ; Moatar et al., 2009). Elles sont toutes basées sur des séries de mesures à la fois du débit et des concentrations relatives à des cycles annuels complets et sur

l'équation simple : $F_x = C_x * Q$ (avec F_x le flux du paramètre x , C_x , la concentration du paramètre x et Q le débit)

Les différentes méthodes de calculs se différencient sur la manière d'intégrer cette formule. Ces méthodes peuvent être classées selon deux catégories : l'une, dite temporelle considère la valeur de concentration ponctuelle (ou la valeur de flux ponctuelle) comme représentative de la période qu'elle couvre selon le pas de temps d'échantillonnage choisi, et ce indépendamment de la variabilité du débit. La seconde, dite mécanistique, utilise une relation, souvent de puissance, entre la concentration et/ou le flux avec le débit ponctuel, mensuel ou annuel. A partir de cette relation, et de la série temporelle de débit (dont le pas de temps est souvent plus fin que celui des concentrations), une valeur de flux mensuelle et annuelle peut alors être proposée.

De nombreux auteurs se sont intéressés à évaluer l'effet du choix de la méthode ainsi que l'erreur du flux selon la méthode de calcul utilisée (ex : Quilbé et al., 2006 ; Picouet et al., 2002 ; Moatar et al., 2009). Il en ressort qu'il n'y a pas de méthode universelle et que le choix dépend principalement de la fréquence d'échantillonnage et du comportement de l'élément au cours du cycle hydrologique pour le contexte étudié.

Dans cette partie nous proposons donc d'explorer :

- L'effet du nombre d'échantillonnage selon le pas de temps exploré sur l'évaluation des flux d'élément journaliers, décadaires, mensuels et annuels à la station « Borja » de sortie de chaîne.
- L'effet du nombre d'échantillonnage mensuel au cours de l'année pour l'évaluation de flux annuels.
- L'effet de plusieurs méthodes de calcul de flux mensuels et annuels à partir des données mensuelles dans les différents contextes étudiés.

2.3.5.1 *Sensibilité de l'occurrence d'échantillonnage en sortie de chaîne à la station Borja (haut Marañón).*

Dans la littérature, les bilans d'altération des grands fleuves sont souvent effectués sur la base d'un ou deux échantillons prélevés au cours du cycle hydrologique (ex : Stallard et Edmond, 1983 ; Meybeck et Ragu, 1994 ; Gaillardet, 1997 ; Moon et al., 2007). A travers le jeu de données dont nous disposons, nous proposons d'explorer l'effet de cette fréquence d'échantillonnage sur le calcul des flux à différents pas de temps en prenant comme exemple la station de Borja de sortie de la cordillère des Andes sur le Marañón. Cette démarche, appliquée sur l'évaluation de flux annuels à partir de valeurs de concentrations mensuelles à des stations représentatives des différents contextes de cette étude, devrait permettre ainsi de déterminer le nombre d'échantillons nécessaires à l'évaluation de flux annuels en fonction du contexte géographique.

Pour le calcul du flux de matières, deux données sont simultanément nécessaires : le débit (flux liquide en $m^3.s^{-1}$, noté Q) et la concentration (noté C , en $mmoles.l^{-1}$ ou $mg.l^{-1}$). Le flux de matières est obtenu en faisant le produit de ces deux termes. Si les valeurs de débits sont généralement disponibles au pas de temps journalier, voire exceptionnellement au pas de

temps de 6h sur certaines stations, la donnée géochimique ne l'est cependant qu'à un pas de temps mensuel pour les stations concernées.

A priori, plus le pas d'échantillonnage est fin, plus précise est l'évaluation des flux, mais la maintenance technique d'un réseau de stations d'échantillonnage à pas de temps fin est difficile à mettre en œuvre en particulier dans certaines régions difficiles d'accès en Amazonie. Afin d'évaluer l'erreur statistique sur le flux de matières dissoutes en fonction du nombre d'échantillons disponible sur une station de sortie des Andes, un pas d'échantillonnage comparable à celui de l'enregistrement des débits a été mis en place au cours d'évènements de crues à la station de Borja sur le Haut Marañón.

L'analyse de ces séries nous permet de proposer une méthode de calcul d'erreur de flux lors de l'utilisation de données ponctuelles de fréquence d'échantillonnage de 6h pour le calcul d'un flux journalier. Nous avons ensuite étendu cette méthode à l'agrégation de données journalières pour l'évaluation du flux décadaire, puis celle de données décadaires pour l'évaluation du flux mensuel et enfin celle des données mensuelles pour l'évaluation du flux annuel.

Nous considérons ici que nous ne connaissons pas la loi de production des éléments majeurs en fonction du débit car, selon le contexte étudié, cette relation peut être fortement variable ou tout simplement inexistante. De plus, la variabilité des valeurs de concentrations en éléments majeurs est souvent inférieure à celle du débit. La variation du flux d'eau contrôle donc la variation du flux de matières dissoutes au cours de l'année. Nous choisissons d'évaluer ces flux à partir de l'approche de calcul dite « temporelle », ne proposant pas de loi de production liant concentration (ou flux de matière) avec le débit.

La méthode adoptée ici consiste, d'une part, à calculer un flux de référence (Fref) calculé avec le plus grand nombre d'échantillons (n) dont nous disposons et, d'autre part, à calculer les flux dit théoriques (Fth) en intégrant 1 à n couples débit/concentration. L'évaluation de l'erreur repose sur la comparaison des valeurs Fth avec Fref en fonction du nombre d'échantillons considéré.

Présentation de la zone d'étude

Le bassin du haut Marañón draine une superficie de près de 114 200 km² à l'exutoire des Andes et est situé dans une zone comprise entre les latitudes 1,5°S et 10,5 °S et les longitudes 76°O et 78,5°O (Figure 2-12). Ce fleuve contribue à environ 25% des apports hydriques andins de l'Amazonie à la station Borja à l'exutoire des Andes. Ce bassin peut être divisé en deux principaux sous-bassins. Le sous-bassin du Santiago draine la partie nord, sa partie amont est située en Equateur et sa partie aval au Pérou. Le second sous-bassin du haut Marañón draine les Andes nord du Pérou. Ces deux cours d'eau confluent peu avant le fameux « Pongo de Manseriche », à quelques kilomètres en amont de la station Borja. Ces deux zones se différencient à la fois au niveau de la lithologie et du régime hydrologique. La lithologie du bassin du Santiago est dominée par des roches plutoniques et métamorphiques du Mésozoïque, des roches volcaniques du Cénozoïque et des roches sédimentaires en partie carbonatées. Le sous-bassin du haut Marañón est dominé par des roches sédimentaires clastiques du Cénozoïque et du Mésozoïque et des roches calcaïques du Jurassique. En terme

de régime pluviométrique, le bassin du Santiago est marqué par des précipitations intenses et par une période pluvieuse au cours de l'été austral. Le sous-bassin du haut Marañón a une saisonnalité plus marquée avec une période pluvieuse au cours de l'été austral. Le débit moyen annuel à cette station est estimé à près de $5000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A la station de Borja la période de hautes eaux est observée entre février et mai et la période de basses eaux entre juillet et septembre. Le Haut Marañón à cette station présente une variabilité des débits journaliers qui peut être importante du fait de sa position en sortie de chaîne.



Figure 2-12. Présentation du bassin du Haut Marañón à la station Borja. (source du MNT : SRTM 90)

Dans cet exercice, nous cherchons à identifier l'erreur statistique sur la mesure d'un flux de matières dissoutes à partir de données instantanées considérées comme représentative de plusieurs périodes d'intégration : instantanée à journalier, journalier à décadaire, décadaire à mensuel et mensuel à annuel (Figure 2-13). Nous considérons dans la suite que l'échantillon prélevé est représentatif de la concentration de la plage de temps qu'il couvre (ainsi un échantillon ponctuel décadaire est censé être représentatif de la concentration de la décade concernée).

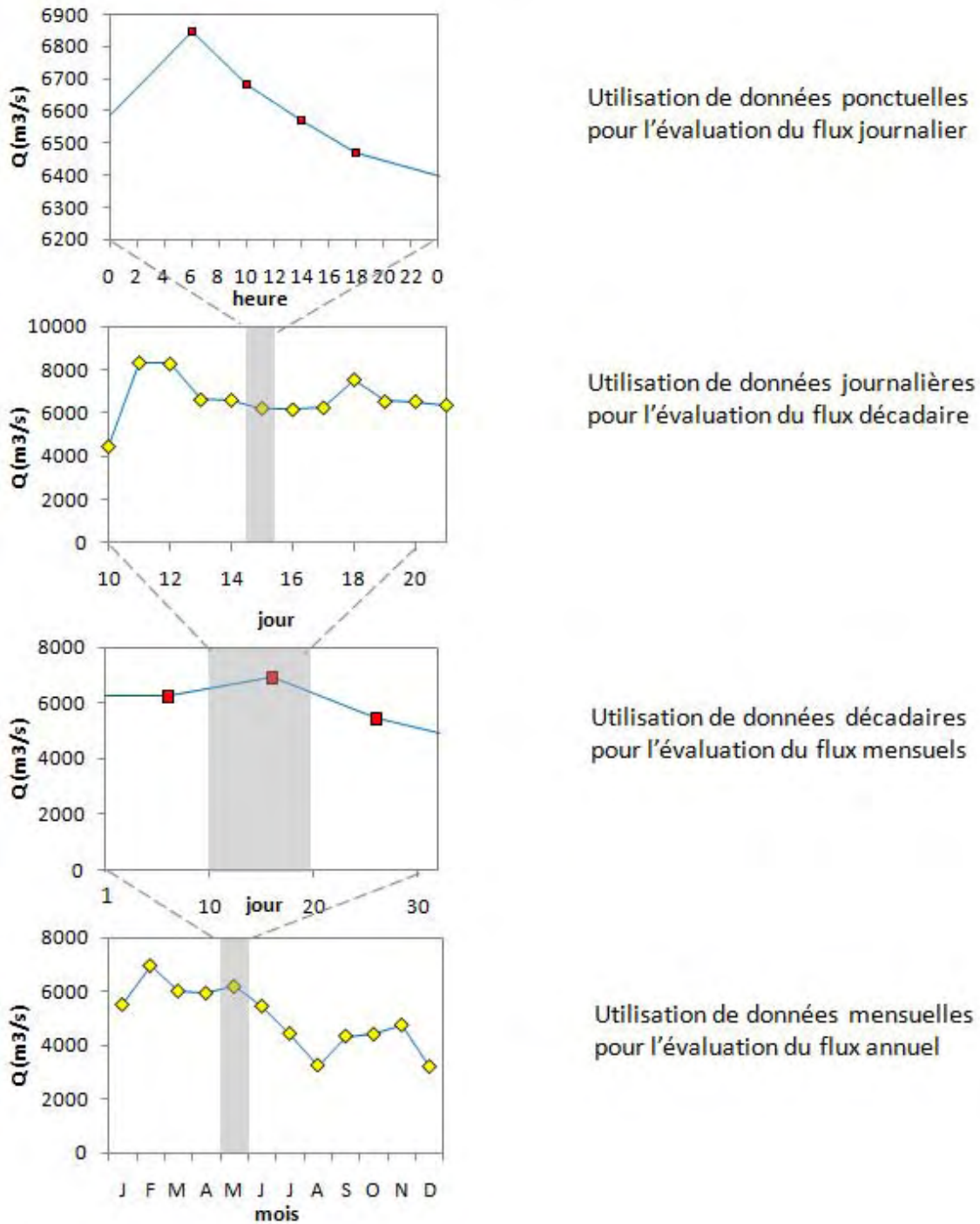


Figure 2-13. Représentation de la stratégie de l'exercice présenté. Nous utilisons quatre données journalières pour évaluer le flux journalier, un échantillonnage journalier pour évaluer le flux décadaire, un échantillonnage décadaire pour évaluer le flux mensuel et un échantillonnage mensuel pour évaluer le flux annuel.

Nous proposons d'évaluer le biais et la dispersion des valeurs de flux calculés à chaque étape de calcul en considérant un nombre j d'échantillons ($j=1 \rightarrow n$) aléatoirement choisi. Deux méthodes de calcul de flux sont utilisées : l'une considère la concentration comme constante pour le pas de temps considéré (méthode a), la seconde pondère la concentration par la valeur de débit du pas de temps considéré (méthode b).

Les calculs suivants sont donc généralisés pour chaque période d'intégration explorée :

$$F_{ref} = \frac{\sum_1^n C_n \times Q_n}{n}$$

Valeur de flux de référence :

$$F_{tha} = \frac{\sum_1^j C_j}{j} \times Q_{tot}$$

Méthode a (concentration constante) :

Méthode b (concentration pondérée par le débit moyen des pages de données considérée) :

$$F_{thb} = \frac{\sum_1^j C_j \times Q_j}{\sum_1^j Q_j} \times Q_{tot}$$

Avec n le nombre d'échantillon total considéré, Ftha et Fthb le flux théorique utilisant la méthode a et la méthode b respectivement, j le nombre d'échantillons utilisés lors de chaque évaluation avec $1 \leq j \leq n$ et Qtot le débit moyen de la période considérée (journalier décadaire, mensuel et annuel).

La figure 2-14 illustre l'application de ces formules.

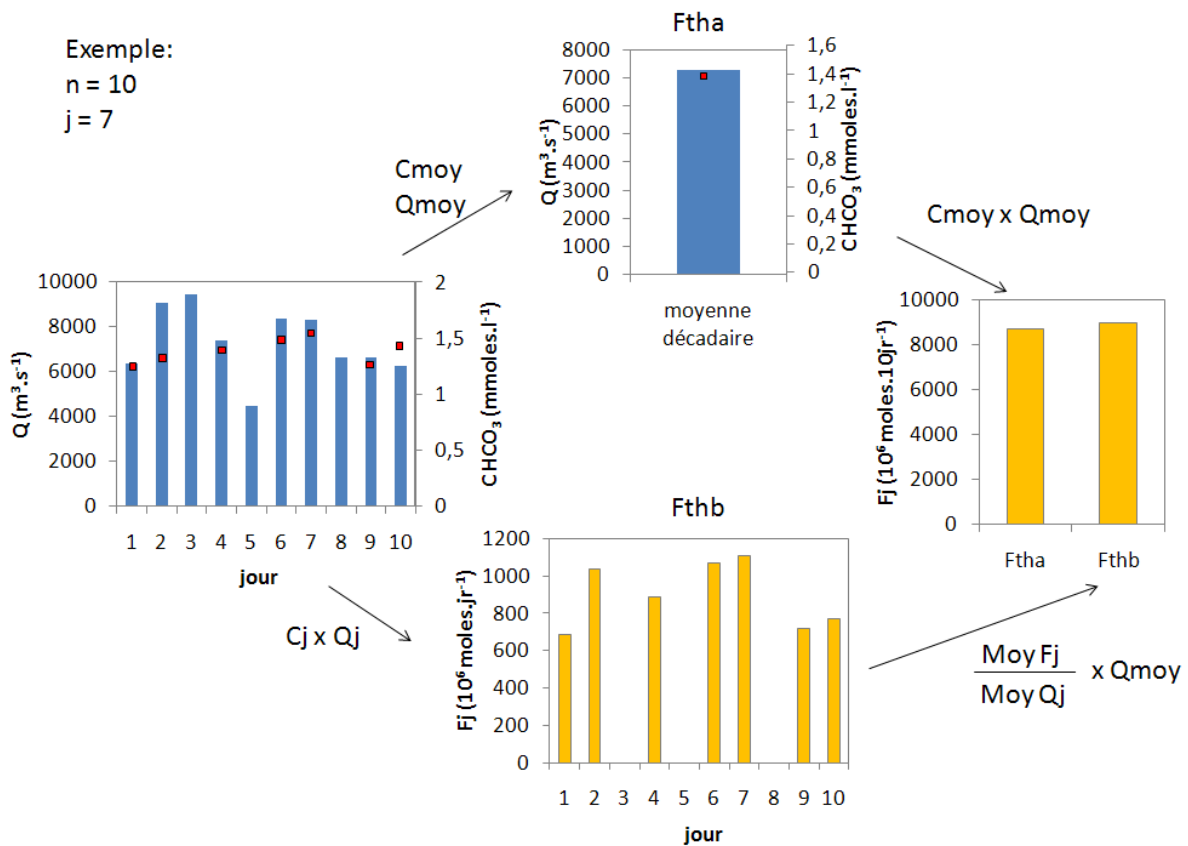


Figure 2-14. Exemple de calcul de flux de matières dissoutes selon les 2 méthodes (Fth a et b) avec n=10 et j=7.

La valeur de F_{ref} correspond à l'application de la méthode b en considérant l'ensemble des échantillons. Une valeur de biais de la méthode a par rapport à la méthode b est calculée à chaque pas de temps d'intégration (instantané à jour, jour à décadaire, décadaire à mois et mois à année) selon la formule suivante :

$$Biais = \frac{(F_{tha_j} - F_{thb_j})}{F_{thb_j}}$$

Cette formule est appliquée pour chaque valeur j donnée.

Le biais entre les deux méthodes est inférieur à 5 % pour chaque période d'intégration (jour, décadaire, mois, année) et pour tous les éléments. L'utilisation de l'une ou l'autre des deux méthodes a donc peu de conséquences sur la valeur du flux final calculé dans ce contexte spécifique. Pour l'évaluation de la sensibilité du nombre d'échantillons sur le calcul de flux, nous choisissons donc de ne présenter que les résultats issus de l'application de la méthode b.

La différence relative absolue ε entre F_{th} ($F_{th} = F_{thb}$) et F_{ref} est calculée à chaque pas de temps d'intégration et pour toutes les valeurs de j ($1 \leq j \leq n$) selon la formule :

$$\varepsilon_j = \frac{|F_{ref} - F_{th_j}|}{F_{th_j}}$$

ε est calculé pour chaque période disposant de données. Prenons l'exemple d'un échantillonnage de 6 heures (4 échantillons par jour). Pour le calcul de la sensibilité du nombre d'échantillonnage journalier nous évaluons donc la valeur ε pour $j = 1$, $j = 2$, $j = 3$ pour chaque jour échantillonné 4 fois.

Lorsque $j = n = 4$ alors $\varepsilon = 0$ car dans ce cas $F_{th} = F_{ref}$.

Pour chaque élément, nous extrayons alors les valeurs ε calculées et créons une liste commune pour les jours échantillonnés selon ce pas de temps de 6 heures. Nous obtenons une liste de valeurs de ε pour chaque valeur de j et par pas de temps considéré. Cette nouvelle table de données est traitée statistiquement comme une nouvelle liste de valeurs avec comme variable d'entrée la valeur de j par pas de temps. A partir de ces valeurs ε , pour chaque valeur de j et pour chaque pas de temps d'intégration, 2 indices de précision du calcul peuvent être proposés :

- i) Centile 75 de ε_j
- ii) Centile 95 de ε_j

Avec ε_j les valeurs ε pour une valeur de j donnée.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : en prélevant j échantillons au hasard dans la période considérée, nous avons une probabilité de 75% ou 95 % d'évaluer le flux de l'élément considéré à ε % d'erreur près. Ces calculs sont illustrés par la figure 2-15.

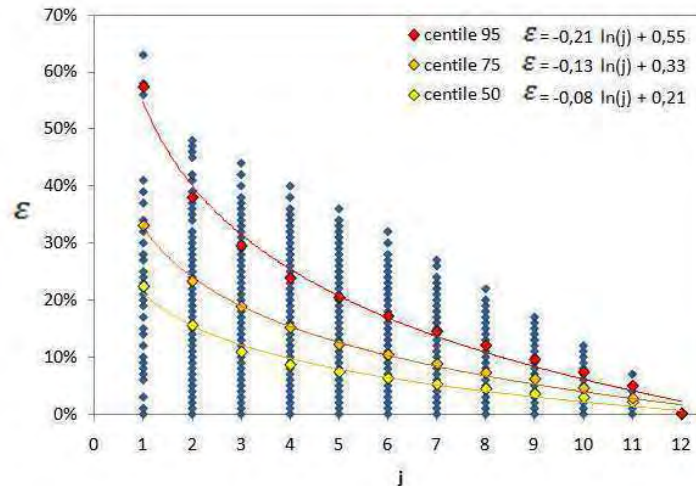


Figure 2-15. Erreur relative absolue de l'évaluation du flux annuel de HCO_3 en fonction du nombre d'échantillon j pris en compte. Sont reportés sur ce graphique les centiles 50, 75 et 95 pour chaque valeur j . La régression logarithmique de ε en fonction de j est ajustée pour chaque centile (avec $R^2 = 0,99$ dans les 3 cas).

Le tableau 2-7 présente le résultat de ces calculs pour les centiles 75 et 95.

Si l'on considère une approximation de la valeur de flux à 20% près comme acceptable, ces résultats montrent que :

- Pour l'évaluation d'un flux journalier en période de crue :
 - Le flux journalier pour l'ensemble des éléments est bien évalué à partir d'un seul échantillon journalier avec une probabilité de 75%.
 - Le flux journalier de Cl, SO_4 , Mg et K est bien évalué avec un échantillon selon une probabilité de 95%.
- Pour l'évaluation d'un flux décadaire à partir de valeurs journalières en période de crue :
 - En considérant un seuil de 75% de probabilité, le flux décadaire de l'ensemble des éléments, à l'exception du flux de Ca et Si, est bien évalué à partir de 2 échantillons décadaires. L'évaluation des flux de Ca et Si nécessitent 3 échantillonnages.
 - L'évaluation des flux de Cl, SO_4 , Na et K nécessite 3 échantillonnages, les flux de Si et HCO_3 en nécessite 4 et le flux de Ca en nécessite 5 selon une probabilité de 95%.
- Pour l'évaluation d'un flux mensuel à partir de valeurs décadaires :
 - Le flux mensuel pour l'ensemble des éléments est bien évalué avec 75% de probabilité à partir de 2 échantillons.
 - Selon une probabilité de 95%, 1 échantillon suffit à l'évaluation des flux de K et Si, 2 échantillons sont nécessaires pour l'évaluation des flux de SO_4 , Mg et 3 échantillons sont nécessaires à l'évaluation des flux de Cl, Na, Ca et HCO_3 .
- Pour l'évaluation du flux annuel à partir des valeurs mensuelles :
 - Avec une probabilité de 75%, 1 échantillon suffit pour l'évaluation du flux de K et Si, 2 échantillons sont nécessaires pour estimer les flux de SO_4 et Na, 3

échantillons sont nécessaires pour évaluer les flux de Ca et HCO₃ et 4 échantillons sont nécessaires pour les flux de Cl.

- Avec une probabilité de 95% : 4 échantillons sont nécessaires pour l'évaluation du flux de Na, Mg et K, 8 pour évaluer les flux de Na, Ca et HCO₃, 10 pour évaluer les flux de SO₄ et 11 pour évaluer les flux de Cl.
- ⇒ Ce premier résultat permet d'identifier la difficulté d'évaluer précisément un flux de matières dissoutes à ces différents pas de temps. Il apparaît qu'en période de crue, pour l'évaluation d'un flux décadaire, un prélèvement tous les deux jours permet d'estimer le flux de l'ensemble des éléments majeurs (les flux des éléments Ca, Si et HCO₃ sont les plus difficiles à bien évaluer pour ce pas de temps). Au contraire, lors du calcul d'un flux annuel à partir de données mensuelles, ces éléments sont moins contraignants à évaluer que Cl et SO₄. Ce résultat suggère qu'en période de crue les flux de Ca et HCO₃ sont plus variables que ceux de Cl et SO₄. Globalement, en prélevant 5 fois dans l'année, il est possible de bien évaluer les exportations de matière dissoute et, pour préciser les exportations de Cl et de SO₄, il est nécessaire de prélever 2 échantillons de plus dans ce contexte particulier.

Tableau 2.7. Ecart relatif entre la valeur de référence et la valeur de flux calculé à partir de n échantillons (voir texte pour le détail des calculs) à la station Borja (haut Marañón) selon les périodes d'intégration instantanée à journalier, journalier à décadaire (crués), décadaire à mensuelle et mensuelle à annuelle. Colonne 1 : centile 75 des valeurs ϵ . Colonne 2 : centile95 des valeurs ϵ .

| Centile 75 des écarts relatifs | | | | | | | | | | Centile 95 des écarts relatifs | | | | | | | | | |
|---|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------------|-----|---|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------------|-----|
| Instantané à journalier (4 échantillons/ jour pour 7 jours) | | | | | | | | | | Instantané à journalier (4 échantillons/ jour pour 7 jours) | | | | | | | | | |
| j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q | j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q |
| 1 | 7% | 7% | 9% | 9% | 6% | 8% | 10% | 11% | 7% | 1 | 15% | 12% | 20% | 25% | 10% | 15% | 29% | 23% | 12% |
| 2 | 5% | 4% | 7% | 8% | 4% | 5% | 9% | 8% | 3% | 2 | 11% | 6% | 11% | 12% | 5% | 11% | 12% | 11% | 9% |
| 3 | 2% | 2% | 3% | 3% | 2% | 2% | 3% | 4% | 3% | 3 | 5% | 4% | 6% | 9% | 3% | 5% | 8% | 9% | 5% |
| 4 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 1% | 4 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 2% |
| Journalier à décadaire (2 périodes de crue de 10 jours consécutifs) | | | | | | | | | | Journalier à décadaire (2 périodes de crue de 10 jours consécutifs) | | | | | | | | | |
| j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q | j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q |
| 1 | 24% | 14% | 15% | 29% | 12% | 11% | 32% | 21% | 21% | 1 | 31% | 34% | 29% | 39% | 40% | 34% | 39% | 36% | 30% |
| 2 | 18% | 11% | 12% | 20% | 11% | 14% | 19% | 16% | 11% | 2 | 22% | 21% | 20% | 29% | 26% | 21% | 27% | 26% | 20% |
| 3 | 14% | 8% | 10% | 14% | 10% | 11% | 14% | 12% | 10% | 3 | 15% | 14% | 16% | 25% | 16% | 15% | 22% | 21% | 15% |
| 4 | 11% | 7% | 8% | 12% | 7% | 9% | 12% | 11% | 8% | 4 | 11% | 11% | 12% | 20% | 11% | 11% | 18% | 17% | 13% |
| 5 | 9% | 5% | 7% | 10% | 6% | 7% | 10% | 8% | 6% | 5 | 9% | 8% | 10% | 16% | 8% | 9% | 15% | 13% | 10% |
| 6 | 7% | 5% | 5% | 8% | 5% | 6% | 8% | 7% | 5% | 6 | 7% | 7% | 9% | 13% | 7% | 8% | 13% | 11% | 8% |
| 7 | 6% | 3% | 4% | 6% | 4% | 5% | 6% | 5% | 4% | 7 | 6% | 5% | 7% | 10% | 6% | 6% | 10% | 9% | 7% |
| 8 | 4% | 3% | 3% | 5% | 3% | 4% | 5% | 4% | 3% | 8 | 4% | 4% | 5% | 8% | 5% | 5% | 6% | 6% | 5% |
| 9 | 3% | 2% | 2% | 3% | 1% | 1% | 3% | 2% | 2% | 9 | 3% | 3% | 3% | 4% | 3% | 4% | 5% | 4% | 3% |
| 10 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 10 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Décadaire à mensuel (3 échantillons par mois sur 10 mois) | | | | | | | | | | Décadaire à mensuel (3 échantillons par mois sur 10 mois) | | | | | | | | | |
| j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q | j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q |
| 1 | 38% | 22% | 31% | 23% | 15% | 8% | 13% | 25% | 14% | 1 | 56% | 35% | 43% | 29% | 24% | 10% | 17% | 45% | 29% |
| 2 | 15% | 10% | 14% | 11% | 7% | 4% | 6% | 16% | 7% | 2 | 36% | 17% | 31% | 22% | 11% | 7% | 13% | 21% | 10% |
| 3 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 3 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| Mensuel à annuel (un échantillon mensuelle sur 12 mois durant l'année 2007 et 2008) | | | | | | | | | | Mensuel à annuel (un échantillon mensuelle sur 12 mois durant l'année 2007 et 2008) | | | | | | | | | |
| j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q | j | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | Q |
| 1 | 35% | 23% | 21% | 35% | 20% | 19% | 15% | 33% | 37% | 1 | 67% | 49% | 42% | 53% | 37% | 28% | 44% | 57% | 54% |
| 2 | 27% | 20% | 18% | 25% | 16% | 12% | 13% | 23% | 23% | 2 | 55% | 39% | 30% | 37% | 25% | 26% | 37% | 38% | 40% |
| 3 | 22% | 16% | 14% | 19% | 13% | 10% | 11% | 19% | 17% | 3 | 45% | 37% | 24% | 29% | 20% | 21% | 29% | 29% | 32% |
| 4 | 19% | 14% | 11% | 15% | 10% | 8% | 10% | 15% | 14% | 4 | 37% | 31% | 19% | 25% | 17% | 18% | 23% | 24% | 27% |
| 5 | 16% | 12% | 9% | 13% | 9% | 7% | 9% | 12% | 11% | 5 | 31% | 27% | 17% | 21% | 14% | 14% | 18% | 20% | 22% |
| 6 | 14% | 10% | 8% | 11% | 7% | 6% | 8% | 10% | 10% | 6 | 26% | 23% | 14% | 18% | 12% | 12% | 15% | 17% | 19% |
| 7 | 12% | 9% | 7% | 9% | 6% | 5% | 7% | 9% | 8% | 7 | 22% | 20% | 12% | 15% | 10% | 10% | 13% | 14% | 16% |
| 8 | 10% | 7% | 6% | 8% | 5% | 4% | 5% | 7% | 7% | 8 | 19% | 17% | 10% | 13% | 9% | 8% | 12% | 12% | 13% |
| 9 | 8% | 6% | 5% | 6% | 4% | 3% | 4% | 6% | 6% | 9 | 16% | 14% | 8% | 10% | 7% | 6% | 10% | 10% | 11% |
| 10 | 6% | 4% | 4% | 5% | 3% | 3% | 3% | 5% | 5% | 10 | 12% | 9% | 6% | 8% | 5% | 5% | 6% | 7% | 8% |
| 11 | 4% | 2% | 2% | 3% | 2% | 2% | 1% | 3% | 3% | 11 | 7% | 5% | 5% | 5% | 4% | 3% | 3% | 5% | 5% |
| 12 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 12 | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |

Identification d'une relation entre l'erreur et le nombre d'échantillons prélevés

Sur les évaluations disposant de plus de 10 échantillons (journaliers à décadaires et mensuel à annuel), par élément, il est possible d'ajuster une loi linéaire en fonction du centile considéré de la forme :

$$\text{exp}(j) = a \mathcal{E}_j + b$$

Avec j le nombre d'échantillons disponibles et \mathcal{E}_j l'erreur absolue de l'évaluation du flux. Le coefficient de détermination de Pearson R^2 entre $\text{exp}(j)$ et \mathcal{E}_j est toujours supérieur à 0,9 (p-value < 0.05).

Cette loi, appliquée par élément, peut être utilisée dans deux sens pour répondre aux questions suivantes :

- Si l'expérimentateur se fixe une erreur acceptable de 95%, combien d'échantillons doit-il prélever à la station étudiée pour évaluer le flux d'élément à \mathcal{E} (%) près ?
- Si l'expérimentateur dispose de j échantillons, quelle est l'erreur commise sur l'estimation du flux d'élément avec une probabilité de 95% ?

Le tableau 2-8 ci-dessous rapporte la relation entre j et \mathcal{E}_j pour le centile 75 et le centile 95 appliquée à l'estimation de flux décadaires à partir de données journalières et l'estimation de flux annuels à partir de données mensuelles.

Tableau 2.8. Relation entre l'erreur ϵ_j de calcul de flux décadaires à partir de données journalières et de flux annuels à partir de données mensuels en fonction du nombre j d'échantillon à 75% et 95% de probabilité. Est aussi reporté le nombre d'échantillon nécessaire pour évaluer le flux à 20% d'erreur pour chaque élément selon des probabilités de 75% et de 95%.

| variable | évaluation d'un flux décadaire à partir de données journalières | | évaluation d'un flux annuel à partir de données mensuelles | | |
|----------------------------------|---|---|--|---|------------------------------|
| | $\epsilon_j =$ | nb échantillons nécessaires pour $\epsilon_j \leq 20\%$ | $\epsilon_j =$ | nb échantillons nécessaires pour $\epsilon_j \leq 20\%$ | |
| centile 75 (ou probabilité 75 %) | Cl | $-0,1 \times \ln(j) + 0,24$ | 2 | $-0,13 \times \ln(j) + 0,36$ | 4 |
| | SO ₄ | $-0,06 \times \ln(j) + 0,14$ | 1 | $-0,09 \times \ln(j) + 0,25$ | 2 |
| | Na | $-0,06 \times \ln(j) + 0,16$ | 1 | $-0,08 \times \ln(j) + 0,23$ | 2 |
| | Ca | $-0,12 \times \ln(j) + 0,28$ | 3 | $-0,13 \times \ln(j) + 0,35$ | 4 |
| | Mg | $-0,05 \times \ln(j) + 0,14$ | 1 | $-0,08 \times \ln(j) + 0,21$ | 2 |
| | K | $-0,06 \times \ln(j) + 0,15$ | 1 | $-0,07 \times \ln(j) + 0,18$ | 1 |
| | Si | $-0,13 \times \ln(j) + 0,3$ | 3 | $-0,06 \times \ln(j) + 0,17$ | 1 |
| | HCO ₃ | $-0,09 \times \ln(j) + 0,22$ | 2 | $-0,13 \times \ln(j) + 0,33$ | 3 |
| | Q | $-0,08 \times \ln(j) + 0,19$ | 1 | $-0,13 \times \ln(j) + 0,34$ | 3 |
| | centile 95 (ou probabilité 95%) | Cl | $-0,13 \times \ln(j) + 0,31$ | 3 | $-0,25 \times \ln(j) + 0,71$ |
| SO ₄ | | $-0,14 \times \ln(j) + 0,32$ | 3 | $-0,18 \times \ln(j) + 0,53$ | 7 |
| Na | | $-0,11 \times \ln(j) + 0,28$ | 3 | $-0,15 \times \ln(j) + 0,41$ | 5 |
| Ca | | $-0,16 \times \ln(j) + 0,41$ | 4 | $-0,19 \times \ln(j) + 0,51$ | 6 |
| Mg | | $-0,16 \times \ln(j) + 0,37$ | 3 | $-0,13 \times \ln(j) + 0,35$ | 4 |
| K | | $-0,13 \times \ln(j) + 0,32$ | 3 | $-0,11 \times \ln(j) + 0,31$ | 3 |
| Si | | $-0,15 \times \ln(j) + 0,39$ | 4 | $-0,17 \times \ln(j) + 0,47$ | 5 |
| HCO ₃ | | $-0,14 \times \ln(j) + 0,33$ | 4 | $-0,21 \times \ln(j) + 0,55$ | 6 |
| Q | | $-0,12 \times \ln(j) + 0,29$ | 3 | $-0,2 \times \ln(j) + 0,54$ | 6 |

Extension de la méthode aux données mensuelles d'autres stations

Afin d'identifier si le contexte étudié peut affecter ce résultat, nous proposons d'étendre cet exercice aux données de stations de la zone étudiée pour l'évaluation de flux annuelles à partir de données mensuelles. Les concentrations ponctuelles mensuelles sont considérées comme représentatives du mois de prélèvement.

En appliquant la stratégie précédemment adoptée dans le contexte du haut Marañón (Borja), les relations entre erreurs et nombre d'échantillons aléatoirement prélevés au cours de l'année sont déterminées au pas de temps minimum mensuel pour le centile 95 (Tableau 2-9). Nous avons reporté dans le tableau 2-10 le nombre d'échantillons nécessaire à l'évaluation d'un flux annuel à 20% près.

Tableau 2.9. Relation entre l'erreur relative ε et le nombre de mois échantillonné j pour l'évaluation d'un flux annuel à partir de données mensuels (95% de probabilité). (MD : Masse Dissoute = sommes des cations et des anions, MDSi : masse dissoute totale incluant SiO_2)

| station | rivière | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K |
|---------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| DJI | Napo | $-0.23\ln(j) + 0.59$ | $-0.17\ln(j) + 0.48$ | $-0.15\ln(j) + 0.38$ | $-0.07\ln(j) + 0.2$ | $-0.16\ln(j) + 0.4$ | $-0.2\ln(j) + 0.55$ |
| NR | | $-0.21\ln(j) + 0.56$ | $-0.16\ln(j) + 0.44$ | $-0.13\ln(j) + 0.35$ | $-0.14\ln(j) + 0.37$ | $-0.12\ln(j) + 0.32$ | $-0.1\ln(j) + 0.27$ |
| BEL | Huallaga | $-0.48\ln(j) + 1.33$ | $-0.28\ln(j) + 0.74$ | $-0.22\ln(j) + 0.61$ | $-0.15\ln(j) + 0.41$ | $-0.16\ln(j) + 0.43$ | $-0.08\ln(j) + 0.21$ |
| ATA | | $-0.8\ln(j) + 1.97$ | $-0.48\ln(j) + 1.14$ | $-0.57\ln(j) + 1.37$ | $-0.12\ln(j) + 0.35$ | $-0.32\ln(j) + 0.76$ | $-0.14\ln(j) + 0.35$ |
| TAM | Amazonas | $-0.16\ln(j) + 0.54$ | $-0.05\ln(j) + 0.28$ | $-0.13\ln(j) + 0.42$ | $-0.05\ln(j) + 0.18$ | $-0.05\ln(j) + 0.19$ | $-0.04\ln(j) + 0.23$ |
| RUR | Beni | $-0.8\ln(j) + 1.86$ | $-0.3\ln(j) + 0.76$ | $-0.27\ln(j) + 0.67$ | $-0.17\ln(j) + 0.48$ | $-0.18\ln(j) + 0.47$ | $-0.15\ln(j) + 0.43$ |
| ABA | Grande | $-0.5\ln(j) + 1.41$ | $-0.31\ln(j) + 0.8$ | $-0.47\ln(j) + 1.15$ | $-0.11\ln(j) + 0.33$ | $-0.45\ln(j) + 1.07$ | $-0.17\ln(j) + 0.49$ |
| PVE | Madeira | $-0.76\ln(j) + 1.73$ | $-0.34\ln(j) + 0.8$ | $-0.55\ln(j) + 1.22$ | $-0.3\ln(j) + 0.74$ | $-0.28\ln(j) + 0.66$ | $-0.11\ln(j) + 0.34$ |
| LAB | Purus | $-0.4\ln(j) + 1.27$ | $-0.71\ln(j) + 1.7$ | $-0.53\ln(j) + 1.27$ | $-0.61\ln(j) + 1.42$ | $-0.41\ln(j) + 1.02$ | $-0.16\ln(j) + 0.45$ |
| OBI | Amazone | $-0.32\ln(j) + 0.83$ | $-0.36\ln(j) + 0.98$ | $-0.14\ln(j) + 0.4$ | $-0.19\ln(j) + 0.5$ | $-0.2\ln(j) + 0.52$ | $-0.15\ln(j) + 0.4$ |

| station | rivière | Si | HCO ₃ | MD | MDSi | Qmens |
|---------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| DJI | Napo | $-0.09\ln(j) + 0.26$ | $-0.09\ln(j) + 0.22$ | $-0.08\ln(j) + 0.19$ | $-0.07\ln(j) + 0.19$ | $-0.2\ln(j) + 0.55$ |
| NR | | $-0.07\ln(j) + 0.2$ | $-0.13\ln(j) + 0.35$ | $-0.12\ln(j) + 0.33$ | $-0.11\ln(j) + 0.3$ | $-0.16\ln(j) + 0.43$ |
| BEL | Huallaga | $-0.1\ln(j) + 0.26$ | $-0.19\ln(j) + 0.48$ | $-0.13\ln(j) + 0.35$ | $-0.13\ln(j) + 0.33$ | $-0.15\ln(j) + 0.4$ |
| ATA | | $-0.09\ln(j) + 0.24$ | $-0.1\ln(j) + 0.28$ | $-0.12\ln(j) + 0.3$ | $-0.12\ln(j) + 0.3$ | $-0.34\ln(j) + 0.95$ |
| TAM | Amazonas | $-0.08\ln(j) + 0.21$ | $-0.1\ln(j) + 0.27$ | $-0.05\ln(j) + 0.16$ | $-0.05\ln(j) + 0.16$ | $-0.22\ln(j) + 0.6$ |
| RUR | Beni | $-0.09\ln(j) + 0.25$ | $-0.13\ln(j) + 0.37$ | $-0.16\ln(j) + 0.43$ | $-0.15\ln(j) + 0.41$ | $-0.35\ln(j) + 0.98$ |
| ABA | Grande | $-0.2\ln(j) + 0.62$ | $-0.14\ln(j) + 0.4$ | $-0.1\ln(j) + 0.31$ | $-0.1\ln(j) + 0.31$ | $-0.52\ln(j) + 1.44$ |
| PVE | Madeira | $-0.1\ln(j) + 0.28$ | $-0.27\ln(j) + 0.63$ | $-0.27\ln(j) + 0.63$ | $-0.25\ln(j) + 0.59$ | $-0.39\ln(j) + 1.07$ |
| LAB | Purus | $-0.3\ln(j) + 0.84$ | $-0.87\ln(j) + 2$ | $-0.72\ln(j) + 1.65$ | $-0.53\ln(j) + 1.25$ | $-0.38\ln(j) + 1.07$ |
| OBI | Amazone | $-0.11\ln(j) + 0.31$ | $-0.2\ln(j) + 0.5$ | $-0.19\ln(j) + 0.48$ | $-0.17\ln(j) + 0.43$ | $-0.19\ln(j) + 0.51$ |

Tableau 2.10. Nombre d'échantillons mensuels nécessaire pour évaluer le flux annuel à 20% près par élément et par station dans différents contextes selon la méthode a.

| station | rivière | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | MD | MDSi | Qmens |
|---------|----------|----|-----------------|----|----|----|---|----|------------------|----|------|-------|
| DJI | Napo | 6 | 5 | 4 | 2 | 4 | 6 | 2 | 2 | 1 | 1 | 6 |
| NR | | 6 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 | 1 | 4 | 3 | 3 | 5 |
| BEL | Marañón | 11 | 8 | 7 | 5 | 5 | 2 | 2 | 5 | 4 | 3 | 4 |
| BOR | | 8 | 7 | 5 | 6 | 4 | 3 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| ATA | Huallaga | 10 | 8 | 8 | 4 | 6 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 | 9 |
| TAM | Amazonas | 9 | 5 | 6 | 1 | 1 | 3 | 2 | 3 | 1 | 1 | 7 |
| RUR | Beni | 8 | 7 | 6 | 6 | 5 | 5 | 2 | 4 | 5 | 4 | 10 |
| ABA | Grande | 11 | 7 | 8 | 4 | 8 | 6 | 8 | 5 | 4 | 4 | 11 |
| PVE | Madeira | 8 | 7 | 7 | 7 | 6 | 4 | 3 | 5 | 5 | 5 | 10 |
| LAB | Purus | 12 | 9 | 8 | 8 | 8 | 5 | 9 | 9 | 8 | 8 | 10 |
| OBI | Amazone | 8 | 9 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 5 | 4 | 6 |

Ces résultats montrent que le contexte pour lequel les flux sont généralement les plus difficiles à évaluer selon cette méthode de calcul est le bassin du Purus représentatif du drainage de plaine du Solimões (Tableau 2-10). Cela peut s'expliquer par les faibles valeurs de concentration mesurées qui sont plus sensibles aux autres sources d'incertitudes (notamment analytiques).

Les contextes nécessitant le moins d'échantillons pour l'évaluation du flux dissous total est celui de sortie de zone d'avant-pays nord à Tamshiyacu (Amazonas) et le contexte du haut Napo à DJI. Sur l'Amazonas, ce résultat peut s'expliquer par la faible variabilité annuelle des concentrations de Ca et de HCO₃ qui dominent la charge dissoute à cette station. Dans le contexte du haut Napo, la saisonnalité hydrologique faiblement marquée peut, en partie, expliquer ce résultat.

Parmi les éléments majeurs, le Cl et, dans une moindre mesure, le SO₄ sont ceux dont les flux sont les plus difficiles à évaluer selon la méthode de calcul considérée dans cette étude. Cela peut s'expliquer par une plus grande variabilité des concentrations de cet élément due à la dissolution d'évaporites (Marañón, Huallaga, Amazonas, Grande) ou aux faibles concentrations mesurées pour ces éléments (ex : Purus).

Les flux d'éléments les moins contraignants à évaluer sont ceux de Si qui nécessitent souvent moins de 3 échantillonnages pour une bonne estimation du flux.

Pour l'ensemble des éléments, la hiérarchie suivante peut globalement être proposée quant au nombre d'échantillons n nécessaires pour évaluer le flux annuel avec une erreur statistique de 20% :

$$n_{Cl} > n_{SO4} > n_{Na} > n_{Mg} > n_{Ca} > n_{HCO3} > n_{K} > n_{Si}$$

Le rang de ces éléments peut être modifié d'une place selon le bassin étudié.

2.3.5.2 Effet de la méthode de calcul de flux.

Nous explorons l'effet des différentes méthodes sur le calcul de flux mensuels interannuels et annuels interannuels sur la période d'échantillonnage. Cet exercice est appliqué à l'ensemble des stations à l'étude.

Nous proposons d'appliquer 5 méthodes reportées dans le tableau 2-11. La plupart de ces méthodes s'appuient sur une intégration temporelle tandis qu'une d'entre elles considère une relation de puissance entre le flux et le débit (lorsque $R^2 > 0,60$ entre le log du débit journalier du jour échantillonné et le log du flux journalier ponctuel). A chaque méthode est attachée une hypothèse de comportement de production de l'élément considéré (Tableau 2-11).

Le choix de l'application de l'une ou l'autre de ces méthodes repose sur le choix d'hypothèses qui dépendent de la dynamique de production de la matière dissoute. Selon la

méthode utilisée nous pouvons être amenés à considérer au choix les approximations suivantes :

- La concentration est constante sur un mois donné interannuellement.
- Le flux mensuel est constant sur un mois donné interannuellement.
- Le flux instantané correspond au flux moyen d'un mois donné.
- Le flux présente une relation de puissance avec le débit.

Tableau 2.11. Méthodes de calcul des flux mensuels interannuels à partir des suivis de concentrations et de débits. Chaque formule M1 est appliquée pour un mois donné. Dans tous les cas le flux annuel correspond à la somme des flux mensuels et l'erreur associée est la somme des erreurs mensuelles calculées. (d'après Moatar et al., 2009)

| Méthode | Nom | Hypothèse de travail | Formule | erreur (%) |
|---------|--|--|--|--|
| M1A | Concentration moyenne annuelle multipliée par le débit mensuel. Puis moyenne interannuelle des flux mensuels. | La concentration est constante au cours de l'année. | $F_m = K \overline{C_{j_{an}}} \times \overline{Q_m}$ | $E\% = \frac{(\sigma \overline{C_j})}{\overline{C_j}} + \frac{(\sigma \overline{Q_m})}{\overline{Q_m}} + \frac{(\sigma \overline{C_{j_{an}}})}{\overline{C_{j_{an}}}}$ |
| M1B | Concentration moyenne mensuelle interannuelle multipliée par le débit moyen mensuel interannuel. | La concentration est constante pour un mois donné interannuellement. | $F_m = K \overline{C_j} \times \overline{Q_m}$ | $E\% = \frac{(\sigma \overline{C_j})}{\overline{C_j}} + \frac{(\sigma \overline{Q_m})}{\overline{Q_m}}$ |
| M1C | Moyenne interannuelle des flux mensuels. Le flux mensuel est calculé à partir de la concentration de l'échantillon du mois considéré, multiplié par le débit mensuel d'une année donnée. | Le flux est constant pour un mois donné interannuellement. | $F_m = K \overline{C_j} \times \overline{Q_m}$ | $E\% = \frac{\sigma(\overline{C_j} \times \overline{Q_m})}{(\overline{C_j} \times \overline{Q_m})}$ |
| M1D | Concentration journalière multipliée par le débit du jours correspondant. Ce flux journalier est considéré comme représentatif du flux mensuel | Le flux d'élément dissous est constant sur le mois. | $F_m = K \overline{C_j} \times \overline{Q_j}$ | $E\% = \frac{\sigma(\overline{C_j} \times \overline{Q_j})}{(\overline{C_j} \times \overline{Q_j})}$ |
| M2A | $F_j = f(Q_j)$ lorsque R^2 entre $\log(F_j)$ et $\log(Q_j) > 0,60$ (significatif à p-value 0.05) | la valeur de flux répond à une loi de puissance avec le débit | $F_m = a Q_m^b$ Déterminé à partir de la régression : $F_j = a Q_j^b$ avec $F_j = C_j \times Q_j$ | $E\% = \frac{ F_j th - F_j calc }{F_j calc}$ |

| Annotation | Signification | unité |
|--------------------------|--|---------------------------------|
| K | Facteurs de conversion pour tenir compte de la période d'estimation et de l'unité des mesures afin d'exprimer le flux en tonnes / an | |
| F _m | Flux moyen mensuel interannuel | moles.an ⁻¹ |
| $\overline{C_{an}}, C_i$ | Concentration moyenne annuelle, Concentration instantanée (prélèvement) | mmoles.l ⁻¹ |
| Q | Débit | m ³ .s ⁻¹ |
| j | journalier (jour de l'échantillonnage mensuel) | |
| m | mois | |
| σ | Ecart type | |

La figure 2-16 illustre le résultat de ces calculs pour les éléments Ca et Cl dont le comportement est contrasté à la station Tamshiyacu (Amazonas).

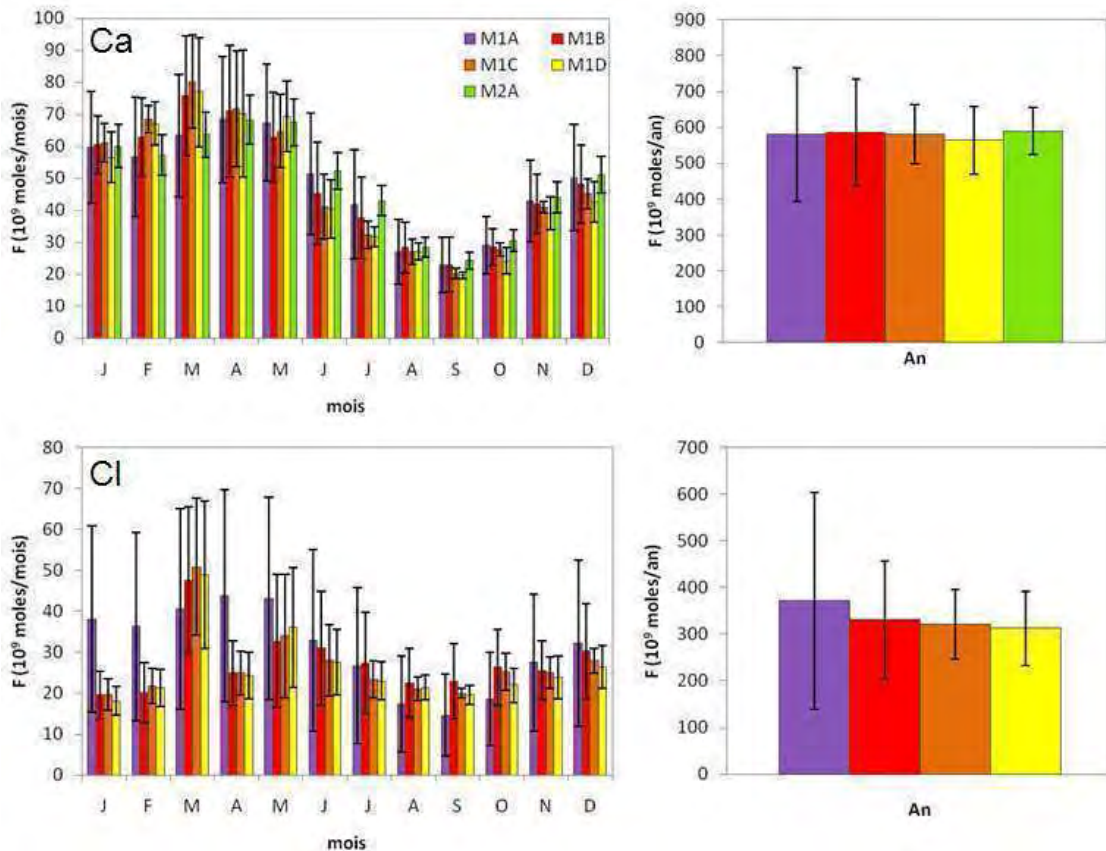


Figure 2-16. Résultats des différentes méthodes de calcul de flux mensuels et annuels de Ca et Cl à la station Tamshiyacu (Amazonas).

L'application des différentes méthodes pour le calcul d'un flux mensuel, peut présenter des résultats contrastés. La méthode M1A est celle qui produit des flux mensuels qui s'écartent le plus souvent de ceux des autres méthodes. L'incertitude associée à cette méthode est très importante du fait de la dispersion des valeurs de concentration qui peut être importante à l'échelle annuelle. Cette méthode n'exploite pas la résolution temporelle d'acquisition de la donnée hydrologique et hydrochimique et elle ne sera donc pas privilégiée. A l'échelle annuelle, cette méthode produit une estimation des flux annuels relativement proche des autres méthodes en proposant une incertitude plus grande.

Les méthodes M1B, M1C et M1D produisent généralement des flux mensuels et annuels relativement similaires sur la plupart des stations. La méthode M1B présente une incertitude plus importante car elle correspond à la somme de la variabilité des concentrations et des débits mensuelles interannuelles. Dans certains cas les méthodes M1C et M1D s'écartent des résultats de la méthode M1B lorsque nous ne disposons pas de suffisamment de valeurs de débits correspondant aux mois de l'échantillonnage. En effet, il peut arriver qu'un échantillon soit prélevé pendant un mois au cours duquel la variable hydrologique n'a pas été enregistrée. A titre d'exemple, nous considérons une station ayant bénéficiée d'un suivi de la variable hydrochimique mensuelle durant 3 années. Pour un mois donné, si nous ne disposons

pas de la valeur de débit mensuel pour 2 de ces années, les méthodes M1C et M1D n'exploitent qu'un seul de ces 3 échantillonnages. Au contraire, la méthode M1B exploite ces 3 échantillonnages et considère le débit mensuel comme constant interannuellement.

La méthode M1D produit des résultats généralement similaires à la méthode M1C car le débit journalier de prélèvement est souvent relativement représentatif du débit moyen mensuel. Cette relation entre débit journalier ponctuel pour un mois donné et débit moyen mensuel s'améliore d'amont vers l'aval du fait de la diminution de la variabilité des débits journaliers au cours du mois. La méthode M2A, lorsqu'elle peut être appliquée, produit généralement des résultats similaires aux deux méthodes M1C et M1D, la valeur E% est généralement plus faible car le critère d'application de cette méthode est sévère. Selon ce critère, cette méthode ne peut cependant pas être généralisée à l'ensemble des éléments et à l'ensemble des stations. Notons cependant que pour l'application d'une telle méthode, une correction est à apporter aux coefficients de régression (ex : Fergusson, 1986 ; Cohn et al., 1989), les flux calculés à partir de la méthode M2A ne sont pas utilisés dans cette étude.

La méthode de calcul de flux mensuel interannuel et de flux annuel considérée comme la plus adaptée est donc la méthode M1C. Dans certains cas, lors de lacunes de la variable hydrologique au cours des années échantillonnées (ex : station NY-rioTigre et PUN-Pastaza), la méthode M1B est appliquée afin de considérer la variable hydrochimique et la variable hydrologique indépendamment. Le débit mensuel est alors considéré comme relativement stable à l'échelle interannuelle. Le tableau 2-12 précise la démarche adoptée pour l'application de la méthode M1C.

Les flux calculés à chaque station selon la méthode choisie sont reportés en annexe 3.

Tableau 2.12. Exemple de calcul du flux de CI mensuel interannuel (méthode M1C) à la station Tamshiyacu (Amazonas). Avec C_j la concentration ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) pour l'échantillon du mois considéré, Q_m le débit mensuel ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), $F_{m_{an}}$ le flux mensuel pour l'année considérée ($10^9\text{moles.mois}^{-1}$), F_m le flux moyen interannuel ($10^9\text{moles.mois}^{-1}$) et σ interannuel l'écart type des valeurs $F_{m_{an}}$.

| mois | variable | année | | | | | | Fm ($10^9\text{moles.mois}^{-1}$) moyenne interannuelle | σ interannuel |
|------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------------------------|
| | | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | | |
| J | C_j | | 256 | | 198 | 160 | 192 | | |
| | Q_m | 34340 | 38190 | 32880 | 30370 | 40640 | 35690 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | 26,2 | | 16,1 | 17,4 | 18,3 | 20 | 4,53 |
| F | C_j | | | | 199 | 291 | 229 | | |
| | Q_m | 34690 | 26210 | 32010 | 38360 | 38510 | 36970 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | | 19,1 | 28,1 | 21,2 | 23 | 4,71 |
| M | C_j | | | | 400 | 422 | 617 | | |
| | Q_m | 39400 | 31170 | 36590 | 40860 | 34250 | 42340 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | | 43,8 | 38,7 | 70,0 | 51 | 16,77 |
| A | C_j | | 273 | 163 | 216 | 282 | 231 | | |
| | Q_m | 41410 | 34370 | 39180 | 45330 | 42740 | 44910 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | 24,4 | 16,6 | 25,3 | 31,2 | 26,9 | 25 | 5,34 |
| M | C_j | 298 | | 225 | 258 | 527 | 242 | | |
| | Q_m | 44530 | 34560 | 36070 | 40410 | 41910 | 38920 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | 35,5 | | 21,7 | 28,0 | 59,2 | 25,2 | 34 | 15,00 |
| J | C_j | | | 260 | 400 | 500 | 376 | | |
| | Q_m | 41650 | 33050 | 27920 | 23980 | 30640 | 29270 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | 18,8 | 24,8 | 39,7 | 28,6 | 28 | 8,78 |
| J | C_j | | | 356 | 406 | 551 | 361 | | |
| | Q_m | 32970 | 29700 | 21260 | 18790 | 20340 | 23540 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | 19,6 | 19,8 | 29,1 | 22,0 | 23 | 4,43 |
| A | C_j | 414 | | 514 | 669 | 490 | 562 | | |
| | Q_m | 19930 | 19210 | 12340 | 13210 | 14380 | 15620 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | 22,1 | | 17,0 | 23,7 | 18,9 | 23,5 | 21 | 2,97 |
| S | C_j | | | 791 | 691 | 574 | 501 | | |
| | Q_m | 15870 | 17390 | 9832 | 11960 | 12660 | 15030 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | 20,2 | 21,4 | 18,8 | 19,5 | 20 | 1,10 |
| O | C_j | 451 | | 658 | 435 | 726 | 618 | | |
| | Q_m | 19510 | 19150 | 13750 | 16420 | 15530 | 17470 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | 23,6 | | 24,2 | 19,1 | 30,2 | 28,9 | 25 | 4,45 |
| N | C_j | | | 340 | 349 | 359 | 468 | | |
| | Q_m | 22470 | 31340 | 24020 | 25000 | 28100 | 24540 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | 21,2 | 22,6 | 26,2 | 29,8 | 25 | 3,85 |
| D | C_j | | | 427 | 286 | 339 | 484 | | |
| | Q_m | 30800 | 34050 | 23040 | 33030 | 30720 | 24770 | | |
| | $F_{m_{an}} = (C_j \times Q_m)$ | | | 26,4 | 25,3 | 27,9 | 32,1 | 28 | 3,01 |
| Fan | | | | | | | | 322 | 74,93 |

2.3.5.3 Bilans de flux dissous aux confluences

Au sein du réseau de mesure, plusieurs stations peuvent être utilisées pour évaluer la cohérence des flux évalués aux confluences. La figure 2-17 présente les confluences utilisées pour l'application de cette démarche. Cette étape consiste à comparer la somme des flux amont à la confluence avec celui calculé en aval (Tableau 2-13).

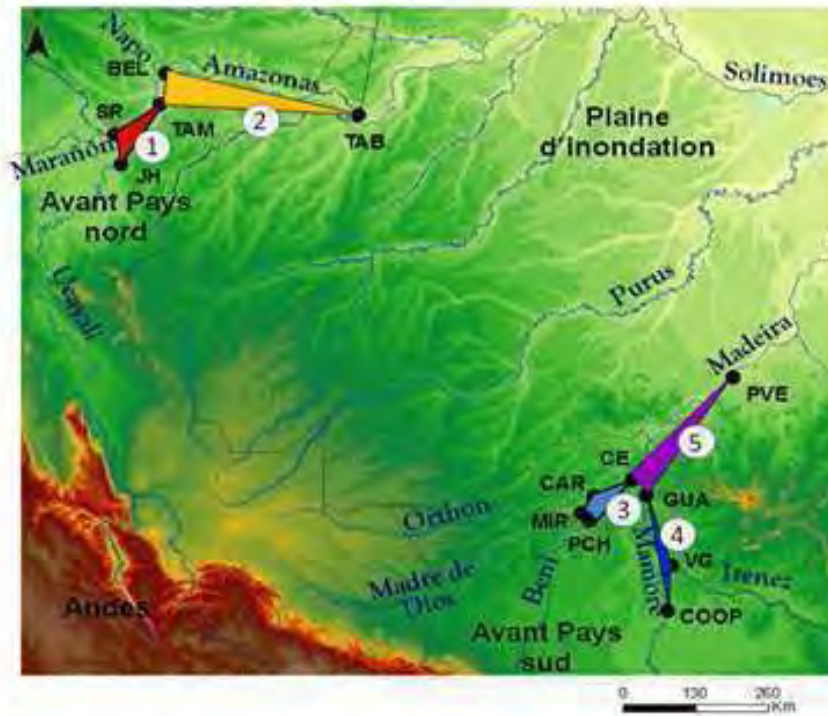


Figure 2-17. Emplacement des confluences étudiées. 1 – Marañón-Ucayali vs Amazonas, 2 – Napo – Amazonas vs Solimões, 3 – Orthon-Madre de Dios-Beni vs Beni, 4 – Mamoré-Itenez vs Mamoré et 5 - Beni-Mamoré vs Madeira

Dans la partie amont du Solimões, les débits annuels, les exportations amont de matières dissoutes (MD et MDSi) et de Ca, Mg, K, Si et HCO_3 sont cohérentes à 10% avec les apports aval. Les exportations de Cl et Na par les tributaires amont à la confluence 1 et de Cl et SO_4 à la confluence 2 sont surévaluées par rapports aux mesures à la station aval. La valeur du coefficient de variation de ces exportations à l'échelle annuelle explique en partie ce déséquilibre pour SO_4 . Par contre, les flux de Cl calculés en amont de la confluence 1 sont supérieurs de 25% à ceux calculés à l'aval de la confluence 2. Le Cl étant l'un des éléments les plus conservatifs dans les cours d'eau, cette observation est donc difficile à expliquer. Cette observation devra-t-être prise en compte lors de l'interprétation des résultats notamment pour le calcul des bilans par sous-bassin. Les bilans hydriques à ces confluences sont bien respectés à 4 % près.

Tableau 2.13. Flux, coefficient de variation interannuel (CV) et différence relative entre les apports de matière dissoute et d'eau amont et aval aux confluences pour chaque élément.

| hydrosystème | confluence | flux (10 ⁹ moles.an ⁻¹) | Cl | SO4 | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO3 | MD | MDSi | Q |
|-------------------|-----------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|--------|--------|
| Solimões | 1 - Marañón - Ucayali | amont | 413 | 97 | 449 | 557 | 97 | 29 | 150 | 1 273 | 138 | 147 | 27 968 |
| | | CV | 28% | 24% | 22% | 20% | 17% | 24% | 23% | 20% | 21% | 22% | 12% |
| | Amazonas | aval | 321 | 104 | 371 | 580 | 102 | 29 | 157 | 1 216 | 131 | 140 | 28 787 |
| | | CV | 23% | 24% | 17% | 14% | 16% | 44% | 14% | 20% | 20% | 19% | 14% |
| | | différence relative amont/aval | 25% | -7% | 19% | -4% | -5% | 1% | -4% | 5% | 5% | 4% | -3% |
| | 2 - Amazonas - Napo | amont | 329 | 110 | 389 | 606 | 112 | 34 | 198 | 1 293 | 138 | 150 | 35 155 |
| | CV | 25% | 25% | 18% | 15% | 16% | 40% | 14% | 20% | 20% | 19% | 15% | |
| Solimões | aval | 268 | 93 | 388 | 584 | 107 | 36 | 215 | 1 251 | 131 | 144 | 34 808 | |
| | CV | 26% | 23% | 35% | 14% | 18% | 14% | 20% | 17% | 19% | 19% | 12% | |
| | différence relative amont/aval | 21% | 17% | 0% | 4% | 4% | -5% | -8% | 3% | 5% | 4% | 1% | |
| Madeira | 3 - Orthon - Madre de Dios - Beni | amont | 21 | 18 | 33 | 56 | 27 | 11 | 43 | 179 | 17 | 20 | 8 793 |
| | | CV | 79% | 115% | 63% | 52% | 64% | 50% | 59% | 45% | 56% | 57% | 32% |
| | Beni | aval | 19 | 26 | 33 | 56 | 29 | 12 | 48 | 180 | 18 | 21 | 9 752 |
| | | CV | 61% | 41% | 42% | 27% | 35% | 38% | 35% | 20% | 27% | 28% | 25% |
| | | différence relative amont/aval | 8% | -38% | -1% | 1% | -9% | -8% | -11% | -1% | -5% | -6% | -10% |
| | 4 - Mamoré - Itenez | amont | 18 | 17 | 34 | 34 | 24 | 11 | 33 | 127 | 13 | 15 | 6 333 |
| | | CV | 73% | 53% | 35% | 34% | 31% | 42% | 48% | 29% | 36% | 37% | 27% |
| | Mamoré | aval | 21 | 22 | 38 | 40 | 28 | 13 | 39 | 145 | 15 | 18 | 8 071 |
| | CV | 71% | 70% | 26% | 21% | 20% | 31% | 28% | 22% | 31% | 31% | 24% | |
| | différence relative amont/aval | -15% | -27% | -10% | -16% | -16% | -19% | -16% | -14% | -16% | -16% | -24% | |
| 5 - Beni - Mamoré | amont | 40 | 49 | 71 | 95 | 58 | 25 | 88 | 323 | 34 | 39 | 17 823 | |
| | CV | 66% | 54% | 33% | 25% | 28% | 35% | 32% | 21% | 29% | 29% | 25% | |
| Madeira | aval | 11 | 58 | 56 | 99 | 53 | 22 | 87 | 256 | 29 | 34 | 17 359 | |
| | CV | 107% | 19% | 25% | 15% | 19% | 21% | 19% | 14% | 17% | 17% | 14% | |
| | différence relative amont/aval | 115% | -17% | 24% | -3% | 8% | 14% | 0% | 26% | 15% | 13% | 3% | |

Dans le contexte du Madeira, la cohérence des flux amont-aval est moins respectée. A la confluence du Beni (3) les flux amont de SO_4 sont sous-évalués de près de 40% par rapport à la confluence et les flux d'eau amont sont sous-évalués de près de 10%. Les flux de Si sont cohérents à 11%. Les flux des autres éléments sont cohérents à moins de 10% près. Les valeurs d'incertitudes attachées à l'évaluation de l'exportation de ces éléments est supérieure à cette différence relative à la confluence. Les incertitudes sur les analyses de ces éléments peuvent expliquer en partie les déséquilibres constatés. L'ordre de grandeur de ces flux à la confluence est cependant respecté (à l'exception de SO_4). Ces flux sont très inférieurs à ceux mesurés dans des contextes similaires (avant-pays) sur le Solimões.

A la confluence du Mamoré-Itenez, les flux d'éléments majeurs amont sont supérieurs aux exportations à la confluence. Ce même constat est aussi réalisé pour les débits, ce qui explique ce déséquilibre amont-aval dans les bilans. L'ordre de grandeur amont/aval est néanmoins respecté.

A la confluence Beni – Mamoré vs Madeira nous comparons des données acquises dans les années 80 (tributaires amonts) et dans les années 2000. Malgré la prise en compte de périodes différentes, le bilan de flux d'eau est respecté à 4%. Les bilans de Si, Ca et Mg sont respectés à 10%. SO_4 , HCO_3 , K et les exportations totales en matière dissoutes sont cohérents à 20%. L'évaluation du flux de Na est moins cohérente et peut être en partie expliquée par l'incertitude associée aux calculs de flux amont. Cl est par contre nettement surestimé dans les tributaires amont. Il conviendra d'être prudent quant à l'interprétation des bilans de chlorure du bassin du haut Madeira.

Ce test nous permet de montrer que globalement les bilans aux confluences sont relativement bien respectés. Ceci nous permet de proposer des bilans par sous-bassins en considérant que seuls les bilans de Cl et Na dans certains contextes sont à considérer avec précaution.

D'après ces résultats, il est possible d'évaluer des bilans amont-aval par sous-bassins (flux en aval – flux en amont) afin d'estimer les apports de plaine. Sur la base des données HYBAM et ORE-HYBAM, une erreur de 5 % sur ces bilans annuels par sous-bassin peut être considérée pour Ca, Mg, K, Si, HCO_3 et matière dissoute totale (MD et MDSi). Il conviendra d'être prudent dans les interprétations des bilans de SO_4 , Cl et Na.

Pour les bassins de la période PHICAB, une erreur de 10% peut être considérée pour K et Si, de 15% pour HCO_3 , Na, Mg et les exportations de matière dissoutes totales et de 20% pour Cl et Ca. Il conviendra d'être prudent quant aux interprétations des bilans par sous-bassin de ces contextes. L'incertitude sur les flux interannuels calculés est équivalente ou supérieure à cette incertitude aux confluences.

2.3.6 La variabilité hydrologique interannuelle.

Le suivi de la chimie des cours d'eau est limité dans le temps de 1 à 8 ans selon les stations. Nous disposons généralement de séries plus longues de suivi de l'hydrologie.

Espinoza et al. (2009), a étudié en détail la variabilité hydrologique des différents hydrosystèmes amazoniens à partir des chroniques d'une sélection de stations. La période d'analyse qu'ils prennent en compte s'étend de 1974 à 2004 à l'échelle des grands hydrosystèmes amazoniens et de 1990 à 2005 dans le domaine andin. Ils analysent les tendances de 3 variables : Q_{moy} , Q_{max} et Q_{min} (débit moyen annuel, maximal annuel et minimal annuel respectivement). Ils montrent que :

- Les principales modifications de ces variables ont lieu dans le domaine andin à travers une diminution du Q_{moy} dans les bassins amont du Madeira et dans les sous-bassins centraux et sud de l'Amazonas.
- A l'ouest et au sud-ouest du bassin, une rupture est enregistrée pour Q_{min} en 1992 sur le Madeira et en 1986 sur l'Amazonas avec une diminution de 18% du Q_{min} annuel à ces dates.
- En contraste avec ces résultats, une augmentation de Q_{moy} et Q_{max} est observée sur les fleuves du nord-ouest du bassin. 16% d'augmentation du Q_{max} est enregistré après 1992.
- Cette opposition de comportement hydrologique nord-ouest vs ouest/sud-ouest se compense à l'échelle du bassin. A l'exutoire, les indices Q_{max} , Q_{moy} et Q_{min} n'évoluent donc pas significativement.

Nous disposons de données de 1 à 8 années de suivi de la chimie des cours d'eau du haut Solimões durant les années 2000 et de 1 à 3 années de suivi de la chimie des cours d'eau du haut Madeira durant les années 1980. Nous cherchons donc à savoir si, d'un point de vue hydrologique, ces deux jeux de données peuvent faire l'objet d'une seule analyse régionale ou s'il est important de les séparer dans notre analyse. Pour se faire, nous proposons de comparer les variables hydrologiques caractéristiques de 3 de ces années de suivi de l'hydrochimie au cours des années 1987-1989 avec celles des années 2005-2007. Nous chercherons à répondre à la question suivante : Dans quelle mesure ces deux périodes sont-elles différentes d'un point de vue hydrologique?

Cette démarche se distingue de celle adoptée par Espinoza et al. (2009), dans la mesure où nous cherchons à estimer non pas l'évolution dans le temps de l'hydrologie au cours de la chronique, mais à évaluer dans quelle mesure les valeurs de débits enregistrées au cours des deux périodes échantillonnées sont différentes.

Dans un premier temps, nous calculons par année les variables hydrologiques indicateurs des événements extrêmes (étiages et crues). Dans un second temps nous calculons la moyenne de ces variables sur ces trois ans aux stations disposant de données hydrologiques au cours de ces deux périodes.

Pour chaque année, les variables hydrologiques suivantes sont calculées (la valeur minimale se rapporte à l'étiage le plus prononcé au cours de l'année et la valeur maximale se rapporte à la crue la plus importante au cours de l'année) :

- Variables correspondant au régime moyen annuel et mensuel :
 - o Qmoy (débit moyen annuel)
 - o Q30max et Q30min (moyenne mobile des débits journaliers sur 30 jours consécutifs maximal et minimal)
- Variables représentant les périodes extrêmes :
 - o Q7max et Q7min (moyenne mobile des débits journaliers sur 7 jours consécutifs maximal et minimal)

→ Ces variables sont calculées pour chaque année et pour chaque variable puis, pour chacune d'entre elles, la moyenne et l'écart-type des années 1987-1989 d'une part et des années 2005-2008 d'autre part est calculé.

Afin de comparer ces deux périodes, nous calculons la différence relative (D%) de chaque variables hydrologique Q moyennes (Qmoy, Q7min, Q7max, Q30min, Q30max) entre les deux périodes selon la formule :

$$D\% = \frac{(Q_{05-07} - Q_{87-89})}{\bar{Q}}$$

Avec Q_{05-07} la moyenne de la variable Q (Qmoy, Q30min, Q30 max, Q7min, Q7max), Q_{87-89} et \bar{Q} la moyenne de Q sur les deux périodes.

Sur l'ensemble des stations étudiées, ces deux périodes présentent une différence relative de débit moyen inférieure à 13%. Au cours des périodes de crue (sur 7 et 30 jours), cette différence est généralement faible ($< \pm 10\%$) à l'exception du Beni à Rurrenabaque où une augmentation d'environ 20% des Q7max et Q30max est enregistrée entre la période 87-89 et 05-07.

Les débits d'étiages cumulés sur 7 jours et 30 jours varient plus. En effet, les stations de sortie d'avant-pays Tamshiyacu, Tabatinga sur l'Amazonas-Solimões et Porto Velho sur le haut Madeira sont soumises à une diminution des débits d'étiage de près de 25%. Ce constat n'est pas relevé dans les Andes à la station de Borja contrairement à la station de Rurrenabaque à laquelle une augmentation des débits d'étiages de l'ordre de 50% est calculée. (Tableau 2-14)

Pour l'étude des dynamiques de transferts de matière par hydrosystème à l'échelle mensuelle, l'analyse sera effectuée par grands hydrosystèmes et par période. Pour la proposition de bilans annuels, les différents bassins des Andes et d'avant-pays, ces données peuvent être croisées et comparées pour la variable hydrologique. Les valeurs pour lesquels les différences relatives les plus importantes sont enregistrées étant en période de basses eaux, ils affectent moins les flux hydriques annuels. Dans le cadre d'un bilan de matière dissoute, nous considérons la composition chimique des eaux comme homogène entre les années 1980 et les années 2000.

Si la différence des valeurs de débit des évènements extrêmes peut être importante entre les deux périodes, celle des débits annuels est plus faible. Une incertitude de l'ordre de 20% peut être considérée pour une comparaison entre les deux périodes, soit l'équivalent des valeurs de coefficients de variation interannuelle des flux. Les possibles effets de ces modifications de débits entre années 1980 et 2000 seront pris en compte lors de l'interprétation des résultats.

Tableau 2.14. Différence moyenne et différence relative des variables hydrologiques Q, Q7min, Q7max, Q30min et Q30max entre la période 1987-1989 et la période 2005-2007.

| station | différence moyenne 1987-1989 vs 2005-2007 (mm) | | | | | différence relative (%) | | | | |
|--------------|--|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------|-------|--------|--------|
| | Qmoy | Q7max | Q7min | Q30max | Q30min | Qmoy | Q7max | Q7min | Q30max | Q30min |
| | mm.an ⁻¹ | mm.semaine ⁻¹ | mm.semaine ⁻¹ | mm.mois ⁻¹ | mm.mois ⁻¹ | | | | | |
| Borja | -31 | 246 | -77 | 168 | -47 | -2% | 9% | -18% | 7% | -10% |
| Tamshiyacu | -157 | -222 | -96 | -225 | -104 | -12% | -11% | -18% | -11% | -19% |
| Tabatinga | -100 | -118 | -62 | -120 | -56 | -8% | -7% | -9% | -7% | -9% |
| Rurrenabaque | 76 | 505 | 81 | 533 | 83 | 9% | 16% | 47% | 18% | 48% |
| Guyaramerin | -118 | -119 | -8 | -119 | -9 | -16% | -16% | -17% | -16% | -18% |
| Porto Vehlo | -39 | -36 | -27 | -39 | -28 | -7% | -3% | -28% | -3% | -28% |

➔ Bilan évaluation des erreurs et sources d'incertitudes :

Cette exploration des différentes sources d'incertitudes et d'erreurs, non exhaustive, nous permet d'identifier les paramètres les plus susceptibles d'altérer l'interprétation des résultats. La somme des erreurs déterminées (analytiques, logistiques, méthodologiques) dans ces différentes sous-parties produirait probablement des valeurs très supérieures à 100% alors que l'étude de la cohérence spatiale des flux calculés intégrant la totalité de cette « chaîne de traitement » nous montre qu'ils sont bien mieux évalués.

Pour l'interprétation des résultats nous considérons donc prioritairement l'erreur proposée sur le calcul des flux annuels en accord avec la méthode de calcul de flux utilisée et nous prenons en compte celle estimée lors de l'évaluation de la cohérence spatiale. D'une manière générale, une erreur de 20% sur les évaluations des flux de matières dissoutes semble être une estimation raisonnable.

2.3.7 Calcul des flux dissous par sous-bassin

A partir des valeurs de flux dissous, nous proposons de calculer le flux spécifique de production et la valeur d'incertitude associée pour chaque élément majeur par sous-domaine. Le tableau 2-15 présente les soustractions effectuées pour la détermination des flux de chaque sous-bassin. Les résultats de ces calculs seront ensuite utilisés pour décrire la variabilité spatiale des flux de production de la matière dissoute.

L'incertitude associée à ces nouvelles valeurs de flux pour un sous-bassin donné correspond à la somme des valeurs d'incertitude des flux de chaque station utilisée.

Tableau 2.15. Détail des calculs des valeurs de flux de matières dissoutes par sous-bassin (flux aval soustraient des flux amont). Pour les stations d'exutoire des principaux hydrosystèmes (Amazonas : TAM ; Amazonas Solimões : TAB ; Beni : CE ; Mamoré : GUA ; Haut Madeira : PVE), nous ne soustrayons pas les flux amont afin de présenter le flux moyen de l'hydrosystème considéré.

| hydrosystème | rivière | Zone | code | calcul de flux par sous-bassin | Confluence (Moyenne du bassin) |
|---------------------|--------------------------|---|------|--------------------------------|---|
| Napo | Aguarico | Andes | NL | NL | |
| | Jatunyacu | Andes | DJI | DJI | |
| | Napo | Andes | FO | FO-DJI | |
| | Coca | Andes | SEB | SEB | |
| | Napo | Avant-pays | NR | NR-SEB-FO | |
| | Napo | Avant-pays | BEL | BEL-NL-NR | |
| Marañón | Santiago | Andes | SAN | SAN | |
| | Marañón | Andes | BOR | BOR-SAN | |
| | Pastaza | Andes | PUN | PUN | |
| | Huallaga | Andes | CHA | CHA | |
| | El Tigre | Avant-pays | NY | NY | |
| | Marañón | Avant-pays | SR | SR-PUN-BOR-CHA-NY | |
| Ucayali | Ucayali | Andes | ATA | ATA | |
| | Ucayali | Avant-pays | JH | JH-ATA | |
| Amazonas - Solimões | Amazonas-Marañón/Ucayali | Andes et avant-pays | TAM | TAM | station de validation à la confluence SR + JH |
| | Amazonas - Solimões | Andes et avant-pays | TAB | TAB | station de validation à la confluence TAM + BEL |
| Beni | Orthon | plaine | CAR | CAR | |
| | Madre de Dios | Avant-pays | MIR | MIR | |
| | Beni | Andes | RUR | RUR | |
| | Beni | Avant-pays | PCH | PCH-RUR | |
| | Beni | Andes et avant-pays | CE | CE | station de validation à la confluence CAR+MIR+PCH |
| Mamoré | Grande | Andes | ABA | ABA | |
| | Ichilo | Andes | PVI | PVI | |
| | Mamoré | Avant-pays | COOP | COOP-PVI-ABA | |
| Itenez | Itenez | Bouclier | VG | VG | |
| | Mamoré | Andes, avant-pays et bouclier brésilien | GUA | GUA | station de validation à la confluence VG + COOP |
| Madeira | Madeira | Haut Madeira | PVE | PVE | station de validation à la confluence GUA+CE |
| | Purus | Plaine | LAB | LAB | |
| Amazone | Amazone | plaine et boucliers | OBI | OBI-TAB-MIR-COOP | |

2.4 Spatialisation des informations géographiques

Afin d'interpréter la répartition des flux hydrochimiques annuels, l'acquisition de données géographiques complémentaires est nécessaire. Ces paramètres sont : la topographie (altitudes, limites des bassins versants, etc...), la géologie et la lithologie, l'occupation des sols, la répartition des précipitations. L'extraction de ces informations a été permise par l'utilisation du SIG (Système d'Information Géographique) ArcGis (ESRI).

Pour comparer des informations géographiques occupant le même espace, il est nécessaire de choisir un système de géoréférencement et de projection homogène pour les différentes couches d'information importées. Le système de géoréférencement permet de placer chaque information géographique selon les coordonnées longitude (X) et latitude (Y) pour un ellipsoïde de référence donné (coordonnées X et Y en degrés décimales). Nous utilisons le système de géoréférencement (ou datum) mondial WGS 1984.

Pour le calcul de l'aire d'une « couche », il est nécessaire de projeter cette donnée selon un système de projection dit « équivalent » (qui modifie les angles mais ne modifie pas les surfaces). Le choix d'un système de projection homogène sur l'ensemble de la zone à l'étude repose sur un compromis entre précision du calcul des surfaces et étendue de l'emprise géographique de ce système de projection.

Nous avons comparé l'effet de plusieurs systèmes de projection « équivalents » sur le calcul de l'aire d'un bassin afin de choisir la plus adaptée au contexte étudié (v. tableau 2-16).

Tableau 2.16. Exemple de calcul d'aire du bassin hydrographique du haut Marañón à la station Borja suivant différents systèmes de projection.

| Projection | Aire (km ²) |
|--|-------------------------|
| UTM Zone 18 S | 114519,4 |
| Projection Callède | 114232,9 |
| South America Albers Equal Area Conic | 114236,5 |
| South America Lambert Azimuthal Equal Area | 114235,7 |
| World Mercator | 115491,8 |

Les valeurs d'aires calculées selon les différents systèmes de projection varient peu (environ 1% d'écart entre les valeurs extrêmes). Nous avons choisi le système de projection conique Albers par élimination. Le système de projection Transverse Universelle de Mercator (UTM) est défini pour des zones réduites à des bandes de 1° d'arc au maximum et donc plus difficile à manipuler à une échelle spatiale couvrant plusieurs degrés d'arc. La méthode Callède consiste à calculer des longueurs d'arc en kilomètres à partir de l'équateur pour les latitudes et à partir d'un méridien d'origine pour les longitudes. Cette méthode est précise mais elle n'est pas développée sous ArcGis. World Mercator est un système de projection mondial donc moins précis pour des aires géographiques locales. Le système Lambert azimuthal aurait aussi pu constituer une option.

Les caractéristiques du système de projection et du datum choisi sont reportées ci-dessous :

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Nom système : | System Alber Equal Area Conic |
| Projection: | Albers |
| False_Easting: | 0,00000000 |
| False_Northing: | 0,00000000 |
| Central_Meridian: | -64,00000000 |
| Standard_Parallel_1: | 0,00000000 |
| Standard_Parallel_2: | -14,00000000 |
| Latitude_Of_Origin: | 0,00000000 |
| Linear Unit: | Meter |
| Geographic Coordinate System: | GCS_WGS_1984 |
| Datum: | D_WGS_1984 |
| Prime Meridian: | Greenwich |
| Angular Unit: | Degree |

2.4.1 Reliefs et délimitation des bassins

La donnée de représentation du relief utilisée est le MNT (Modèle Numérique de Terrain) SRTM90 (*Shuttle Radar Topography Mission – 90m*). Un MNT est une information géoréférencée sous forme de grille (raster) pour laquelle à chaque pixel est associée une valeur d'altitude (en mètre). La taille de chaque pixel du SRTM90 est de 90x90m.

Les outils Prepro 2000 ou « Hydrology » de ArcGis, permettent de tracer le réseau hydrographique et de déterminer les limites de bassins versants à partir du MNT. De nombreux documents techniques commentent cette procédure en détails. Au sein d'HYBAM nous pouvons citer le document de Mialocq et Cochonneau (2005) dont les auteurs ont générés une grande partie les limites de bassins andins de l'Amazone à partir du SRTM90. Nous présentons les principales étapes d'extraction en annexe 4.

Le travail effectué sur cette base s'est principalement porté sur la délimitation des bassins. Il a consisté à convertir le système de projection des informations présentes dans la base de données HYBAM, à tracer les limites de bassins versants à quelques stations et à préciser la délimitation de ces surfaces afin d'homogénéiser ces couches d'informations en terme de limites.

L'utilisation de ce MNT a aussi permis d'extraire les valeurs de pente moyenne pour chaque sous-bassin.

2.4.2 Géologie et lithologie

Un travail important de compilation et une homogénéisation des nomenclatures des informations géologiques au 1/1000000 des instituts de géologie des pays andins et du Brésil a été réalisé pour les besoins du présent travail. DGGM (Dirección General de Geología y Minas) (Baldock, 1982), (INGEMMET, 1999)(Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, Investigación Geológica, 1999), (SERGEOMIN and YPFB, 2000) (Servicio Nacional de Geología y Minería and Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos, 2000) et CPRM (Serviço geológico do Brazil) en Equateur, au Pérou, en Bolivie et au Brésil respectivement.

Cette compilation a été effectuée en plusieurs étapes :

- Homogénéisation des systèmes de projection de chaque source de données.
- Adaptation des limites de couches au niveau des frontières.
- Classifier les lithologies (491 classes en espagnol et en portugais) selon la lithologie de premier ordre (première lithologie nommée – 129 classes) puis selon la typologie rapportée sur la figure 1-9 dans le chapitre 1 (8 classes). 1 niveau de typologie supplémentaire a été ajoutés (évacuaires, carbonates, roches sédimentaires clastiques, roches plutoniques et métamorphiques et roches volcaniques). Les typologies créées sont proposées en anglais.
- Classification des âges géologiques (ère, système, série) dans une langue commune.
- Remplissage des lacunes sur la base de la bibliographie et de la cohérence régionale.

Le tableau 2-17 présente la diversité lithologique de chaque sous-bassin.

Tableau 2.17. Lithologie (et géologie pour les roches sédimentaires silico-clastiques et lutites) des sous-bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. Source : cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil). Abbréviation : quat. Quaternaire, cén. Cénozoïque ; pal. Paléozoïque ; prot. Protérozoïque ; évap. Evaporites ; volc. Volcanique ; plut. Plutonique. Les informations des bassins surlignés en gris correspondent à la somme des surfaces de l'ensemble du bassin concerné (v. tableau 2-15 pour le détail des sous-bassins). Ces surfaces (en %) correspondent aux premières lithologies nommées dans le champ « lithologie » des données sources. Dans la colonne « code », les sous-bassins andins sont en gras et les sous-bassins d'avant-pays et de plaine sont en italique.

| hydrosystème | code | roches sédimentaires | | | | | | | carb. | Evap. halite (dômes salins) | roches felsiques | | roches mafiques et ultramafiques (volc. + plut.) | roches métamorphiques | surface totale (km ²) | |
|---------------------|-------------|--------------------------|------|-----|------|------|---------|-----|-------|-----------------------------|------------------|-------|--|-----------------------|-----------------------------------|--------|
| | | silico-clastiques mixtes | | | | | lutites | | | | volc. | plut. | | | | |
| | | quat. | cén. | més | pal. | prot | cén. | més | | | pal. | | | | | |
| Napo | NL | 13 | 9 | | | | 12 | 12 | | | 14 | 26 | | 6 | 4574 | |
| | SEB | 10 | 6 | 1 | | | 6 | 16 | | | 24 | 13 | 0,2 | 24 | 5263 | |
| | DJI | 0,5 | 0,2 | | | | 4 | 3 | 0,6 | | 39 | 28 | 0,8 | 24 | 3114 | |
| | FO | 23 | 36 | 3 | | | 9 | 16 | | | 6 | 7 | 0,1 | | 9234 | |
| | <i>NR</i> | 38 | 62 | | | | | | | | | | | | 9598 | |
| | <i>BEL</i> | 42 | 58 | | | | 0 | | | | | | | | 68201 | |
| Marañón | PUN | 10 | 1 | 2 | | | 3 | 2 | 0,1 | | 57 | 11 | 3,8 | 11 | 12662 | |
| | SAN | 3 | 3 | 16 | | | 1 | 8 | 3,6 | | 19 | 19 | 5,6 | 21 | 23730 | |
| | BOR | 5 | 8 | 8 | 3 | | 2 | 37 | 1 | 7,2 | 0,03 | 10 | 7 | 12 | 90503 | |
| | CHA | 8 | 20 | 11 | 8 | | 5 | 8 | 0,2 | 9,0 | 0,11 | 2 | 12 | 18 | 68758 | |
| | <i>NY</i> | 62 | 38 | | | | | | | | | | | | 42850 | |
| | <i>SR</i> | 71 | 17 | 7 | | | 2 | 2 | | 0,6 | 0,03 | 0,007 | 0,01 | 0,02 | 118697 | |
| Ucayali | ATA | 10 | 17 | 5 | 12 | | 1 | 7 | 6 | 5,0 | | 17 | 12 | | 190913 | |
| | <i>JH</i> | 46 | 32 | 10 | 1 | | 4 | 5 | 0 | 0,4 | 0,09 | 0 | 2 | | 161579 | |
| Amazonas / Solimões | TAM | 31 | 20 | 7 | 4 | | 2 | 9 | 2 | 3,4 | 0,04 | 8 | 6 | 0,3 | 6 | 721945 |
| | <i>TAB</i> | 32 | 26 | 6 | 4 | | 2 | 8 | 1 | 2,8 | 0,03 | 7 | 6 | 0,2 | 6 | 877337 |
| Beni | RUR | 1 | 21 | 11 | 58 | | | | 6 | 1,7 | | 0,18 | 2 | 0,0 | | 77593 |
| | PCH | 92 | 5 | 1 | 2 | | | | | | | | | | 44697 | |
| | MIR | 65 | 8 | 0 | 4 | | 2 | 1 | 10 | | | 1 | 3 | | 124294 | |
| | CAR | 98 | 2 | | | | | | | | | | | | 33544 | |
| | <i>CE</i> | 56 | 11 | 3 | 18 | | 1,0 | 0,3 | 6 | 0,5 | | 0 | 2 | 0,0 | 2,1 | 284353 |
| Mamore | PVI | 32 | 19 | 2 | 44 | | | | 3 | | | | | | 7863 | |
| | ABA | 3 | 8 | 7 | 61 | 0,1 | | | 18 | 0,0 | | 3 | | | 60489 | |
| | COOP | 83 | 6 | 1 | 8 | | | | 0,5 | 0,4 | | | | | 167190 | |
| | VG | 51 | 6 | 2 | 3 | 9 | | | 0,01 | 0,4 | | 0,1 | 14 | 1,4 | 12 | 355074 |
| | <i>GUA</i> | 55 | 6 | 2 | 11 | 6 | | | 2 | 0,4 | | 0 | 8 | 0,8 | 8 | 620683 |
| Madeira | PVE | 56 | 8 | 2,6 | 12 | 4 | 0,3 | 0,1 | 3 | 0,4 | | 0 | 6 | 0,6 | 7 | 987494 |
| Purus | <i>LAB</i> | 25 | 70 | | | 0 | | | | | | 0 | 0,1 | 5 | 226557 | |

Les zones d'avant-pays et de plaine sont composées à plus de 70% de roches sédimentaires silico-clastiques (principalement du Quaternaire et du Tertiaire). Les lutites affleurent essentiellement dans les bassins andins. La proportion de roches felsiques et métamorphiques affleurant dans les bassins andins décroît du nord au sud.

Les formations carbonatées et les évaporites sont essentiellement rencontrées dans les bassins andins du Marañón et de l'Ucayali.

2.4.3 La végétation

La carte d'occupation des sols est issue de l'information en libre accès de la communauté européenne (SAM2000 : Eva et al., 2002). Parmi les différentes classifications proposées, nous utilisons la suivante : forêt, forêt arbustive, prairie, glacier, mosaïque agriculture/forêts, sols peu ou pas végétalisés, zone urbaines et masses d'eau.

Cette classification est hiérarchisée sur les critères de couverture au sol et hauteur de végétation.

Par ailleurs, à partir de la base de données POSTEL (<http://postel.mediasfrance.org>), le pourcentage de couverture végétal a pu être extrait. Cette information, acquise par imagerie spatiale à bord du satellite SPOT4 dans le cadre du programme Cyclope, est limitée par la couverture nuageuse. Cette dernière étant très souvent importante au niveau du piedmont andin, il a été nécessaire de combiner l'information acquise à plusieurs dates. La combinaison des images du 14/10/2005, du 04/10/2006 et du 05/01/2007 permet la création d'une couche raster couvrant la majeure partie du domaine étudié (quelques pixels demeurent non renseignés du fait d'une couverture nuageuse présente sur ces 3 couches).

Comme hypothèse de travail, nous considérons que ces critères sont potentiellement liés à la capacité de la végétation à agir sur les sols. La surface occupée par la couverture végétale rend compte de la surface de sols affectée par l'effet de la végétation à extraire de la matière du sol et/ou à fournir de la matière au système. La hauteur des formations végétales est en relation avec le développement racinaire, aussi en lien avec sa capacité à agir sur le système pédologique.

2.4.4 L'écoulement

Les valeurs d'écoulement sont calculées par sous-bassin à partir de la soustraction des apports hydriques amont par rapport aux apports hydriques aval (voir tableau 2.16 pour les soustractions effectuées).

2.4.5 Présentation des données géographiques

Le tableau 2.18 présente les caractéristiques moyennes d'écoulement, d'altitude, de température moyenne (en relation avec l'altitude), de précipitation et de couverture végétale pour chaque sous-bassin défini dans le tableau 2.16.

Tableau 2.18. Caractéristiques géographiques des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. Couverture végétale : POSTEL (<http://postel.mediasfrance.org>); écoulement : données PHICAB/HYBAM ; précipitation : d'après Espinoza et al., 2009a ; altitude, pentes, surfaces : SRTM90. La température T est calculée selon la relation : $T = -0,00484 * \text{altitude} + 27,28$ définie dans le chapitre 1.

| hydrosystème | code | domaine | surf bv (km ²) | centroïde du bassin | | %couv végétale | écoulement (mm/an) | précipitation (mm/an) | altitude (m) | T°C (T = -0,00484*alt + 27,28) | pente (%) |
|---------------------|------|------------------|----------------------------|---------------------|----------|----------------|--------------------|-----------------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| | | | | x | y | | | | | | |
| Napo | NL | Andes | 4593 | -77,3744 | 0,097 | 53 | 3443 | 3445 | 1908 | 18 | 18 |
| | SEB | Andes | 5291 | -77,5978 | -0,2173 | 48 | 2686 | 3253 | 2644 | 14 | 18 |
| | DJI | Andes | 3124 | -78,1774 | -0,879 | 43 | 2622 | 2331 | 2946 | 13 | 21 |
| | FO | Andes | 9234 | -77,5451 | -0,7473 | 58 | 2861 | 3889 | 827 | 23 | 9 |
| | NR | avant-pays | 9598 | -76,3457 | -0,5463 | 60 | 2199 | 3495 | 275 | 26 | 2 |
| | BEL | avant-pays | 68195 | -75,3474 | -1,1758 | 59 | 1704 | 2925 | 213 | 26 | 2 |
| Marañón | PUN | Andes | 12687 | -78,3672 | -1,6052 | 31 | 1760 | 1463 | 2952 | 13 | 15 |
| | BOR | Andes | 23732 | -78,6471 | -3,4525 | 44 | 1850 | 1567 | 2080 | 17 | 18 |
| | SAN | Andes | 90505 | -77,9718 | -5,3277 | 33 | 1245 | 1248 | 2219 | 17 | 18 |
| | CHA | Andes | 68741 | -76,7217 | -7,5677 | 44 | 1379 | 1621 | 1901 | 18 | 17 |
| | NY | avant-pays | 42850 | -75,8054 | -2,7755 | 60 | 1546 | 2508 | 205 | 26 | 2 |
| | SR | avant-pays | 118740 | -76,1215 | -6,5857 | 59 | 1491 | 1867 | 298 | 26 | 3 |
| Ucayali | ATA | Andes | 190844 | -73,7336 | -12,6586 | 24 | 949 | 1066 | 2909 | 13 | 16 |
| | JH | (avant-pays) | 161749 | -74,5721 | -7,8567 | 56 | 1168 | 1957 | 457 | 25 | 5 |
| Amazonas / Solimões | TAM | Andes-avant-pays | 722089 | | | 44 | 1264 | 1605 | 1514 | 20 | 11 |
| | TAB | Andes-avant-pays | 880320 | | | 44 | 1254 | 1749 | 1307 | 21 | 10 |
| Beni | RUR | Andes | 69980 | -67,5945 | -15,8309 | 33 | 829 | 1406 | 2320 | 16 | 20 |
| | PCH | Andes | 44399 | -67,3685 | -13,089 | 47 | 1028 | 2077 | 250 | 26 | 2 |
| | MIR | Andes-avant-pays | 124231 | -69,4152 | -13,3501 | 50 | 1391 | 2552 | 994 | 22 | 8 |
| | CAR | plaine | 33485 | -68,8558 | -11,7515 | 57 | 450 | 2259 | 281 | 26 | 2 |
| | CE | Andes-avant-pays | 276350 | | | 46 | 1119 | 2140 | 1111 | 22 | 9 |
| Mamore | VG | Andes | 354022 | -62,0194 | -15,4169 | 40 | 189 | 1431 | 278 | 26 | 2 |
| | ABA | Andes | 59311 | -65,1079 | -18,3939 | 11 | 173 | 733 | 2572 | 15 | 16 |
| | PVI | Andes | 7886 | -64,5032 | -17,4033 | 52 | 1973 | 1449 | 1061 | 22 | 11 |
| | COOP | avant-pays | 166970 | -65,0012 | -17,4706 | 41 | 647 | 1931 | 427 | 25 | 3 |
| | GUA | Andes-avant-pays | 618220 | | | 38 | 414 | 1510 | 544 | 25 | 4 |
| Madeira | PVE | Andes-avant-pays | 954290 | | | 41 | 577 | 1708 | 684 | 24 | 5 |
| Purus | LAB | plaine | 226552 | -68,378 | -8,9399 | 56 | 779 | 2085 | 200 | 26 | 3 |

L'altitude moyenne (en relation avec la température moyenne) et la pente moyenne présentent une très bonne corrélation (Tableau 2-19) dans les différents sous-bassins étudiés ($R^2 > 0,9$).

Tableau 2.19. Matrice de corrélation entre les différentes caractéristiques géographiques.

| | %couv végétale | écoulement | précipitations | altitude | T°C |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| écoulement | 0,411 (p-value=0,051) | | | | |
| précipitations | 0,718 (p-value=0) | 0,706 (p-value=0) | | | |
| altitude | -0,713 (p-value=0) | 0,236 (p-value=0,279) | -0,326 (p-value=0,13) | | |
| T°C | 0,702 (p-value=0) | -0,248 (p-value=0,255) | 0,309 (p-value=0,152) | -0,999 (p-value=0) | |
| pente | -0,591 (p-value=0,003) | 0,327 (p-value=0,128) | -0,258 (p-value=0,234) | 0,945 (p-value=0) | -0,944 (p-value=0) |

Les valeurs d'écoulement et de précipitations présentent une bonne corrélation ($>0,7$), l'imprécision importante des valeurs moyennes de précipitation dans le domaine andin ($>20\%$, Espinoza et al., com. pers.) explique la dispersion importante de ces valeurs.

La couverture végétale décroît avec l'altitude. Elle est systématiquement supérieure à 40% pour les bassins dont l'altitude moyenne est inférieure à 1000m. Pour les bassins andins, la couverture végétale augmente avec l'intensité de l'écoulement selon un axe nord-sud (Figure 2-18).

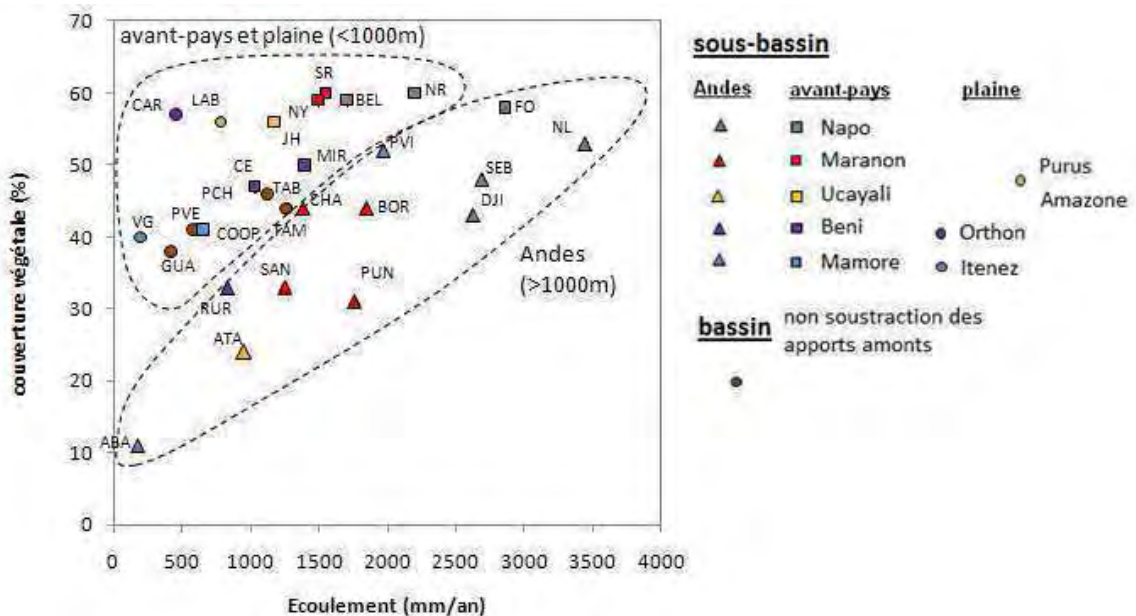


Figure 2-18. Relation entre écoulement et couverture végétale dans les bassins de la zone d'étude.

2.4.6 Exploitation des données géoréférencées

Si ces données géoréférencées sont des sources essentielles d'information pour l'interprétation des données, elles ne permettent cependant pas de proposer un lien quantitatif entre les flux spécifiques de production de chaque élément majeur et les surfaces soumises à l'altération. En effet, les premiers essais d'approche globale et statistique du jeu de données n'ont pas permis de mettre en évidence des liens quantitatifs concluants pour expliquer la variation spatiale des flux spécifiques d'éléments dissous.

Ceci est lié à plusieurs raisons :

- L'information lithologique ne concerne que les lithologies superficielles dominantes. Certaines lithologies, susceptibles d'influencer particulièrement la qualité des eaux des domaines considérés (ex : évaporites), ne sont que ponctuellement représentées, de plus cette information ne témoigne pas des apports souterrains. De même, l'activité anthropique dont la répartition n'est pas connue avec précision, peut influencer de manière variable la qualité géochimique des cours d'eau. Nous montrerons que c'est finalement l'étude de la géochimie des eaux qui peut nous renseigner sur la nature des sources locales de production de certains éléments majeurs.
- La complexité des processus en jeu dans la mobilisation de la matière ne nous permet pas, sur la base des informations utilisées et selon les échelles considérées, de présenter un lien statistique homogène sur l'ensemble de l'aire d'étude.
- La taille des bassins étant variable ($10^3 \rightarrow 10^6 \text{ km}^2$), l'effet d'échelle en lien avec la résolution spatiale de la variable considérée peut altérer l'analyse.
- Certains éléments (ex : Si, K) répondent à une dynamique de production relativement simple dont la variabilité spatiale de production de premier ordre est essentiellement expliquée par celle de l'écoulement. Dans ce cas, si la diversité des contextes peut être constatée, leur quantification n'apporte pas d'information supplémentaire à la discussion.

Une approche semi-quantitative consistant à mettre en relation au premier ordre les flux de matières dissoutes avec ces paramètres géographiques permet, en partie, de répondre aux objectifs précédemment fixés. C'est la démarche que nous adopterons dans la suite de ce travail.

La démarche de ce travail est donc exploratoire. Elle consiste à identifier, par zone géographique, les principales sources de matière et les principaux paramètres possiblement en jeu dans les processus de mobilisation. Ce travail permettra de guider une approche plus localisée et plus mécanistique des processus d'altération en jeu.

2.5 Conclusion chapitre 2

Ce chapitre a permis de présenter la démarche adoptée pour l'acquisition des données géochimiques, hydrologiques et infogéographiques de la zone d'étude. Une démarche critique a été mise en oeuvre pour la constitution de la base de données géochimiques aux stations étudiées et pour l'identification des possibles sources d'incertitude associées à son acquisition et à son exploitation. Enfin, parmi différentes méthodes de calculs de flux dissous annuels, la méthode MIC (somme des flux moyen mensuels interannuels) est privilégiée.

C'est sur la base de ces données et de ces calculs que les chapitres suivants présentent les bilans de matières dissoutes par sous-bassin et proposent d'identifier les facteurs explicatifs de premier ordre de la variabilité des flux de matières dissoutes dans les différents domaines étudiés.

CHAPITRE 3

VARIABILITE SPATIALE DES FLUX D'ELEMENTS DISSOUS DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE

Chapitre 3. VARIABILITE SPATIALE DES FLUX D'ELEMENTS DISSOUS DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE

La composition en éléments majeurs des eaux de rivières dépend de nombreux facteurs tels que la proportion d'eau provenant du ruissellement ou des nappes (avec des compositions en éléments dissous différentes), les apports atmosphériques (pluies et poussières), les réactions biologiques ou physico-chimiques (elles-mêmes dépendantes de la complexité de l'organisation interne de chaque bassin), le mélange des eaux de plusieurs tributaires, les apports anthropiques... (Meybeck, 1979 ; Berner et Berner, 1987 ; Picouet, 1999 ; Viers et al., 2007).

Dans ce chapitre nous proposons, à partir des valeurs de flux annuels précédemment calculés, de présenter d'une part le bilan de production en matière dissoute de la zone d'étude et, d'autre part, d'identifier le lien de premier ordre entre la variabilité spatiale des flux spécifiques de matières dissoutes et celle des caractéristiques géographiques.

Par ailleurs, le sous-chapitre 3.3 présente l'effet potentiel de l'activité anthropique sur la chimie des eaux du Rio Tigre (avant-pays Marañón).

3.1 Bilan des flux dissous des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie

A partir du calcul précédemment présenté, le bilan de production de matière dissoute totale et pour chaque élément peut être présenté par hydrosystème et par domaine (Andes/avant-pays/plaine).

La figure 3-1 présente la contribution relative de production de chaque élément majeur aux exportations de l'Amazonie (incluant l'Amazonie à Óbidos, le Tapajós à Itaituba et le Xingu à Altamira) ainsi que leur contribution relative au débit et à la surface drainée.

L'ensemble des bassins andins (incluant les zones d'avant-pays) contribue à ~25% des apports hydriques de l'Amazonie. Le tableau 3-1 présente un résumé de ces données par hydrosystème.

La matière dissoute (MD) produite par l'Amazonie est principalement issue des bassins du Marañón et de l'Ucayali à hauteur de près de 60% pour 14% de la contribution hydrique. L'ensemble de la zone andine et d'avant-pays produit près de 80% de la matière dissoute exportée par l'Amazonie (Figure 3-1, Tableau 3-1).

La prédominance des contributions du Marañón et de l'Ucayali s'exprime à travers la production de Cl et Na, d'une part, et de Ca et HCO₃, d'autre part. Cl et Na sont essentiellement liés à la présence de halite dans ces bassins (Benavides, 1968). Ca et HCO₃ sont essentiellement liés à la présence importante d'affleurements carbonatés.

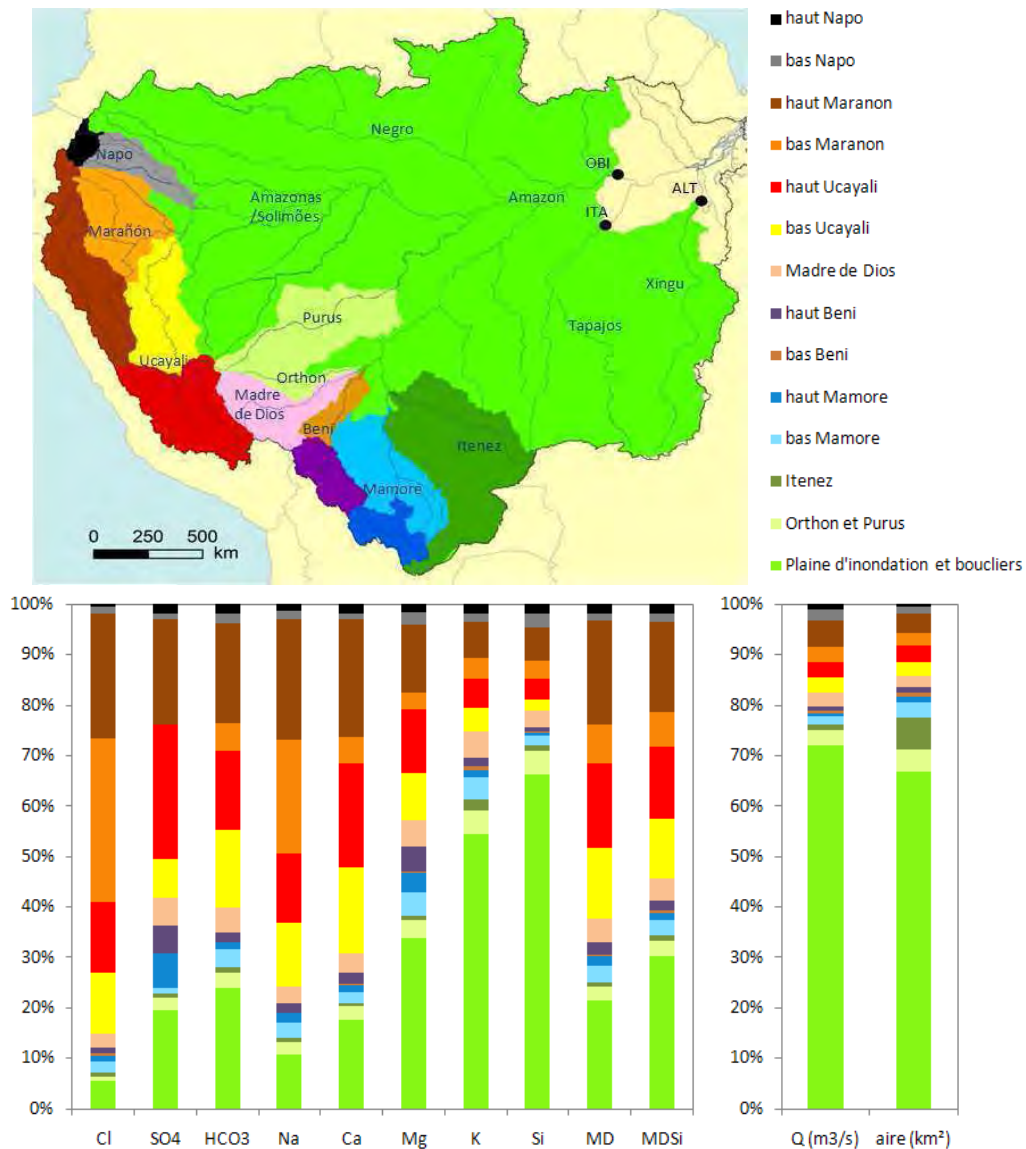


Figure 3-1. Contribution relative de flux d'éléments majeurs, de flux de matières dissoutes (10^6 t.an^{-1}), de débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de superficie par sous domaine de l'Amazonie (à Óbidos, Itaituba et Altamira). L'incertitude sur ces valeurs relatives est reportée en annexe 3.

La production de SO_4 est essentiellement assurée par les bassins andins. Notons que cet élément est produit par les bassins andins du Haut Madeira à hauteur de près de 30% alors que ces bassins ne contribuent qu'à 4,5% du débit. Cela peut être expliqué par l'altération des évaporites sulfatées et/ou par l'oxydation de la pyrite présente en grande quantité dans les « black shales » de la formation Ambo (Dévonien terminal - Carbonifère inférieur) (Azcuy et di Pasquo, 2004).

Mg présente une distribution plus hétérogène, sa production étant assurée à près de 30% par la plaine et les boucliers. Le Marañón et l'Ucayali assurent ~40% de la production du Mg probablement du fait de l'altération de la dolomite, potentiellement de silicates magnésiens et possiblement d'évaporites. Le reste de la production est équitablement réparti entre les autres bassins andins et d'avant-pays malgré des valeurs d'écoulement contrastées. Les dolomies ainsi que les grès et les schistes, plus riches en silicates magnésiens, expliquent probablement

ces valeurs (Stallard et Edmond, 1987). Notons que la zone de plaine et des boucliers contribue à la production relative de Mg de manière plus importante que celle de Ca et HCO₃. L'abondance relative des formations felsiques plutoniques dans les boucliers peut en partie expliquer cette dernière tendance.

Contrairement aux autres éléments majeurs, et comme relevé par Guyot (1993), K est produit en proportion importante (>50%) par le contexte de plaine d'inondation et de bouclier. Cette observation diffère de celle d'Edmond et al. (1996). Ce dernier ayant estimé que 70% du flux de K produit par l'Amazone provenait des Andes. L'importance relative de la zone de plaine et de boucliers dans la production de K peut être expliquée par le fait que les silicates potassiques s'altèrent plus lentement que les autres silicates (Holland, 1978 dans Berner and Berner, 1987). Les sédiments accumulés dans la plaine peuvent ainsi être un réservoir de K tardivement mobilisé au cours de la « maturation » du matériel altéré. Notons que la répartition des flux de K tend à être similaire à celle du silicium (Guyot et al., 1989c ; Guyot, 1993).

Le silicium est produit proportionnellement au flux hydrique des différents contextes. Cet élément est donc principalement émis par la zone de plaine et de bouclier de l'Amazone.

Tableau 3-1. Contribution nette et contribution relative de chaque hydrosystème étudié par rapport à l'Amazone (Amazone à Óbidos + Tapajós à Itaituba + Xingu à Altamira) en terme de flux hydrique, de flux de matières dissoutes (MDSi= TZ⁺+TZ⁻+SiO₂) et de superficie relative. Pour les flux de MD bruts l'incertitude correspond à la somme des incertitudes des flux (méthode décrite dans le chapitre 2). Pour les flux de MD relatifs, l'incertitude est calculée selon la formule suivante : $incertitude\% = \frac{EF_{ss-bassin}}{F_{ss-bassin}} + \frac{EF_{Amazonie}}{F_{Amazonie}}$ avec EF l'erreur sur le flux calculé et F le flux. (v. chapitre 2 pour la valeur d'incertitude considérée)

| | Bilan | | | Contribution relative par rapport à l'Amazone | | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|-----|------|
| | MD (cations + anions) | Q (m ³ .s ⁻¹) | aire | MD | Q | aire |
| | (10 ⁶ t.an ⁻¹) | | (10 ³ km ²) | | | |
| Napo | 7 ± 2 | 6368 | 100 | 3 ± 2% | 3% | 2% |
| Marañón | 63 ± 21 | 16301 | 357 | 30 ± 16% | 8% | 6% |
| Ucayali | 69 ± 13 | 11667 | 353 | 32 ± 13% | 6% | 6% |
| Madre de Dios/Beni | 17 ± 9 | 8318 | 239 | 8 ± 6% | 4% | 4% |
| Mamoré | 11 ± 4 | 4223 | 234 | 5 ± 3% | 2% | 4% |
| bassins andins (Napo, Amazonas, Madre de Dios/Beni, Mamoré) | 168 ± 50 | 46877 | 1283 | 79 ± 39% | 24% | 23% |
| plaine et bouclier aire d'étude (Purus, Orthon et Itenez) | 8 ± 3 | 8149 | 614 | 4 ± 2% | 4% | 11% |
| Reste du bassin (plaine et bouclier hor aire d'étude) | 37 ± 95 | 139769 | 3688 | 17 ± 48% | 72% | 66% |
| tot Amazone (Amazone à Óbidos + Tapajós à Itaituba + Xingu à Altamira) | 213 ± 42 | 194795 | 5584 | | | |

3.2 Variabilité spatiale des flux de matières dissoutes : description et identification des sources

Dans ce sous-chapitre nous présentons dans un premier temps la répartition spatiale des flux spécifiques de matières dissoutes (MD). Dans un second temps, élément par élément, la variabilité spatiale des flux spécifiques de production est d'abord discutée en fonction des valeurs d'écoulement (mm.an^{-1}) puis en fonction des différentes sources potentielles de production. Notons que si dans certains cas la description des flux de matière permet de présenter la cohérence du lien entre ces flux, leur(s) source(s) et les paramètres de contrôle de leur production, dans d'autres cas cette description permet d'identifier l'intervention de sources de matière non « attendues » (ex : apports anthropiques).

La discussion de ce chapitre portant sur la variabilité spatiale de flux de production de matière prend notamment en compte :

- La contribution des apports atmosphériques,
- La diversité lithologique,
- La répartition des activités anthropiques potentielles,
- L'hydrologie, à travers la valeur d'écoulement annuelle moyenne.

L'exploration de la contribution des apports atmosphériques fait l'objet d'une discussion étendue dans le chapitre 5. Il ressort de cette analyse que ce pôle contribue à moins de 5 % de la production de matières dissoutes des bassins considérés dans cette analyse.

La diversité lithologique peut être importante au sein de chaque bassin. Nous avons précédemment présenté la répartition des formations lithologiques dans les bassins étudiés (chapitre 2). La principale limite à l'utilisation de cette information est liée au caractère très local des lithologies les plus altérables. Cette dernière information est peu représentée dans l'information géographique disponible. Leur influence sur la chimie des eaux peut cependant être importante. Par exemple, les évaporites peuvent être une source importante de matières dans certains contextes. Les caractéristiques hydrochimiques décrites dans ce chapitre expriment clairement l'effet de ces contributions. Son expression ne peut cependant pas être mise quantitativement en lien avec la distribution spatiale de ces formations du fait de l'imprécision de l'information SIG utilisée.

La possibilité de l'intervention des activités anthropiques est explorée lorsque les autres sources potentielles de matière ne peuvent pas expliquer l'importance des flux mesurés.

3.2.1 La charge dissoute totale

La figure 3-2 présente la répartition spatiale des concentrations en matières dissoutes (MD = sommes des cations et des anions majeurs) de chaque rivière échantillonnée dans les bassins des Andes et d'avant-pays andin ainsi que le flux spécifique de chaque sous-bassin pour lesquels nous disposons de chroniques temporelles mensuelles sur l'hydrologie et la composition chimique.

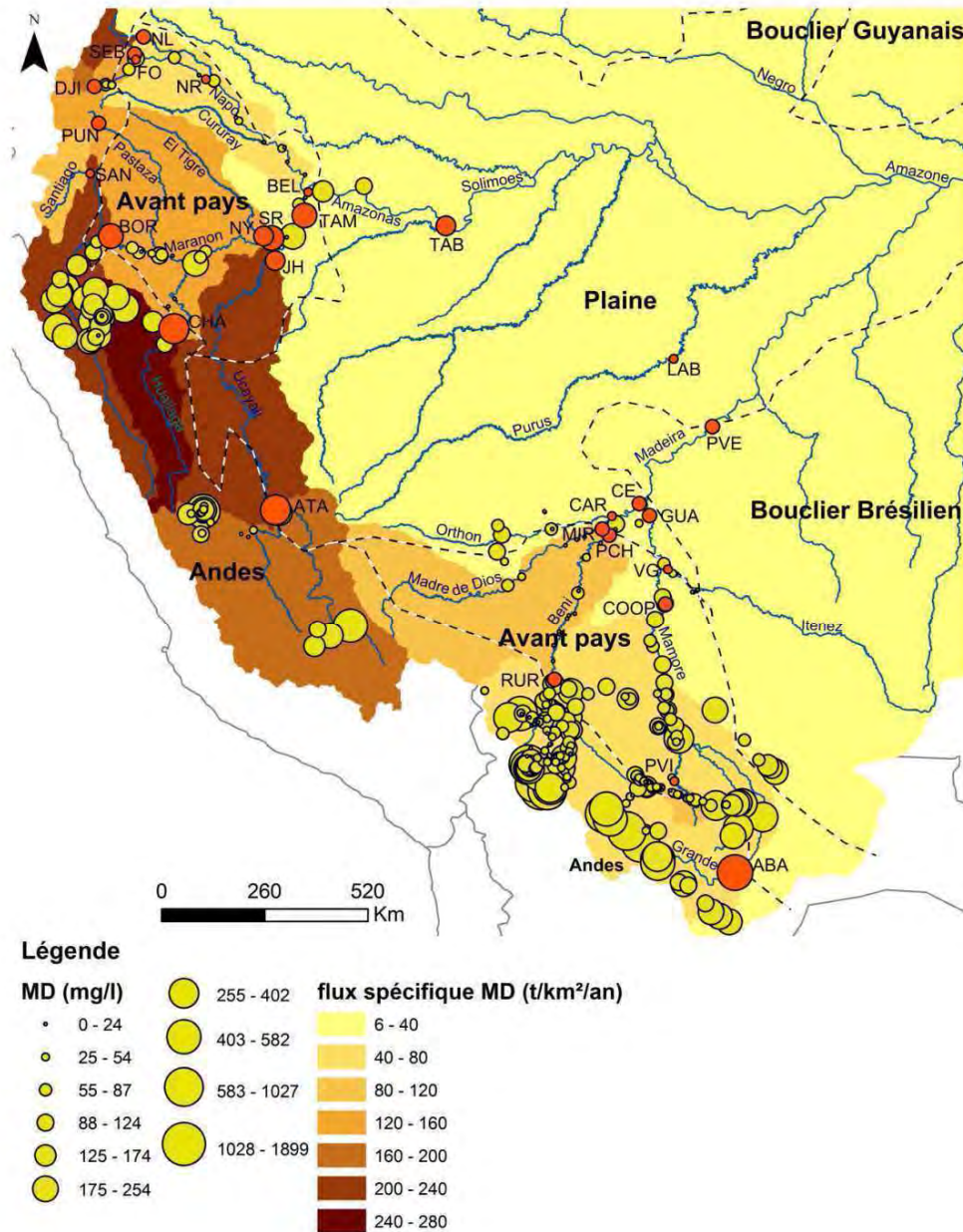


Figure 3-2. Concentrations en matières dissoutes (mg.l^{-1} – cations + anions) de l'ensemble des rivières échantillonnées sur les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (en orange les stations de suivi temporel) et flux spécifiques de matières dissoutes ($\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) par sous-bassin. Les concentrations présentées sur cette carte ne sont pas soustraites des apports amont.

Les eaux échantillonnées dans les cours d'eau de l'aire d'étude présentent une gamme importante de concentration en matières dissoutes (éléments majeurs) comprise entre 3,3 et 1900 mg.l^{-1} . Les stations bénéficiant d'un suivi temporel ont des concentrations moyennes en matières dissoutes comprises entre 30 et 330 mg.l^{-1} . Les eaux les plus chargées sont recensées dans les Andes, en particulier dans les bassins marqués par la combinaison de faibles valeurs d'écoulement (zones semi arides) et la présence de formations évaporitiques (efflorescences salines notamment) facilement altérables (Roche et al., 1986 ; Guyot, 1993).

Aux stations bénéficiant d'un suivi temporel des concentrations et de l'hydrologie, il a été possible de calculer des valeurs de flux spécifiques par sous-bassin (Tableau 3-1) (les

valeurs de concentrations pondérées à chaque station sont rapportées dans le chapitre 5 (tableau 5-1). Ces valeurs de flux spécifiques sont représentées sur la figure 3-2. Les bassins les plus producteurs de matières dissoutes relativement à leur surface sont les bassins andins du Napo, le Pastaza, la majeure partie du Marañón et l'Ucayali ($> 130 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Les productions importantes du Haut Napo sont associées à des valeurs d'écoulement importantes ($> 2500\text{mm}.\text{an}^{-1}$). La production en matières dissoutes des bassins d'avant-pays du Napo est plus faible, avec un flux spécifique de production compris entre 60 et $100 \text{ t.km}^2.\text{an}^{-1}$. Cette diminution de production dans la partie aval du Napo n'est pas totalement expliquée par la diminution de l'écoulement. Les productions de matières des bassins andins et d'avant-pays du Marañón et de l'Ucayali sont associées à la présence d'affleurement de carbonates (ex : calcite) et d'évaporites (ex : halite) importantes. Sur le bassin du Madeira, malgré des concentrations importantes sur le bassin du Rio Grande, le flux spécifique de matières dissoutes est plus faible que celui du Haut Solimões. Ces bassins exportent entre 60 et $120\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ de matières dissoutes, le bassin du Madre de Dios en exporte près de $100\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Les bassins d'avant-pays du Mamoré (Bas Mamoré, Itenez-Guaporé) et les bassins de plaine (Orthon, Purus et reste de l'Amazone) exportent moins de $50 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ de matières dissoutes.

Des bassins les plus producteurs aux moins producteurs de matières dissoutes (flux spécifique), la hiérarchie suivante peut être proposée :

Haut Napo et Pastaza ~ Sud et centre Maranon ~ Ucayali > Avant pays Napo ~ Santiago ~ Andes et avant pays Madeira ~ Madre de Dios > Plaine et bouclier

Pour ces bassins, il est possible de proposer une valeur de concentration uniquement dérivée du sous-bassin concerné (affranchi des apports amont) selon la formule :

$$C_{ssbv} = F_{ssbv} / R_{ssbv}$$

Avec C_{ssbv} , la concentration ; F_{ssbv} , le flux spécifique du sous-bassin (soustrait des apports amont) ; et R_{ssbv} , l'écoulement (ou débit spécifique).

Ce nouveau calcul de concentration permet de présenter un flux par sous-bassin normalisé à l'écoulement. Dans la suite de ce chapitre, la description de la valeur de concentration annuelle est basée sur cette approche afin de s'affranchir de l'influence des apports amont.

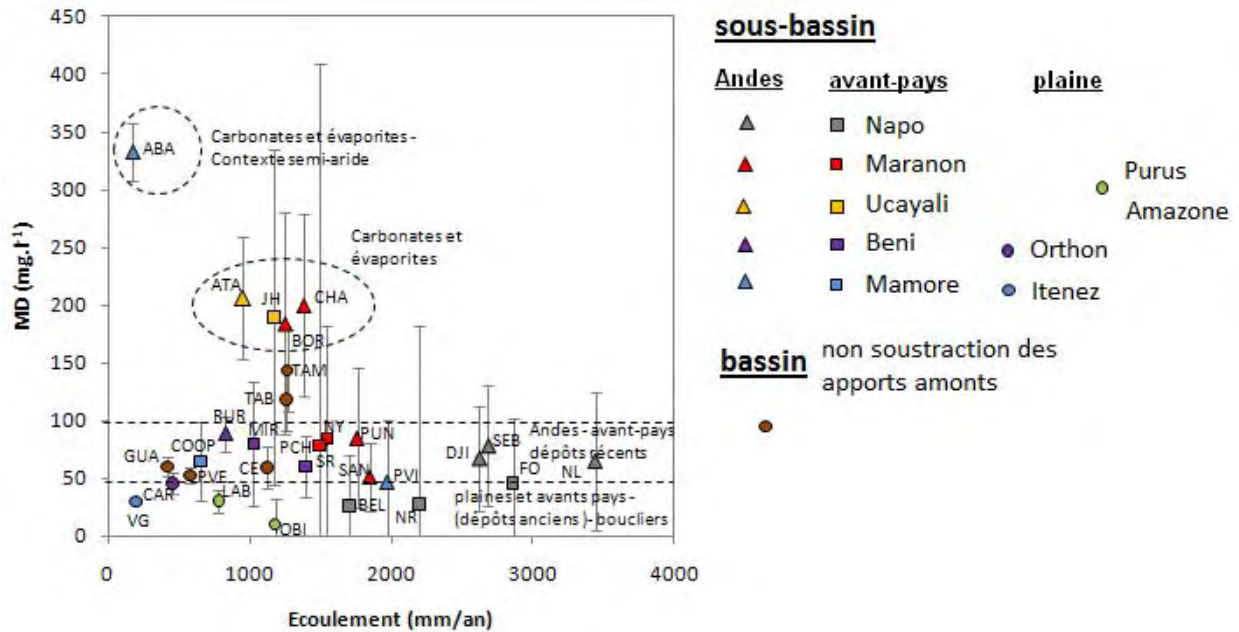


Figure 3-3. Concentration en MD moyenne pondérée par le débit (somme des cations et des anions majeurs) en fonction de l'écoulement dans chaque hydrosystème dans la zone d'étude. Sous-bassin : les apports aval sont soustraits des apports amont. bassin : valeurs moyennes à l'exutoire des principaux hydrosystèmes (TAM : Marañón-Ucayali, TAB : haut Amazonas, CE : Orthon-Madre de Dios-Beni, GUA : Mamoré-Itenez ; PVE : haut Madeira, OBI : Amazone). Les domaines en pointillés représentent les groupes de sous-bassins classés en fonction de leur concentration. Les codes des stations sont reportés dans le tableau 2-1.

Pour les sous-bassins bénéficiant d'un suivi temporel, une hiérarchisation en 4 classes de grandeurs de concentration en matières dissoutes peut être proposée (Figure 3-3) :

- ◆ classe 1 : les concentrations les plus élevées de la zone d'étude sont recensées dans le bassin semi aride du Haut Grande avec près de 330 mg.l^{-1} . Elles sont liées à une faible dilution des produits d'altération de lithologies très altérables. Ex : évaporites notamment sous forme d'efflorescences (Roche et Fernandez Jauregui, 1988) ; carbonates.

- ◆ classe 2 : des concentrations élevées sont recensées dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali ($180 - 210 \text{ mg.l}^{-1}$) (à l'exception des affluents nord du Marañón) (Figure 3-2 et 3-3). Ces concentrations sont liées à la présence de formations évaporitiques et de carbonates exposées au climat humide de ces zones (Gibbs, 1967b ; Edmond et al., 1996 ; Stallard et Edmond, 1983).

- ◆ classe 3 : des valeurs de concentration en matières dissoutes comprises entre 45 et 85 mg.l^{-1} sont rencontrées pour les autres domaines andins (Napo, Pastaza, Santiago, Haut Madeira) et les domaines d'avant-pays à dépôts récents du Quaternaire (Marañón, El Tigre, Madre de Dios et Haut Madeira).

- ◆ classe 4 : les plus faibles concentrations sont relevées dans les sous-bassins composés d'anciens dépôts sédimentaires (Bas Napo) et les bassins de plaine et de boucliers (Purus, Itenez, Bas Amazone) dont les valeurs de concentrations sont inférieures à 45 mg.l^{-1} . Au sein de cette quatrième catégorie les eaux les plus concentrées sont issues des bassins andins du

Napo, du Pastaza, du Tigre, du Beni et du Bas Mamoré (60-85mg.l⁻¹). Les eaux les moins concentrées sont celles du Santiago, des zones d'avant-pays du Napo et des bassins de plaine du Madeira (Orthon-Itenez) et du Purus (30-50mg.l⁻¹).

Pour les sous-bassins de la 3^{ème} et de la 4^{ème} catégorie, la variation des valeurs d'écoulement spécifique est plus importante que celle des valeurs de concentration (Figure 3.3). Pour ces sous-bassins, au premier ordre, le facteur géographique qui contrôle la variabilité spatiale des flux spécifiques de production de matières est donc la variabilité hydrologique. La variabilité de second ordre peut être liée à la nature des lithologies soumises à l'altération.

3.2.2 Lien entre composition chimique et concentrations des eaux de rivières

372 stations (dont 233 dans le cadre du programme Phicab) situées à l'exutoire de bassins de tailles variables (<10km² → >10 000 km²) ont été échantillonnées une à plusieurs fois. A partir des valeurs de concentrations moyennes par station, la figure 3-4 présente la diversité de la nature des eaux échantillonnées dans les différents domaines (voir la répartition de ces échantillons figure 3-2). 67% de ces eaux sont bicarbonatées calciques, elles couvrent une gamme importante de valeur de minéralisation ($TZ^+ = 0,070$ à 59 meq.l⁻¹). Toutes les eaux du haut Napo sont bicarbonatées calciques ainsi que la plupart des échantillons du Marañón et de l'Ucayali. Dans le bassin du Marañón, certaines eaux sont bicarbonatées magnésiennes tandis que le rio El Tigre (avant-pays) est de nature chloruré sodique. Dans le haut Ucayali, certains échantillons du haut Urubamba sont sulfato-calciques. Les eaux les plus contrastées concernant la nature hydrochimique sont celles des tributaires du Haut Madeira. Les échantillons du Haut Beni peuvent être de nature contrastée : bicarbonatés calciques, bicarbonatées sodiques, sulfato-calciques, bicarbonatées magnésiennes et sulfato magnésiennes. Sur le Beni les eaux des petits tributaires de sortie de chaîne sont principalement bicarbonatées calciques alors que sur le bassin du Haut Grande elles peuvent aussi être sulfato-magnésiennes. Enfin un échantillon de la zone d'avant-pays du Haut Madeira est bicarbonatée potassique. Le bassin de plaine du Purus est bicarbonaté calcique.

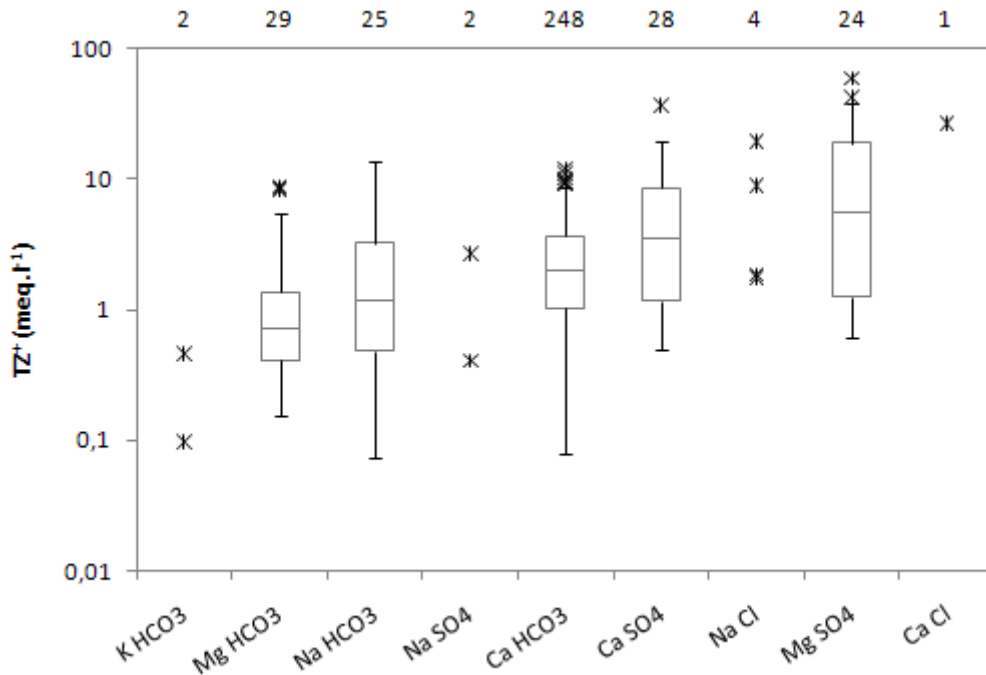


Figure 3-4. Boxplot (médiane ; quartile 1 et 3 ; 1,5 x (Q3-Q1) ; valeurs extrêmes) des valeurs de minéralisation (TZ+) en fonction de la nature des eaux. N correspond au nombre d'échantillon par faciès hydrochimique (n tot = 372).

Un lien apparaît entre la nature des eaux et la charge dissoute. Les eaux dont l'anion dominant est HCO₃ sont les eaux les moins chargées en moyenne, alors que les eaux dominées par SO₄ ou Cl tendent à être plus chargées. SO₄ et Cl sont généralement associés à la dissolution d'évaporites, à la contribution de sources hydrothermales ou, pour SO₄, à l'oxydation de la pyrite. Dans ces différents cas, la minéralisation des eaux est généralement importante.

Concernant les cations, les eaux les moins chargées sont dominées par K et les autres cations sont indifféremment associés aux différentes gammes de concentrations. Les eaux de type (Mg, SO₄) et (Na, Cl) sont les eaux les plus chargées. Les eaux à dominance Na et Cl sont recensées sur le Tigre (NY) et le haut Marañón. Les types d'eau riches en Mg et SO₄ sont présents sur le haut Madeira (Haut Béni et haut Mamoré).

Aux stations de suivi temporel, les principales observations à retenir de cette analyse sont les suivantes :

- Les eaux du bassin versant du Napo sont bicarbonatées calciques et sont moyennement minéralisées comparativement à la gamme de concentrations à l'échelle régionale.
- Les eaux du bassin du sud et centre Marañón et de l'Ucayali ont des concentrations en matières dissoutes relativement élevées, la minéralisation étant principalement contrôlée par les concentrations en Ca et en HCO₃. Ponctuellement, Cl et Na peuvent constituer une source importante d'éléments dissous.

- Dans le bassin du Haut Madeira, la charge dissoute est très variable ; les eaux du bassin semi-aride du Haut Grande sont très minéralisées tandis que celles des bassins andins et d'avant-pays le sont moins. Les eaux des affluents andins très humides tels que le Rio Ichilo (PVI), représentatif des bassins du Haut Mamoré, sont peu minéralisés comparativement aux autres bassins andins. De même, les eaux des affluents de plaine et de boucliers sont peu minéralisées. Les concentrations (meq.l^{-1}) de Ca, Mg et Na pour les cations et HCO_3 et SO_4 pour les anions tendent à être présents dans des proportions (meq.l^{-1}) équivalentes dans ces eaux.

3.2.3 Variabilité spatiale des flux d'éléments majeurs

Dans cette partie, nous proposons d'identifier les sources de production des éléments dissous à travers la comparaison des valeurs de flux spécifiques par sous-bassin et des caractéristiques géographiques disponibles. Afin d'identifier la nature des réservoirs mobilisés, la méthodologie adoptée consiste à décrire la variabilité spatiale des flux spécifiques de chaque élément majeur en fonction des valeurs d'écoulement (mm.an^{-1}). Nous discutons de la distribution de ces valeurs en fonction des autres facteurs géographiques.

Ces valeurs de flux sont comparées aux flux théoriques d'apports atmosphériques dont la détermination fait l'objet d'une discussion dans le chapitre 5. Il apparaît que ces apports sont négligeables comparativement aux autres sources de matières.

Pour référence, la figure 3-5 présente la répartition spatiale des flux spécifiques de production des éléments majeurs. Certaines de ces cartes sont reprises au sein du texte pour appuyer la discussion.

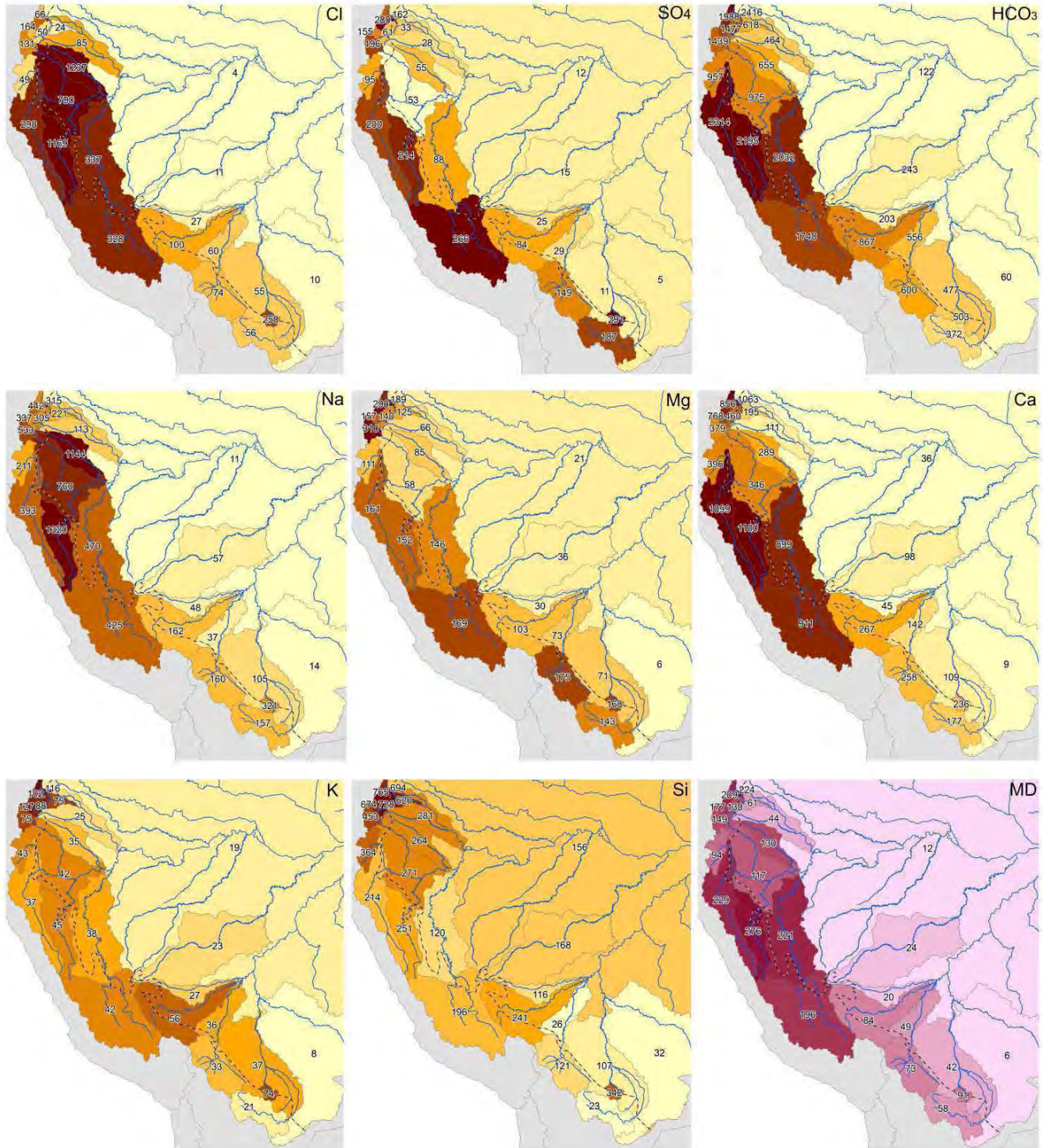


Figure 3-5. Flux spécifique de production en éléments majeurs par sous-bassin dans la zone d'étude (chaque élément en $10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, MD en $\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$; MD = somme des cations et des anions)

3.2.3.1 *Le calcium et les bicarbonates*

Pour la plupart des stations qui ont bénéficié d'un suivi temporel, ces deux éléments dominent la charge dissoute des cours d'eau échantillonnés.

Le calcium dissous dans les eaux de rivière est faiblement influencé par les apports atmosphériques (Meybeck, 1983). A l'échelle mondiale et par ordre d'importance des sources, cet élément est dérivé de l'altération de la calcite, des dolomites, des silicates calciques et des évaporites (gypse).

Les ions bicarbonates dans les cours d'eau sont dérivés de l'altération des carbonates et des silicates.

Dans le cas présent la production de HCO_3^- est en grande partie associée à celle de Ca. Les bassins volcaniques du Napo, du Pastaza (PUN), du Santiago (SAN) et d'avant-pays/plaine du Madeira, la charge de Ca n'équilibre cependant pas totalement la charge de bicarbonates (Figure 3-6).

Au premier ordre, les flux de production de ces deux éléments suivent une distribution similaire. La description de la répartition spatiale des flux de bicarbonate fait l'objet d'une discussion étendue à l'échelle de l'ensemble du bassin de l'Amazonie dans le chapitre 7.

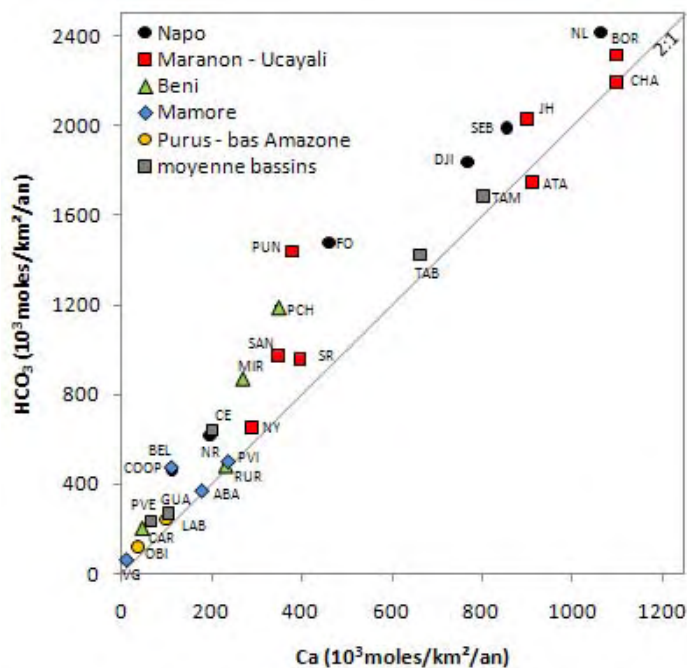


Figure 3-6. Flux spécifique de HCO_3^- en fonction de Ca par sous-bassin (soustraction des apports amont aux apports aval). Le ratio 2:1 est le rapport caractéristique de l'altération de la calcite (CaCO_3) et de certains silicates calciques (ex : Anorthite) dont la source d'acidité serait le CO_2 atmosphérique.

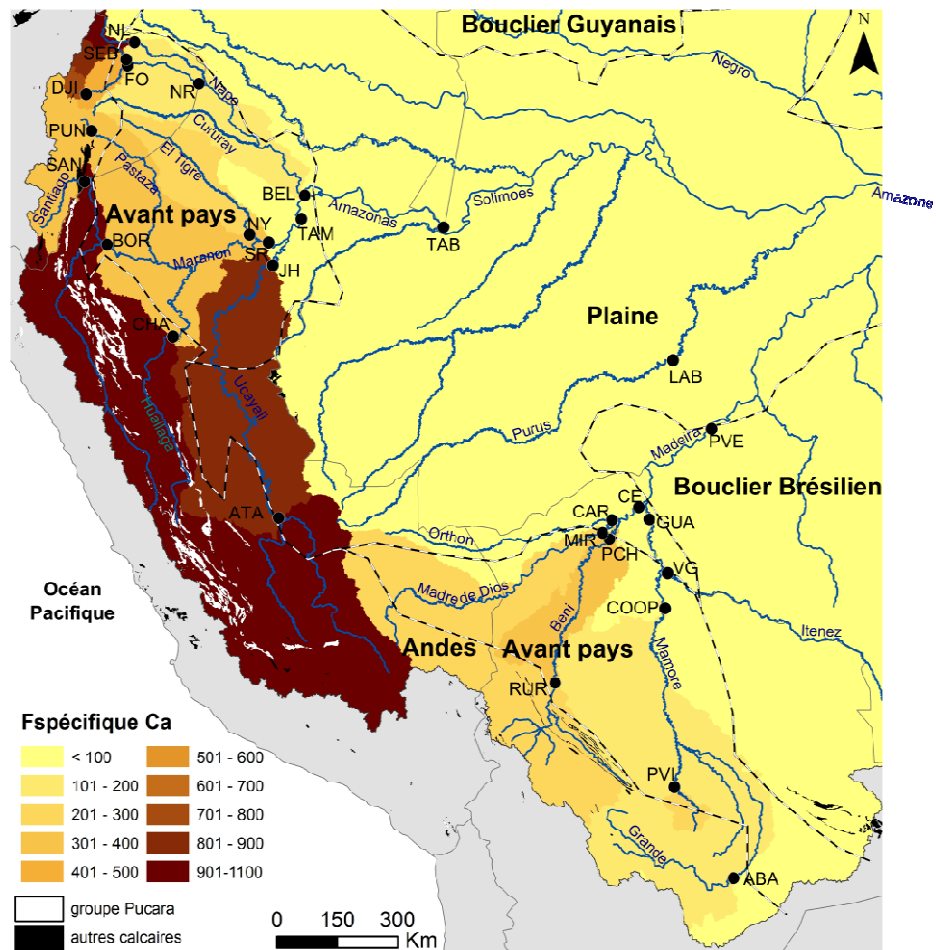


Figure 3-7. Répartition des flux spécifiques de Ca ($10^3 \text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. Situation géographique des affleurements carbonatés dominants (n'inclue pas les surfaces contenant des carbonates non dominants) source : cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil).

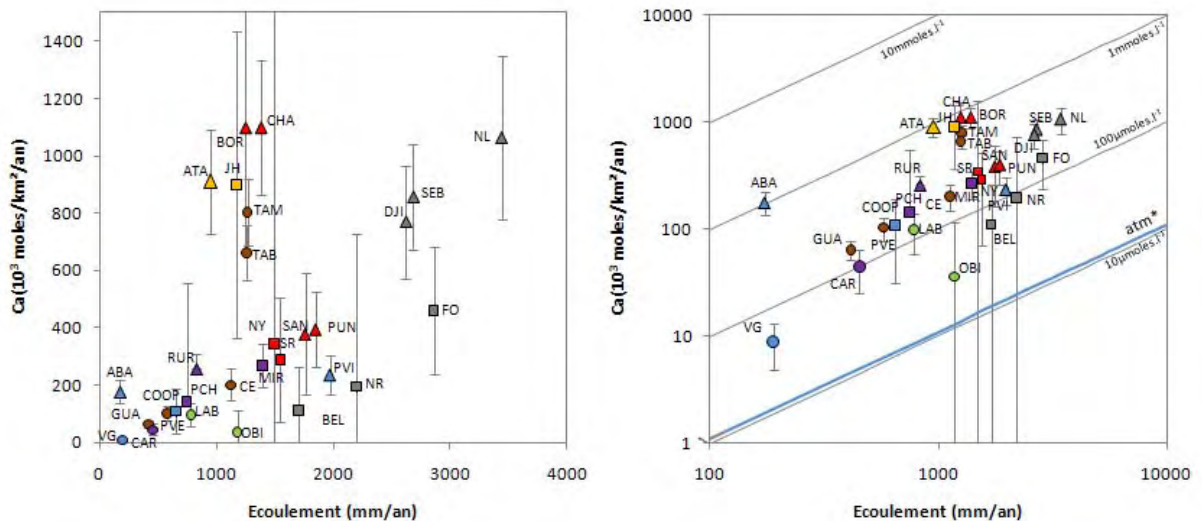


Figure 3-8. Flux spécifique de calcium en fonction de l'écoulement par sous-bassin (échelle linéaire et échelle logarithmique). Les concentrations en Ca d'origine atmosphérique apportés aux cours d'eau andins (atm*) sont reportées à titre indicatif (v. chapitre 5.1. pour le détail des calculs). Légende v. fig. 3-3.

Dans ces bassins les flux spécifiques de production de Ca peuvent être séparés, au premier ordre, en 3 groupes (Figure 3-7 et 3-8).

- groupe 1 : Les bassins andins du sud du Marañón (BOR, CHA) et les bassins andins et d'avant-pays de l'Ucayali (ATA et JH) produisent plus de $800.10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ de Ca pour des valeurs d'écoulement relativement homogènes de près de 1000 mm.an^{-1} .
- groupe 2 : Dans les bassins andins du Napo, du Pastaza, du Santiago et du Beni ainsi que les bassins d'avant-pays du Madeira (MIR, PCH, COOP) la production de Ca est relativement proportionnelle à l'écoulement.
- groupe 3 : Les bassins de plaine (CAR, LAB, VG), d'avant-pays du Napo (BEL, NR et FO) et le bassin de l'Ichilo (PVI) qui, comparativement aux autres groupes, produisent moins de Ca pour une valeur d'écoulement donnée.

Si les carbonates, en tant que lithologie dominante ou présente, affleurent dans les différents domaines andins, les bassins andins les plus producteurs de Ca et HCO_3 du Marañón et de l'Ucayali (groupe 1) se différencient des autres contextes par l'occurrence d'affleurements des formations calcaires du groupe Pucará (Trias supérieur – Jurassique inférieur marin : TsJi-m) présentant un important développement karstique. L'occurrence de cette formation explique probablement en grande partie l'importance des flux mesurés dans ces domaines (BOR, CHA, ATA, JH). Cette formation recouvre entre 5 et 9% des bassins andins du Marañón et de l'Ucayali et seulement 0,5% de celui du bas Ucayali (JH - bassin du Pachitea) (Figure 3-7). Notons qu'aux stations TAB, CHA et ATA, l'indice de saturation des eaux de rivières est proche de la saturation vis à vis de la calcite (annexe 5)

Dans le sous-bassin du bas Ucayali (JH), le flux spécifique de Ca est important comparativement à la faible superficie relative de calcaires. L'effet combiné de la présence de formations calcaires et d'une valeur de précipitation intense (env. 2400 mm.an^{-1} ; Lavado, 2009 ; Espinoza et al., 2009) dans le bassin andin du Pachitea (affluent rive gauche de l'Ucayali) peut expliquer cette valeur. Le constat est le même pour ce qui concerne le flux de matière solide (Armijos et al., in prep.a).

Dans le domaine Andin du Madeira et du Napo et celui d'avant-pays du Madeira, le calcium peut être émis par les carbonates (calcites, marnes, travertins, dolomites), par les évaporites calciques (principalement le gypse présent dans tous les contextes) ou par les silicates calciques contenus soit sous forme d'affleurement soit dans les formations sédimentaires clastiques récentes. Ces domaines libèrent du calcium selon une concentration comprise entre $180\text{-}320 \mu\text{moles.l}^{-1}$ (Figure 3-9). Cette variabilité des concentrations étant plus faible que celle des valeurs d'écoulement, la variabilité des flux spécifiques de production de matière est au premier ordre liée à la variabilité spatiale de l'hydrologie ($<500 \text{ mm.an}^{-1}$ à $> 3000 \text{ mm.an}^{-1}$). Dans ces contextes, la relation suivante peut être proposée :

$$FCa = 0,250 (\pm 30\%) \times R$$

Avec FCa le flux de Ca en $10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et R l'écoulement en mm.an^{-1} . Le coefficient $0,250 \text{ mmoles.l}^{-1} (\pm 30\%)$ correspond à la médiane (\pm min et max) des valeurs de

concentrations par sous-domaine pour les bassins andins du Napo et du Madeira et d'avant-pays du Madeira.

Au deuxième ordre, dans ce groupe de sous-bassin nous pouvons noter que les concentrations des bassins andins du Haut-Napo sont parmi les plus élevées (DJI, SEB et NL sur la figure 3-9). Ces bassins volcaniques ont tendance à s'altérer de manière plus intense que les autres bassins de ce groupe. De même, les formations karstiques calcaires ponctuelles dans le bassin du Haut Napo peuvent contribuer à ces apports.

Notons que les zones de plaines (Orthon, Purus) présentent des concentrations relativement faibles et que le bassin de bouclier et de plaine de l'Itenez (VG) présente des concentrations de Ca très faibles. Il y a donc une décroissance de concentration de Ca depuis les domaines andins vers le domaine de plaine puis celui des boucliers (Figure 3-9).

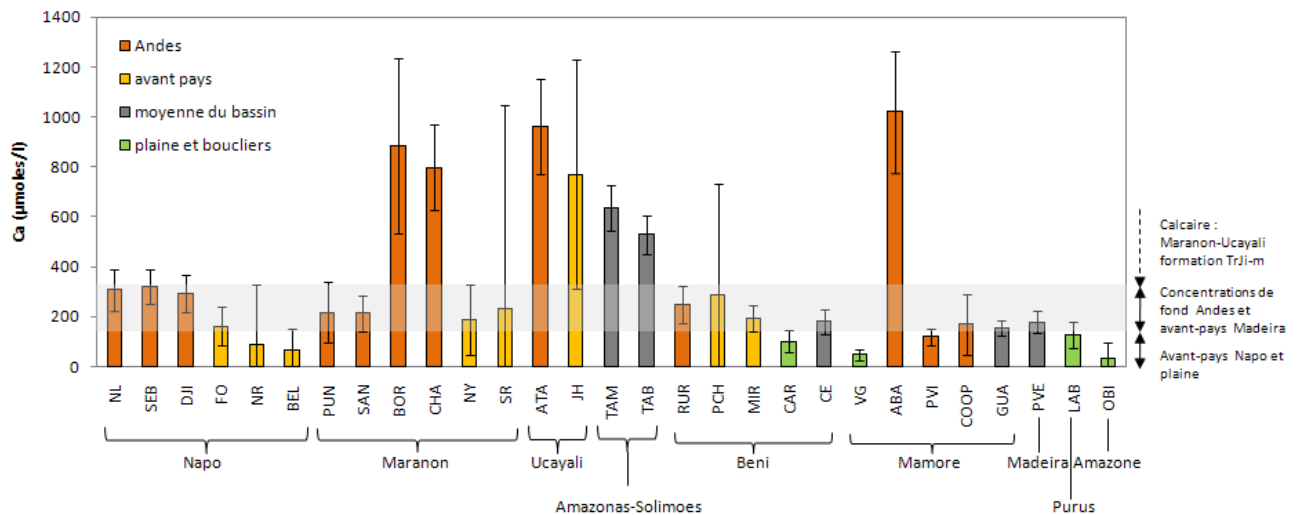


Figure 3-9. Concentration de Ca ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) par sous-bassin (soustraction des apports amont aux apports aval). Les valeurs « moyenne du bassin » correspondent aux concentrations de Ca non soustraites des apports amont. Légende v. fig. 3-3.

En considérant que l'ensemble des surfaces de tout le domaine andin et des zones d'avant-pays du Marañón, de l'Ucayali et du Haut Madeira libèrent du Ca selon la même relation vis-à-vis de l'écoulement (à l'exception toutefois des formations calcaires du Jurassique - Formation Pucará-TsJi-m), nous proposons de calculer le volume de calcaire issue de cette formation Pucará annuellement érodée.

Les concentrations de Ca caractéristiques des domaines andins du Napo et du Haut Madeira sont comprises entre 180 à 320 $\mu\text{moles.l}^{-1}$. Les concentrations caractéristiques des domaines du groupe de bassins des Andes du Marañón et de l'Ucayali sont comprises entre 770 et 960 $\mu\text{moles.l}^{-1}$ de Ca (Figure 3-9).

En soustrayant les concentrations de Ca du deuxième groupe (Andes Napo et Madeira et avant-pays Madeira) à celles du premier (Sud-Marañón et Ucayali), nous supposons déterminer les concentrations de Ca uniquement dérivés des apports de la formation calcaire Pucará (TsJi-m) du Marañón et de l'Ucayali. Ces formations contribueraient alors pour 50-70% à l'exportation de Ca du bassin du Haut Amazonas à Tamshiyacu pour une couverture de

ces formations correspondant à ~3% de la superficie. Ces formations (<1% du bassin de l'Amazonie) contribueraient à près de 35-50% du flux annuel de Ca de l'ensemble de l'Amazonie.

Dans un second temps, nous proposons de calculer la quantité de CaCO_3 dérivée de ces formations en multipliant ces concentrations par l'écoulement de ces bassins. Enfin, à partir d'une densité de calcaire de $2,7 \text{ t.m}^3$ et des superficies couvertes par la formation Pucará, nous présentons le volume érodé de CaCO_3 ainsi que l'approfondissement du profil dans ces domaines. L'incertitude présentée repose sur la gamme de concentration « moyenne andine » considérée pour cette opération ($180\text{-}320 \mu\text{moles.l}^{-1}$).

La masse totale de CaCO_3 altérée dans cette formation Pucara serait de l'ordre de $30\text{-}40.10^6 \text{ t.an}^{-1}$ de CaCO_3 altéré, soit près de $11\text{-}15.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$. Si l'on rapporte ces flux à la surface occupée par cette formation (env. $21,8.10^3 \text{ km}^2$), l'approfondissement du profil serait alors compris entre 510 et $680 \text{ mm.}1000\text{an}^{-1}$ soit $500\text{-}700 \text{ m}^3.\text{km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Si l'on rapporte plutôt ces flux à l'ensemble des surfaces contenant des carbonates (carbonates présent mais non dominants) dans ce bassin ($179,0.10^3 \text{ km}^2$ soit ~ 25% du bassin de l'Amazonas à la station TAM), ces valeurs seraient comprise entre 40 et $80 \text{ mm.}1000\text{an}^{-1}$ soit $60\text{-}85 \text{ m}^3.\text{km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Notons que dans le bassin du Huallaga, la principale lithologie contenant des carbonates est la formation Pucará. Dans ce bassin, le taux d'érosion chimique serait, selon le premier scénario (carbonates = surface groupe Pucará), de $270\text{-}350\text{mm.}1000\text{an}^{-1}$ et selon le second scénario, (carbonates = l'ensemble des surfaces contenant des carbonates) il serait de $130\text{-}170 \text{ mm.}1000\text{an}^{-1}$, soit le même ordre de grandeur. Cette observation montre que si l'altération des carbonates de ces différents contextes du Haut Amazonas répond à des processus d'altération homogène, la formation Pucará serait la source majeure de Ca.

Notons que ces valeurs d'approfondissement de profil ne sont qu'indicatives car, d'une part les hypothèses de travail considérées sont spéculatives, et d'autre part ces formations calcaires sont karstiques. Selon ce second argument, la surface affleurante de ces formations ne représente donc pas la surface totale soumise à l'érosion chimique.

3.2.3.2 *Le magnésium*

A l'échelle mondiale, le Mg dissous dans les cours d'eau provient majoritairement de l'altération des carbonates magnésiens (dolomites, magnésites), des silicates magnésiens, de la pollution et des apports atmosphériques. Les évaporites magnésiennes peuvent ponctuellement représenter des sources de magnésium (epsomites par exemple).

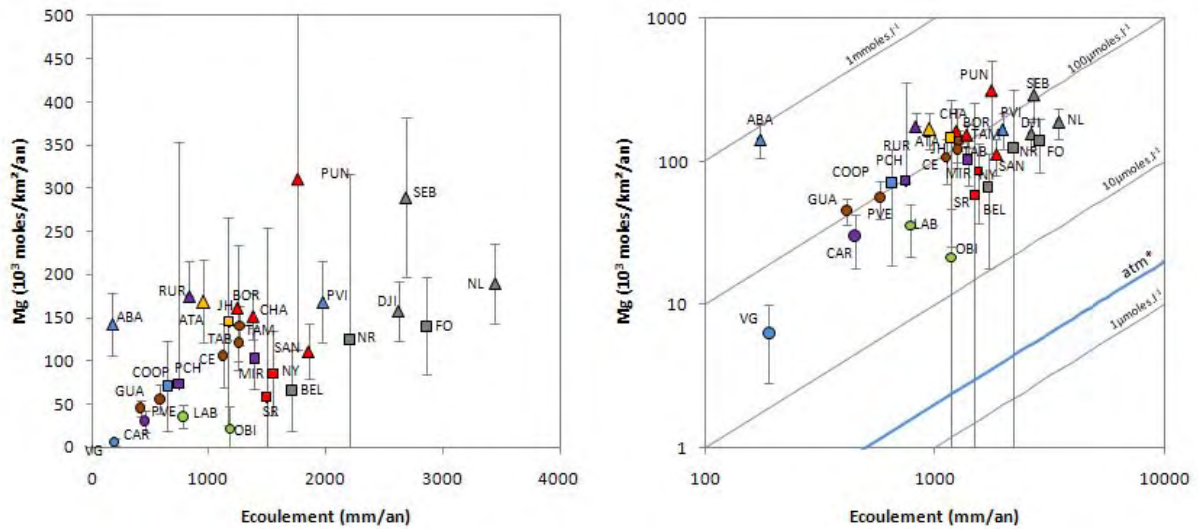


Figure 3-10. Flux spécifique de production de magnésium en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations en Mg d'origine atmosphérique apporté aux cours d'eau andins (atm*) (v. chapitre 5.1. pour le détail des calculs) sont reportés à titre indicatif. Légende v. fig. 3-3.

Les apports atmosphériques Mg sont évalués à près de $2\mu\text{moles.l}^{-1}$. Ils peuvent donc être considérés comme négligeables dans le bilan de production de Mg (Figure 3-10).

Les autres sources potentielles de Mg dans les différents domaines sont la dolomite, les évaporites (ex : kieserite, epsomites) et les silicates magnésiens en contact avec les eaux hydrothermales ou les eaux superficielles (minéraux primaires ou argiles magnésiennes tels que les montmorillonites).

La production de Mg est très variable à l'échelle de l'aire d'étude ; nous n'observons pas de cohérence spatiale claire en fonction de l'hydrologie ou de la couverture lithologique. Les bassins les plus actifs en termes de production de Mg sont ceux du Pastaza (PUN) et du Coca (SEB) (Figure 3-10). Ces bassins présentent une densité de volcans plus importante que les bassins voisins et la production de Mg est associée à celle de Cl et SO_4 au cours du cycle hydrologique. Les sources hydrothermales peuvent donc constituer une source privilégiée de ces éléments dans ces bassins.

Les concentrations en Mg sont distribuées par rapport à celles de Ca selon 2 tendances (Figure 3-11). Les bassins du Haut Napo, du Marañón et de l'Ucayali sont très enrichis en Ca comparativement à Mg avec un rapport Ca/Mg compris entre 5 et 7. Si ces eaux sont principalement contrôlées par l'altération de carbonates, la dolomie représenterait donc une faible proportion de ces carbonates. Par contre, dans le bassin du haut Madeira les eaux sont plus riches en Mg et le rapport Ca/Mg est proche de 1,5. La contribution relative des minéraux magnésiens (dolomites, silicates magnésiens) à la charge dissoute est donc plus proche de celle des minéraux calciques (carbonates, silicates calciques) (Figure 3-11).

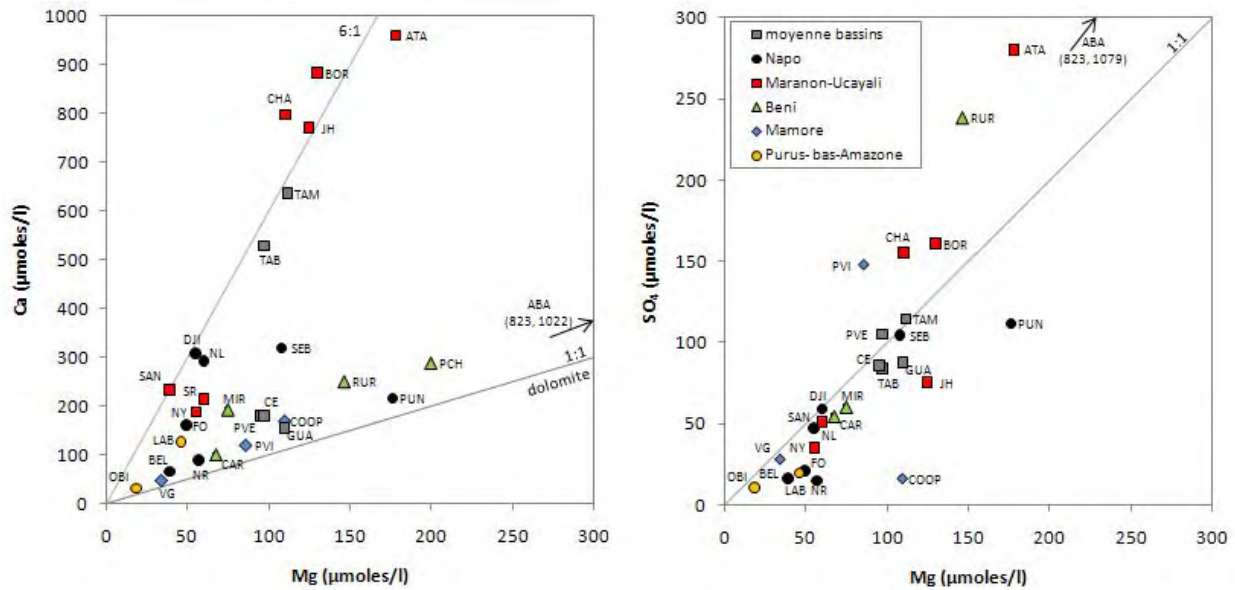


Figure 3-11. Concentration de Ca en fonction de Mg par sous-bassin (soustraction des apports amonts). Dans le graphique SO_4 vs Mg les valeurs de SO_4 des stations SR (Bas Marañón) et PCH (Bas Beni) sont négatives. Légende v. fig. 3 -3.

La plupart des bassins présentent un rapport de SO_4/Mg proche de 1 ou inférieur à 1 (Figure 3-11). Cependant, les bassins andins du Marañón, de l'Ucayali, du Beni et du Mamoré sortent de cette tendance avec un rapport SO_4/Mg supérieur à 1. Ce rapport est aussi vérifié au cours du cycle hydrologique. Ces résultats suggèrent l'intervention d'une source commune dans la libération de ces deux éléments.

Cette corrélation spatiale et temporelle entre Mg et SO_4 peut être interprétée selon deux hypothèses :

- la première hypothèse considère que les carbonates et les évaporites dominent la production de matières dissoutes. Les carbonates les plus courants sont la calcite et la dolomite. Les évaporites sont la halite (NaCl) et le gypse/anhydrite ($CaSO_4$) (et possiblement les évaporites de type $MgSO_4$). Les deux tendances entre Ca et Mg montreraient une dominance de l'altération de la calcite dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali (formation TsJi-m). Au contraire, dans les bassins du haut Madeira, l'altération de la dolomite ou/et d'autres carbonates magnésiens contribuerait à la production de Ca et Mg. La bonne relation entre SO_4 et Mg suggèrerait qu'à ces formations dolomitiques est associée une évaporite sulfatée, éventuellement gypseuse (plus abondante dans les formations évaporitiques) ou/et des évaporites magnésiennes.
- Dans la deuxième hypothèse nous considérons que le sulfate peut aussi être émis par l'altération de pyrites. Des black shales (lutites noirs en particulier), riches en matière organique et en pyrites, affleurent dans l'ensemble des domaines andins et sub-andins. Des expressions particulièrement marquées sont relevées dans le groupe Ambo (dévonien à carbonifère) situé dans le sud du Pérou et qui s'étend dans les différents contextes andins et sub-andins de Bolivie (Azcuy et di Pasquo, 2004). Edmond et al. (1996) attribuent à ces « black shales » l'abondance relative de Mg dans les eaux du Haut Madeira. Localement l'oxydation de la pyrite constituerait une source d'acidité

permettant leur altération. Cette hypothèse permettrait d'expliquer le lien spatial et temporel (au cours du cycle hydrologique) entre Mg et SO₄ dans le Haut Madeira et dans le Haut Amazonas. L'acidité libérée par l'oxydation de la pyrite pourrait alors contribuer à l'altération d'autres types de minéraux expliquant ainsi l'excès de SO₄ vis-à-vis du Mg.

La réalité pourrait être une combinaison de ces deux phénomènes ou de l'intervention de sources beaucoup plus nombreuses et complexes à estimer sur une telle échelle spatiale à partir des données disponibles. L'analyse de marqueurs que peuvent constituer les isotopes du soufre (ex : Calmels et al., 2007) permettrait de différencier l'origine de ce SO₄ et de quantifier la contribution relative de ces sources potentielles.

3.2.3.3 *Les sulfates*

L'identification des sources des sulfates peut être importante lors du calcul des flux spécifiques de consommation de CO₂ atmosphérique par les processus d'altération. En effet, selon leur origine ils peuvent témoigner de l'occurrence de sources alternatives d'acidité telles que l'oxydation de la pyrite. Une des difficultés de la discrimination des sources de matière des eaux de rivière réside dans l'identification des sources sulfateuse ou sulfurique du SO₄ mesuré.

L'origine du SO₄ dans les cours d'eau peut être : les apports atmosphériques (incluant l'évaporation de l'eau de mer et les émissions biologiques), l'altération des évaporites et de la pyrite, l'activité volcanique ou encore les pollutions anthropiques. Les concentrations en SO₄ d'origine atmosphérique dans le domaine amazonien sont évaluées entre 3 et 14 μmoles.l⁻¹. Cette gamme de concentration peut expliquer en grande partie les valeurs rencontrées dans les contextes de plaine et d'avant-pays (Figure 3-12). Dans les Andes, la production de SO₄ (corrigée des apports atmosphériques) peut dériver de l'altération des évaporites sulfatées, de l'oxydation de la pyrite (exposée naturellement à l'écoulement ou à travers l'activité minière) ou/et de la contribution des sources hydrothermales.

Les flux spécifiques de SO₄ les plus importants (> 150.10³ moles.km⁻².an⁻¹) sont mesurés dans les bassins andins (à l'exception du Santiago – SAN). Il y a une décroissance du flux de SO₄ d'amont vers l'aval dans les différents hydrosystèmes. La variabilité des flux spécifiques de production de SO₄ n'apparaît pas directement liée à celle de l'écoulement spécifique.

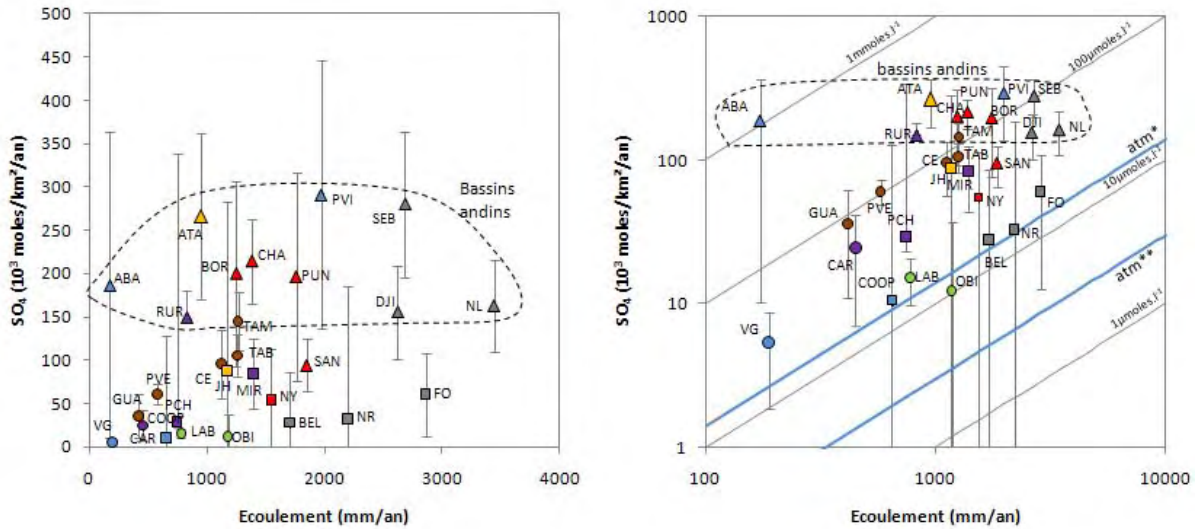


Figure 3-12. Flux spécifique de production de sulfate en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations en SO_4 d'origine atmosphérique potentiellement apportées aux cours d'eau andins (atm^* estimation haute, atm^{**} estimation basse) (v. chapitre 5.1. pour le détail des calculs). Légende v. fig. 3 -3.

La carte (Figure 3-13) présente la répartition des différentes sources potentielles de SO_4 dans les bassins à l'étude. Les sources hydrothermales sont supposées être principalement associées à l'activité volcanique. Le gypse est présent dans les bassins du Haut Napo (non dominant dans les formations) et dans le bassin du Haut Madeira. Nous ne disposons néanmoins pas d'une précision suffisante pour représenter correctement la répartition de ces affleurements. En effet, lorsque l'on cartographie les exploitations minières de gypse au Pérou, leur répartition est beaucoup plus dense que celle dérivée de l'information lithologique. Celle-ci met en évidence la présence de formations gypseuses dans chacun des bassins andins du Marañón et de l'Ucayali et dans le bassin d'avant-pays de l'Ucayali. Cette information ne peut cependant pas être considérée comme un critère quantitatif de ces formations gypseuses au Pérou car elle rend seulement compte des gisements exploités et elle n'est pas homogène avec celle des pays voisins.

Par ailleurs, des minéraux sulfatés peuvent précipiter en surface sous l'effet d'une intense évaporation dans les bassins semi-arides du Haut Madeira. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le bassin semi-aride du Haut Grande (Roche et al., 1986). Ces efflorescences salées, caractéristiques de bassins andins du sud de la zone d'étude où la saisonnalité est fortement marquée (régime tropical austral), sont reprises (dissoutes) par les premières pluies (crués sur l'hydrogramme). Leur faible étendue en surface n'est pas représentative de l'impact qu'elles peuvent avoir sur la chimie des eaux car ces formations sont très altérables. De plus, comme dans le cas de la production de Cl, il est probable que des sources souterraines interviennent dans la production de SO_4 lorsqu'il est d'origine évaporitique (voir partie 3.2.4.4).

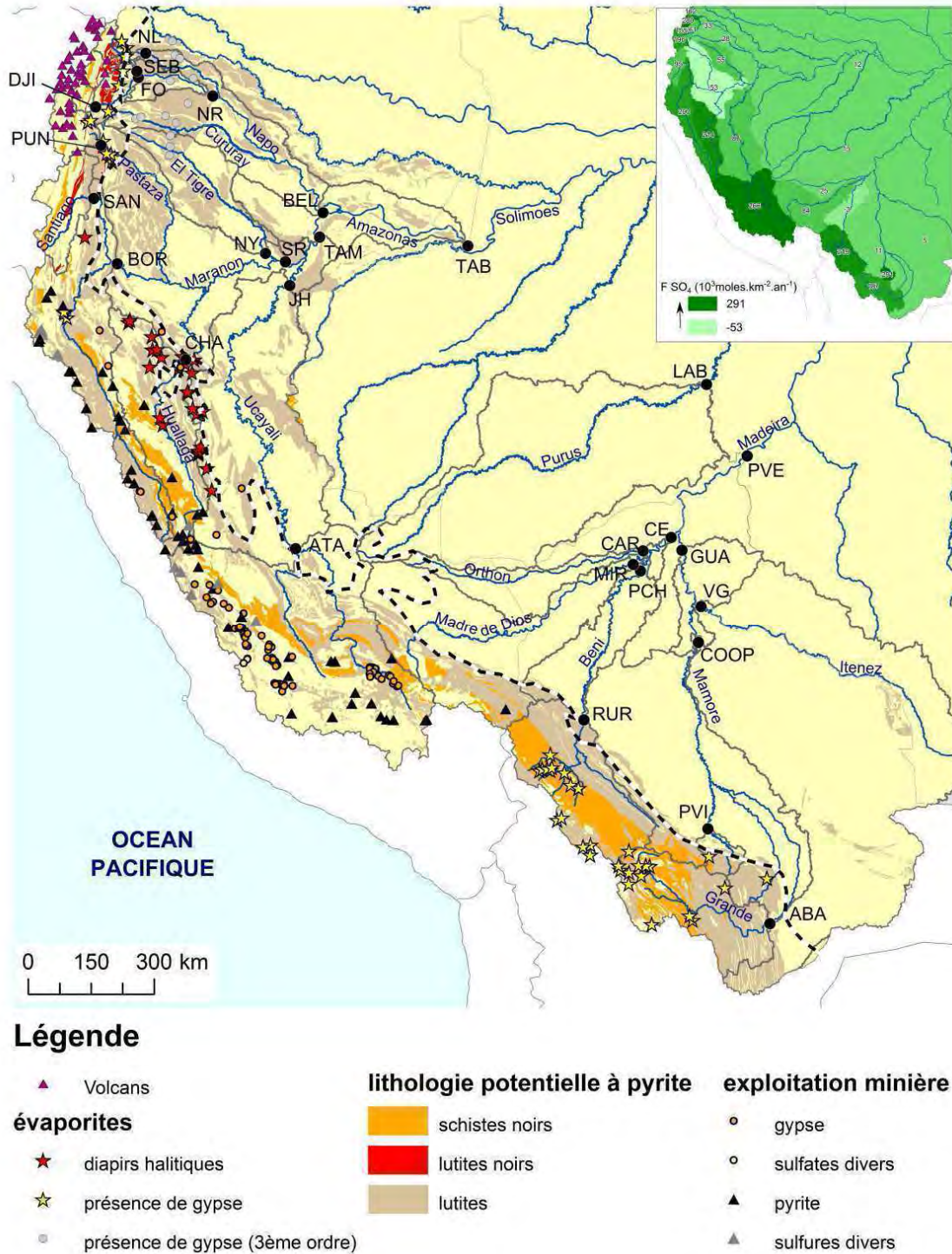


Figure 3-13. Sources potentielles de SO_4 dissous dans la zone d'étude (source : DGGM en Ecuateur, (INGEMMET, 1999) au Pérou, (Seluchi and Marengo), 1996 en Bolivie). Les surfaces de lutites concernent toutes les lithologies dans lesquelles des lutites sont recensées. Seules les exploitations minières du Pérou sont reportées. Flux spécifique de SO_4 par sous-bassin.

La pyrite est généralement associée aux « black shales » (schistes noirs et lutites noirs) ; ces formations, riches en matières organiques, sont communes dans l'ensemble des bassins andins (Figure 3-13). Les schistes noirs (ex : ardoise), sont présents dans l'ensemble des domaines andins. Les lutites noires sont héritées du Paléozoïque (ex : formation du Dévonien de Tequeje en Bolivie ; YPFB, 1996 ; formation Tokochi) (Sempere et al., 1991), du Silurien

(Ex : formation Catavi, Silurien) et du Carbonifère (ex : formation Ambo au sud du Pérou Bolivie.) (Azcuay et di Pasquo, 2004). Le rio Ichilo est un exemple de bassin particulièrement marqué par ces apports de sulfates d'origine pyriteuse (Stallard, 1980). Ces formations de pyrites sont aussi recensées dans des formations plus récentes comme par exemple en association avec les lutites noires de la formation Napo inférieure de l'Albien tardif (Pacheco Pineda, 2008). Il est donc difficile de déterminer avec précision l'occurrence des formations pyriteuses dans les différents bassins.

A partir des informations disponibles, et pour les surfaces de bassin considérées, il n'est donc pas possible de quantifier la production relative de SO_4 issue de l'altération des évaporites, de l'oxydation de la pyrite et provenant des sources hydrothermales. Nous pouvons cependant relever que l'occurrence spatiale de ces sources de sulfates décroît de la partie andine vers la plaine en accord avec la distribution des flux de SO_4 calculés.

Roche et al. (1989) identifient l'activité humaine comme une source de SO_4 dans le haut Beni (La Paz) et le Haut Grande (Cochabamba). Par ailleurs, l'activité minière peut particulièrement accélérer l'oxydation de la pyrite en facilitant l'exposition de ces minéraux à la surface et aux eaux de drainage. Nous ne sommes cependant pas en mesure de quantifier cet impact à l'échelle spatiale de l'étude.

3.2.3.4 *Le chlore*

Le Cl, en association avec Na, peut constituer une source non négligeable de matière dans certains bassins de la zone d'étude.

Cet élément peut être libéré dans les cours d'eau par les apports atmosphériques, l'altération de la halite, la production d'acide chlorhydrique par l'activité volcanique (hydrothermales ou aérosols) et l'activité anthropique.

La figure 3-14 présente la répartition spatiale des flux spécifiques de Cl et la figure 3-15 présente le flux spécifique de production de Cl en fonction de l'écoulement. Aucun lien direct n'apparaît entre valeur d'écoulement et flux spécifique de production de Cl.

Les bassins dans lesquels la production de Cl est la plus intense sont les bassins du Huallaga (CHA), du Tigre (NY) et, dans une moindre mesure, les bassins du Haut Marañón et de l'Ucayali (BOR, ATA, JH) et celui du Haut Grande (ABA).

Il est possible d'identifier les sources de chlore dans ces différents contextes à partir de la comparaison des différentes caractéristiques de la composition des cours d'eau. Il est néanmoins difficile de cartographier et de quantifier les réservoirs mobilisés à partir de l'information lithologique disponible à cette échelle. Dans l'aire d'étude, les évaporites sont identifiées comme étant la source majeure de Cl dans ces cours d'eau (Stallard et Edmond, 1983 ; Roche et Jauregui, 1988).

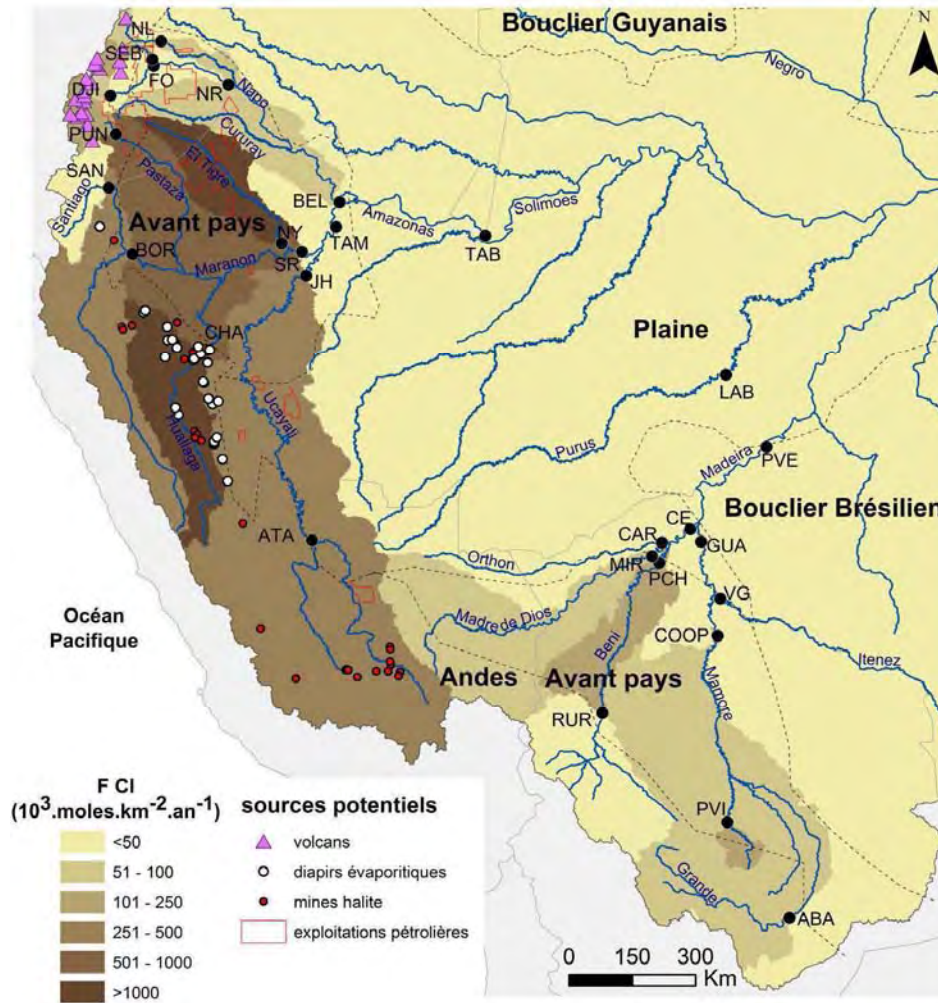


Figure 3-14. Flux spécifique de production de Cl ($10^3 \text{ moles.km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) et sources potentielles de Cl (les mines sont uniquement cartographiées pour le Pérou). Les flux spécifiques calculés sur le Haut Madeira sont à considérer avec précaution.

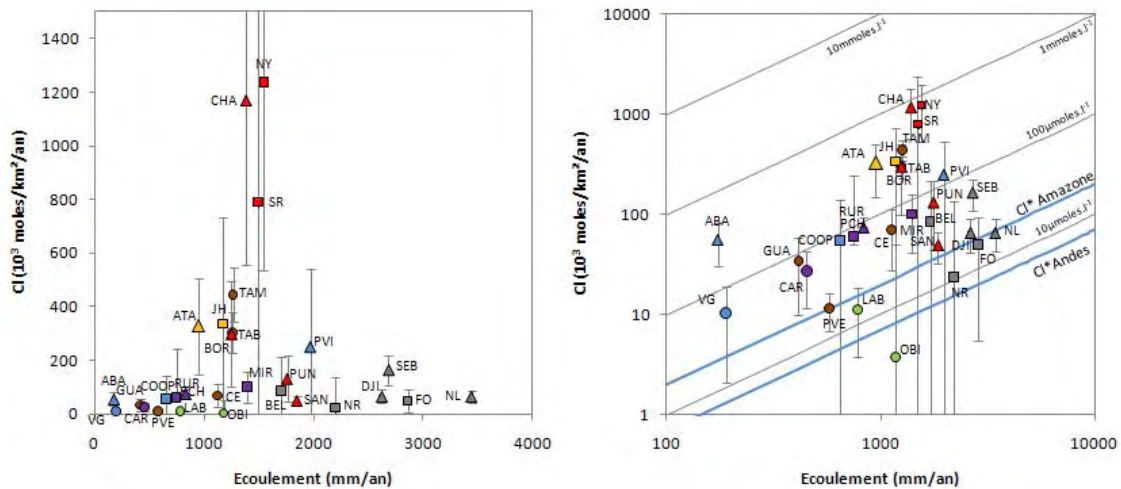


Figure 3-15. Flux spécifique de production de chlore en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations de chlore d'origine atmosphérique potentiellement apporté aux cours d'eau andins (>2500 km de l'océan Atlantique – Stallard et Edmond, 1981) et en moyenne à la plaine amazonienne (Gaillardet et al., 1997) sont reportés. Légende v. fig. 3 -3.

Les sources évaporitiques :

Stallard et Edmond (1983) identifient nettement l'origine du Cl non cyclique (non atmosphérique) exporté par l'Amazonie, comme issue des formations évaporitiques des Andes péruviennes. Ces formations fournissent du chlore à travers l'altération des diapirs évaporitiques (en particulier dans le bassin du Huallaga ; voir figure 3-14), sous forme de sources salées d'évaporites souterraines et sous forme d'eau salée migrant vers la surface depuis les zones profondes. Dans le cadre de cette étude deux arguments confirment ces observations dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali au Pérou : 1) Le rapport des concentrations entre Cl et Na est proche de 1 et donc caractéristique de l'altération de la halite (Figure 3-16) et 2) les concentrations de Na et Cl mesurées sont élevées ; peu de sources de Cl autres que les évaporites sont en mesure de produire cet élément à de telles concentrations.

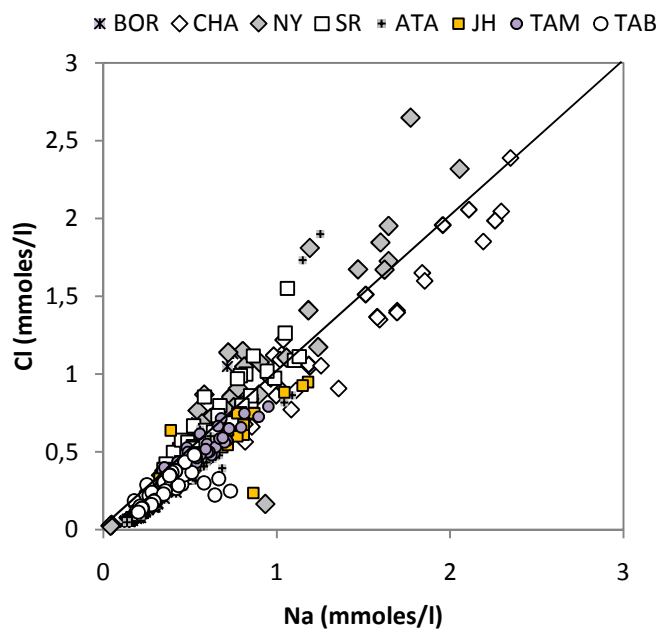


Figure 3-16. Concentrations de Cl en fonction des concentrations en Na dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali. (v. emplacement des stations figure 3-14)

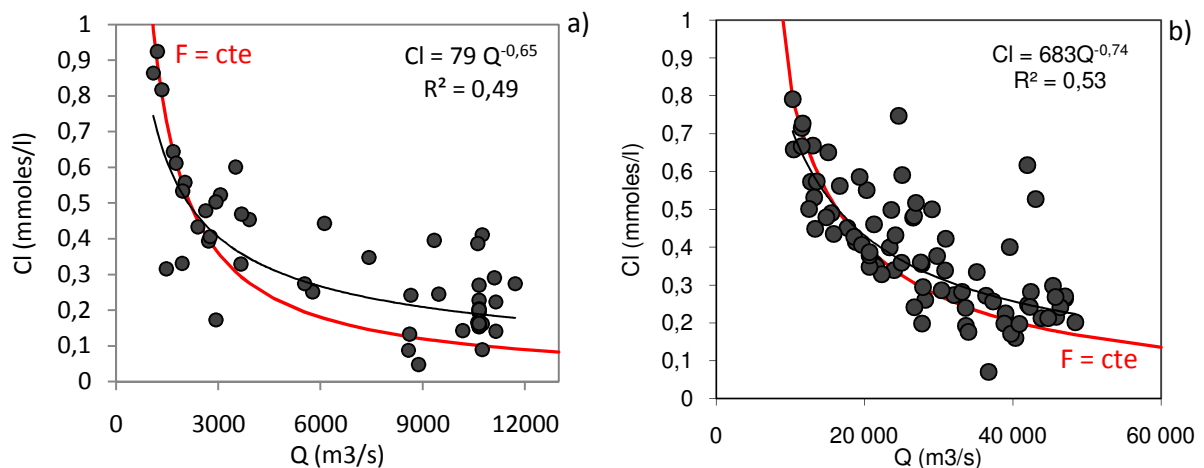


Figure 3-17. Exemple de l'évolution des concentrations en Cl en fonction du débit au cours de la période de suivi (2005-2008) a) à la station de piedmont Atalaya (Ucayali) et b) à la station d'avant-pays Tamshiyacu (Amazonas). Pour référence la ligne F=cte correspond à la courbe de dilution totale.

Dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali, les concentrations de Cl et Na sont plus faibles en hautes eaux et plus élevées en basses eaux. Il y a donc dilution au cours du cycle hydrologique. L'évolution des valeurs de concentration de Na et Cl en fonction du débit suit la ligne de dilution théorique totale. Cette ligne, notamment définie par Kattan et Probst (1986 dans Mortatti et al., 2003), rend compte de l'évolution de la concentration d'un élément en fonction de la valeur du débit selon une production à flux constant (v. figure 3-17). Dans le Marañón et l'Ucayali, la production de Na et Cl au cours du cycle hydrologique tend donc vers un flux relativement constant. Cette observation signe la contribution d'une ou de plusieurs sources de matière à contribution constante. Les apports de l'altération superficielle des diapirs au cours des périodes de précipitation seraient donc minoritaires dans la production de Cl à l'échelle annuelle (Figure 3-17).

Les phénomènes de production « constante » pourraient être liés à 3 principaux types de sources.

- production d'une nappe en contact avec les formations évaporitiques selon une surface de contact constante.

- des apports liés à des résurgences d'eau profonde à débits d'eau constant, chargée en Na et Cl.

- des apports d'origines anthropiques. En effet, les activités anthropiques sont aussi susceptibles de libérer des quantités importantes de Cl. Par exemple, cela peut être le cas de l'activité urbaine (Roche et Jauregui, 1988) et de l'activité pétrolière (sous chapitre 3.3).

A titre exploratoire nous proposons d'évaluer la quantité de halite altérée à l'échelle des bassins les plus producteurs de Na et Cl. Si l'ensemble du Cl produit par le bassin de l'Amazonas à Tamshiyacu provient de l'altération de la halite (stœchiométrie : Na = Cl) il exporterait près de 19.10^6 t de $\text{NaCl}\cdot\text{an}^{-1}$ d'origine halitique. Selon une densité de halite pure de $2.16 \text{ t}\cdot\text{m}^{-3}$, cette production correspondrait à près de 41.10^6 m^3 de halite altérée par an (~ un cube de près de 344m de côté). Les apports d'origine atmosphérique sont considérés comme négligeables.

Les sources volcaniques :

L'intervention de l'hydrothermalisme est une hypothèse privilégiée dans la production de Cl (et potentiellement de SO_4 et Mg) pour les bassins du Pastaza et du Coca car ce sont les bassins dans lesquels il y a la plus forte activité volcanique par rapport aux bassins voisins.

Ces bassins andins sont les seuls à être soumis à un volcanisme actif. Dans cette zone, l'activité hydrothermale associée au volcanisme est de nature sulfatée et chlorée (Beate et Salgado, 2005 ; Beate et al., 2010 ; Fischer et al., 1996). Le chlore peut être libéré par l'activité hydrothermale ou, ponctuellement dans le temps, à travers le lessivage de cendres volcaniques. En effet, ce volcanisme, caractéristique des zones de subduction, est pyroclastique (strato-volcans andésitiques). Ce type de volcanisme est caractérisé par des éruptions explosives émettant de grandes quantités d'aérosols notamment sous forme de SO_2 et HCl, rapidement lessivés par les eaux de ruissellement lors de leur retombée au sol. Ce type de phénomène peut produire des pics de concentration de Cl et SO_4 au cours du cycle hydrologique (Bernal et al., 2007 ; Bernal, 2009).

En Equateur les concentrations en Cl enregistrées ($>20\mu\text{moles.l}^{-1}$) sont plus importantes que les apports « théoriques » de Cl par l'atmosphère (évaluées à environ $7\mu\text{moles.l}^{-1}$). De plus, la production de Na est nettement plus importante que celle de Cl et, pour la plupart des échantillons, la valeur du rapport Na/Cl est éloignée de 1 (Figure 3-18). Les concentrations en Na, Cl et SO_4 du haut Pastaza et celle de Cl et SO_4 du Coca sont plus élevées que celles des autres stations indiquant une source supplémentaire de ces éléments par rapport aux bassins voisins (Figure 3-18).

Dans les bassins volcaniques, l'intervention de l'hydrothermalisme dans la production de Cl et SO_4 et en particulier dans les bassins du Pastaza et du Coca est donc une hypothèse privilégiée.

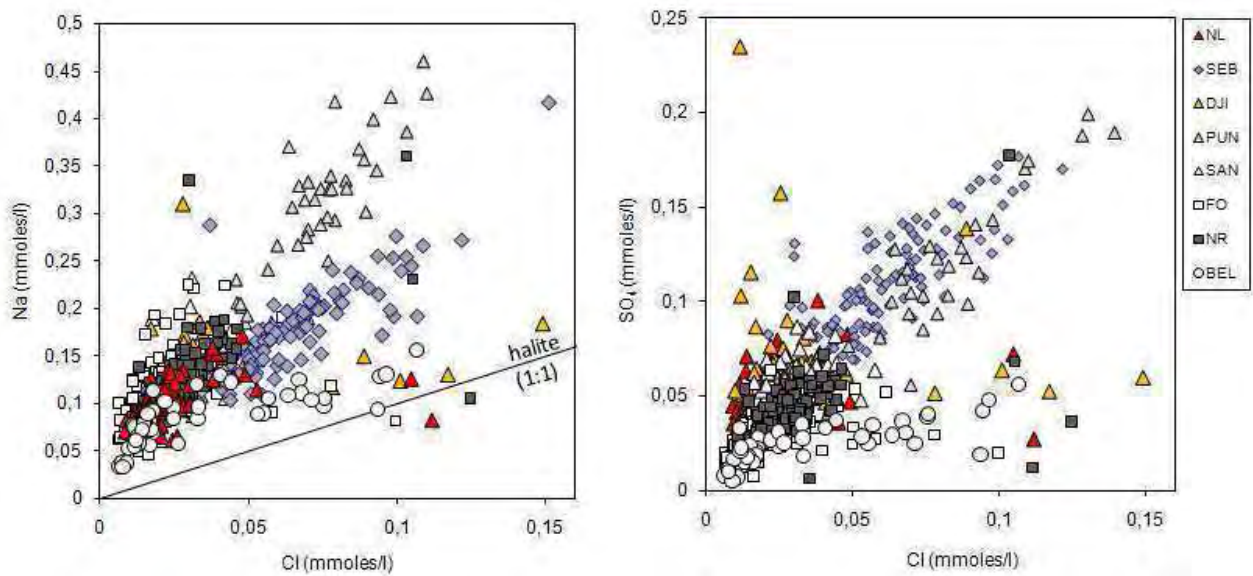


Figure 3-18. Concentration de Na et de SO_4 en fonction de Cl aux stations du Napo (NL, SEB, DJI, FO, NR et BEL), du Pastaza (PUN) et du Santiago (SAN). (v. emplacement des stations figure 3-14)

Les sources anthropiques :

L'activité anthropique peut avoir un impact important dans le bilan de production de Na et Cl de la zone d'étude, en particulier à travers l'activité pétrolière. Ce phénomène fait l'objet du sous-chapitre 3.3.

Notons que certains échantillons des stations du Napo et en particulier à l'exutoire (BEL) se rapproche du pôle « halite » (Figure 3-18). Comme dans le cas du Tigre (station NY), ces points exceptionnels peuvent être dus à des rejets d'eau profonde par l'activité pétrolière présente dans ces bassins et en particulier au Pérou pour la station BEL. Ces concentrations sont moins importantes que celles relevées dans le cas du Tigre car dans le Bas Napo l'activité pétrolière est moins dense.

La question de l'importance de l'activité anthropique (extraction pétrolière, mines, narcotrafic) sur le bilan d'exportation de matières dissoutes dans les autres contextes étudiés reste ouverte.

3.2.3.5 Le sodium, le potassium et le silicium

Le potassium et le silicium dissous peuvent être le reflet de l'altération des silicates.

Dans la zone d'étude le flux de sodium est en premier lieu associé au Cl (altération de l'halite et rejet d'eaux profondes) et au deuxième ordre à l'altération des silicates.

Les bassins andins sud-Marañón, de l'avant-pays du Marañón, de l'Ucayali et du Haut Grande sont particulièrement marqués par la contribution des évaporites. Cela explique les flux spécifiques de Na importants mesurés dans ces contextes. Notons que dans le haut Pastaza, l'hydrothermalisme peut aussi constituer une source importante de Na. Dans les autres bassins les concentrations de Na sont du même ordre de grandeur (73-165 $\mu\text{moles.l}^{-1}$). La variabilité des flux spécifiques de production est donc au premier ordre contrôlée par celle de l'écoulement.

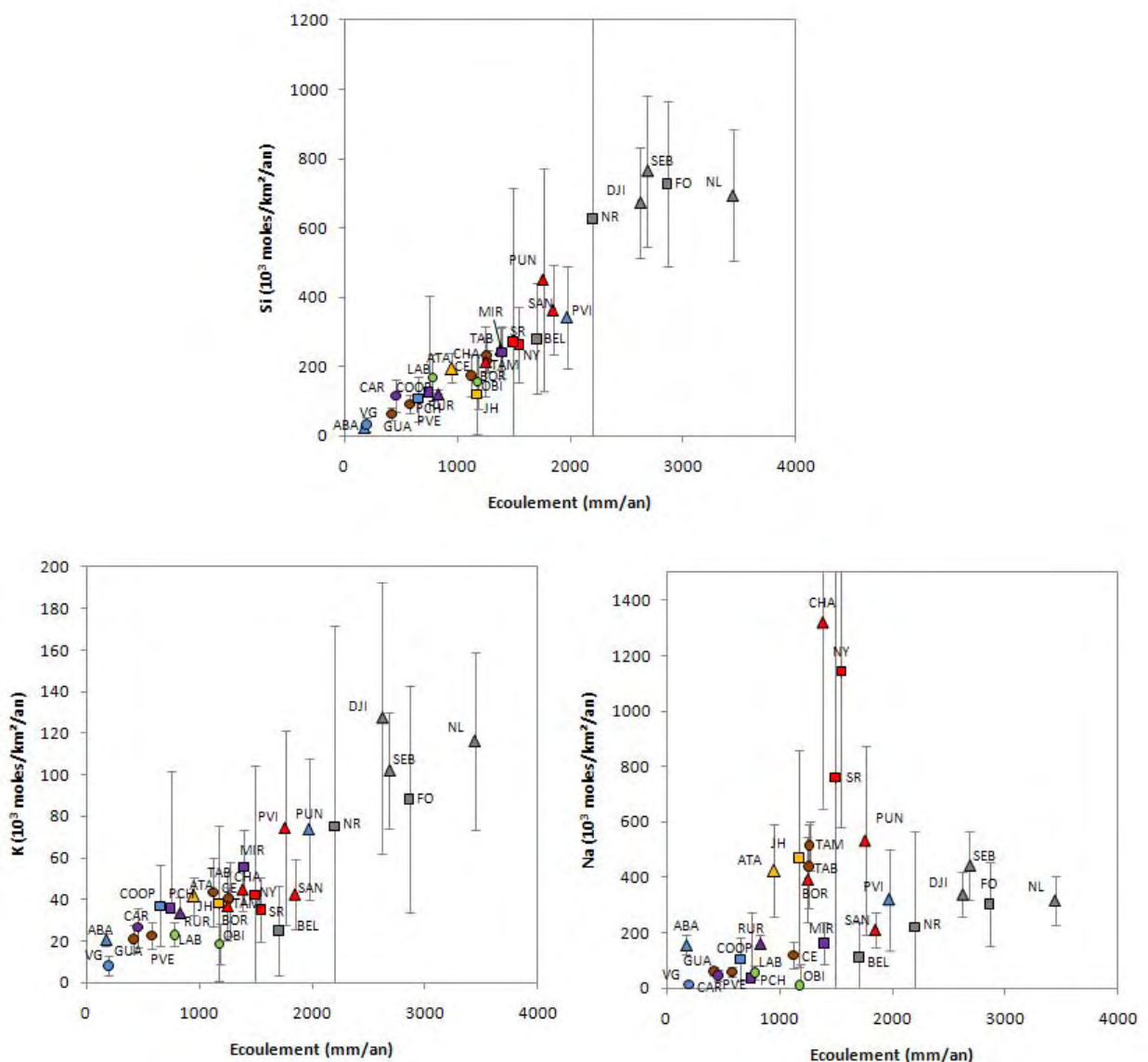


Figure 3-19. Flux spécifique de Si, K et Na par sous domaine de la zone d'étude en fonction de l'écoulement. légende : v. figure 3-3.

Le potassium est principalement libéré par les silicates et, localement, par les évaporites. Au cours de l'altération des silicates, K est dissous et libéré aussi rapidement que les autres cations, cependant les minéraux primaires potassiques s'altèrent plus lentement que ceux contenant Na, Ca et Mg (Berner et Berner, 1987). Les teneurs relatives en K seraient donc plus élevées dans les sédiments exportés vers la plaine comparativement aux minéraux primaires andins. De plus, K, tout comme la silice, est fortement recyclé par la végétation. Les végétaux peuvent donc avoir un rôle particulièrement marqué sur sa dynamique de libération dans les cours d'eau. Dans la littérature le compartiment végétal est généralement considéré à « l'état stationnaire », c'est-à-dire que la biosphère fixe autant de K qu'elle n'en libère à l'échelle annuelle.

Dans l'aire d'étude, au premier ordre, les flux spécifiques de K suivent une relation linéaire relativement homogène avec les valeurs d'écoulement. Les valeurs de concentrations moyennes calculées sont donc relativement homogènes au premier ordre (moyenne \pm écart type ; $38 \pm 11 \mu\text{moles.l}^{-1}$) (à l'exception du Haut Grande). La valeur minimale de concentrations est calculée à la station BEL dans le Bas Napo ($15 \mu\text{moles.l}^{-1}$). La valeur de concentration élevée de K ($119 \mu\text{moles.l}^{-1}$) dans le bassin du haut Grande peut être due à l'altération d'évaporites potassiques.

Enfin, en considérant la biosphère à l'état stationnaire, le silicium est uniquement le reflet de l'altération des silicates. Les flux de Si sont proportionnels à l'écoulement pour l'ensemble des bassins étudiés à l'exception des bassins volcaniques (PUN, NR, DJI, FO et NL) (Figure 3-19). En normalisant par l'écoulement (concentration par sous-domaine), ces domaines sont plus actifs en termes de libération de silice que les autres domaines. Ceci est dû à une plus grande altérabilité des roches volcaniques (Jansen et al., 2010 ; Hartmann et al., 2010).

Dans ces différents domaines, l'altération des silicates, dont l'expression la plus claire concerne la libération de la silice, est donc au premier ordre liée à l'écoulement. L'effet de la variabilité des autres paramètres généralement impliqués dans les phénomènes d'altération (relief, végétation, lithologie, température, érosion) serait soit directement corrélé à la variabilité spatiale de l'écoulement, ou alors ces autres paramètres interviendraient au deuxième ordre dans ces processus.

Une description plus détaillée de la répartition des flux spécifiques de Si dans les différents domaines de l'Amazone fait l'objet du chapitre 7.

3.3 La dynamique de Na et de Cl : signature d'un impact anthropique dans le bassin du rio El Tigre (Avant-pays Marañón) ?

S'il est souvent considéré que l'Homme agit peu sur la chimie des eaux du bassin de l'Amazone à l'échelle de ses principaux tributaires (ex : Stallard et Edmond, 1983; Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003). Il peut localement, à travers ses différentes activités, impacter l'environnement et agir notamment sur la chimie des eaux. Nous citons ci-dessous quelques sources possibles de perturbation dans le contexte Amazonien.

- La déforestation : elle agit en premier lieu sur la dynamique hydrologique des bassins, favorisant notamment l'écoulement superficiel (ex : Fritsh, 1986 ; Callède et al., 2008). Le développement des activités anthropiques au sein de ces zones sujettes à la déforestation conduit aussi à une augmentation du flux de matières particulaires et dissoutes (par exemple intrants agricoles) (Uhl et Jordon, 1984 ; Williams et Melack, 1997 ; Biggs et al., 2002 ; Markewitz et al., 2004). L'activité de déforestation semble surtout avoir un impact sur l'hydrochimie des cours d'eau dans la zone de plaine et de boucliers du bassin. Dans les parties amont, cette déforestation n'apparaît pas être le paramètre dominant la variabilité hydrochimique des petits cours d'eau de la zone subandine (Lindell et al., 2010a).
- L'orpillage : Le mercure, utilisé pour sa propriété d'ammalgame du minerai aurifère, peut être en partie directement rejetée dans les cours d'eau notamment au Brésil et en Bolivie (ex : Vinson et al., 1997 ; Maurice-Bourgoïn et al., 1999 ; Roulet et al., 1998, Maurice, 2007). Ce Mercure est principalement émis par les bassins andins et, en grande partie déposé dans la plaine d'inondation en association avec les sédiments. Les processus biogéochimiques que subit Hg, notamment dans les zones humides de plaine (« várzeas ») (méthylation, réduction, volatilisation, adsorption, etc...), favorisent son entrée dans la chaîne trophique. Cet élément peut ainsi avoir des conséquences sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine par son action néphrotoxique (agissant sur les reins) et neurologique (agissant sur le système nerveux).
- L'activité minière : Cette activité anthropique est développée dans la zone andine et dans les boucliers dans lesquelles les ressources minérales sont importantes et variées (or, cuivre, fer, ...) et exploitées à une échelle artisanale et industrielle. Les exploitations industrielles tendent à mieux respecter les normes environnementales, permettant ainsi de limiter leur impact sur le milieu grâce à la mise en place de traitement des eaux de lixiviation. Cette tendance est due à un contrôle plus suivi de la part des autorités des pays concernées et de la préoccupation plus grande de l'image de l'entreprise localement et internationalement. Par contre, les exploitations artisanales ne disposent généralement pas des moyens permettant de mettre en œuvre une telle politique. Parmi les impacts associés à l'activité minière, le plus significatif sur la qualité chimique des eaux concerne la lixiviation des terrils miniers. En effet, le matériel extrait des mines et non exploitable est généralement entreposé à l'air libre. La combinaison de la circulation des eaux de précipitation et la modification des

conditions physico-chimique de ces milieux favorise l'oxydation d'espèces chimiques telle que la pyrite. Ce phénomène favorise la libération de métaux et de métalloïdes contaminant le milieu (ex : Salvarredy-Aranguren et al., 2008).

- L'activité pétrolière peut agir sur le milieu à travers les différentes étapes de mise en activité des puits. L'activité de perforation utilise des « additifs » chargés en métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...) qui peuvent être libérés dans le milieu naturel et contaminer localement et régionalement le milieu. Au cours de l'activité d'extraction, le pétrole est associé à des «eaux profondes». Ces eaux sont très chargées en matières dissoutes et peuvent contenir des quantités importantes de métaux lourds (Bravo, 2007). Une fraction du pétrole est mélangée à de l'eau et ce mélange doit être stocké dans un bassin de rétention pour récupérer le pétrole rémanent par flottation. Une fois ce pétrole résiduel récupéré, l'eau supersalée est soit réinjectée dans le puits d'extraction comme cela est recommandé dans les directives environnementales, soit rejetée dans le milieu naturel. A travers la libération, dans l'atmosphère et dans l'eau, de HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ainsi que de métaux lourds (Cd, As, Pb et Hg) cette activité peut être hautement toxique pour le milieu naturel et pour la santé humaine. En Equateur, si les normes environnementales actuelles semblent mieux respectées, la rémanence des pratiques passées apparaît être un problème environnemental et de santé publique majeur au niveau local.

Concernant l'activité pétrolière, les eaux extraites du sous-sol profond dites « eaux de formation » sont des eaux « sédimentaires » pouvant atteindre des âges de l'ordre de 150.10^6 ans (Reyes et Ajamil, 2005 dans Bravo, 2007). Le contact prolongé de ces eaux avec la roche encaissante les rend très minéralisées en particulier en Na et Cl du fait de la présence d'évaporites au voisinage des réservoirs pétrolières. Pour référence, Smith (1989) a étudié la salinité des formations Crétacées du bassin oriental d'Equateur. Il ressort de cette exploration que les concentrations en NaCl de ces eaux sont extrêmement élevées avec des concentrations comprises entre 500 et 130 000 ppm de NaCl.

A l'échelle de l'aire d'étude sur le bassin du rio El Tigre l'activité pétrolière est très intense. Les concentrations élevées en Cl et Na enregistrées à cette station, l'absence de paramètres géographiques naturels permettant d'expliquer ces teneurs ainsi que l'absence de cohérence de ces concentrations avec la variabilité hydrologique suggère un effet important de cette activité sur la chimie des eaux de ce bassin.

A la station Nueva York (NY), située à l'exutoire du rio El Tigre (v. Figure 3-20), Na et Cl assurent près de 66 % de la charge dissoute (cations + anions), le reste de la charge dissoute étant principalement assuré par HCO_3 et Ca.

A l'exception des concentrations en SO_4 et HCO_3 , les autres éléments (Ca, Mg, K, Si) sont corrélés à Na et Cl, signant une dynamique de production homogène pour ces différents éléments. Le rapport Na/Cl est proche de 1:1, indiquant un apport d'origine halitique marqué. Les concentrations de ces éléments sont très variables au cours de la période de suivi (0,046 à 1,6 mmol. l^{-1}).

Il est difficile d'identifier une relation temporelle claire entre les valeurs de concentration de Na et Cl et le débit. De plus, aucune saisonnalité n'apparaît dans la distribution des valeurs de concentration de ces éléments (voir figure 3-21). Nous pouvons néanmoins noter que les concentrations en Na et Cl sont très variables pendant la période 03/2006-03/2007 ($\text{Cl} = 0.17 - 3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{Na} = 0.27 - 2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{NaCl} = 13-153\text{ppm}$) ; entre 04/2007 et 01/2009 ces concentrations sont très importantes mais moins variables ($\text{Cl} = 0,3 - 1,7 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{Na} = 0.33 - 1,6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{NaCl} = 19-99\text{ppm}$) tandis que les 2 échantillons de février 2009 ont des concentrations très faibles ($\text{Cl} \sim 0,028\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{Na} \sim 0,043 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $\text{NaCl} \sim 2\text{ppm}$).

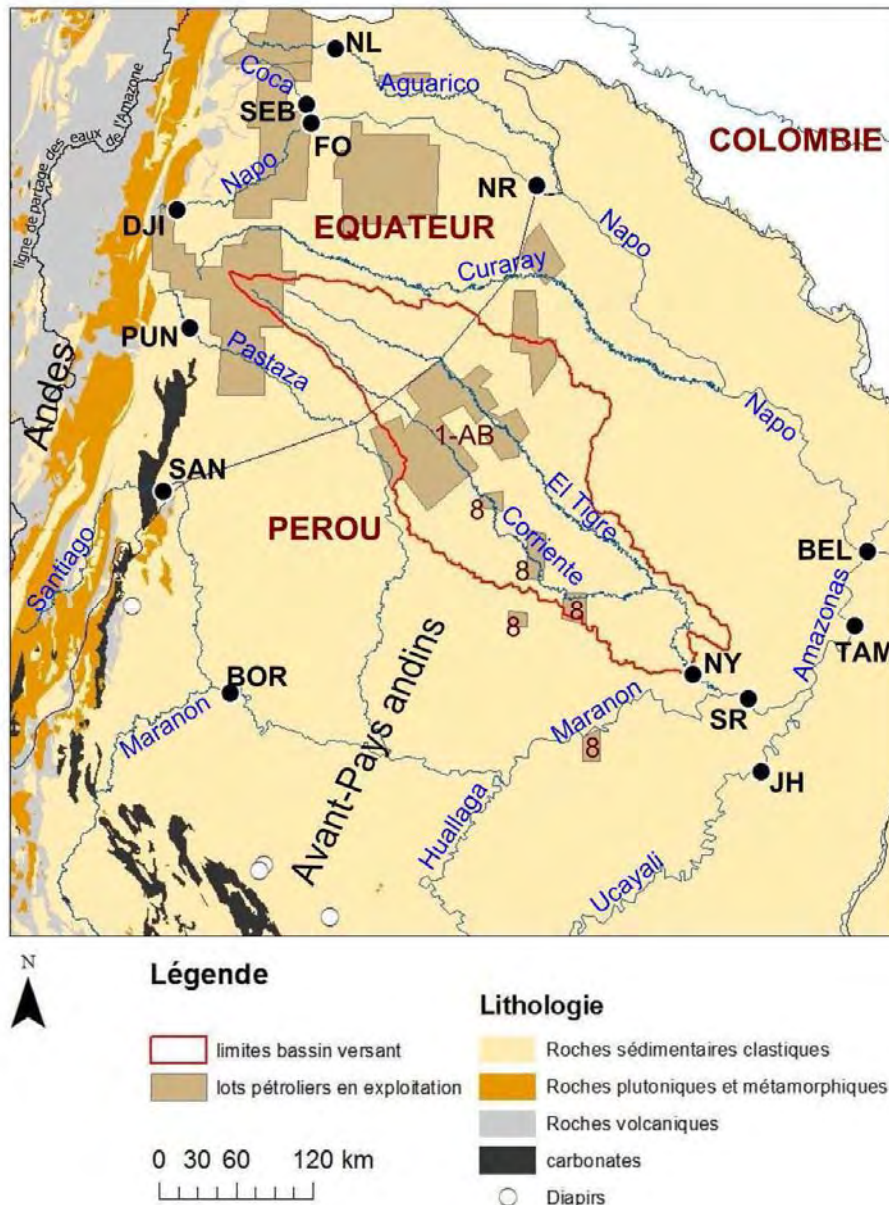


Figure 3-20. Carte lithologique et délimitation du bassin versant du rio El Tigre à la station Nueva York (NY), situation des stations d'échantillonnage des bassins voisins, emplacement des lots pétroliers actuellement en exploitation (San Sebastian et Hurtig, 2004 ; PetroPeru, 2010) en particulier les lots 1-AB et 8 au Pérou (en 2004 ces lots contenaient respectivement 17 et 38 puits d'extraction – PlusPetroPeru, 2004 dans http://lima.spe.org/images/UNILima/articles/62/Charla_Seacabaraelpetrol_eo_verdadoutopia_Fin.pdf).

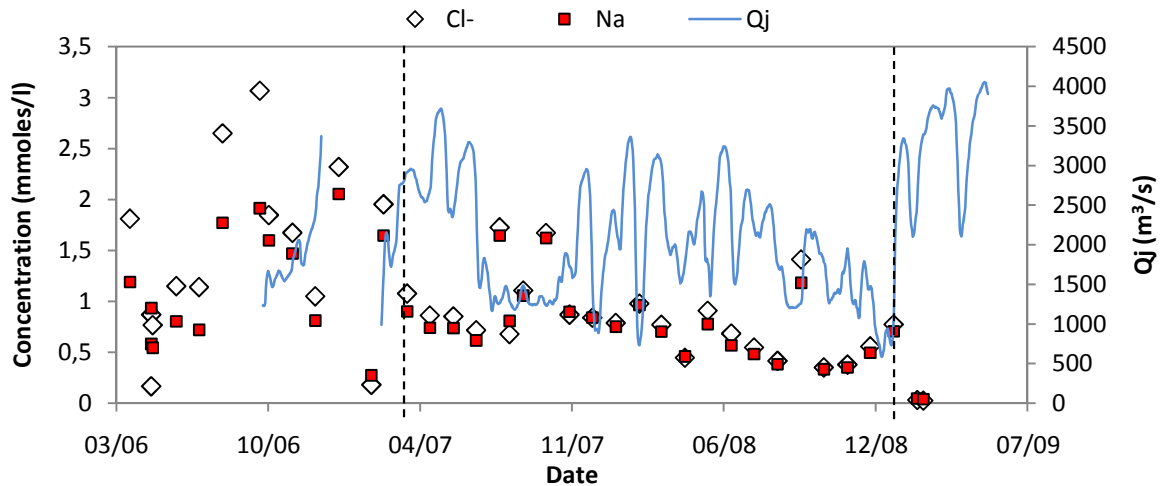


Figure 3-21. Evolution des débits journaliers (Q_j) et des concentrations en Na et Cl au cours des années 2006-2008 à la station NY à l'exutoire du rio El Tigre.

Le bassin du rio El Tigre est l'un des bassins où l'activité d'exploitation pétrolière au Pérou est la plus importante (voir Figure 3-20). En effet, les lots 1AB et 8 exploités successivement par PetroPeru, Occidental Petroleum puis, depuis 2000, par PlusPetrol sont situés dans la zone amont de ce bassin (comprenant le bassin de Corrientes) et du bassin voisin du Pastaza. Le pétrole issu de ces deux lots constituait 24% de la production nationale du Pérou en 2005 (INEI, MIMEM, Durand, 2004 dans Guttierrez-Choquevilca et Huboux, 2006). Une étude d'impact environnemental de 1998 (Ministerio de energia y minas – Direccion General de asuntos ambientales) soulignait à l'époque que ces exploitations rejetaient ces « eaux de formations » directement dans le milieu naturel « *en des points qui minimisent le risque de dommage à l'infrastructure de production* » sans que ne soit mentionnée la volonté de la part de l'entreprise de minimiser le risque de dommages sur l'environnement. Ce rapport recommandait néanmoins l'application des normes environnementales en vigueur.

Les concentrations en Cl et Na des échantillons prélevés à la station Nueva York sont extrêmement élevées si on les compare à celles des autres stations de l'aire d'étude. De telles valeurs de concentrations ne peuvent pas être expliquées par les apports atmosphériques. De telles concentrations associées à un rapport 1:1 suggèrent que Na et Cl proviennent essentiellement de la dissolution de halite dans ce bassin. Nous pouvons noter que ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles enregistrées dans le bassin du Huallaga, bien qu'aucun diapir ou formation évaporitique ne soit présents à l'affleurement (v. figure 3-20). Ce bassin est principalement composé de roches sédimentaires détritiques de l'Holocène issue de l'érosion des Andes (Rasanen et al., 1992 dans Roddaz, 2006a, INGEMMET, 1999). De plus, comme nous l'avons vu, aucune organisation claire en terme de libération de ces éléments n'apparaît en fonction de la variable hydrologique. Ce résultat contraste avec les autres bassins du Marañón et de l'Ucayali dont les éléments Cl et Na sont dilués au cours du cycle hydrologique suggérant ainsi qu'ils sont issus de l'altération de lithologies évaporitiques. L'importance de ces valeurs de concentrations, l'absence d'organisation temporelle claire et la présence sur le bassin d'une très forte concentration de

puits pétroliers suggèrent que cette activité d'extraction peut être à l'origine de cette importante production de Na et de Cl.

Bien que nous ne disposons que de peu de données pour valider cette hypothèse, nous proposons d'évaluer la plausibilité de ce scénario en comparant le flux de NaCl produit par le Tigre et l'ordre de grandeur du flux de NaCl potentiellement produit par l'exploitation pétrolière.

A l'exutoire du Tigre, la concentration moyenne de NaCl échantillonnée est de près de 50ppm (40ppm en considérant seulement la période 09/2007- 02/2009) pour un débit moyen annuel de $2089 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (2007-2008). Le flux moyen annuel serait alors de $\sim 3,3 (2,5) 10^6 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ de NaCl par an. Le flux de NaCl (F) est calculé de la manière suivante :

$$F = Q_{\text{annuel}} \times C_{\text{moyen}}$$

Avec F , C_{moyen} et Q_{annuel} respectivement le flux, la concentration en NaCl et le débit moyen annuel du Tigre à la station Nueva York.

En 1998, les puits des lots 1A et 8 produisaient respectivement 686512 et 17341 équivalents barils d' « eaux profondes » par jours (EIA – Ministerio de Energia y Minas) soit près de 1263 et $32 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement (1 baril = 159 l). Près de 80% des gisements de ces lots sont dans le bassin du Tigre. Finalement si l'on considère que cette exploitation n'a pas changé ses pratiques depuis 1998, que ces rejets d'eaux profondes sont proportionnels à l'étendue de ces gisements et que la totalité de ces eaux est rejetée dans le cours d'eau, alors l'activité d'extraction minière rejeterait dans le milieu près de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\sim (1263 + 32) \times 0.8 / 1000$) d' « eau profonde ».

Les réservoirs pétroliers exploités au Pérou correspondent aux mêmes formations que ceux exploités en Equateur. En considérant que les eaux de formation ont une nature relativement homogène pour une formation donnée, d'après Smith (1989) ces eaux présenteraient alors des concentrations comprises entre 500 et 160 000 ppm. Pour référence, l'eau de mer est chargée en NaCl à hauteur de 30 200 ppm, L'Amazone à Óbidos à ~ 2 ppm, l'Amazonas à Tamshiyacu à ~ 22 ppm et le Huallaga à Chazuta à ~ 52 ppm.

Le flux de NaCl issu de l'exploitation pétrolière serait alors de 0,016 et de $5,22 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ de NaCl d'après le calcul suivant :

$$F_{\text{eaux profondes}} = Q_{\text{eaux profondes}} \times C_{\text{eaux profondes}}$$

Avec $F_{\text{eaux profondes}}$, $Q_{\text{eaux profondes}}$ et $C_{\text{eaux profondes}}$ respectivement le flux, le débit et la concentration en NaCl des «eaux profondes».

Pour des valeurs de concentrations des «eaux profondes» de l'ordre de grandeur $10 - 100 \cdot 10^3$ ppm de NaCl, le scénario selon lequel la totalité de l'eau profonde extraite lors de l'exploitation pétrolière est rejetée dans le fleuve est donc cohérent avec les flux de NaCl enregistrés à l'exutoire du bassin.

Ce résultat est néanmoins considéré d'un point de vue qualitatif car plusieurs paramètres ne sont pas précisément quantifiés :

- Concentration effective en NaCl des « eaux de formations ».

- Flux d' « eau de formation » effectivement rejetée dans le cours d'eau par l'activité pétrolière à l'heure actuelle (Nous avons estimés ces débits à partir de donnée de 1998).
- Représentativité des échantillonnages à la station NY à l'exutoire du Tigre. La grande variabilité des valeurs de concentrations et son incohérence avec l'hydrologie suggère que l'émission de ces matières n'est pas constante. Elle serait alors liée à un rythme très variable des activités d'extraction et/ou à des vidanges épisodiques des bassins de rétention.

Ce test permet cependant de montrer que les rejets d' « eaux profondes » dans le milieu naturel par l'activité pétrolière sont en mesure de produire les flux de NaCl enregistrés à l'exutoire du Tigre. Cela implique que ces rejets peuvent significativement affecter la production de NaCl de l'Amazone. En effet, d'après ces valeurs de flux sur le Tigre et celles de l'Amazone à Óbidos, si nous considérons les apports atmosphériques comme négligeables et l'absence d'autres sources de NaCl, les rejets de cette exploitation à l'échelle du Rio Tigre contribuerait à près de 15 (11)% des exportations de Cl de l'Amazone à Óbidos sur moins de 1% de sa surface drainée. Cette estimation est à considérer avec prudence au vu de la grande variabilité des valeurs de concentration de Na et Cl.

Selon cette hypothèse de travail, la libération de Cl et Na n'est pas une source de contamination particulière à l'échelle du rio El Tigre, pour les concentrations mesurées à l'exutoire de l'hydrosystème. Néanmoins, nous pouvons poser la question de l'effet sur l'environnement et la santé des populations de l'impact des contaminants associées à ces rejets pétroliers localement, régionalement ou/et à l'échelle du bassin de l'Amazone (HAP – Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Métaux lourds, Métalloïdes par exemple) (Orta-Martinez et al., 2007).

Dans les bassins d'avant-pays du Napo d' Equateur, dans lesquels l'activité pétrolière est également présente (Figure 3-20), aucun comportement similaire n'est relevé en terme de libération de Cl et Na aux stations d'échantillonnage. La politique environnementale étant à l'heure actuelle plus suivie en Equateur qu'au Pérou (Finer et al., 2010), les exploitations pétrolières d'Equateur sont aujourd'hui mieux contrôlées par les autorités. Ainsi, les «eaux profondes» sont dorénavant réinjectées dans les puits d'extraction pétrolière (José Burgos – Petro Amazonas - Equateur, com. pers.). De plus l'Equateur tend à éviter l'exploitation de ces ressources naturelles en Amazonie (forêt, pétrole). Face à la pression de la communauté internationale pour la protection du foyer de biodiversité que constitue la forêt amazonienne, l'Equateur propose de vendre à la communauté internationale l'absence d'exploitation de ces zones à hauteur des revenus que ces activités auraient générées. En Equateur, si une politique environnementale plus respectueuse de l'environnement est mise en place pour les installations actuellement en activité, la résorption des contaminations passées ayant un impact local extrêmement marqué (Bravo, 2007) constitue également une priorité sociale et environnementale. C'est notamment l'objet de l'actuel procès intenté à Texaco/Chevron (ancien exploitant pétrolier en Equateur) par les parties civiles.

Au Pérou, il semblerait que depuis 2008, l'entreprise PlusPetrol commence à réinjecter ces «eaux profondes» dans les puits (Pinto, 2009 <http://www.cetri.be/spip.php?article1399>).

Cette action progressive pourrait expliquer la tendance observée au cours des 3 ans de suivi selon laquelle les concentrations en NaCl semblent diminuer par palier. Les deux derniers échantillons (février 2009) présentant des concentrations faibles de Na et Cl et comparables à ceux du sous-bassin voisin du Bas Napo semblent confirmer cette hypothèse. Cette observation pourrait être liée à la mise en place de mesures de traitement de ces eaux (réinjection dans le puits). Des analyses complémentaires devraient être menées pour vérifier cette hypothèse. Plus localement, et à l'image de la situation Equatorienne, l'héritage de près de 40ans d'exploitation pétrolières de cette zone a des conséquences importantes sur l'environnement et la santé des populations indigènes (Martinez et al., 2007). Ces problématiques, ainsi que celles liées à la pression foncière exercée par les entreprises pétrolières, font l'objet de plusieurs conflits, parfois très violents (ex : événements de Bagua – Pérou, en juin 2009) (Anaya, 2009 et Romero, 2009 dans Finer et Orta-Martinez, 2010), mettant en jeu les communautés autochtones (ex : Jivaros, ashuar, kichwas, Urainas) et les forces gouvernementales appuyant les intérêts pétroliers (ex : Pinto, 2009 <http://www.cetri.be/spip.php?article1399>, Finer et al., 2008 ; Finer et Orta-Martinez, 2010).

Si l'activité actuelle et l'héritage des pratiques passées de l'exploitation pétrolière apparaissent comme une source importante de contamination dans ces environnements (ex : Orta-Martinez et al., 2007 ; Quarles, 2009 dans Finer et Orta-Martinez, 2010), leurs impacts directs et indirects tant sur l'écosystème que sur la santé humaine ne sont que partiellement connus (Orta-Martinez et al., 2007). Les enjeux actuels sont de mieux quantifier les flux de ces contaminants dans les différents domaines (hydrosystèmes, sols, nappes phréatiques, biosphère), de mieux comprendre leurs cycles biogéochimiques et de mieux évaluer leurs impacts sur les écosystèmes et la santé humaine (Orta-Martinez et al., 2007). En effet, Finer et Orta-Martinez (2010) précisent qu'au vu de la rapide expansion de l'activité pétrolière en Amazonie péruvienne, les problématiques environnementales, sanitaires et sociales seront grandissantes si aucune action de remédiation et de préventions des risques de contamination n'est mise en œuvre.

3.4 Conclusion chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons, dans un premier temps, présenté la répartition des flux de production du flux d'altération total (MD) et de chacun des éléments majeurs à l'échelle des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone. Dans un deuxième temps nous avons décrit qualitativement la distribution spatiale des flux spécifiques de production de chacun de ces éléments. Enfin, nous avons exploré l'effet potentiel de l'activité pétrolière sur les flux de Na et Cl dans le bassin d'avant-pays du Rio Tigre.

Les bassins andins et d'avant-pays produisent près de 80% du flux dissous massique (cations + anions) de l'Amazone (près de 70% en incluant SiO_2). Ca et HCO_3 en sont les éléments dominants. Les bassins de l'Ucayali et du Marañón contrôlent plus de 60% des flux de Ca et de HCO_3 de l'Amazone. L'importance des flux de Ca et HCO_3 mesurés dans ces contextes est principalement due à l'altération des calcaires du groupe Pucará (Trias-Jurassique inférieur). Sur moins de 1% de la surface du bassin de l'Amazone, cette formation contribuerait entre 35 et 50% de la production de Ca et de HCO_3 mesurée à Óbidos.

La distribution spatiale de la production de matières dissoutes dépend au premier ordre de deux paramètres principaux : la nature lithologique des réservoirs et le climat (à travers la valeur d'écoulement).

La nature lithologique des réservoirs contrôle la valeur de concentration des eaux échantillonnées. L'approche qualitative et descriptive adoptée considère les expressions lithologiques cartographiées à l'échelle des bassins concernés. La production de matières dissoutes totales, considérée comme le taux d'altération global, est principalement contrôlé par la production de Ca et de HCO_3 . La répartition spatiale des concentrations de ces deux éléments par sous-bassin dépend de l'occurrence de quatre groupes de lithologie/environnement : les formations calcaires karstiques, les lithologies volcaniques, les autres contextes andins et d'avant-pays sédimentaires récents et les contextes sédimentaires plus anciens. Pour chacun de ces domaines la variabilité spatiale de l'écoulement moyen annuel contrôle la variabilité spatiale des flux spécifiques de Ca et HCO_3 .

Concernant l'altération des silicates, la description de la variabilité spatiale des flux spécifiques de Si (Na et K dans une moindre mesure) permet de mettre en évidence un contrôle de premier ordre de l'altération de ces minéraux par la variabilité climatique et un contrôle de second ordre par la nature lithologique volcanique / non-volcanique. Cette observation confirme la plus grande altérabilité des lithologies volcaniques. La complexité lithologique des systèmes étudiés et l'intervention de minéraux annexes (d'origine évaporitique par exemple dans le cas de Na) peut expliquer la variabilité haute fréquence observée des concentrations de Na et K.

Enfin, les flux spécifiques de production des éléments Cl, SO_4 et Mg sont plus difficiles à définir. La libération de ces éléments semble dépendre de la présence d'évaporites (Cl, SO_4 et éventuellement Mg), de l'impact de l'activité volcanique, de l'effet de l'activité anthropique (Cl en particulier et potentiellement SO_4) et de l'occurrence de lithologie carbonatée (Mg), silicatée (Mg) et pyriteuse (SO_4) dans les bassins. L'absence de données géographiques et minéralogiques précises ne nous permet pas de proposer une relation

quantitative de production de ces éléments dissous. Nous proposons néanmoins les pôles de production suivant :

- Cl est produit par l'activité volcanique (du haut Napo, du Pastaza et, dans une moindre mesure, du Santiago), par les évaporites et par l'activité anthropique. Les évaporites sont partiellement cartographiées et agissent probablement sur le flux dissous à travers un écoulement souterrain (sud Marañón-Ucayali et partie andine du Madeira). L'activité anthropique pétrolière rejeterait en surface des eaux profondes très chargées en Na et Cl (Rio El Tigre - bas Marañón).
- SO_4 est produit par l'activité volcanique, par l'altération d'évaporites en place ou néoformés ou/et par l'altération de pyrite dont l'occurrence est répartie dans tous le domaine andin. Notons que cet élément est principalement produit par les bassins andins. Les zones d'avant-pays contribuent donc peu à la production de cet élément ou peuvent agir comme un puit pour ce dernier à travers l'activité biologique (Stallard et Edmond, 1983).
- La production de Mg apparaît partiellement liée à celle de SO_4 . La relation de cette association est difficile à définir. En effet, ces deux éléments peuvent être libérés ensemble du fait de l'altération d'un minéral commun (évaporites), ou d'associations de minéraux sulfatés (évaporites type CaSO_4 , pyrites) et magnésiens (dolomites, Mg-silicates).

Cette première exploration permet d'extraire des informations générales sur l'origine de ces éléments et les paramètres environnementaux qui les contrôlent. Dans le chapitre suivant nous proposons d'explorer la dynamique temporelle de production de matières dissoutes aux différentes stations.

Par la suite, dans le chapitre 5, nous proposerons de quantifier la contribution relative de chaque pôle lithologique dans l'objectif de proposer une estimation des flux d'altération par famille lithologique et des flux de consommation de CO_2 atmosphérique par altération des carbonates et des silicates.

CHAPITRE 4

LES DYNAMIQUES DE PRODUCTION DE MATIERES DISSOUTES AU COURS DU CYCLE HYDROLOGIQUE DANS LES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE

Chapitre 4. LES DYNAMIQUES DE PRODUCTION DE MATIERES DISSOUTES AU COURS DU CYCLE HYDROLOGIQUE DANS LES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE

L'analyse précédente a permis de présenter la variabilité spatiale des flux d'altération. La question que nous souhaitons aborder dans le présent chapitre est la suivante : Quelle est la dynamique temporelle de production des éléments dissous au cours du cycle hydrologique? Cette approche temporelle permet de présenter les dynamiques de mobilisation de matières et de mettre en évidence l'effet de la variabilité hydrologique (en lien avec la variabilité climatique) sur l'exportation de matières dissoutes.

Nous présentons dans un premier temps les outils de description utilisés pour répondre à cet objectif puis nous proposons de présenter ces dynamiques temporelles dans chaque contexte selon les thématiques suivantes :

- Les flux de production de matières dissoutes en contexte volcanique (cas du Napo).
- La dynamique d'exportation des produits d'altération des carbonates (cas de l'Amazonas).
- L'effet du climat sur l'exportation de matières dissoutes dans le bassin du haut Madeira (3 contextes à saisonnalité marquée et contrastée du point de vue de l'écoulement moyen annuel : intermédiaire - haut Béni – RUR ; humide - Ichilo - PVI et semi-aride - Haut Grande - ABA)
- La dynamique de production du silicium dissous dans les différents contextes.

Nous proposons de traiter cette approche à travers la sélection des éléments les plus caractéristiques des lithologies concernées pour chaque contexte. Dans les bassins volcaniques, Ca est le cation dominant et Si est particulièrement marqué par l'altération des silicates volcaniques. Dans le Marañón et l'Ucayali, Ca est essentiellement produit par l'altération des carbonates. Les rapports Ca/Na et Ca/Mg permettent de présenter la dynamique de production du pôle carbonaté. Dans les bassins du haut Madeira, Ca, Mg et Na peuvent contribuer à la charge dissoute dans des proportions quasi-équivalentes, ces éléments répondent à une dynamique de production relativement homogène. La description de la dynamique de libération de Ca permettra de qualifier le régime de libération de matières dans ces domaines particuliers. La comparaison de l'évolution des concentrations de cet élément avec celles de Cl nous permettra de différencier la dynamique de production de matières issue de l'altération des évaporites de celle des autres pôles de production.

4.1 Les outils de description de la dynamique de production de matières dissoutes aux stations de suivi temporel

Le pas de temps mensuel d'échantillonnage permet d'analyser la dynamique de production de ces matières dissoutes au cours du cycle hydrologique. Nous proposons de présenter cette dynamique de production selon les trois approches suivantes :

- L'étude des corrélations entre éléments permet d'identifier les éléments ayant une dynamique de production commune. Cette étape permet d'identifier les cortèges d'éléments et, par conséquent, la nature des réservoirs dominant l'exportation de matière dissoute au cours du cycle hydrologique.
- Le calcul du coefficient de variation des valeurs de concentration et des valeurs de débits journaliers échantillonnés à chaque station permet une première approximation des dynamiques de production de ces éléments. Plus la variabilité des concentrations d'un élément donné est faible, plus la variabilité du flux de production de cet élément dépendra de la variabilité hydrologique.
- La description de l'évolution des concentrations des éléments majeurs en fonction du débit journalier permet d'identifier la relation qu'entretiennent les réservoirs de matière avec la variabilité hydrologique annuelle en termes de libération de matières dissoutes.

4.1.1 Les associations d'éléments

La quantité importante de données disponibles par station hydrologique permet d'étudier la variabilité de concentration des éléments majeurs et de matières dissoutes au sein des différents contextes (à chaque station). Pour cela, nous avons réalisé une matrice de corrélation (coefficient de Pearson) entre les concentrations d'éléments pour chaque station. Le tableau 4-1 présente les associations d'éléments identifiés par station, pour une valeur de coefficient de corrélation de Pearson $R > 0.5$ significative ($p\text{-value} < 0.05$).

Tableau 4-1. Cortèges d'éléments identifiés par station à partir de matrices de corrélation de Pearson (p-value < 0.05). Le code « - » correspond à un lien entre les éléments selon le coefficient de corrélation de la colonne concernée. Lorsqu'un élément est corrélé à plusieurs autres sans que ces derniers ne le soit entre eux selon un coefficient de corrélation similaire, ces éléments sont regroupés entre parenthèse. (MD correspond à la somme des cations et des anions en mg.l⁻¹)

| | code | Cortèges d'éléments | | |
|-----------------|------|---|---|---|
| | | R>0,5 | R>0,7 | R>0,85 |
| Napo | DJI | Ca-SO4-K Si-Na | Ca-HCO3 MD-K | MD-(SO4, Ca, HCO3) |
| | FO | Cl-Na-SO4 Ca-Na-SO4 K-Na- Ca-Mg MD-(SO4-Mg, K, Si) | Mg-SO4 MD-(Na, Ca) | MD-HCO3 |
| | SEB | Ca-(Cl, Na, Mg) HCO3-(Cl-Na, Mg, K,Si) MD-K | HCO3-Ca- SO4 Si-(Cl, SO4) MD - (Mg, Si) | Na-Cl-Mg-SO4 Si-Na-Mg MD-(Cl, Na, Ca, Mg, HCO3) |
| | NL | Mg-(Na, Ca) Ca-SO4 HCO3-(SO4, Mg, Si) | Na-(Cl, SO4) Mg-SO4 Si-(SO4, Mg) | |
| | NR | Ts éléments | | K-SO4 |
| | | MD-(Cl, SO4, K) | MD-(Na, Si) | MD-(Ca, Mg, HCO3) |
| | BEL | Ca-Cl HCO3-(Ca, Mg) Si-(Ca, Mg, K) MD-(SO4, Si) | CaSO4 MD-(Na, K) | Ca-Mg Na-Cl-Mg-SO4 MD-(Ca, Mg, HCO3) |
| Marañón | SAN | Cl-SO4-Ca Ca-HCO3 MDSi-(SO4, Na, Ca, Mg) | Si-Mg | MDSi-(HCO3) |
| | | Si-(Na, Ca, Mg) MD-(HCO3, Si) | Si-Cl Cl-SO4-K | NaClMg MD-(ts) |
| | BOR | Ca-Mg | MD-(HCO3, Ca) | Na-Cl Mg-SO4 CaHCO3 |
| | CHA | Cl-SO4 Na-SO4 Ca-HCO3 MD-(SO4, Mg) | Mg-SO4 | Na-Cl MD-(Cl, Na) |
| | NY | HCO3-(SO4, Mg, K) MD-(Cl, SO4, Na) | K-(Na, Mg) HCO3-Ca MD-(Ca, Mg) | Na-Cl Ca-Mg-SO4 MD-(K, HCO3) |
| | SR | Mg-(Cl, SO4, Na) MD - (SO4, Na, Ca, K, Si, HCO3) | | Na-Cl Ca-HCO3 MD - (Mg) |
| | | | | |
| Ucayali | ATA | Mg-(Ca,Mg, K) MD - (Cl, SO4, Mg, HCO3) | Mg-SO4 MD-Na | Na-Cl |
| | JH | Si-(Cl,Ca,Mg) HCO3-Na MD-Si | Ca-(Cl, SO4) Si-Na MD-(K, HCO3) | Ca-Na K-Si MD-(Cl, SO4, Na, Ca, Mg) |
| Amazonas | TAM | Ca-Mg Si-(Cl,Ca,Mg) Ca-HCO3 MD- (Cl, SO4, Na) | NaCl-MgSO4 MD-(Ca, HCO3) | Mg-SO4 Na-Cl MD-(Mg) |
| | | | | |
| Solimões | TAB | Cl-(Na, SO4) Mg-Na, Ca MD-Mg | MD-(Ca, HCO3) | |

| | code | Cortèges d'éléments | | |
|----------------------|------|---|---|---|
| | | R>0,5 | R>0,7 | R>0,85 |
| Orthon | CAR | Na-Ca | Ca-HCO3 | MD-(Ca, HCO3) |
| Madre de Dios | MIR | K-Na HCO3-(Cl, Mg) MD-(Cl, SO4) | Mg-(Na, Ca) HCO3-Ca MD-(Ca, Mg) | MD-HCO3 |
| Beni | RUR | Ca-(Cl, Na) HCO3-Cl Si-(SO4, Na, Mg) | Ca-SO4-HCO3 HCO3-(SO4, Na, Ca, Mg) | Na-Cl-Mg-SO4 Ca-Mg MD-(ttsauf Ket Si) |
| | PCH | Na-(Ca,Mg) MD-(SO4, Na, HCO3) | Ca-Mg MD-Ca | |
| | CE | Ca-Na-Mg K-Na Md-(Ca, Na) Na-(Ca, Mg, HCO3) MD-Mg | MD-Mg | MD-HCO3 MD-(Na, HCO3) |
| Mamoré | ABA | KMg | K-Na-HCO3 | MD-SO4 |
| | PVI | Na-Cl MD-Ca | Ca-(Mg, HCO3) | MD-(Cl, Na) |
| | COOP | Ca-(Cl, Na) Mg-Na K-Na MD-SO4 | MD-Na, Ca | Ca-Mg MD-(Mg, HCO3) |
| | GUA | Ca-SO4 MD-(Na, Mg) | HCO3-(Na, Mg) | Ca-Na-Mg CaHCO3 MD-(SO4, Ca, HCO3) |
| Madeira | PVE | | Na-Cl-Ca-Mg-SO4 HCO3-(Na, Cl, Ca, Mg, SO4) | MD-(ttéléments sauf K, Si) |
| Purus | LAB | NaK HCO3-Ca-Mg | Mg-Na Mg-MD HCO3-Na | Ca-Na-MD Ca-Mg HCO3-MD |
| Amazoné | OBI | | Cl-(SO4, Ca) K-(SO4, Ca) | Na-Cl Ca-Mg-SO4 K-Mg HCO3-(Ca, Mg) MD-(SO4, Ca, Mg, HCO3) |

Le résultat de ces matrices de corrélation montre une disparité importante des relations entre éléments selon la station considérée. Cette table seule est difficile à aborder, des tendances régionales peuvent néanmoins être identifiées :

- Sur le bassin du Haut Napo et du Santiago, il est difficile d'identifier clairement des cortèges d'éléments.
- Sur le bassin du Coca et celui du Pastaza, l'association des éléments SO₄, Cl, Ca, Na et Si et leur covariation avec le débit au cours du cycle hydrologique pourraient être le reflet de l'intervention du volcanisme sur ce bassin, notamment à travers l'intervention de sources hydrothermales à composition et contribution constantes.
- Sur le Marañón et l'Ucayali, trois couples d'éléments sont identifiés : (Na, Cl), (Mg, SO₄) et (Ca, HCO₃). Les associations (Na, Cl) et (Ca, HCO₃) sont respectivement le reflet de l'altération d'halite et de calcite présents en grande quantité. L'identification des sources de (Mg, SO₄) est plus complexe. Ce couple d'élément étant corrélé à (Na, Cl), ces deux cortèges seraient donc produits selon une dynamique similaire. D'après les valeurs de flux (chapitre 3 figure 3-1 ; Annexe 3), on remarque que le bassin de l'Ucayali produit moins de (Na, Cl) et

plus de (Mg, SO₄) que le bassin du Marañón. Ces observations ne nous permettent cependant pas d'identifier clairement l'origine de Mg et SO₄.

- Le bassin El Tigre est particulier du fait d'une bonne corrélation entre Na et Cl (rapport 1:1) associée à des concentrations très importantes de ces éléments (Tableau 5-1). Nous avons précédemment montré que l'intervention de l'activité anthropique pétrolière peut expliquer la production de ces éléments.
- Le bassin du Haut Beni exporte ses matières dissoutes de manière relativement homogène.
- Les autres sous-bassins du Beni (MIR, CAR) présentent une association entre les éléments Na, Ca, Mg et HCO₃. Cette association signe l'altération des silicates.
- Les sous-bassins du Mamoré sont très contrastés, en accord avec la diversité des sources de matière. Le Haut Grande présente des corrélations entre les éléments dont les concentrations sont clairement plus importantes que dans les autres bassins (Cl, SO₄, HCO₃, Na, Ca, Mg et K). Ce constat signe l'intervention des évaporites néoformés et de carbonates présents dans ce bassin semi aride (Magat, 1981). Les stations disposées le long de l'Ichilo-Mamoré (PVI, COOP et GUA) présentent une bonne corrélation entre Ca, Mg et HCO₃ caractéristiques de l'altération de roches calcaïques et magnésiennes. Il est difficile de présenter un résultat clair quant aux associations d'éléments de l'Itenez/Guaporé compte tenu des valeurs de concentrations faibles affectées par l'incertitude analytique.
- Dans le bassin de plaine du Purus (station LAB), l'association de Na, Ca, Mg et HCO₃ (et K, dans une moindre mesure) est caractéristique de l'altération des silicates de cette zone.

4.1.2 Variabilité des concentrations

Le tableau 4-2 présente le coefficient de variation (1 écart type / moyenne) des valeurs de concentration et des débits journaliers échantillonnés. Si la variabilité des valeurs de concentration est faible comparativement à celle du débit, la production de l'élément considéré tendra à être proportionnelle au débit. Dans les autres cas, un lien entre variation de concentration et variation de débit doit être établi pour identifier un contrôle simple de ce dernier sur la production de matières dissoutes.

Selon une première analyse générale, il apparaît que pour la plupart des stations, la variabilité des valeurs de concentrations de Ca, Mg, K, Si et HCO₃ est inférieure à celle des débits. Dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali, les variations de Cl, Na et SO₄ sont plus importantes que pour les autres éléments. Aux autres stations, la variabilité des concentrations en Na est généralement plus faible que celle du débit. Dans le bassin du Beni et du Mamoré, la faible précision de la mesure du Cl des données PHICAB ne nous permet pas d'interpréter la variabilité de ces concentrations. Les concentrations de Cl mesurées à la station du Haut Grande (ABA) sont plus élevées (la précision de ces analyses est donc améliorée) et leur variabilité est importante. La variabilité de SO₄ est, généralement, du même ordre de grandeur que celle du débit dans les bassins du Marañón, de l'Ucayali, du Beni et du Mamoré. Dans le Napo, le Santiago et le Pastaza, cet élément varie moins que le débit.

Tableau 4-2. Coefficient de variation des concentrations en éléments majeurs et des valeurs de débits journaliers échantillonnés des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (moyenne arithmétique $\pm 1\sigma$). Les pourcentages surlignés en jaune, orange et rouge correspondent respectivement aux coefficients de variation supérieurs à 30%, 50% et 70%.

| Tributaire Amazonie | Hydrosystème | Rivière | station | Cl | SO4 | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | MD | MDSi | Qj | |
|---------------------|-------------------|-----------|---------------|------|------|------|-----|------|-----|-----|------------------|------|------|-----|------|
| Amazonie | Napo | Aguarico | NL | 42% | 26% | 24% | 17% | 18% | 26% | 18% | 19% | 17% | 16% | 59% | |
| | | Coca | SEB | 34% | 26% | 25% | 16% | 25% | 24% | 15% | 17% | 17% | 16% | 35% | |
| | | Jatunyacu | DJI | 51% | 43% | 25% | 28% | 21% | 41% | 16% | 26% | 15% | 14% | 68% | |
| | | Napo | FO | 55% | 28% | 31% | 21% | 26% | 23% | 15% | 22% | 17% | 16% | 40% | |
| | | Napo | NR | 32% | 27% | 22% | 22% | 20% | 17% | 14% | 25% | 21% | 20% | 35% | |
| | | Napo | BEL | 130% | 56% | 42% | 30% | 28% | 22% | 19% | 25% | 24% | 22% | 31% | |
| | | Pastaza | PUN | 40% | 35% | 35% | 27% | 37% | 29% | 31% | 21% | 21% | 20% | 47% | |
| | Solimões | Marañón | Santiago | SAN | 28% | 25% | 27% | 22% | 18% | 35% | 25% | 20% | 17% | 16% | 53% |
| | | | Marañón | BOR | 120% | 42% | 48% | 34% | 26% | 25% | 16% | 30% | 26% | 25% | 35% |
| | | | Marañón | CHA | 79% | 29% | 73% | 12% | 17% | 17% | 15% | 11% | 25% | 24% | 60% |
| | | | El Tigre | NY | 70% | 161% | 58% | 108% | 68% | 29% | 28% | 119% | 68% | 65% | 30% |
| | | | Marañón | SR | 47% | 33% | 37% | 26% | 20% | 26% | 24% | 24% | 18% | 18% | 31% |
| | | Ucayali | Ucayali | ATA | 88% | 56% | 53% | 18% | 31% | 19% | 15% | 18% | 16% | 15% | 52% |
| | | | Ucayali | JH | 61% | 45% | 54% | 19% | 33% | 19% | 18% | 16% | 22% | 22% | 52% |
| | Amazonas-Solimões | Amazonas | TAM | 40% | 25% | 36% | 13% | 17% | 18% | 18% | 16% | 13% | 13% | 38% | |
| | | Solimões | TAB | 37% | 22% | 39% | 16% | 19% | 13% | 21% | 17% | 11% | 11% | 30% | |
| | Purus | Purus | LAB | 70% | 61% | 41% | 49% | 45% | 24% | 34% | 54% | 46% | 40% | 63% | |
| | Madeira | Beni | Beni | RUR | 71% | 57% | 31% | 29% | 41% | 34% | 29% | 29% | 26% | 24% | 81% |
| | | | Beni | PCH | 73% | 73% | 47% | 32% | 45% | 30% | 45% | 20% | 20% | 19% | 52% |
| | | | Madre de Dios | MIR | 113% | 72% | 56% | 42% | 53% | 39% | 30% | 48% | 41% | 38% | 51% |
| | | | Orthon | CAR | 67% | 96% | 58% | 65% | 51% | 26% | 47% | 48% | 38% | 32% | 43% |
| | | | Beni | CE | 100% | 57% | 48% | 33% | 41% | 32% | 38% | 25% | 24% | 22% | 51% |
| | | Itenez | VG | 67% | 103% | 62% | 41% | 54% | 54% | 41% | 26% | 23% | 21% | 75% | |
| | | Mamoré | Grande | ABA | 56% | 73% | 45% | 29% | 51% | 28% | 40% | 21% | 29% | 29% | 110% |
| | | | Mamoré | PVI | 314% | 62% | 77% | 31% | 29% | 63% | 48% | 71% | 59% | 54% | 82% |
| | | | Mamoré | COOP | 104% | 87% | 62% | 40% | 42% | 33% | 35% | 44% | 42% | 40% | 71% |
| | | | Mamoré | GUA | 75% | 82% | 46% | 41% | 44% | 19% | 34% | 28% | 32% | 32% | 51% |
| | Madeira | | PVE | 56% | 37% | 42% | 37% | 33% | 17% | 19% | 31% | 30% | 28% | 68% | |
| Amazonie | Amazonie | Amazonie | OBI | 43% | 51% | 37% | 29% | 31% | 23% | 20% | 26% | 27% | 26% | 29% | |

4.1.3 Variabilité des flux dissous au cours du cycle hydrologique

L'étude du lien entre les valeurs de concentration de chaque élément et le débit à chaque station permet d'identifier la dynamique de production des éléments majeurs en fonction des réservoirs concernés et en fonction du régime hydrologique de ces bassins.

L'approche adoptée ici vise à présenter un indice caractéristique du comportement de l'élément vis-à-vis du débit au cours du cycle hydrologique et à identifier des caractères communs en fonction de la zone considérée et/ou par élément.

4.1.3.1 Variation théorique des flux et des concentrations journalières en fonction du débit

La relation qu'entretient le flux de matière en fonction du débit est classiquement représentée sous la forme : $C = aQ^b$ avec C la concentration, Q le débit, a et b les constantes (ex : Walling, 1977; Meybeck et al., 1994 ; Edwards, 1973 dans Sullivan et al., 2001). La linéarisation de cette relation est exprimée sous la forme : $\text{Log}(C) = b \log(Q) + 10^a$. A partir de la relation $F = C \times Q$, le flux F présente une relation avec Q selon la relation suivante : $F = aQ^{(b+1)}$.

L'exposant b peut constituer un indice permettant de qualifier la relation entre C et Q au cours du cycle hydrologique.

Si $b < -1$, alors le flux de matière diminue avec l'augmentation du débit. Cela peut être le cas pour la production de chlorophylle a qui est préférentiellement associée aux périodes de basses eaux à travers l'intensification de l'activité biologique (Meybeck et al., 1994). Ce cas est rarement rencontré pour les éléments majeurs étudiés.

Si $b = -1$, alors le flux de matière est constant quel que soit le débit. La concentration diminue avec l'augmentation du débit selon un lien de proportionnalité entre C et $1/Q$.

Si $b = 0$, alors le flux de matière est proportionnel au débit, C est donc constante dans le temps.

Si $-1 < b < 0$ alors le flux augmente moins vite que le débit au cours du cycle hydrologique. C'est un cas intermédiaire entre les deux cas précédents. Il s'agit du cas le plus souvent rencontré pour les éléments majeurs (Meybeck et al., 1994). Lorsque $b < -0,5$, l'effet de dilution avec l'augmentation du débit est dominant, lorsque $b > -0,5$, l'effet d'un apport supplémentaire avec l'augmentation du débit est dominant au cours du cycle hydrologique.

Si $b > 0$ alors les flux croissent plus vite que les débits, c'est souvent le cas pour la production de MES et des contaminants associés (ex : mercure). Cela peut aussi être le cas pour des éléments tels que le nitrate (Bormann et Likens, 1979), le phosphate total ou encore le COT (Carbone Organique Total) préférentiellement mobilisés par les écoulements de surface en période des pluies. Par exemple, en milieux anthropisés, NO_3^- peut être exportés vers le cours d'eau à travers le lessivage des fertilisants agricoles principalement par les eaux de ruissellement (ex : Meybeck, 1984 ; Grosbois et al., 2000). Les figures 4-1 et 4-2 illustrent ces différents cas.

Dans les bassins étudiés, les cas $b < -1$ et $b > 0$ sont rarement rencontrés pour les éléments majeurs dissous considérés.

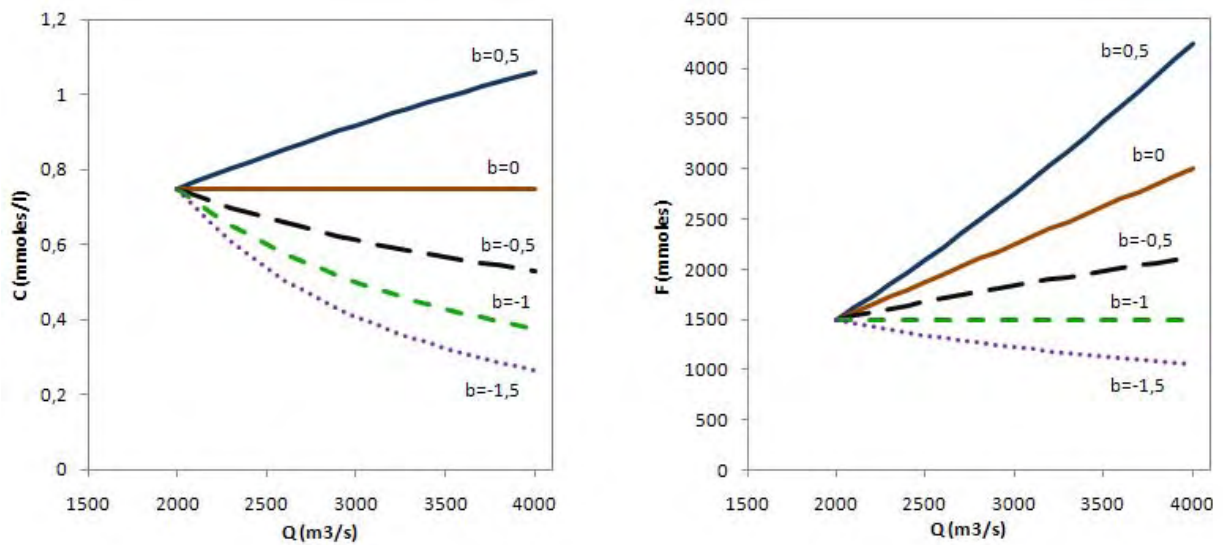


Figure 4-1. Représentation de l'évolution théorique des valeurs de flux et de concentration en fonction du débit selon plusieurs valeurs de b dans la relation $C = aQ^b$.

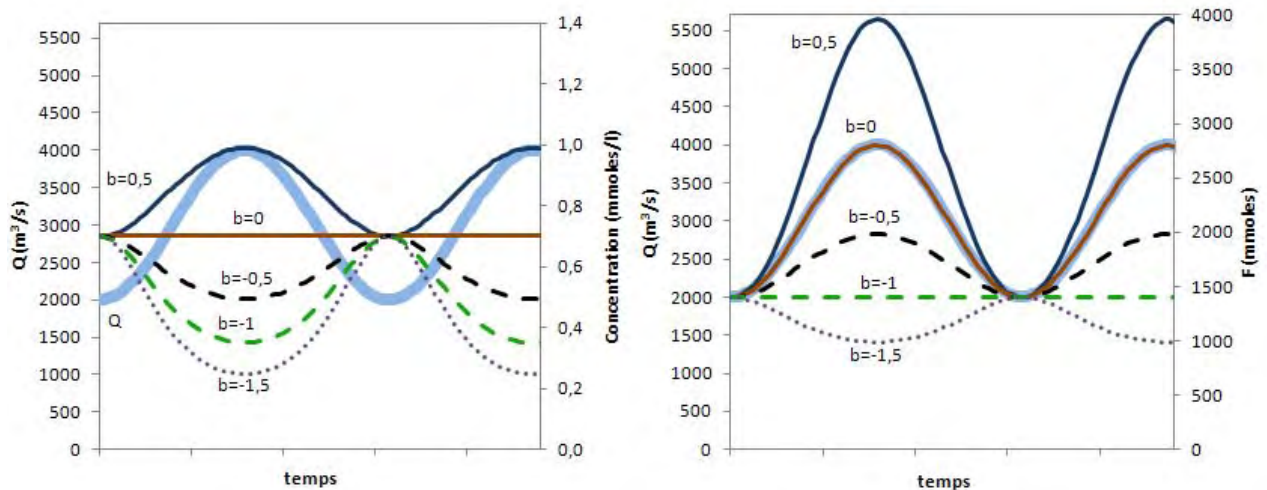


Figure 4-2. Evolution théorique des valeurs de flux, de concentration et du débit au cours du cycle hydrologique selon plusieurs valeurs de b dans la relation $C = aQ^b$.

Nous proposons d'étudier la nature de la relation entre $\log(C)$ et $\log(Q)$ pour chacune des stations et chacun des éléments afin de présenter, au premier ordre, un éventuel effet de dilution au cours du cycle hydrologique.

Nous proposons de qualifier la nature de la relation entre la concentration et le débit à l'échelle annuelle selon 3 types de dynamiques de production de matières dissoutes :

- *Production « aléatoire »* : ce type de production peut être lié à une grande hétérogénéité des sources de production et/ou une grande complexité du modèle de production en lien ou non avec la complexité de l'hydrologie du bassin concerné.

- *La production constante d'un élément ($F=cte$, $C=aQ^b$ avec $b = -1$)* implique que la production de cet élément est indépendante de la variabilité hydrologique/climatique du bassin et donc que le réservoir concerné produit un flux constant au cours du temps. Ce phénomène peut répondre à deux types de fonctionnement :
 - Réservoir localisé : le réservoir de production est très localisé dans le bassin. La solution mobilisant et exportant l'élément concerné est toujours éloignée de la saturation. Par exemple, un dôme salin dont la surface de contact avec l'eau du chenal et dont les conditions du milieu seraient constantes dans le temps, se dissout et produit de la matière de manière constante dans le temps. La limite de production de matière est cinétique.
 - Réservoirs diffus à composition homogène dans le temps et à contribution constante. Dans ce cas, l'eau de ce réservoir présente une composition homogène dans le temps pour l'élément concerné. La production de cet élément est donc complètement liée à la variation du flux hydrique de ce réservoir au cours du cycle hydrologique. Si ce réservoir produit un flux constant de matière et qu'aucune autre source de cet élément n'est présente sur le bassin, il est donc enregistré en sortie de bassin selon un flux constant. Sa concentration variera proportionnellement à $1/Q$. A titre d'exemple, deux sources naturelles peuvent être citées : la contribution de sources hydrothermales et de résurgences. Dans ces deux cas la composition chimique peut être homogène dans le temps et leur production hydrique peut être constante.
- ⇒ Ces productions constantes de matières dissoutes peuvent donc dépendre de deux types de phénomènes. Dans un cas, la limite est cinétique ; la libération d'un élément donné dans un milieu, dont les caractéristiques thermodynamiques sont homogènes, dépend de la vitesse d'altération du minéral source. Dans un second cas, la limite est hydrologique ; le milieu concerné produit un flux d'eau constant, la vitesse de circulation de cette eau serait homogène dans le temps et mobiliserait des éléments selon une cinétique constante. Ce milieu peut être à saturation ou éloigné de la saturation vis-à-vis du/des minéral/minéraux source(s).
- *Production proportionnelle à l'écoulement ($C = cte$ d'après $C=aQ^b$ avec $b = 0$).* Dans ce cas, la concentration de l'élément considéré tend à rester constante au cours du cycle hydrologique. Les matières dissoutes sont libérées proportionnellement à l'écoulement. Chaque volume d'eau se charge de manière équivalente en éléments dissous. A titre d'exemple, ce phénomène peut être le reflet de deux types de processus :
 - Mobilisation de surface : en période de pluie, l'écoulement superficiel mobilise la matière en surface. Si la concentration reste constante au cours du temps, cette mobilisation est proportionnelle à l'écoulement. Par exemple, ce phénomène peut être dû à la libération d'éléments dissous dérivés de l'altération de roches dans la solution du sol, ou à la dégradation de matière organique. Lors d'évènements pluvieux, la phase aqueuse se chargerait selon une concentration constante. Dans ce cas, la solution du sol peut être à

saturation et l'écoulement superficiel se chargerait proportionnellement à la quantité d'eau écoulée. L'enregistrement d'une concentration relativement constante au cours de l'année peut être dû à une compensation de l'effet des réservoirs hydrologiques dominant au cours de l'année. Par exemple, en basses eaux, la valeur de concentration est dominée par les apports de nappe et en hautes eaux les apports superficiels permettent le maintien des concentrations enregistrées. Les « eaux de ruissellement » n'assureraient pas un rôle de dilution.

- Mise en connexion de réservoirs diffus : un réservoir de matière peut ne pas être connecté au réseau hydrographique en basses eaux et cette connectivité pourrait être proportionnelle à l'écoulement superficiel. Ex : un système karstique peut être sursaturé en calcium, la mise en connexion de ce système avec le réseau de drainage permettrait l'exportation de cette matière proportionnellement à l'intensité de l'écoulement.
- *Production partiellement proportionnelle à l'écoulement.* Dans la plupart des cas répondant à cette relation $C=aQ^b$ la valeur b est comprise entre -1 et 0, signant ainsi une dynamique de production intermédiaire entre les deux précédents cas.

Les cas présentés correspondent à des lois de productions « idéales » proposant un lien direct entre hydrologie et mobilisation de matière dans des systèmes hydrologiques simples. Ces cas sont à considérer comme une simplification extrême des phénomènes ayant lieu à l'échelle de grands bassins. La dynamique de production des éléments dissous dépend souvent de processus beaucoup plus complexes. Cette complexité de comportement ne peut pas toujours être appréhendée selon ces lois simples à l'exutoire des bassins étudiés. Parmi de très nombreux cas de figure, et à titre d'exemple, les cas particuliers suivants peuvent compliquer l'ajustement de ces modèles simples :

- *L'effet «poussoir/piston»* : un milieu à saturation en éléments dissous peut être préférentiellement libéré par le système au cours des premiers événements pluvieux. L'écoulement résultant des premières précipitations agit comme un « poussoir/piston » et expulse l'eau stagnante. Dans ce cas, un pic de concentration précède le pic de crue et sera progressivement dilué au cours de la crue. Ce cas est caractéristique des milieux karstiques.
- *L'effet écoulement de surface* : La concentration de certains éléments, tels que les nitrates, le phosphate total ou le COT (Carbone Organique Total) (Meybeck et al., 1994) peuvent être positivement corrélés au débit. Le flux associé augmenterait alors beaucoup plus vite que les débits. (cas $b>0$)
- *L'hétérogénéité lithologique des bassins couplée à l'hétérogénéité spatiale et temporelle des champs de pluie* peut compliquer ces relations aux échelles spatiales considérées.

4.1.3.2 Application aux données de l'aire d'étude

Le tableau 4-3 présente la valeur de l'exposant b de la relation entre $C = aQ^b$ ($\log(C) = b \log(Q) + 10^a$), lorsque le coefficient de corrélation de Pearson entre $\log(C)$ ou $\log(F)$ et $\log(Q)$ est supérieur à 0,6 et significatif à 0,95 aux différentes stations.

Tableau 4-3. Valeur du coefficient de régression b selon la relation $\text{Log}(C) = b \log(Q) + 10^a$ (ou $C = aQ^b$) lorsque le coefficient de corrélation de Pearson est supérieur à 0,6. n est le nombre minimum et maximum d'échantillons considérés (selon l'élément). n.c. correspond aux éléments dont les concentrations ou les flux journaliers sont corrélés à moins de 0,6 en fonction de Q_j . n.s. correspond aux corrélations non significatives à 0,95 ($p\text{-value} < 0.05$). Les valeurs de b surlignées en rouge sont inférieures à -0,7 ($F \rightarrow \text{constante}$), en orange les valeurs sont comprises entre -0,7 et -0,3 (comportement intermédiaire) et en jaune les valeurs sont supérieures à -0,3 ($C \rightarrow \text{constante}$).

| Hydrosysteme | code | Rivière | Log (C) = b log(Q) + a n (min-max) | b | | | | | | | | | | |
|-------------------|----------|-------------------|---------------------------------------|-------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|--|
| | | | | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ | MD | MDSi | |
| Napo | DJI | Jatunyacu | 77 - 102 | -0,39 | -0,04 | -0,27 | 0,05 | -0,23 | 0,28 | -0,16 | 0,04 | -0,07 | 0,03 | |
| | FO | Napo | 81 - 119 | n.c. | -0,34 | n.c. | -0,23 | -0,38 | -0,16 | -0,20 | -0,17 | -0,18 | -0,19 | |
| | SEB | Coca | 99 - 117 | n.c. | -0,45 | -0,46 | -0,25 | -0,40 | -0,32 | -0,23 | -0,25 | -0,29 | -0,29 | |
| | NL | Aguarico | 93 - 118 | -0,25 | -0,23 | -0,24 | -0,08 | -0,22 | 0,04 | -0,17 | -0,12 | -0,12 | -0,12 | |
| | NR | Napo | 82 - 97 | -0,34 | -0,22 | -0,27 | -0,22 | -0,27 | -0,07 | -0,19 | -0,33 | -0,29 | -0,28 | |
| | BEL | Napo | 27 - 53 | -0,79 | n.c. | -0,62 | n.c. | -0,48 | -0,35 | -0,29 | -0,43 | -0,51 | -0,54 | |
| Marañón-Ucayali | SAN | Santiago | 97 - 105 | -0,21 | -0,15 | -0,21 | -0,05 | -0,18 | -0,02 | -0,16 | -0,16 | -0,13 | -0,15 | |
| | BOR | Marañón | 90 - 107 | -1,09 | -0,30 | -0,71 | 0,09 | -0,17 | 0,04 | -0,15 | 0,04 | -0,10 | -0,09 | |
| | PUN | Pastaza | 10 - 30 | -0,16 | -0,40 | -0,27 | -0,13 | -0,29 | -0,18 | -0,25 | -0,17 | -0,26 | -0,26 | |
| | CHA | Huallaga | 42 - 65 | n.c. | -0,28 | n.c. | 0,05 | -0,16 | 0,08 | -0,05 | 0,03 | -0,13 | -0,16 | |
| | NY | El Tigre | 19 - 38 | n.c. | n.s. | n.c. | n.c. | n.c. | -0,49 | -0,51 | n.c. | n.s. | -0,88 | |
| | SR | Marañón | 29 - 64 | -1,16 | n.c. | -0,99 | 0,12 | -0,30 | -0,19 | -0,35 | 0,14 | -0,14 | -0,20 | |
| | ATA | Ucayali | 42 - 59 | -0,60 | -0,29 | -0,45 | 0,01 | -0,19 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | -0,06 | -0,08 | |
| | JH | Ucayali | 22 - 36 | -0,84 | -0,59 | -0,74 | -0,23 | -0,42 | -0,16 | -0,14 | -0,09 | -0,28 | -0,27 | |
| TAM | Amazonas | 37 - 79 | -0,86 | -0,32 | -0,79 | 0,00 | -0,24 | -0,03 | -0,24 | -0,04 | -0,17 | -0,18 | | |
| Amazonas-Solimões | TAB | Amazonas-Solimões | 57 - 76 | n.c. | -0,16 | n.c. | 0,03 | -0,15 | -0,06 | -0,03 | 0,20 | 0,04 | 0,01 | |
| Beni | RUR | Beni | 57 - 64 | -0,68 | -0,28 | -0,32 | -0,12 | -0,21 | 0,07 | -0,07 | -0,11 | -0,14 | -0,17 | |
| | PCH | Beni | 26 - 34 | 0,19 | -0,74 | -0,18 | 0,03 | -0,10 | 0,18 | -0,11 | -0,06 | -0,18 | -0,12 | |
| | MIR | Madre de Dios | 68 - 86 | n.c. | 0,13 | n.c. | -0,10 | -0,33 | 0,03 | -0,02 | -0,38 | -0,34 | -0,31 | |
| | CAR | Orthon | 31 - 37 | n.c. | n.s. | -0,58 | -0,20 | -0,57 | 0,03 | 0,24 | -0,26 | -0,23 | -0,16 | |
| | CE | Beni | 50 - 76 | n.c. | -0,13 | -0,36 | -0,09 | -0,15 | 0,06 | 0,01 | -0,22 | -0,19 | -0,18 | |
| Mamoré | VG | Itenez | 71 - 118 | -0,18 | n.c. | -0,49 | -0,18 | -0,31 | -0,14 | 0,00 | -0,22 | -0,19 | -0,17 | |
| | ABA | Grande | 37 - 64 | -0,17 | 0,08 | -0,26 | -0,02 | -0,19 | -0,10 | -0,03 | -0,07 | -0,03 | -0,05 | |
| | PVI | Mamoré | 50 - 88 | n.c. | 0,08 | -0,30 | -0,25 | -0,26 | -0,02 | -0,06 | -0,36 | -0,22 | -0,20 | |
| | COOP | Mamoré | 88 - 110 | -0,27 | n.c. | -0,50 | -0,28 | -0,33 | -0,06 | 0,03 | -0,30 | -0,36 | -0,34 | |
| | GUA | Mamoré | 45 - 67 | n.c. | n.c. | -0,46 | -0,37 | -0,36 | 0,00 | 0,02 | -0,21 | -0,21 | -0,25 | |
| Madeira | PVE | Madeira | 58 - 64 | -0,50 | -0,27 | -0,36 | -0,27 | -0,25 | 0,06 | -0,01 | -0,25 | -0,23 | -0,24 | |
| Purus | LAB | Purus | 34 - 39 | -0,19 | -0,18 | -0,30 | -0,37 | -0,29 | -0,10 | 0,07 | -0,49 | -0,38 | -0,36 | |

La valeur de b est à considérer comme un indice de premier ordre permettant de qualifier le comportement des concentrations des éléments majeurs en fonction du débit. L'utilisation de la relation $C = aQ^b$ pour le calcul de flux annuels est à considérer avec prudence et ne peut être généralisée. En effet, la détermination des coefficients a et b à partir de la linéarisation d'une loi de puissance impose la prise en compte de méthodes de correction (Ferguson, 1986 ; Cohn, 1989). Clauset et al. (2009) exposent en détail les étapes statistiques et les méthodes de calcul d'erreur à prendre en compte pour déterminer une relation de puissance entre deux variables (ici C et Q).

La description de l'indice b seul permet néanmoins de présenter des tendances régionales.

Les éléments qui tendent à être produit selon un flux constant au cours du cycle hydrologique ($b < -0,7$) sont Cl et Na pour les bassins du Marañón, de l'Ucayali et du bas Napo. Ces éléments sont caractéristiques de l'altération de la halite dans ces bassins. Ce résultat montre donc que ces formations évaporitiques contribuent à la charge dissoute de ces fleuves de manière constante dans le temps (selon un flux constant), indépendamment de la variabilité hydrologique. Deux hypothèses peuvent expliquer cette distribution : i) dans les bassins concernés, les diapirs seraient en contact continu avec l'écoulement. Il y aurait un taux de renouvellement de l'eau plus rapide que la capacité de dissolution de ces formations. Cette solution n'atteindrait alors jamais la saturation et le diapir se dissoudrait de manière continue au cours de l'année quelle que soit la variabilité hydrologique. La limite à l'altération de ces formations serait alors cinétique. L'occurrence de nombreux diapirs dans le Huallaga (Benavides, 1968 ; Stallard et Edmond, 1983) pourrait appuyer cette hypothèse. ii) Ces formations sont altérées en profondeur dans des conditions inconnues (hautes températures : eaux hydrothermales ou basses températures : eaux souterraines). La contribution hydrique de ces résurgences salines à l'écoulement superficiel serait alors constante. L'occurrence de résurgences très chargées en Na et Cl, telles que celles qui alimentent les terrasses d'exploitation de sels à Maras (Urubamba - Pérou) à près de 3000m d'altitude, pourrait valider cette hypothèse.

SO_4 ne présente pas de tendance uniforme :

- l'évolution des concentrations de cet élément tend vers la courbe de dilution totale (flux constant) dans le cas du bas Beni (station PCH) ($b < -0,7$)

- la variation de sa production est dominée par celle de l'écoulement ($b > -0,3$) dans des contextes très variés (andins, d'avant-pays et de plaine) dans les différents hydrosystèmes.

- sa production est partiellement contrôlée par l'écoulement ($-0,7 < b < -0,3$) sur le Coca (SEB), sur le Pastaza (PUN), le Haut Marañón (BOR), à l'exutoire de l'Ucayali (JH) et sur l'Amazonas (TAM).

En dehors des bassins du Marañón et de l'Ucayali, la production de Na ne répond pas à un modèle uniforme. Lorsque le coefficient de corrélation est supérieur à 0,6 entre $\log(C)$ ou $\log(F)$ et $\log(Q)$, la variation du flux de Na est dans la plupart des cas, partiellement contrôlée par celle de l'écoulement ($-0,7 < b < -0,3$). Par contre, aux stations du Napo (à l'exclusion du Coca – SEB), du Pastaza, du Santiago et à la station d'avant-pays du Beni (PCH) et andine du

Grande (ABA) la variation des flux de Na est complètement liée à celle de l'écoulement ($b > -0.3$).

Le flux de Mg ne présente pas de lien uniforme avec le débit. Aux stations du Napo FO, SEB et BEL, à la station du bas Ucayali (JH) et à la plupart des stations d'avant-pays et de plaine du Haut Madeira la variation du flux de Mg est liée uniquement à celle de l'écoulement.

Enfin, la variation des flux de Ca, K, Si, HCO_3 , MD et MDSi est, à la plupart des stations, liée à celle de l'écoulement ($b > -0,3$). Cependant, aux stations d'avant-pays et de plaine du Napo (BEL), du Madre de Dios (MIR), du Mamoré (COOP) et du Purus (LAB), le coefficient b est compris entre -0,7 et -0,3.

Ces résultats mettent en évidence une diversité des modèles de production des éléments majeurs en fonction du bassin et de l'élément considéré. Ces modèles de production dépendent de la nature des réservoirs mobilisés et de la nature du fonctionnement hydrologique du bassin.

Nous pouvons cependant retenir que les éléments d'origine évaporitiques (Cl et Na et possiblement SO_4) sont libérés selon un flux tendant à rester constant ($b < -0,7$), tandis que les flux des éléments caractéristiques des lithologies dominantes (carbonates et silicates HCO_3 , Ca, K, Si) tendent à varier avec le débit ($b > -0,3$).

Dans cette sous-partie nous avons appliqué une méthode systématique liant les concentrations aux débits sans prendre en compte les éventuelles modifications saisonnières de ces relations. Nous proposons dans la partie suivante de présenter la variabilité saisonnière de ces flux de production par contexte géographique (milieux volcaniques, milieux carbonatés et milieu à saisonnalité marquée).

4.2 Description des dynamiques de production de matières dissoutes dans les différents contextes géographiques

4.2.1 Dynamique de libération de matières dissoutes en milieu volcanique : cas du Napo

A l'échelle mondiale, les zones volcaniques jouent un rôle majeur dans l'exportation des éléments dissous vers les océans et dans la régulation du cycle géochimique du carbone (Dessert et al., 2003). Ces zones subissent une altération à basse et haute température respectivement dans les sols et les systèmes géothermaux.

L'altération des milieux volcaniques a été étudiée en contexte insulaire (Rad et al., 2006 ; Louvat et al., 2008), dans les grandes provinces basaltiques (Dessert et al., 2001 ; Das et al., 2005, Pokrovsky et al., 2005) et dans des zones volcaniques continentales plus réduites en surface (ex : Dessert et al., 2009).

La géochimie des eaux drainant les bassins volcaniques continentaux d'Equateur est peu documentée. Armijos et al. (in prep. b) évaluent le flux spécifique d'exportation de matières dissoutes totales entre 160 et 200 t.km⁻².an⁻¹ dans les bassins andins du Napo et entre 115 et 147 t.km⁻².an⁻¹ sur le versant pacifique. Ces auteurs attribuent ces flux spécifiques d'altération élevés à un climat très humide en contexte de montagne et à la forte altérabilité des roches carbonatées et volcaniques de cette zone. Par ailleurs, ils montrent que la variation des concentrations en matières dissoutes est plus faible sur le versant atlantique que sur le versant pacifique.

Dans les bassins amazoniens d'Equateur, le calcium est l'ion dominant la charge cationique. Etant donné que les concentrations de cet élément sont peu variables d'un bassin andin volcanique à l'autre, il est considéré comme le reflet d'une source d'altération homogène sur l'ensemble de ces bassins.

La figure 4-3 présente la situation géographique des stations de mesure à l'exutoire des Andes sur le Napo (NL, SEB, DJI, FO), sur le Pastaza (PUN), sur le Santiago (SAN) et dans la zone d'avant-pays du Napo (BEL). Sont également reportées sur cette carte, la géologie et la lithologie de ces zones, la localisation des diapirs et celle des volcans en activité.

Les bassins concernés réunissent deux particularités : l'une, lithologique, et la seconde, climatique. Du point de vue lithologique ces bassins sont marqués par la présence de volcans pyroclastiques ; de ce fait, les émissions de ces volcans participent à la formation d'une partie des lithologies superficielles qui sont plus altérables que les autres lithologies silicatées. Par ailleurs, des lithologies d'origines métamorphiques, felsiques plutoniques et sédimentaires sont présentes dans ces domaines andins. Les zones d'avant-pays sont essentiellement composées de roches sédimentaires clastiques anciennes (Cénozoïques). L'hydrologie de ces bassins est marquée par une faible saisonnalité et une variabilité hydrologique haute fréquence importante. La haute fréquence de la variabilité des débits est liée à une forte hétérogénéité spatiale des précipitations. A l'échelle annuelle, la faible saisonnalité s'explique par un régime pluvieux bimodal et au maintien de l'écoulement hydrique de base par les environnements de type Páramo (type de Tundra) dans les zones les plus élevées. Ces environnements ont un effet tampon sur l'écoulement au cours du cycle hydrologique (Laraque et al., 2007).

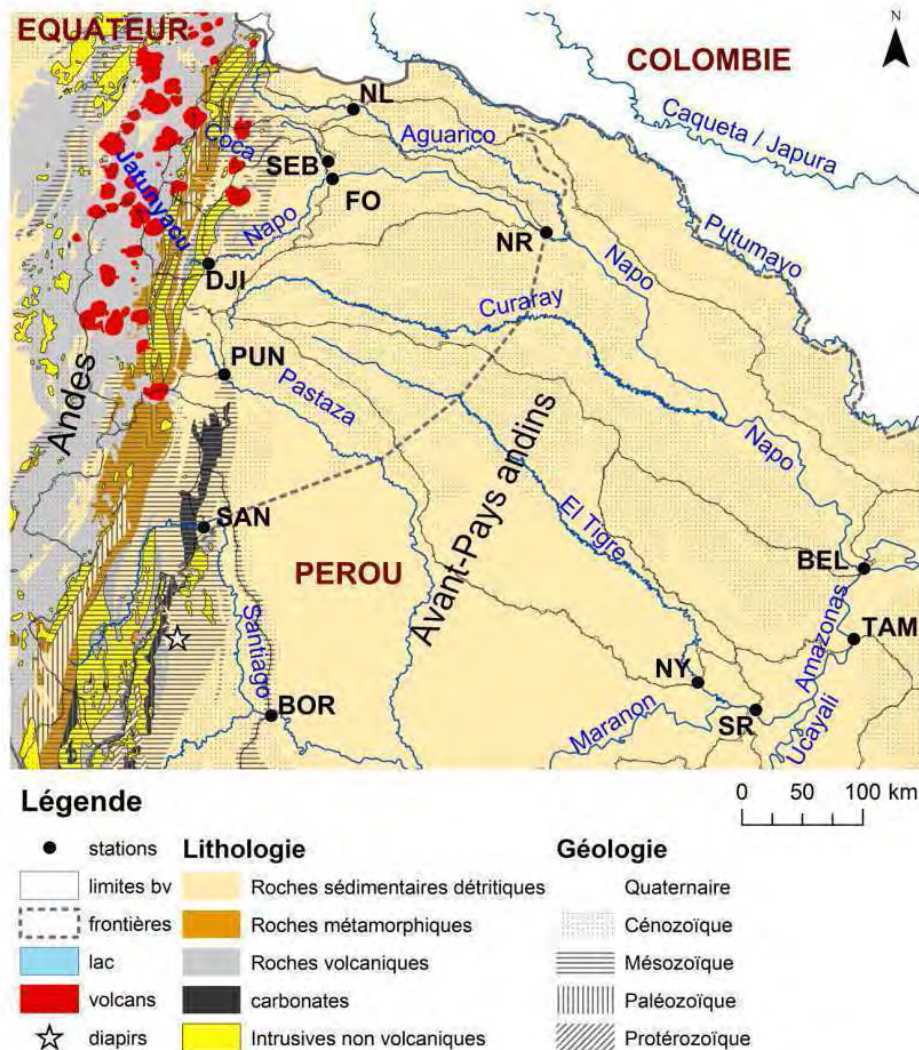


Figure 4-3. Géologie, lithologie et hydrographie des bassins du Napo, Pastaza et Santiago. Situation des stations d'échantillonnages. (source : Compilation des cartes au 1/1000000 DGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil))

A une station donnée, la variabilité des concentrations peut être importante et elle ne répond pas simplement à un effet de dilution par les apports hydriques superficiels. Les figures 4-4 et 4-5 illustrent cet effet en présentant l'évolution des concentrations de Ca et de Si, ainsi que le débit journalier à la station andine de SEB et à celle d'avant-pays de NR.

La covariation des concentrations de ces deux éléments suggère l'intervention d'un réservoir dominant commun (Figure 4-4). Il apparaît également que les concentrations de Ca diminuent d'amont (ex : SEB) vers l'aval (NR), tandis que celles de Si sont relativement constantes.

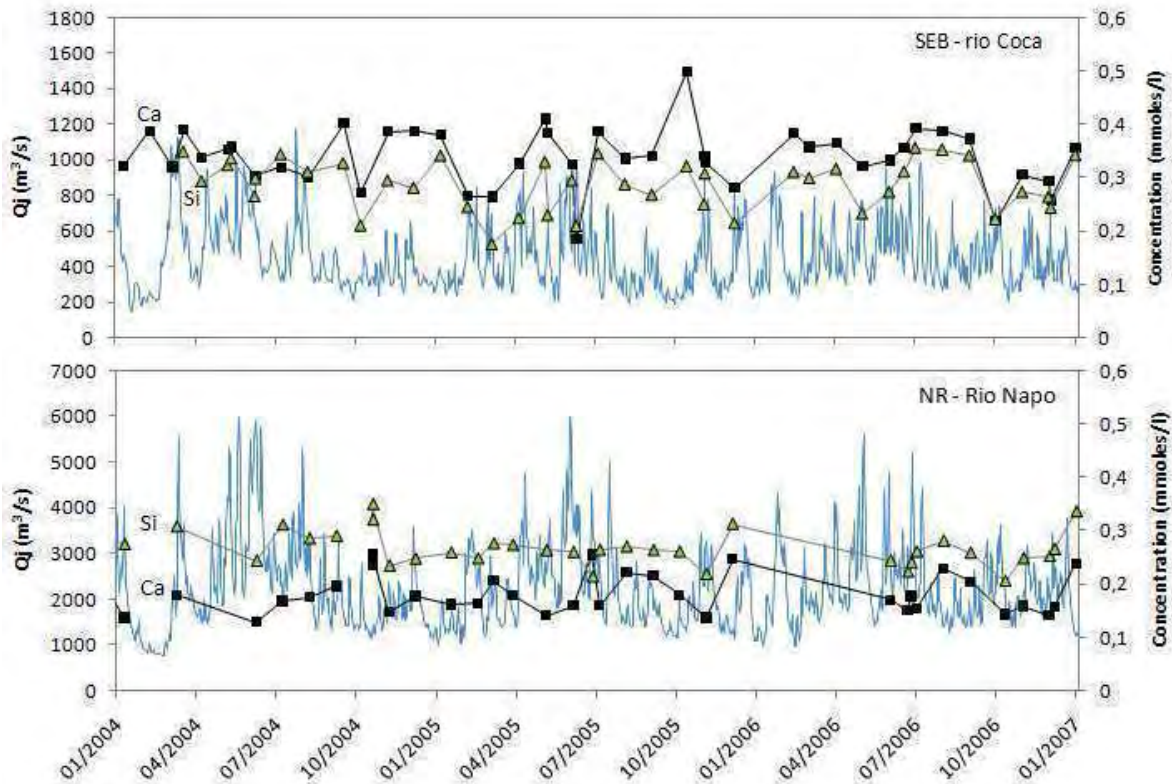


Figure 4-4. Evolution des concentrations de Ca et du débit journalier au cours du temps à la station Andine SEB et d'avant-pays NR.

Dans ces bassins volcaniques, la production de matières dissoutes dépend, au premier ordre, du débit moyen journalier enregistré à la station selon une relation $C=aQ^b$ dont b est proche de $-0,2$ (Figure 4-5). Cet indice montre que la variabilité des flux de matières dissoutes est contrôlée au premier ordre par la variabilité moyenne des écoulements (Figure 4-6).

Une variabilité haute fréquence importante des valeurs de concentration est cependant enregistrée (Figure 4-5). Elle peut être expliquée par la combinaison de la variabilité spatiale des sources de matières (couvertures lithologiques, sources hydrothermales) et de la variabilité spatiale et temporelle des précipitations.

Le fait que Ca et Si varient de manière homogène montre que leur production est dominée par un pôle de production commun tel que les lithologies volcaniques. La variation des concentrations serait liée à la variation temporelle des précipitations drainant ces zones. Dans le calcul de bilans annuels de production de matières, l'effet de cette variabilité haute fréquence est minimisé par la prise en compte de la moyenne des flux mensuels interannuels sur 8 ans.

Le suivi temporel des concentrations (à pas de temps plus fin) au cours d'une crue, dont on connaît la provenance, permettrait de mieux comprendre la dynamique temporelle de libération des éléments dissous.

Les lois de puissances indiquées sur les figures 4-5 et 4-6 sont uniquement indicatives, si elles permettent de qualifier au premier ordre la dynamique de production des éléments dissous, elles ne permettent pas de modéliser leur production dans ces bassins.

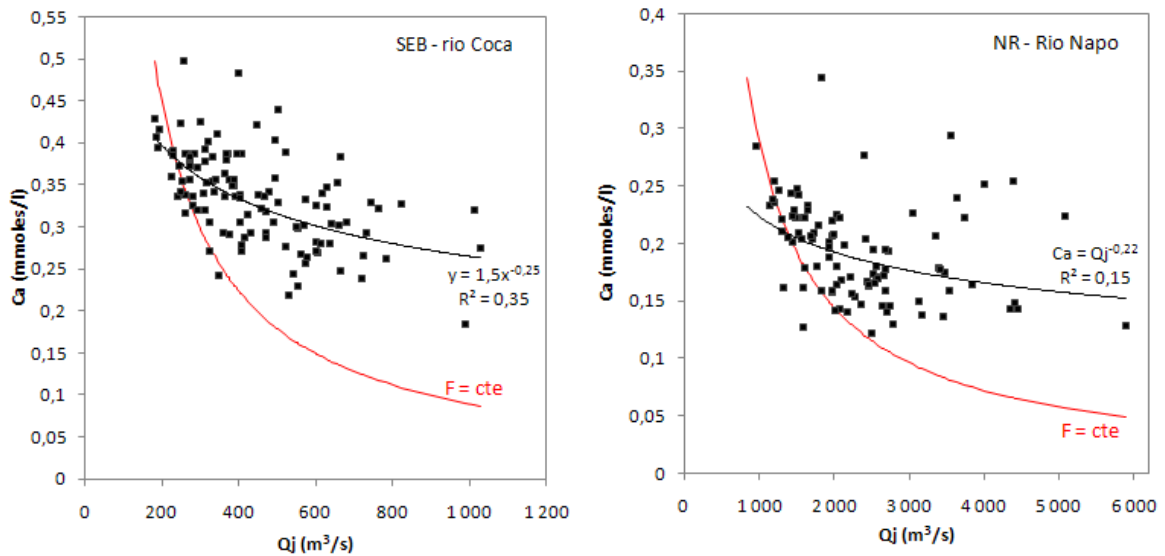


Figure 4-5. Evolution des concentrations de Ca en fonction du débit journalier ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) à la station Andine de SEB et la station d'avant-pays NR. La ligne de dilution totale est ajoutée pour référence.

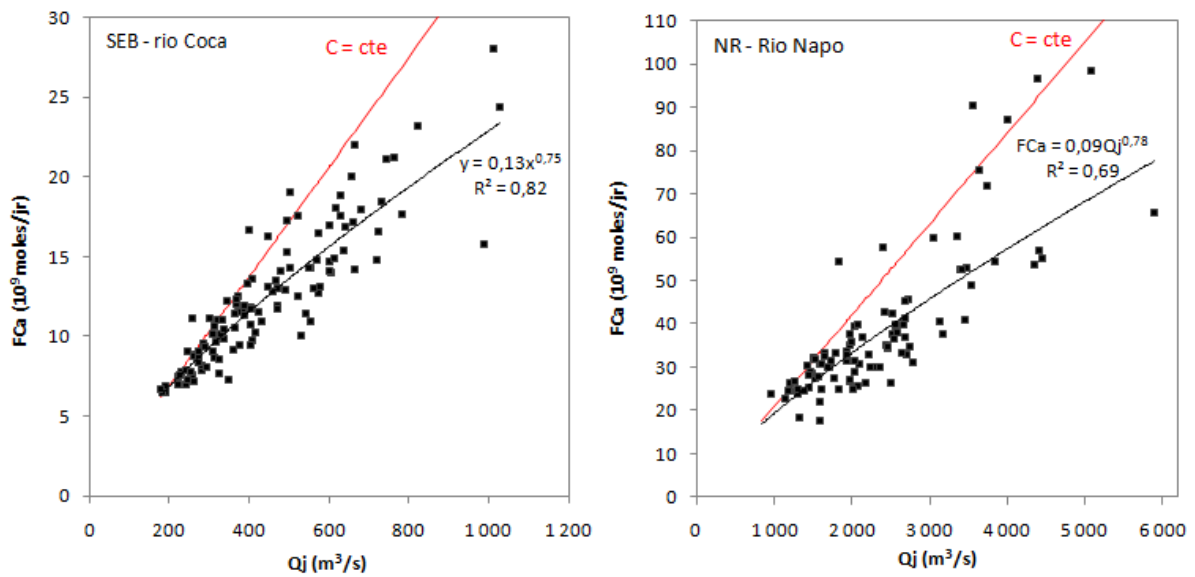


Figure 4-6. Evolution des flux spécifiques journaliers de Ca en fonction du débit journalier ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) à la station Andine de SEB et la station d'avant-pays NR. La ligne de concentration constante est ajoutée pour référence.

4.2.2 Dynamique de production de matières dissoutes dans les milieux carbonatés - Cas du Marañón et de l'Ucayali.

La figure 4-7 présente la géologie/lithologie des bassins du Marañón et de l'Ucayali.

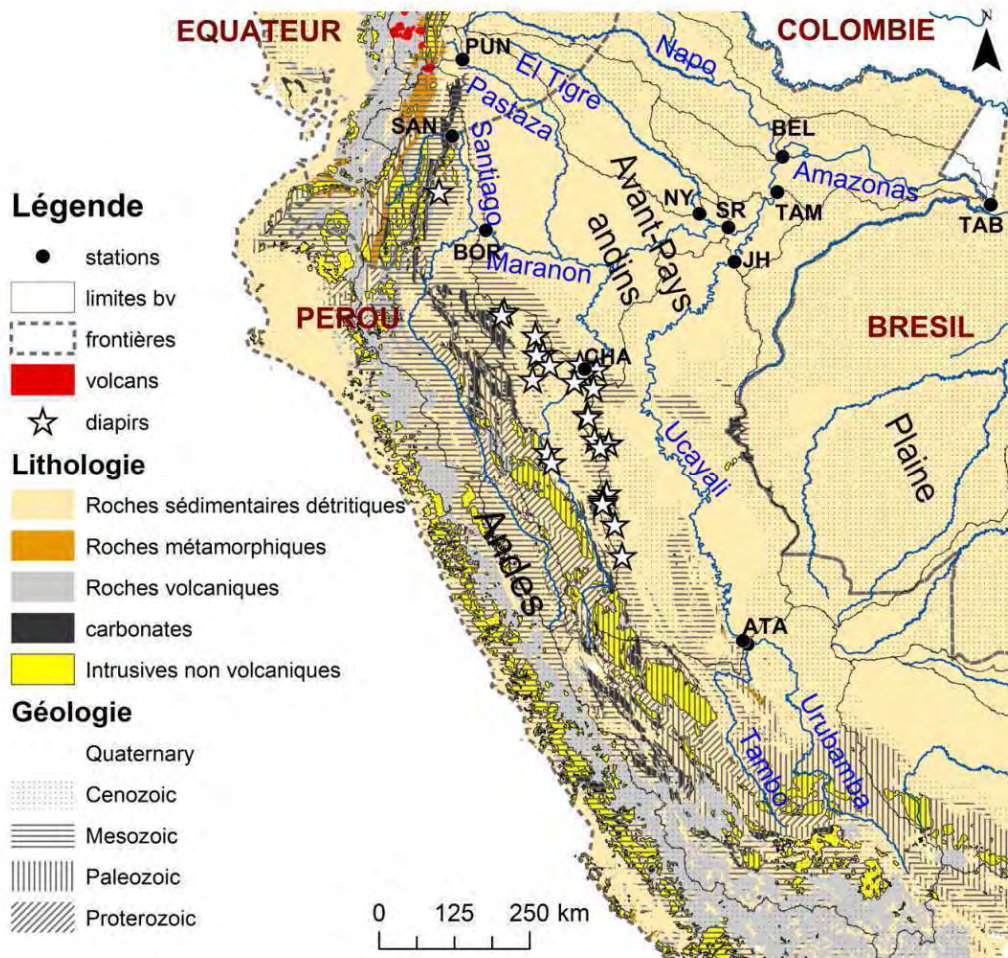


Figure 4-7. Géologie, lithologie et hydrographie des bassins du Marañón, de l'Ucayali et de l'Amazonas/Solimões. Situation des stations d'échantillonnages.

Les eaux échantillonnées aux stations du Marañón, de l'Ucayali et de l'Amazonas sont de nature bicarbonatée calcique sauf la station NY du bassin d'avant-pays El Tigre. Cette rivière est caractérisée par des eaux chlorurées sodiques probablement en lien avec l'activité pétrolière du bassin (sous-chapitre 3.3). Pour cette raison, nous excluons la station d'avant-pays du rio El Tigre dans la description suivante.

Les concentrations de Ca et HCO_3 sont relativement bien corrélées entre elles à l'échelle régionale (Figure 4-8).

La charge en Ca équilibre en moyenne environ 90% de HCO_3 à l'échelle de ces bassins ($\text{Ca} = 0,92 * \text{HCO}_3$ avec $R^2 = 0,71$ et les concentrations en meq.l^{-1}). Trois arguments suggèrent que ces éléments sont libérés par dissolution des carbonates calciques, présents en grande quantité dans ces bassins : les valeurs de concentration élevées en Ca et HCO_3 , la bonne corrélation entre les concentrations de ces deux éléments et la précédente analyse régionale sur les flux spécifiques de production de ces éléments.

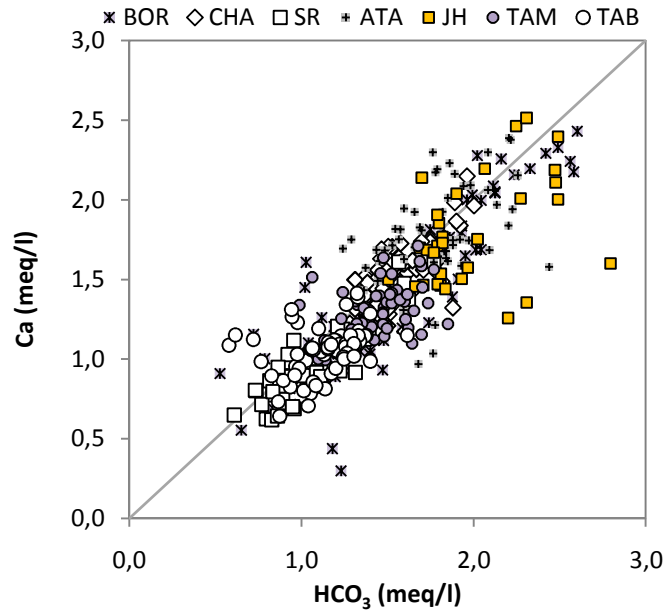


Figure 4-8. Concentration de Ca en fonction de HCO_3 (meq.l^{-1}) sur l'Ucayali, le Marañón et l'Amazonas au cours des années de suivi.

Ca et HCO_3 sont faiblement dilués en hautes eaux. L'exposant b de la relation $C = a Q^b$ varie entre $-0,23$ et $0,09$ pour Ca et entre $-0,17$ et $0,03$ pour HCO_3 . Au premier ordre, ces concentrations tendent donc à rester constantes au cours du temps. La variabilité temporelle des flux de production de ces éléments est donc liée à celle des débits.

L'analyse de l'évolution de ces éléments dans le temps à Tamshiyacu suggère cependant que la production ne répond pas à un processus unique et homogène du bassin. Elle répondrait plutôt à un apport supplémentaire de Ca et HCO_3 en période de crue. A cette station le régime hydrologique est relativement stable inter-annuellement sur la période de suivi (2005-2008). La période de basses eaux s'étend de juillet à octobre et la période de hautes eaux de mars à juin. Concernant l'évolution des concentrations de Ca et HCO_3 , un régime bimodal apparaît. Dans le cas du Ca, un pic de concentration apparaît au cours de la montée de crue un mois avant son maximum (Figure 4-9). Par la suite, les concentrations tendent à diminuer jusqu'au début de la période d'étiage. En période d'étiage, la concentration en Ca augmente jusqu'à un maximum qui coïncide avec le maximum d'étiage. Durant cette période de basses eaux, d'autres éléments (Mg, SO_4 , Na, Cl) ont un comportement similaire. En période de basses eaux ($< 21000 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) Ca et HCO_3 sont significativement corrélés aux deux autres groupes d'éléments (Mg et SO_4 ; Na et Cl). Cette observation signe ainsi un régime de production plus homogène pour l'ensemble des éléments dissous au cours de cette période (Tableau 4-4).

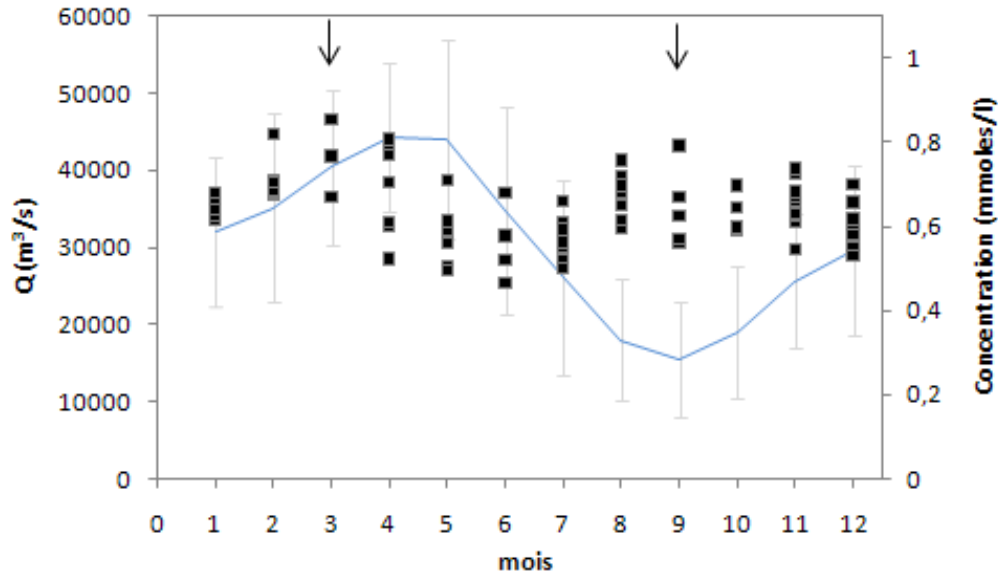


Figure 4-9. Evolution des concentrations de Ca (période 2005-2008), du débit moyen mensuel ($Q \pm 2\sigma$; période : 1983 – 2008) au cours de l'année à la station Tamshiyacu (Amazonas). Les flèches indiquent les deux pics de concentrations au cours du cycle hydrologique.

Notons ainsi que la relation entre Ca et Mg se voit améliorée en séparant ces deux périodes (Tableau 4-4, figure 4-10). Cette observation montre une signature différente de la chimie des eaux en fonction de la période hydrologique.

Cette information permet de qualifier le régime de production de Ca et HCO_3 à l'échelle annuelle. Sur les bassins concernés, la source majeure de Ca et HCO_3 est l'altération de carbonates présents en grande quantité (Stallard et Edmond, 1983 ; Edmond et al., 1996). La production de ces éléments semble répondre à deux phénomènes de mobilisation : en montée de crue, la production de Ca et HCO_3 pourrait être associée à un effet « pousoir » (ou vidange de nappe). Cet effet correspond à l'expulsion par les premières pluies des eaux accumulées dans les milieux carbonatés. Il y a ensuite dilution au cours de la crue car le temps de résidence de ces eaux de ruissellement n'est pas suffisant pour se « recharger » en matières dissoutes. En période d'étiage, les émissions à flux constant (nappes ou écoulement karstique de base) contrôleraient la production de ces éléments, un effet d'augmentation des concentrations avec la diminution des débits y serait associé et expliquerait l'évolution des concentrations en fonction du débit. Ce type de dynamique de production est caractéristique des milieux karstiques dont la grande perméabilité permet une « reconnexion » rapide de ces environnements avec le réseau hydrographique (ex : Goldscheider et Drew, 2007).

Tableau 4-4. Coefficients de corrélation entre éléments significatifs à 95% au cours des différentes périodes hydrologiques à la station Tamshiyacu (TAM - Amazonas). n.s. : non significatif

ttes périodes

| R | Cl | SO4 | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO3 | MD | MDSi |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SO4 | 0,75 | | | | | | | | | |
| Na | 0,96 | 0,64 | | | | | | | | |
| Ca | n.s. | 0,51 | n.s. | | | | | | | |
| Mg | 0,72 | 0,82 | 0,68 | 0,57 | | | | | | |
| K | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | | | | |
| Si | 0,5 | 0,31 | 0,57 | n.s. | 0,58 | 0,25 | | | | |
| HCO3 | n.s. | n.s. | n.s. | 0,53 | 0,33 | n.s. | n.s. | | | |
| MD | 0,63 | 0,67 | 0,63 | 0,67 | 0,79 | n.s. | 0,31 | 0,73 | | |
| MDSi | 0,65 | 0,68 | 0,66 | 0,66 | 0,81 | n.s. | 0,35 | 0,71 | 1 | |
| 1/Q | 0,77 | 0,49 | 0,82 | n.s. | 0,64 | n.s. | 0,69 | n.s. | 0,53 | 0,55 |

$Q < 21000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

| R | Cl | SO4 | Na | Ca | Mg | K | Si | HCO3 | MD | MDSi |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SO4 | 0,81 | | | | | | | | | |
| Na | 0,91 | 0,69 | | | | | | | | |
| Ca | 0,59 | 0,57 | 0,58 | | | | | | | |
| Mg | 0,76 | 0,74 | 0,79 | 0,81 | | | | | | |
| K | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | | | | | |
| Si | 0,59 | 0,51 | 0,62 | 0,54 | 0,72 | n.s. | | | | |
| HCO3 | n.s. | n.s. | 0,56 | n.s. | 0,45 | n.s. | n.s. | | | |
| MD | 0,79 | 0,62 | 0,91 | 0,69 | 0,84 | n.s. | 0,56 | 0,81 | | |
| MDSi | 0,8 | 0,63 | 0,91 | 0,69 | 0,85 | n.s. | 0,59 | 0,8 | 1 | |
| 1/Q | 0,79 | 0,72 | 0,76 | 0,57 | 0,83 | n.s. | 0,64 | n.s. | 0,74 | 0,75 |

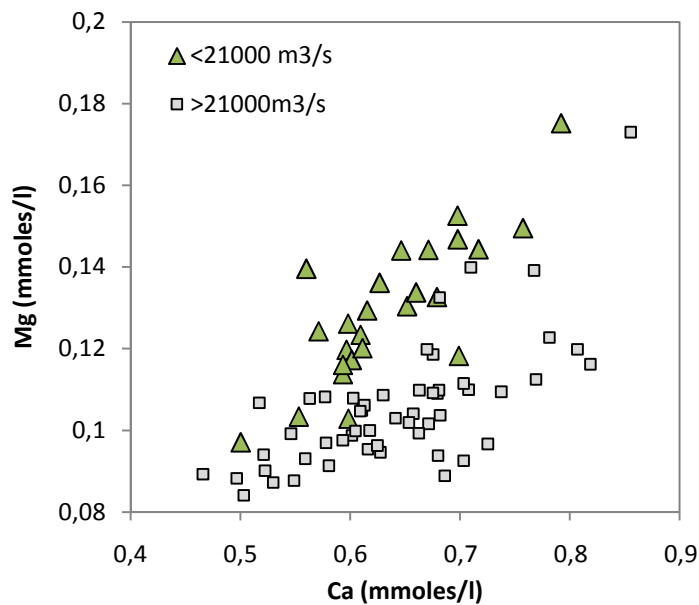


Figure 4-10. Concentrations de Mg en fonction de celles de Ca à la station Tamshiyacu (Amazonas) durant la période 2005-2008.

La normalisation des concentrations de Ca en fonction de Na et de Mg permet de visualiser l'évolution des contributions en Ca indépendamment des réservoirs communs de Ca, Mg et Na.

La figure 4-11 présente, d'une part l'évolution des concentrations de ces trois éléments au cours du cycle hydrologique à la station Tamshiyacu et d'autre part l'évolution des rapports Ca/Mg et Ca/Na au cours du cycle hydrologique.

Ces rapports Ca/Mg et Ca/Na tendent à suivre l'évolution des débits. Cela montre qu'indépendamment des sources potentiellement communes de ces 3 éléments un apport supplémentaire de Ca est enregistré en période de crue. Dans les stations amont du Marañón (BOR, CHA, SR) et de l'Ucayali (ATA, JH), si l'identification d'un régime « bimodal » des concentrations de Ca est moins nette, ces rapports de concentration présentent la même évolution au cours du cycle hydrologique.

Ces observations suggèrent donc une mobilisation relative de Ca et de HCO_3 supplémentaire en hautes eaux contrairement aux autres éléments. Nous interprétons ce signal comme la « connexion » des systèmes karstiques du bassin en période de pluie. Notons que cette évolution est régulière et en phase avec le débit. Ce phénomène serait donc homogène sur l'ensemble des systèmes karstiques de ces bassins en réponse à la variabilité hydrologique/climatique.

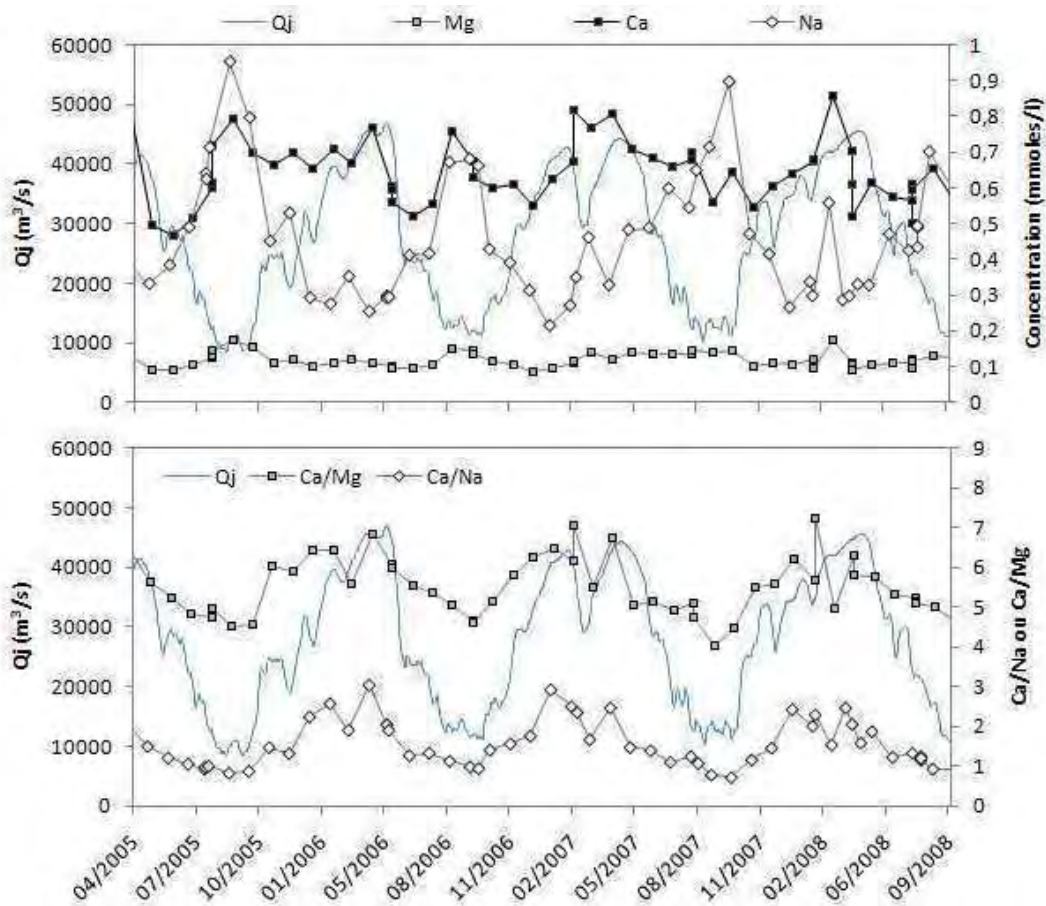


Figure 4-11. Evolution des concentrations de Ca, Mg, Na et Qj au cours du temps à la station Tamshiyacu (Amazonas). Evolution des rapports Ca/Mg, Ca/Na et Qj au cours du temps (période 04/2005 – 09/2008).

4.2.3 Dynamique d'exportation de matières dissoutes dans les bassins à saisonnalité marquée : Cas des bassins andins du Haut Madeira.

Les bassins du haut Madeira sont marqués par une forte saisonnalité des précipitations et des écoulements associés (Roche et al., 1990 ; Ronchail et Gallaire, 2006 ; voir chapitre 1). Par ailleurs, la chimie de ces eaux peut être caractérisée par une grande diversité de faciès, reflétant une grande diversité de sources de matière (chapitre 3). Les roches sédimentaires gréseuses dominent la lithologie des domaines andins bien que des formations carbonatées, des affleurements évaporitiques gypseux en place ou néoformés et des blackshales (lutites et schistes bitumeux) puissent y être rencontrés. Nous avons vu que malgré une faible étendue spatiale, ces lithologies peuvent particulièrement influencer la chimie des cours d'eau échantillonnés.

La question que nous adressons ici est la suivante : quelle est la relation entre l'exportation des matières dissoutes et la variation de l'écoulement dans ces différents contextes ? Parmi les différents cations, seul K participe peu à la charge dissoute de ces systèmes. Nous baserons donc cette exploration prioritairement sur les cations Ca, Mg et Na.

A la station RUR, deux séries temporelles de suivi des concentrations ont été acquises, l'une durant le programme PHICAB (1986-1989) et l'autre durant la période HYBAM (2003-2008). Pour les éléments Cl et SO₄ une différence notable est relevée en terme de concentration entre ces deux périodes. Cela peut être dû à une précision moins grande des méthodes d'analyse de ces éléments durant la période PHICAB. Les gammes de concentrations pour Na, Ca, Mg, K, Si et HCO₃ sont similaires pour la période de basses eaux (Tableau 4-5). En hautes eaux, les concentrations déterminées au cours des années 1980 tendent à être plus élevées que celles des années 2000. A l'exception de Cl et SO₄, les flux d'élément majeurs calculés au cours des deux périodes sont cependant du même ordre de grandeur (à ~25% près) selon les différentes méthodes de calcul de flux annuels décrites dans le chapitre 2. Du fait d'une meilleure précision analytique, nous choisissons de présenter ici les valeurs de concentrations acquises au cours des années 2000.

Tableau 4-5. Concentrations moyennes ($\pm 1\sigma$) en éléments majeurs à la station RUR sur le haut Beni en basses eaux ($Q < 1600 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), en hautes eaux ($Q > 1600 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et durant tout le cycle hydrologique.

| | $\mu\text{moles.l}^{-1}$ | nombre échantillons | Cl | SO ₄ | Ca | Mg | K | Si | HCO ₃ |
|-----------|--------------------------|---------------------|---------|-----------------|-----------|----------|---------|----------|------------------|
| 1986-1989 | basses eaux | 26 - 38 | 73 ± 39 | 140 ± 92 | 278 ± 62 | 176 ± 65 | 30 ± 8 | 139 ± 40 | 646 ± 183 |
| 2003-2008 | | 34 - 38 | 42 ± 15 | 313 ± 81 | 283 ± 73 | 181 ± 51 | 29 ± 12 | 151 ± 23 | 604 ± 137 |
| 1986-1989 | hautes eaux | 35 - 39 | 68 ± 41 | 116 ± 79 | 337 ± 102 | 244 ± 98 | 40 ± 8 | 109 ± 48 | 694 ± 218 |
| 2003-2008 | | 25 - 25 | 17 ± 4 | 218 ± 57 | 249 ± 57 | 140 ± 34 | 30 ± 10 | 135 ± 16 | 528 ± 101 |
| 1986-1989 | cycle hydrologique | 61 - 77 | 70 ± 40 | 127 ± 85 | 310 ± 90 | 213 ± 90 | 36 ± 10 | 122 ± 47 | 670 ± 202 |
| 2003-2008 | | 59 - 63 | 32 ± 17 | 274 ± 86 | 270 ± 69 | 165 ± 49 | 29 ± 11 | 145 ± 22 | 572 ± 128 |

La figure 4-12 présente l'évolution des concentrations en cations aux stations RUR, PVI et ABA au cours du temps. La figure 4-13 présente la variation des concentrations de Ca en fonction du débit (et Cl à la station RUR). A ces trois stations, Ca, Mg et Na présentent des concentrations du même ordre de grandeur tandis que les concentrations de K sont plus faibles.

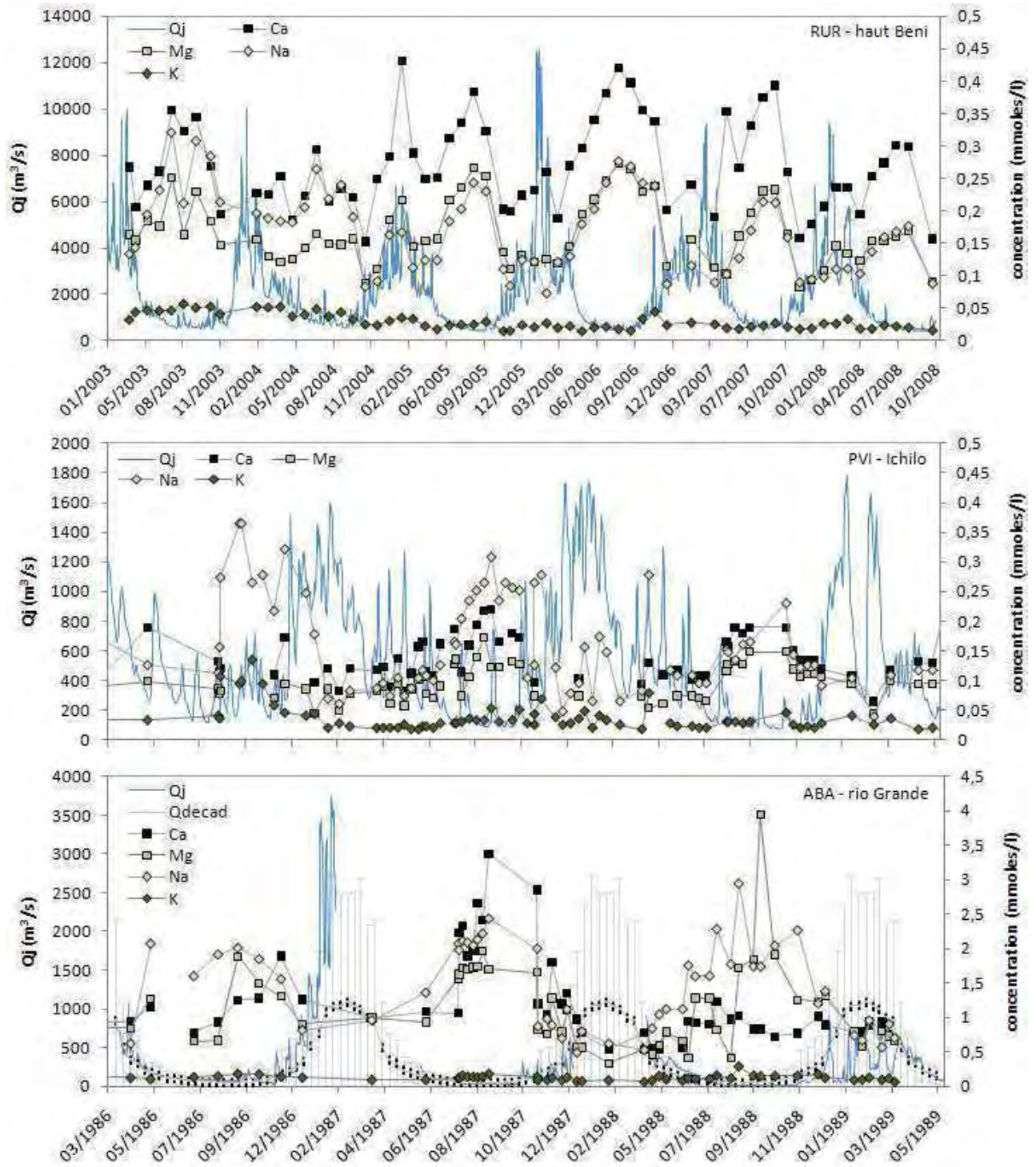


Figure 4-12. Evolution des concentrations en cations majeurs au cours du temps aux stations RUR (Haut Beni), PVI (Ichilo) et ABA (Haut Grande). A la station ABA est ajoutée l'évolution du débit moyen décadaire interannuel ($\pm 2 \sigma$) pour référence. Durant la période de hautes eaux, les débits peuvent cependant atteindre ponctuellement plus de $7000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

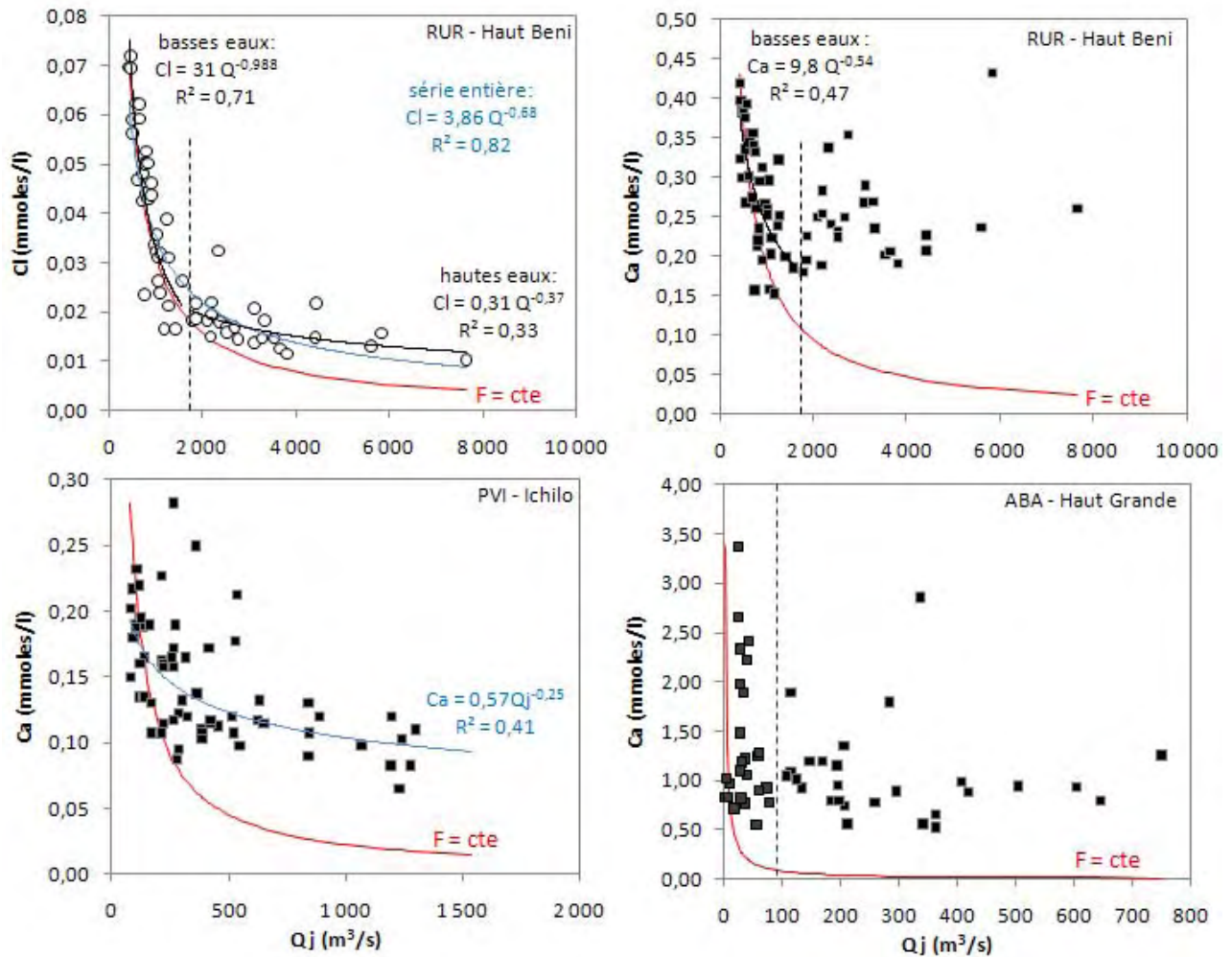


Figure 4-13. Evaluation des concentrations en Cl en fonction de Q_j à la station RUR et de Ca en fonction de Q_j aux stations RUR (Haut Beni), PVI (Ichilo) et ABA (Haut Grande). A titre de référence, la ligne de dilution théorique totale et les valeurs de régression de puissance sont ajoutées.

Dans le cas du Haut Beni (RUR), les valeurs de concentration des 3 cations principaux (Ca, Mg et Na) présentent une distribution temporelle homogène selon 2 pics (Figure 4-12), l'un en basses eaux et le second en hautes eaux. Le pic de concentration de basses eaux correspondrait à l'effet de dilution/concentration selon un flux de base tendant à être constant. En période de hautes eaux, les concentrations de Ca tendraient à augmenter mais elles ne sont pas directement liées aux valeurs de débit journalier. Cette variabilité pourrait être due à une distribution hétérogène des précipitations au sein du bassin et drainant des contextes lithologiques différents (Guyot et al., 1993a, b). Ce régime de hautes eaux suggère la « connexion » de réservoirs de matières supplémentaires par rapport au régime de basses eaux. Cet apport peut être dû à un lessivage superficiel par les eaux de ruissellement.

Notons que, comme dans les bassins du haut Marañon et de l'Ucayali, à la station RUR (Haut Beni) Cl est produit selon un flux relativement constant (Figure 4-13). Les concentrations en Cl du Beni sont cependant plus faibles que celles relevées dans le Haut Amazonas. Si nous notons une corrélation des concentrations de Cl et Na, ces eaux sont

beaucoup plus enrichies en Na qu'en Cl ($Na/Cl = 3$ à 11). La production de Na est donc nettement dominée par l'altération des silicates sodiques.

Dans le cas des stations PVI et ABA dans le haut Mamoré, malgré une dispersion importante, la distribution des concentrations en cations majeurs semble suivre principalement un effet de dilution au cours du cycle hydrologique. Les concentrations les plus importantes sont mesurées en basses eaux et les plus faibles en hautes eaux. Un régime différent de basses eaux et de hautes eaux peut néanmoins être suggéré. Un modèle de décroissance des concentrations directement lié à l'augmentation des débits pourrait être proposé en basses eaux. En période de hautes eaux, les concentrations tendent à moins diminuer (PVI) ou à se stabiliser (ABA) avec l'augmentation des débits, comme dans le cas du haut Beni (Figure 3-30). Cette distribution suggère un apport supplémentaire avec l'augmentation des débits (ex : lessivage de surface). Ce phénomène est notamment caractéristiques des épikarsts (karsts superficiels).

Notons cependant qu'à la station ABA, nous ne disposons pas d'échantillons pour lesquels une valeur de débit supérieur à $800m^3 \cdot s^{-1}$ a été enregistrée alors que les débits de cette station peuvent ponctuellement atteindre plus de $7000m^3 \cdot s^{-1}$ en période humide (le régime de basses eaux est inférieur à $90m^3 \cdot s^{-1}$ et peut atteindre moins de $10m^3 \cdot s^{-1}$).

⇒ Quel que soit l'écoulement, dans ces contextes à saisonnalité marquée (régime tropical austral), les concentrations des ions dominants la masse dissoute sont moins variables que l'écoulement. En régime de basses eaux les concentrations sont élevées du fait d'un apport (flux) tendant à rester constant (effet de dilution), tandis qu'en hautes eaux l'effet de dilution, qui pourrait être induit par l'augmentation des débits, est compensé par un apport de matières supplémentaire. La « connexion » de réservoirs de matières à travers le lessivage des surfaces drainées par ces écoulements superficiels peut expliquer un « maintien » des valeurs de concentrations. Il en résulte qu'à l'échelle annuelle, la variabilité des flux des éléments dissous est au premier ordre contrôlée par la variabilité des écoulements.

4.2.4 Dynamique de production de matières dissoutes d'origine silicatée : cas du silicium dissous

Le silicium dissous est uniquement dérivé des silicates. Si la production de cet élément peut être en partie ou principalement contrôlée par la végétation (Lucas, 2001), le système biologique est considéré comme étant à l'équilibre à l'échelle annuelle. Cet élément est donc souvent considéré comme un témoin de l'altération des silicates à l'échelle des bassins continentaux (ex : Edmond et al., 1996 ; Huh et al., 2001 ; Hartmann et al., 2009).

Nous avons précédemment montré qu'au premier ordre, les concentrations moyennes annuelles de silicium sont relativement homogènes dans l'aire d'étude, à l'exception des bassins volcaniques du Napo et du Pastaza, dans lesquels ces concentrations sont plus élevées du fait de la plus grande altérabilité des roches volcaniques. Nous proposons ici de décrire la dynamique de production de cet élément en fonction des débits journaliers dans les différents contextes andins étudiés (Figure 4-14).

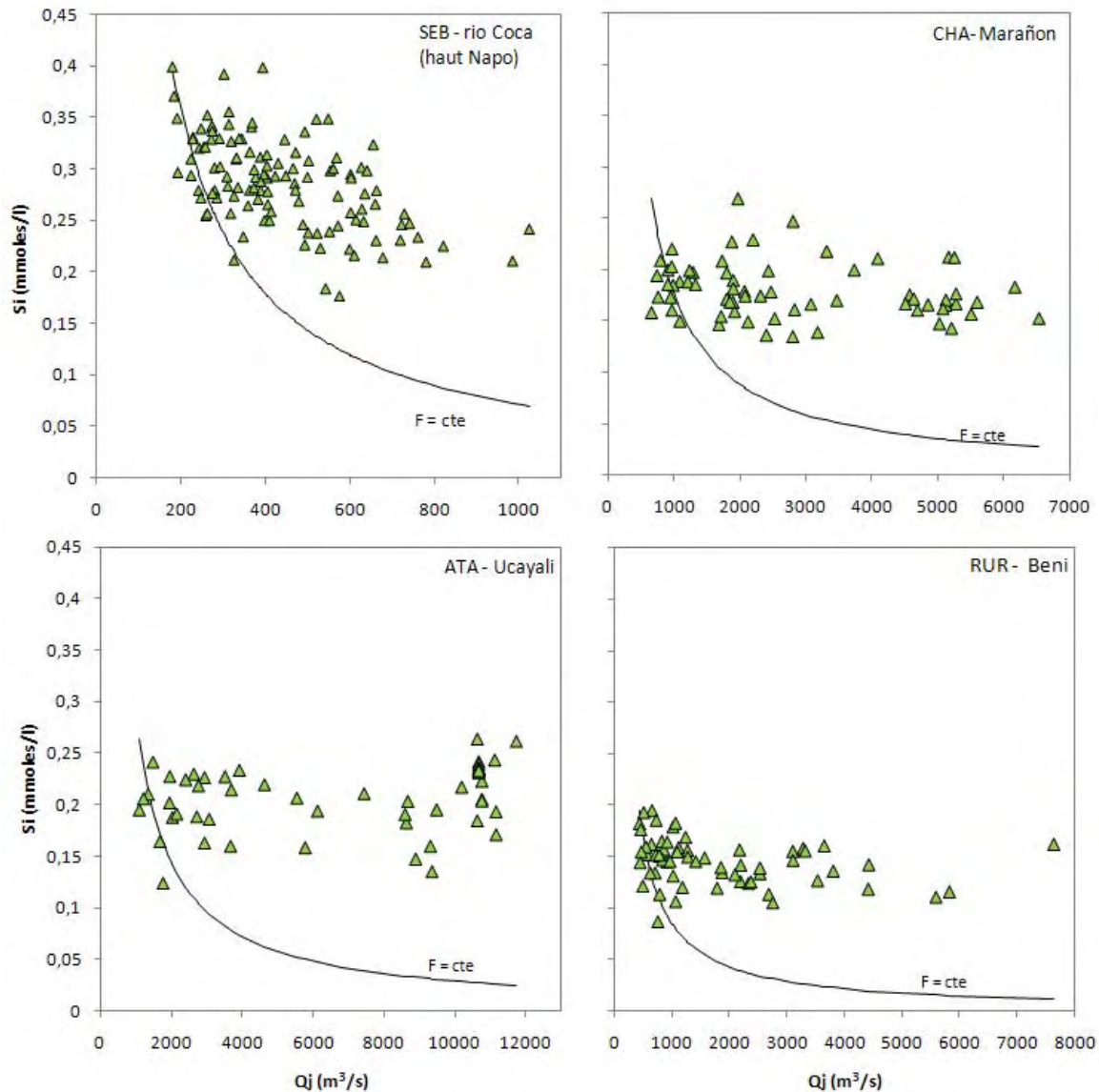


Figure 4-14. Evolution des concentrations de Si en fonction du débit journalier à l'exutoire des Andes aux stations SEB (haut Napo), CHA (Huallaga-Haut Marañón), ATA (Haut Ucayali) et RUR (Haut Beni). Pour référence, les lignes de dilutions totales sont reportées sur les graphiques.

Comme précédemment noté, dans les bassins volcaniques (ex : SEB sur la figure 4-14) les concentrations de Si sont relativement plus élevées que dans les autres bassins. Dans ces contextes volcaniques, nous pouvons relever une tendance à la dilution.

Dans ces 4 domaines, considérés comme représentatifs des différents contextes géographiques andins, il apparaît que, globalement, quel que soit le contexte observé et malgré les contrastes géographiques régionaux précédemment décrits (lithologie, valeur d'écoulement), la variation de concentration de Si est beaucoup plus faible que celle des débits. Au cours du cycle hydrologique, la variation des flux de matières dissoutes issue de l'altération des silicates est donc principalement contrôlée par la variation saisonnière de l'écoulement.

4.3 Conclusion chapitre 4

Cette analyse nous a permis d'identifier les dynamiques de production des éléments majeurs au cours du cycle hydrologique en fonction de différents contextes lithologiques et climatiques des bassins andins de l'Amazone.

Nous retiendrons de cette analyse les principaux axes suivants :

- A l'échelle annuelle, au premier ordre la variation des flux de matières dissoutes est contrôlée par celle des débits, quel que soit le contexte considéré. Ce phénomène est vérifié dans le cas des éléments et des bassins caractéristiques de l'altération des silicates et des carbonates. La variabilité hydrologique saisonnière, croissante du nord vers le sud, contrôle donc la variabilité des flux d'altération au cours du cycle hydrologique.
- Les éléments caractéristiques de la dissolution des évaporites (Na et Cl) ont tendance à être exportés selon un flux constant.
- En détaillant ces dynamiques de production pour les principaux tributaires andins (Napo, Marañón/Ucayali, Beni et Mamoré), il apparaît que :
 - o Dans les contextes volcaniques (Haut Napo), une variabilité haute fréquence des concentrations est enregistrée. Cette variabilité peut être liée à la combinaison de la diversité lithologique et de l'hétérogénéité spatiale des champs des précipitations.
 - o Dans les contextes carbonatés (Marañón/Ucayali), la variabilité des concentrations de Ca en basses eaux est liée à celle des autres éléments. Ces éléments répondent donc à une dynamique de production commune durant cette période. En hautes eaux, la covariation des concentrations de Ca avec les débits suggère l'intervention d'un lessivage de surface dans la production de cet élément. L'intervention des milieux karstique dans cette dynamique est probablement dominante.
 - o Dans les contextes andins du Madeira (Haut Beni/Mamoré), caractérisés par une saisonnalité marquée, une relation de dilution-concentration est identifiée en basses eaux. Par contre, en hautes eaux la mobilisation des éléments dissous serait favorisée par l'effet de lessivage de surface. Durante cette période, une relation claire entre débit et concentration n'est néanmoins pas identifiée.

CHAPITRE 5

BILAN D'ALTERATION ET CYCLE DU CARBONE INORGANIQUE

Chapitre 5. BILAN D'ALTERATION ET CYCLE DU CARBONE INORGANIQUE

Dans les chapitres 3 et 4 nous avons présenté les bilans de production par élément majeur de chacun des hydrosystèmes. Nous avons caractérisé leur production en fonction de différentes variables géographiques et avons notamment montré que la lithologie et l'écoulement sont les principaux facteurs contrôlant la production de matières dissoutes à l'échelle annuelle. La description de la dynamique temporelle de la production de ces matières dissoutes nous a permis de présenter les différents modèles de variabilité de production.

Parmi les principales lithologies soumises aux processus d'altération, les silicates font l'objet d'une attention particulière de la part des géochimistes. Le CO₂ atmosphérique constitue la source principale d'acidité nécessaire à la dissolution des roches silicatées. L'altération de ces roches agit donc comme un puits de CO₂ atmosphérique qui peut, sur le long terme (10⁵-10⁹ années), réguler le climat de la planète (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983).

Dans le bassin de l'Amazone, la contribution respective des quatre domaines amazoniens (Andes, Avant-pays, plaine et boucliers) au bilan d'altération est généralement évaluée selon une faible résolution spatiale et/ou temporelle. Dans le cadre de l'ORE-HYBAM, du programme HiBAM et du programme précurseur PHICAB, l'importante base de données dont nous disposons nous permet de préciser ces flux et, ainsi, d'apporter de nouvelles informations concernant la dynamique d'érosion et d'altération des grands bassins continentaux.

Par ailleurs, si la quantification de ces flux est nécessaire à l'étude des cycles géochimiques continentaux, l'identification des paramètres contrôlant l'altération l'est également afin d'établir des lois paramétriques nous permettant de modéliser ces processus à l'actuel et dans le passé. Il a notamment été montré, à partir d'études menées sur des grands ou petits bassins, que le climat (température et précipitation) (ex : White and Blum, 1995 ; Brady et al., 1999 ; Oliva et al., 2003 ; Gislason et al., 2009) et la lithologie (Dessert et al., 2001; Lerman et al., 2007) jouent un rôle majeur dans ces processus d'altération. Par ailleurs, l'implication d'autres facteurs tels que l'érosion (Millot et al., 2002 ; Riebe et al., 2004 ; West et al., 2005), l'épaisseur des sols (ex : Stallard, 1985), la végétation (Moulton et al., 2000), la présence de matière organique dissoute (ex : Drever et Stillings, 1997 ; Viers et al., 1997 ; Oliva et al., 1999) peuvent aussi constituer des facteurs agissant sur ces dynamiques d'altération.

Différentes méthodes de séparation des sources des éléments mesurés dans les fleuves peuvent être utilisées afin d'évaluer la contribution relative de chaque pôle de production (ou « endmember ») dans l'exportation de matières dissoutes. Ces méthodes sont généralement mises en œuvre pour quantifier l'altération des silicates et les taux de consommation de CO₂ atmosphérique associés à ces processus.

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder la question des taux de consommation de CO₂ atmosphérique par altération des silicates du domaine andin et d'avant-pays de

l'Amazone au sein de trois sous-parties. La première propose d'évaluer la contribution relative de chaque pôle d'altération dans le bilan de production de matières dissoutes des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone. Cette partie répond à 3 objectifs : 1) évaluer l'importance de ces pôles dans le bilan d'altération de l'Amazone, 2) estimer les flux de consommation de CO₂ associés à ces processus d'altération et 3) estimer le bilan de la zone de transition d'avant-pays dans ces exportations de matière. Elle fait l'objet d'un article publié dans la revue « Chemical Geology » (2011). La deuxième sous-partie propose d'étendre ces résultats au bassin de l'Amazone à travers la comparaison de ces résultats avec les données de la littérature traitant d'une part des bilans de consommation de CO₂ par altération et d'autre part du bilan total de C. La troisième sous-partie présente un complément d'analyse portant notamment sur une comparaison des résultats avec d'autres contextes orogéniques ainsi qu'avec les milieux basaltiques.

5.1 Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins

Jean-Sébastien Moquet^{a*}, Alain Crave^b, Jérôme Viers^c, Patrick Seyler^d, Elisa Armijos^h, Luc Bourrel^a, Eduardo Chavarrí^h, Christelle Lagane^a, Alain Laraque^a, Waldo Sven Lavado Casimiro^e, Rodrigo Pombosa^f, Luis Noriega^g, Andrea Vera^f and Jean-Loup Guyot^d.

^a Institut de Recherche pour le développement. France, LMTG/OMP, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

^b CNRS - Géosciences Rennes (UMR CNRS 6118)/OSUR, Université de Rennes1, Bâtiment 1, Campus de Beaulieu, CS 74205, F-35042 Rennes Cedex, France.

^c LMTG/OMP, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

^d IRD- LMTG/OMP, CNRS/IRD/Université Paul Sabatier, CP 7091, Lago Sul, 71619- 970 Brasilia (DF), Brazil.

^e SENAMHI, Lima, Peru. Casilla 11, 1308, Lima 11, Peru.

^f INAMHI Iñaquito N36-14 y Corea, Código Postal: 16-310, Quito, Ecuador.

^g SENAMHI Calle Reyes Ortiz no. 41 2do Piso, La Paz, Bolivia

^h UNALM – FIA, Lima, Perú. Casilla 18 1209. Lima 18, Peru

* Corresponding author. Tel.: +33 (0) 5 61 33 25 93; fax: +33 (0)5 61 33 25 60

E-mail address: jean-sebastien.moquet@ird.fr (J-S. Moquet).

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

Chemical Geology, in press.

Abstract

This study is a geochemical investigation of the Andean and Foreland basins of the Amazon River at high spatial and time resolution, carried out within the framework of the HYBAM research program (Hydrogeodynamics of the Amazon Basin). Monthly sampling was carried out at 27 gauging stations located in the upper tributaries of the Amazon Basin (from north to south: the Napo, Marañon, Ucayali, Madre de Dios-Beni and Mamoré Rivers). The aim of this paper is to estimate the present-day chemical weathering rate (CWR), as well as the flux of CO₂ consumption from total and silicate weathering in the Andes and Foreland Amazon basins, and to discuss their distribution as a function of geomorphic and structural parameters. Based on the forward method, the Napo and other Ecuadorian basins present high silicate weathering rates in comparison with the other basins. We confirm that the Marañon and Ucayali Rivers control the Amazon hydrochemistry due to the presence of salt rocks and carbonates in these basins. The Madre de Dios, Beni and Mamoré basins do not contribute much to the Amazon dissolved load. This north to south CWR gradient can be explained by the combination of decreasing weatherable lithology surface and decreasing runoff rates from the north to the south. The foreland part of the basins (or Mountain – Lowland transition) accounts for nearly the same proportion of the Amazon silicate chemical weathering and carbonate chemical weathering fluxes as the Andean part. This result demonstrates the

importance of the sediment accumulation areas in the Amazon Basin weathering budget and can be explained by the occurrence of a higher temperature, the deposition of fresh sediments from Andean erosion and a higher sediment residence time than in the upper part of the basin.

With a total CO₂ consumption rate of 744.10^3 moles.km⁻².yr⁻¹ and a silicate CO₂ consumption rate of 300.10^3 moles.km⁻².yr⁻¹, the Upper Amazon River (Andes + Foreland part) is the most intense part of the Amazon Basin in terms of atmospheric CO₂ consumption by weathering processes. It is an important CO₂ sink by weathering processes but accounts for only somewhat more than half of the CO₂ consumption by silicate weathering of the Amazon Basin. This result points out the importance of the Lowland part of the basin in the inorganic C silicate budget. The Upper Amazon accounts for 2-4% of the world's silicate CO₂ consumption, which is the same proportion as for the southern and southern east Himalaya and Tibetan plateau.

Keywords: Andes, Foreland, Lowland, Amazon Basin, Hydrochemistry, Chemical Weathering, Silicates, CO₂ consumption.

Introduction

The Earth's surface undergoes a series of complex interactions between the atmosphere, lithosphere, oceans and biosphere, through energy and matter exchanges. Although the main processes involved in these interactions are relatively well known, their quantification and the identification of the spatial and temporal scales remain central questions for the Earth Science community (Bouchez, 2009).

One of key questions involves quantifying the role of weathering in the carbon (C) cycle and its interaction with climate and tectonics at the geological timescale. Carbonates and silicates are the two main rock families consuming atmospheric CO₂ by weathering processes (CO₂ tot). The dissolution of carbonates only affects CO₂ consumption (CO₂ carb) over periods of less than ~100,000 years, which corresponds to the residence time of carbonates in the oceans. By contrast, the consumption of atmospheric CO₂ by silicate weathering (CO₂ sil) plays a major role in the long-term carbon budget (Dalai et al., 2002; Wu et al., 2005) and can exert control over temperature on the global scale (Ebelmen, 1845; Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; Berner and Maasch, 1996). Walker et al. (1981) proposed a negative feedback for weathering processes in terms of atmospheric C and consequently, the global temperature. Conversely, (Raymo, 1991) and (Raymo and Ruddiman, 1992) suggest that the formation of mountains increases the intensity of erosion driven by the exposure of fresh rocks to chemical weathering processes, and consequently leads to an increase in atmospheric CO₂ consumption. According to these latter authors, tectonics would consequently play a major role in climate change. In this context, it is fundamental to understand the mechanical and chemical erosion processes in the young mountainous ranges in the world. If the study of reliefs is shown to be important, the effect of other environmental parameters (vegetation, climate, lithology and mechanical erosion rates) could also play an important role in chemical weathering rates (CWR) (Raymo, 1991; Drever, 1994; White and Blum, 1995; Galy and

France-Lanord, 1999; Lucas, 2001; Millot et al., 2002; Oliva et al., 2003; Berner, 2004b; Viers et al., 2007) and must be constrained (e.g. (Berner et al., 1983; Francois and Walker, 1992; Goddérís and François, 1995; Goddérís et al., 2007).

The composition of major elements in river waters allows us to estimate the amount of dissolved matter transported from the continents to the oceans. Through the estimation of dissolved load sources, CO₂ consumption by the acid degradation of continental rocks can be determined, as well as the processes governing the solute phases in rivers (e.g. (Meybeck, 1983; Stallard and Edmond, 1983; Négrel et al., 1993; Probst et al., 1994; White and Blum, 1995; Gaillardet et al., 1999; Mortatti and Probst, 2003; Picouet, 2005; Ryu et al., 2008; Noh et al., 2009).

Many studies involving weathering and CO₂ consumption focus on the Himalaya and Tibetan plateau (e.g. (Ahmad et al., 1998; Blum et al., 1998; Galy and France-Lanord, 1999; Galy and France-Lanord, 2001; Dalai et al., 2002; France-Lanord et al., 2003; Jacobson and Blum, 2003; Hren et al., 2007; Chakrapani and Saini, 2009; Noh et al., 2009). By contrast, the chemical weathering of the Andes has received much less attention, even though some authors consider this region to be highly active. The Northern Andes have been studied through a description of the hydrochemistry of the Orinoco (Colombia, Venezuela) and upper Amazon basins (Edmond et al., 1995), and various authors studied weathering and chemical fluxes in the Upper Madeira Basin (Bolivia) (Roche et al., 1986; Guyot et al., 1989; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Dosseto et al., 2006), while others studied weathering at the scale of the entire Amazon Basin (Gibbs, 1972; Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet and Probst, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003; Tardy et al., 2005; Tardy et al., 2009). These authors consider the Andes as the main source of dissolved ions, which are identified as the main sink of CO₂ consumption by weathering processes. However, the Andean basins have been studied only at low resolution in time or/and space. Recently, local-scale studies focus on smaller basins in the Andes (Sobieraj et al., 2002; Boy et al., 2008; Lindell et al., 2010a; Lindell et al., 2010b).

Through a long-term international cooperation effort, during the 1980's the PHICAB research program (Climatology and Hydrology of Bolivian Amazon Basin) and during the 2000's the HyBAm research program (Hydro-geodynamics of the Amazon Basin) recorded daily hydrological data and monthly chemical data (major elements) for 27 gauging stations. On the basis of this large and unique database, the following main questions are addressed in this investigation: i) What is the contribution of each hydrochemical end-member in the Upper Amazon River? ii) What is the present-day weathering rate and flux of atmospheric/soil CO₂ consumption from carbonate and silicate weathering? iii) What is the role of the Foreland zone (Andes - Lowland transition) in the Amazon CWR?

In order to answer these questions, the first part of this paper presents the studied area. The second part reports the material and methods. The third part describes the chemical database from various focuses. The coefficients used in the forward method and the work hypothesis are argued step by step in this part. Finally the main interpretations of the results are discussed in the last part. The step by step calculations details are presented in the appendix 1.

5.1.1 Studied area

5.1.1.1 Main geographical features

The studied hydrological basins are located in the northwestern part of South America, between latitudes 0°47'N and 20°28'S and longitudes 79°36'W and 58°45'W (Fig. 1). The studied area covers a total surface area of 1.9 million km², representing 32% of the entire Amazon Basin area and nearly 28% of the Amazon water discharge (Callède et al., 2010). It extends around 3000 km along the Andes Cordillera.

Five main tributaries of the Amazon drain this area. From north to south these include, the Napo, Marañon and Ucayali tributaries form the Amazonas/Solimões River and the Madre de Dios, Beni and Mamoré tributaries form the Upper Madeira River. The Napo tributaries include the Aguarico, Coca and Jatunyacu Rivers. The Marañon tributaries include the Pastaza, Santiago, El Tigre and Huallaga Rivers. The Pastaza and Santiago Rivers flow through the Ecuadorian Cordillera and join the Marañon River on the north. The El Tigre River drains the northern Foreland area and joins the Marañon River on the north. On the south of the Marañon basin, the Huallaga River drains a large part of the Peruvian central Andes. The Orthon River is a floodplain tributary of the Beni River. The Rio Grande River is an Andean tributary of the Mamoré River. The Itenez River drains the southern Bolivian floodplain and a part of the Brazilian Shield. The Purus River is a western Lowland Amazon tributary. The studied basins are located across four countries: Ecuador, Peru, Bolivia and Brazil (Fig. 1).

We divided the studied area into three geomorphic zones (Fig. 1):

- The Andean part consists of high reliefs from 400 m.a.s.l. (meters above sea level) to 6700 m.a.s.l.. The biotopes range from mountainous tropical forest to high altitude desert (Dinerstein et al., 1995).
- The Foreland part with an altitude between 400 m.a.s.l. and approximately 120 m.a.s.l. with low reliefs (river slopes between 5 and 25 cm.km⁻¹; (Bourrel et al., in prep.), and is covered by inundated tropical forest. This area corresponds to the retro-arc basin in the Cenozoic Andes (Roddaz et al., 2006b).
- The Lowland part, below approximately 120 m.a.s.l., with a very weak slope gradient between 1 and 3 cm.km⁻¹ (Sioli, 1967), is covered by "terra firme" and inundated tropical forest. Precambrian shields board the Amazon corridor in the north and south.

The Andean and Foreland area is considered as the Upper Amazon part in this study.

Due to the very low population density, the impact of human activity on the dissolved and suspended load of the river was considered to be negligible.

5.1.1.1 *Geology and lithology*

The Andes started to build up during the Late Cretaceous and began to take their present form during the Cenozoic, by the propagation of an orogenic wedge to the east involving pre-orogenic sedimentary and metamorphic rocks and syn-orogenic deposits (Roddaz et al., 2006a; Roddaz et al., 2006b).

The Andean part is composed of acid to intermediate igneous rocks. Likewise, the meta-igneous rocks fall into this composition range. The dominant sedimentary lithologies (oldest to youngest) are dark shales, carbonates (mostly limestones) and sandstones (mostly arenites), red beds and fluvio-lacustrine sediments. The eastern hillslope of the Andes Cordillera is composed of pre-Cambrian metamorphic rocks and Lower Paleozoic metapelites (Stallard and Edmond, 1983). Evaporite-bearing formations are abundant in the Andes. Formations containing halite tend to be restricted to central and northern Peru (Huallaga River), as well as southern Ecuador, and are brought to the surface as salt plugs and domes (Benavides, 1968). The evaporite minerals (mainly gypsum and anhydrite) are commonly disseminated in red beds, which occur as intraformational layers within the sedimentary deposits. The Andean part of the Napo, Pastaza and Santiago Rivers is marked by an active volcanic belt. The Andean part of the Marañón and Ucayali Rivers presents a large heterogeneity of rocks: salt rocks, carbonates, crustal rocks and andesite volcanic rocks. The Andean part of the Beni and Mamoré Rivers is nearly exclusively composed of sedimentary rocks (sandstones and blackshales) (Ahlfeld, 1960; Baldock, 1982; INGEMMET, 1999; SERGEOMIN and YPFB, 2000). The northern Foreland area is mainly composed of quaternary deposits of Andean andesitic volcanic rocks and cratonic shield rock sediments. Sediments in the southern Amazonian Foreland basin result from long-term weathering, recycling and the erosion of the Brazilian Shield; the Andean Paleozoic/Mesozoic rocks also originated in the Brazilian Shield (Roddaz et al., 2006a). The Lowland domain is predominantly composed of Quaternary and Tertiary alluvial deposits.

Two morphological structures mark the drainage pattern of the sedimentary plain: the Iquitos Arch and the Fitzcarrald Arch (Roddaz et al., 2005a; Roddaz et al., 2005b; Regard et al., 2009).

The lithological data used in this study were taken from the following databases: DGGM (Dirección General de Geología y Minas) (Baldock, 1982), (INGEMMET, 1999)(Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, Investigación Geológica, 1999), (SERGEOMIN and YPFB, 2000) (Servicio Nacional de Geología y Minería and Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos, 2000), and CPRM (Serviço geológico do Brasil) from Ecuador, Peru, Bolivia and Brazil, respectively (Fig. 5-1).



Figure 5-1. Fig.1. Geographical characteristics and lithological composition of the sampled Upper Amazon basins. Hydrographic network and 400 m Andes isoline from SRTM 90, the Foreland limit is modified from Roddaz et al. (2006a) and the lithology of the studied area is from 1:1000000 geological map of the DGGM (Dirección General de Geología y Minas; (Baldock, 1982) in Ecuador, (INGEMMET, 1999) in Peru, (Seluchi and Marengo) (Servicio Nacional de Geología y Minería and Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos; 1996) in Bolivia, and CPRM (Serviço geológico do Brasil) in Brazil. Gauging stations (river name). NL: Nueva Loja (Gabara), SEB: San Sebastian (Coca), DJI: DJilloculin, FO: Francisco de Orellana, NR: Nuevo Rocafuerte, BEL: Bellavista (Napo), PUN: Puente La Union (Pastaza), SAN: Santiago (Santiago), BOR: Borja (Marañón), CHA: Chazuta (Huallaga), SR: San Regis (Marañón), ATA: Atalaya, JH: Jenaro Herrera (Ucayali), TAM: Tamshiyacu (Amazonas), TAB: Tabatinga (Solimões) CAR: Caracoles (Orthon), MIR: Miraflores (Madre de Dios), RUR: Rurrenabaque, PCH: Portachuelo, CE: Cachuela Esperanza (Beni), ABA: Abapo (Grande), PVI: Puerto Villaroel (Mamoré), COOP: Cooperativa (Mamoré), CAMP: Campamento More, VG : Vuelta Grande (Itenez), GUA: Guayaramerin (Mamoré) and LAB: Labrea (Purus). Runoff rates variation of the studied basins from HYBAM database (<http://www.ore-hybam.org/>).

5.1.1.2 Hydroclimatology

Two main processes control the rainfall and runoff rate distribution: an orographic effect and the atmospheric circulation of air masses above the Amazonian basin (Espinoza et al., 2009).

On the west-east axes, the orography controls the rainfall distribution. The elevation and slope exposure drive the longitudinal variation of precipitation over the studied area. Rain precipitation tends to decrease with elevation from 4000 to 500 mm.yr⁻¹ (from 80 m.a.s.l. to more than 6700 m.a.s.l.). Locally, exceptional rain values (> 6000 mm.yr⁻¹) occur due to local orographic situations, such as the exposure of the valleys to rain events. Important precipitation rates heterogeneity is measured on the Andean piedmont (Laraque et al., 2007; Espinoza Villar et al., 2009). With the exception of the Upper Mamoré Basin, this longitudinal variability is not reflected at the gauging stations because the stations integrate the different orographic effects at the eastern outlet of the Cordillera (lower than 500 m). Both the overall and local rainfall phenomena are smoothed over in the hydrological records.

The moist air mass producing rain over the studied area primarily originated from the Atlantic Ocean. The interaction between atmospheric phenomena (Inter-Tropical Convergence Zone and the Chaco low jet) and the Andes Cordillera position controls the seasons and the north-south rainfall variability (Leibmann et al., 1999; Marengo, 2004; Garreaud et al., 2008; Espinoza Villar et al., 2009).

Rainfall and the associated runoff decrease from north to south (Espinoza Villar et al., 2009), with very contrasted runoff values between 3400 and 150 mm yr⁻¹ (Figure 5-1) (Table 5-1). In the north, the Napo sub-basin exerts the higher runoff values and does not show a marked seasonality. In the central part, over the southern and central Marañon and the Ucayali basins, the rainfall and runoff regimes are closely linked with an annual mean precipitation of 1600 mm. The seasonality of the rainfall and hydrological regime is characterized by a rainy period between February and May (Lavado et al., submitted). In the south, in the upper Madeira sub-basins, the southern tropical rainfall regime is characterized by a rainy period during the austral summer (December-January-February) and a dry period during the winter (June-July-August), which is more intense towards the west, within the Andes range (Johnson, 1976; Roche et al., 1990; Aceituno and Montecinos, 1993). The Madre de Dios, Beni and Mamoré Rivers display a maximum annual discharge in February. The moist air masses coming from the north encounter the first reliefs of the Andes, producing zones with rainfall of more than 6000 mm.yr⁻¹ in the Madre de Dios and Mamoré basins (Ronchail and Gallaire, 2006). The trapping of airmasses by this orography barrier give the other zones dried and leads to the development of semi-arid areas such as in the Cochabamba, Luribay and a large part of the Grande River Basin (Roche and Fernandez Jauregui, 1988; Roche et al., 1990). The Itenez River, flowing over the plain and the Brazilian Shield shows a maximum discharge in April with a lower annual runoff than the northern basins.

In the lowland part, the Purus Basin is subjected to the same rainfall regime as the Marañon and Ucayali Rivers, but has a lower annual runoff.

The annual discharge for the entire studied area is approximately 54 000 m³.s⁻¹, contributing to approximately 28% of the annual discharge at the Amazon mouth for 32% of the total area (from Callède et al., 2010).

5.1.2 Material and methods

5.1.2.1 *Origin of data*

Water samples for the PHICAB program were collected between 1986 and 1989 (Guyot, 1993) for the Bolivian stations and between 2002 and 2008 for the HYBAM project for the Peruvian, Ecuadorian and Brazilian stations, as well as for the Rurrenabaque station in the Upper Beni Basin.

These programs are being conducted through a long-term international collaboration between the French agency IRD (Institute for Research and Development), hydrologic and meteorological national agencies from the countries in the studied area (INAMHI in Ecuador, SENAMHI in Peru, SENAMHI in Bolivia, and ANA in Brazil) and universities (UNALM in Peru, UMSA in Bolivia and UNB and UEA in Brazil). The aim of the PHICAB and HYBAM projects was/is to characterize hydrological, sediment and biogeochemical transfers over the Amazon Basin and to evaluate the impact of hydroclimatic variations and anthropic activities on erosion processes over long-term monitoring. Based on part of the HYBAM and PHICAB network, the ORE-HYBAM observatory provides the research community with the data required in order to understand and model the behavior of the systems and their long-term dynamics.

The 27 stations used in this study are listed in Fig. 5-1 and their main characteristics are given in Table 5-1. The stations are classified into three groups, according the order of the basins (Table 5-1):

- Andes : stations draining only the Andean Cordillera (within small basins or located at the outlet of the Andes).
- Foreland : stations that integrate the inputs of the Andean rivers and the major part of the Foreland area.
- Lowland : stations on the plains that only drain the Lowland Amazonian floodplain and part of the Brazilian shield.

The remaining stations, that correspond to the final downstream stations used in this study, are the stations of Tabatinga, Cachuela Esperanza, Guayaramerin and Labrea on the Amazonas/Solimões, Beni, Mamoré and Purus Rivers, respectively (Fig. 5-1).

Tableau 5-1. Table 1: Geographical and hydrological characteristics of gauging stations. Discharge measurements were only done during high level season for the PUN station.

| basin | river | station | zone | geographic localisation (decimal degree) | | Altitude (m) | surface basin (km ²) | Annual discharge (m ³ .s ⁻¹) | number of hydrology obs. year | runoff (mm.yr ⁻¹) |
|----------|---------------|---------|------------------------------------|---|----------|-----------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| | | | | X | Y | | | | | |
| Napo | Jatunyacu | DJI | Andes | -77,9186 | -1,0833 | 641 | 3124 | 311 | 14 | 3139 |
| Napo | Napo | FO | Andes | -76,9784 | -0,4737 | 256 | 12358 | 1263 | 5 | 3222 |
| Napo | Coca | SEB | Andes | -77,0068 | -0,3429 | 266 | 5291 | 449 | 4 | 2677 |
| Napo | Napo | NR | Andes | -75,3964 | -0,9169 | 175 | 27247 | 2213 | 5 | 2562 |
| Napo | Aguarico | NL | Foreland | -76,8083 | 0,0440 | 302 | 4593 | 500 | 7 | 3432 |
| Napo | Napo | BEL | Foreland | -73,0761 | -3,4783 | 93 | 100035 | 6489 | 18 | 2046 |
| Marañón | Santiago | SAN | Andes | -78,0138 | -3,0515 | 274 | 23732 | 1375 | 4 | 1827 |
| Marañón | Marañón | BOR | Andes | -77,5482 | -4,4704 | 153 | 114237 | 4975 | 20 | 1373 |
| Marañón | Pastaza | PUN | Andes | -77,8258 | -1,9141 | 659 | 12687 | 704 | 2 | 1750 |
| Marañón | Huallaga | CHA | Andes | -76,1193 | -6,5704 | 181 | 68741 | 3042 | 3 | 1395 |
| Marañón | El Tigre | NY | Foreland | -74,3823 | -4,1620 | 116 | 42850 | 2137 | 4 | 1573 |
| Marañón | Marañón | SR | Foreland | -73,9081 | -4,5162 | 97 | 357255 | 16885 | 20 | 1490 |
| Ucayali | Ucayali | ATA | Andes | -73,8179 | -10,6782 | 211 | 190844 | 6092 | 21 | 1007 |
| Ucayali | Ucayali | JH | Foreland | -73,8261 | -5,0273 | 107 | 352593 | 12090 | 12 | 1081 |
| Amazonas | Amazonas | TAM | Foreland | -73,1617 | -4,0031 | 93 | 722089 | 30148 | 24 | 1317 |
| Amazonas | Solimões | TAB | Foreland | -69,9603 | -4,2418 | 69 | 880320 | 35500 | 14 | 1272 |
| Beni | Beni | RUR | Andes | -67,5343 | -14,4410 | 213 | 69980 | 2153 | 24 | 970 |
| Beni | Beni | PCH | Foreland | -66,2600 | -11,2500 | 129 | 114379 | 3772 | 1 | 1040 |
| Beni | Madre de Dios | MIR | Foreland | -66,4159 | -11,1123 | 132 | 124231 | 5602 | 10 | 1422 |
| Beni | Orthon | CAR | Lowland | -66,2000 | -10,8200 | 138 | 33485 | 475 | 4 | 447 |
| Beni | Beni | CE | Lowland and Brazilian shield | -65,5812 | -10,5347 | 108 | 276350 | 9779 | 15 | 1116 |
| Mamoré | Itenez | VG | Lowland and Brazilian shield | -64,9300 | -12,0200 | 137 | 354022 | 1630 | 2 | 145 |
| Mamoré | Grande | ABA | Andes | -63,4095 | -18,9091 | 446 | 59311 | 360 | 6 | 192 |
| Mamoré | Mamoré | PVI | Andes | -64,7867 | -16,8409 | 211 | 7886 | 532 | 17 | 2129 |
| Mamoré | Mamoré | COOP | Foreland | -64,9900 | -12,8100 | 138 | 234167 | 4279 | 3 | 576 |
| Mamoré | Mamoré | GUA | Lowland | -65,3458 | -10,8078 | 117 | 618220 | 7916 | 23 | 404 |
| Purus | Purus | LAB | Lowland | -64,8000 | -7,2522 | 65 | 226552 | 5552 | 42 | 773 |

5.1.2.2 Acquisition of hydrometric data and sample analysis

Water levels were collected daily or twice daily using a conventional hydrologic method. During the PHICAB period (1983-1992), gauging were realized using punctual velocity measurements over the whole river section (Guyot, 1993). For the 2000-2008 period within the framework of the HYBAM program (<http://www.ore-hybam.org>) gauging were realized using a 600 kHz (Peru and Bolivia) or 1200kHz (Ecuador) Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP). Daily discharge series was calculated from rating curves (discharge/water level relationship) using the Hydraccess software (Vauchel, 2005) ; free download in ORE-Hybam website.

Concerning the hydrochemical data, a sample of 650 ml from each river was collected monthly. The samples were filtered on site through a 0.45 µm diameter pore-size membrane. This monthly sampling allows to consider the concentration variability of the major element along the hydrologic cycle. It allows better estimate the annual flux than one sample yearly estimation (Guyot., 1993). During 2008, rain water was collected and analyzed following (Freydier et al., 1998)'s method.

Major element concentrations (Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄, HCO₃, Si) were determined in the La Paz laboratory (Bolivia) for the 1980 sampling period and in the LMTG laboratory

(Toulouse, France) for the 2000 sampling period. The oldest samples were analyzed according to the analytical procedure described in Guyot (1993). Alkalinity was measured by acid titration, Cl^- by mercuric thiocyanate colourimetry, SO_4^{2-} by barium sulphate nephelometry, Ca^{2+} and Mg^{2+} by atomic absorption, Na^+ and K^+ by flame spectrometry and Si by ammonium molybdate colourimetry. The samples collected during the Hybam program were analyzed according to the procedure described in (Cochonneau et al., 2006). Cl^- and SO_4^{2-} concentrations were measured by Ionic Chromatography, while Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Si were analysed by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). Alkalinity was determined by acid titration. The error based on the analyses of the geostandards is less than 10% for both sampling periods.

Volcanic activity can have important punctual effects in the time through scrubbing of ashes after an eruption (Bernal et al., 2007). In the Coca basin the Reventador volcano erupted on the 3th of November, 2002. In the samples collected on the 10 of November, concentrations of Cl, SO_4 and Ca increased by 10, 4 and 2 times respectively, when compared to those measured a month before and one month after. This anomaly is thus registered only for this sample. Bernal et al. (2007) interprets the geochemical signal as the rapid leaching of the volcanic ash. For this reason, we exclude the samples which were taken just after this eruption event for calculation of the annual fluxes. The contribution of volcanic emissions inputs is a discrete and time-short phenomenon as compared to the continuous and time-long process of weathering. In this paper we undertake to consider the hydrochemistry of the basin as the exclusive reflection of the weathering and atmospheric contributions, as other authors do even in volcanic contexts (e.g. (Dessert et al., 2001; Goldsmith et al., 2008).

5.1.3 Results and discussion

5.1.3.1 *General considerations for the physicochemical characteristics of the sampled rivers*

Ion charge balance and dissolved chemical concentrations

The pH of the river water samples ranges between 6.9 and 7.9 (average for gauging stations). The measured river temperatures (10-26°C) reflect the elevation of the sampling site. Table 5-2 presents the discharge-weighted average concentrations for all of the stations. The normalized inorganic charge balance ($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-)/\text{TZ}^+$) is $< 15\%$ for most of the samples, indicating that the cationic charge TZ^+ ($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+}$) is balanced by the total anionic charge TZ^- ($\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$) (TZ^+ and TZ^- in $\mu\text{eq.l}^{-1}$ and major element concentration in $\mu\text{moles.l}^{-1}$). Samples from the main Lowland and Brazilian Shield Rivers (Orthon, Madre de Dios, Itenez) exhibit a $\text{NICB} < -20\%$. This excess anionic charge could be linked to the dissociation of organic acids producing H^+ ions and organic anions, as reported by numerous other authors for tropical catchments such as the Congo Basin (Probst et al., 1992) ; (Dupré et al., 1996), Amazon Basin (Gaillardet et al., 1997a), Orinoco Basin (Edmond et al., 1996) and Guiana Rivers (Sondag et al., 2010). The majority of samples from the High Pastaza station (PUN) present a NICB higher than 30%. The excess cationic charge is apparently not explained by analytical error when determining the alkalinity because the temporal series of alkalinity data is coherent. The results from the PUN station must be considered with caution. Exploring the possible effect of the Páramo biotopes (neotropical ecosystem of the northern Andes) and the possible effect of thermal sources may

help to explain these results. (Wolff-Boenisch et al., 2009) point out the same phenomena for samples taken from the Nepalese Himalayan rivers. We note that the NICB is not reported in other similar studies (e.g. (Galy and France-Lanord, 1999; Tipper et al., 2006) because these authors calculated the alkalinity by calculating the difference between the charge balance, thus effectively avoiding a discussion about the NICB.

The Napo and Santiago Rivers in the northern Andean part and the Beni and Mamoré Rivers in the southern Andean part display low mineralization in comparison with Andean part of the Marañon and Ucayali Rivers, as well as the Grande Rivers. The Foreland stations on the Napo, Amazonas, Beni and Mamoré Rivers exhibit a cationic charge lower than that of their respectively Andean part. This reflects a relatively lower chemical input from the Foreland domain, while also exhibiting a dilution effect in chemical concentration. The contrast observed between the different Andean sub-basins can be explained by the dissolution of carbonates and evaporite rocks in the upper reaches of both the Marañon and Ucayali Rivers. The highest values of SO_4 , HCO_3 , Na, Ca, Mg and K are found at the Abapo station on the Upper Grande River. The semi-arid climate and the presence of evaporites and carbonates formations can explain these high concentrations (Magat, 1981; Guyot et al., 1993).

The chloride levels are high in the Marañon and Ucayali Rivers and Upper Grande basins, with concentrations exceeding $200 \mu\text{moles.l}^{-1}$. These values are associated to high Na values and denote the dissolution of saline formations. In the other basins Cl concentrations are low and can be related with atmospheric inputs, disseminated evaporite inputs or hydrothermal activity. Na concentrations for stations on the Napo, Santiago, Pastaza, Beni and Mamoré Rivers fall between 100 and $300 \mu\text{mole.l}^{-1}$; we assumed that these concentrations reflect silicate weathering and disseminated evaporite inputs.

Over the entire studied area, SO_4 concentrations are highly variable. The Andean basins of the Marañon, Ucayali and the Upper Madeira Rivers yield concentrations higher than $125 \mu\text{moles.l}^{-1}$. The main origins of SO_4 are from evaporite formation (gypsum/anhydrite and MgSO_4 formations), pyrite oxidation (Benavides, 1968; Magat, 1981; Stallard and Edmond, 1983; Elbaz-Poulichet et al., 1999) and sulfuric acid hydrothermal inputs (Beate and Salgado, 2005). One of the difficulties of weathering studies is to distinguish between these three main origins of SO_4 . In the Marañon-Ucayali samples, SO_4 is well correlated with the Mg concentrations (Pearson correlation value $R^2 > 0.65$) and is not correlated with either Si or HCO_3 . Conversely, in the Upper Grande Rivers, SO_4 is primarily associated with the Ca dynamic. These observations suggest that for these rivers, sulfate is primarily associated with either magnesium sulfates (e.g. epsom salt) or gypsum/anhydrite and less so with the secondary dissolution of carbonates/silicates by sulfuric acid. This is confirmed by the presence of evaporite formation in these areas. Whereas in the Santiago, Napo, Pastaza and Upper Madeira hydrosystems major element associations with the SO_4 concentration can reflect the hydrothermal inputs in volcanic area or pyrite oxidation in the Upper Beni.

Ca concentrations are highly variable over the studied area, with the highest values ($> 400 \mu\text{moles.l}^{-1}$) recorded in the Marañon, Ucayali and Grande Rivers. These high values are linked to the large number of carbonate outcrops within the basins. The HCO_3 concentrations

follow the same distribution pattern as Ca, suggesting that HCO_3^- production is primarily controlled by Ca-carbonates and Ca-silicates.

It is more difficult to distinguish a Mg distribution trend. Mg concentrations are contrasted and the lowest values ($< 70 \mu\text{moles.l}^{-1}$) are reported in the Napo (with the exception of the Coca River), Santiago and Pastaza Rivers and in the Lowland and Brazilian Shield rivers.

Excluding the Upper Grande River, K concentrations are rather uniform. This element is generally related to either K-feldspar weathering or biosphere influence, and it is less variable than the other major elements in river water (Meybeck, 1984; Berner and Berner, 1987). This result suggests that K fluxes will nearly entirely be controlled by the runoff rates. The rather constancy of K concentration in the most of the Andean rivers leads to think that the vegetation could be the major source of K. If K concentration was directly controlled by the dissolution of biotite and k-feldspar then a decrease of the K concentration along the river system would be expected.

Similar to K, Si concentrations do not vary a lot in the non-volcanic basins of the studied rivers in spite of the geomorphologic and lithologic variability of these areas. The active volcanic basins in Ecuador (the Upper Napo and Pastaza Rivers) exhibit higher concentrations ($> 200 \mu\text{moles/l}$) in spite of the high rainfall rates. Higher concentration of silica in the volcanic environment is attributed to the easily weatherable capacity of volcanic rocks in comparison to the other silicates (Meybeck, 1984; Hartmann et al., 2010; Jansen et al., 2010, in press).

The Napo, Upper Pastaza, Santiago, Upper Mamoré and Lowland and Brazilian Shield Rivers exhibit a Si/TZ^+ ratio (in molar units ; with TZ^+ the total cationic concentration) higher than 0.2. This observation is related to a silicate dominance signature over these basins.

Tableau 5-2. Table 2: Major elements annual discharge weighted concentrations ($\mu\text{mole.l}^{-1}$), Total Dissolved Solid concentration (TDS) (mg.l^{-1}) and $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ (molar units) of the studied area. $\text{TDS} = \text{TZ}^+ + \text{TZ}^- + \text{SiO}_2$ (mg.l^{-1}). The uncertainty associated with the values is the propagation of the 1σ on inter-annual monthly concentrations. (see appendix 1 for details calculation). The seasonal variability is not included in this value.

| basin | river | station | zone | Hydrochemistry years sampling | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | Si | TZ ⁺ | TZ ⁻ | TDS (mg.l ⁻¹) | Cond ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) | Si/(Na ⁺ +K) | NICB | pH (min-max) |
|----------|---------------|---------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------|-----------------|
| Napo | Jatunyacu | DJI | Andes | 2000-2008 | 289 ± 48 | 60 ± 9 | 127 ± 21 | 46 ± 19 | 24 ± 8 | 58 ± 16 | 704 ± 116 | 257 ± 28 | 875 ± 156 | 845 ± 157 | 81 ± 9 | 93 ± 16 | 1,59 ± 0,31 | 3,7 | 7-7,8 |
| Napo | Napo | FO | Andes | 2001-2008 | 187 ± 36 | 50 ± 11 | 110 ± 32 | 34 ± 7 | 19 ± 9 | 29 ± 7 | 552 ± 93 | 248 ± 34 | 620 ± 136 | 631 ± 118 | 65 ± 8 | 62 ± 10 | 1,8 ± 0,29 | -2,9 | 6-7,5 |
| Napo | Coca | SEB | Andes | 2001-2008 | 331 ± 50 | 109 ± 22 | 168 ± 35 | 39 ± 8 | 62 ± 16 | 106 ± 24 | 778 ± 114 | 287 ± 40 | 1089 ± 190 | 1053 ± 180 | 97 ± 14 | 116 ± 15 | 1,47 ± 0,2 | 3,1 | 6,9-7,8 |
| Napo | Napo | NR | Andes | 2000-2008 | 186 ± 33 | 64 ± 11 | 123 ± 26 | 35 ± 5 | 25 ± 7 | 40 ± 10 | 523 ± 114 | 268 ± 36 | 661 ± 121 | 630 ± 142 | 65 ± 10 | 66 ± 14 | 1,81 ± 0,28 | 2,5 | 5,5-8,3 |
| Napo | Aguarico | NL | Foreland | 2000-2008 | 309 ± 38 | 55 ± 7 | 92 ± 16 | 33 ± 7 | 19 ± 5 | 47 ± 9 | 722 ± 109 | 202 ± 31 | 856 ± 116 | 836 ± 134 | 78 ± 9 | 87 ± 11 | 1,75 ± 0,28 | 1,9 | 6,3-7,7 |
| Napo | Napo | BEL | Foreland | 2004-2008 | 123 ± 32 | 47 ± 11 | 84 ± 31 | 22 ± 4 | 36 ± 37 | 26 ± 13 | 383 ± 79 | 198 ± 31 | 449 ± 124 | 472 ± 144 | 48 ± 8 | 44 ± 8 | 2,21 ± 0,55 | -7,4 | 5,9-6,7 |
| Marañón | Santiago | SAN | Andes | 2001-2008 | 212 ± 39 | 60 ± 9 | 114 ± 21 | 22 ± 5 | 27 ± 7 | 50 ± 11 | 522 ± 89 | 198 ± 46 | 683 ± 124 | 651 ± 119 | 62 ± 8 | 69 ± 10 | 1,56 ± 0,33 | 4,4 | 6,2-7,8 |
| Marañón | Marañón | BOR | Andes | 2004-2008 | 694 ± 167 | 108 ± 23 | 265 ± 94 | 26 ± 5 | 190 ± 138 | 125 ± 41 | 1504 ± 287 | 179 ± 26 | 1896 ± 482 | 1946 ± 509 | 152 ± 27 | 178 ± 51 | 1,46 ± 0,32 | -3,9 | 6,7-8,2 |
| Marañón | Pastaza | PUN | Andes | 2000-2005 | 215 ± 44 | 175 ± 41 | 301 ± 78 | 42 ± 10 | 74 ± 21 | 108 ± 21 | 449 ± 56 | 258 ± 65 | 1125 ± 260 | 740 ± 121 | 80 ± 5 | 105 ± 18 | 0,76 ± 0,12 | 47,3 | 6,1-7,9 |
| Marañón | Huallaga | CHA | Andes | 2005-2008 | 783 ± 75 | 109 ± 12 | 955 ± 455 | 31 ± 4 | 848 ± 421 | 155 ± 28 | 1591 ± 159 | 178 ± 22 | 2771 ± 637 | 2750 ± 638 | 205 ± 32 | 280 ± 50 | 2,32 ± 1,8 | -1,4 | 6,7-8 |
| Marañón | El Tigre | NY | Foreland | 2006-2008 | 190 ± 103 | 56 ± 19 | 895 ± 416 | 22 ± 5 | 1041 ± 608 | 36 ± 32 | 431 ± 386 | 171 ± 39 | 1410 ± 668 | 1545 ± 1059 | 101 ± 51 | 224 ± 15 | 3,25 ± 2,31 | -13,5 | 5,7-6,5 |
| Marañón | Marañón | SR | Foreland | 2003-2008 | 470 ± 85 | 81 ± 10 | 578 ± 129 | 28 ± 4 | 588 ± 172 | 64 ± 17 | 1071 ± 194 | 183 ± 40 | 1711 ± 326 | 1789 ± 402 | 131 ± 16 | 178 ± 25 | 2,33 ± 1,41 | -2,6 | 6,7-7,7 |
| Ucayali | Ucayali | ATA | Andes | 2003-2008 | 918 ± 144 | 173 ± 51 | 439 ± 154 | 43 ± 6 | 341 ± 179 | 272 ± 92 | 1820 ± 319 | 198 ± 30 | 2666 ± 552 | 2707 ± 683 | 214 ± 24 | 267 ± 46 | 1,46 ± 0,61 | -2,0 | 6,4-8 |
| Ucayali | Ucayali | JH | Foreland | 2003-2008 | 849 ± 91 | 149 ± 16 | 428 ± 83 | 38 ± 3 | 320 ± 88 | 177 ± 39 | 1975 ± 250 | 152 ± 17 | 2464 ± 303 | 2650 ± 418 | 205 ± 17 | 253 ± 19 | 1,1 ± 0,45 | -7,7 | 6,8-7,4 |
| Amazonas | Amazonas | TAM | Foreland | 2003-2008 | 648 ± 68 | 114 ± 14 | 425 ± 78 | 34 ± 5 | 367 ± 83 | 116 ± 24 | 1365 ± 206 | 177 ± 21 | 1985 ± 250 | 1965 ± 338 | 157 ± 17 | 192 ± 16 | 2,01 ± 1,05 | -2,6 | 6,7-8 |
| Amazonas | Solimões | TAB | Foreland | 2003-2008 | 521 ± 69 | 96 ± 17 | 343 ± 117 | 32 ± 4 | 236 ± 66 | 82 ± 19 | 1139 ± 153 | 191 ± 27 | 1610 ± 295 | 1540 ± 260 | 130 ± 11 | 154 ± 13 | 1,74 ± 0,68 | 0,6 | 6,2-8,1 |
| Beni | Beni | RUR | Andes | 2003-2008 | 264 ± 63 | 161 ± 49 | 154 ± 45 | 32 ± 10 | 40 ± 33 | 220 ± 79 | 578 ± 127 | 140 ± 21 | 1038 ± 281 | 1059 ± 320 | 84 ± 14 | 137 ± 16 | 0,83 ± 0,2 | -3,3 | 6,2-8,4 |
| Beni | Beni | PCH | Foreland | 1986-1989 | 271 ± 61 | 174 ± 46 | 145 ± 44 | 43 ± 11 | 86 ± 67 | 131 ± 106 | 748 ± 91 | 153 ± 91 | 1079 ± 273 | 1097 ± 372 | 88 ± 13 | 120 ± 17 | 0,85 ± 0,49 | -3,0 | 6,7-7,9 |
| Beni | Madre de Dios | MIR | Foreland | 1982-1989 | 197 ± 48 | 76 ± 24 | 119 ± 51 | 40 ± 10 | 75 ± 43 | 63 ± 32 | 658 ± 187 | 179 ± 44 | 707 ± 207 | 861 ± 296 | 74 ± 14 | 69 ± 16 | 1,28 ± 0,35 | -23,1 | 5,2-7,3 |
| Beni | Orthon | CAR | Lowland | 1986-1987 | 98 ± 37 | 65 ± 21 | 103 ± 38 | 59 ± 15 | 59 ± 47 | 56 ± 60 | 449 ± 129 | 255 ± 85 | 491 ± 171 | 622 ± 296 | 67 ± 11 | 46 ± 13 | 1,38 ± 0,69 | -22,0 | 7,1-7,7 |
| Beni | Beni | CE | Lowland | 1986-1989 | 193 ± 40 | 102 ± 25 | 112 ± 32 | 40 ± 10 | 67 ± 43 | 92 ± 39 | 625 ± 65 | 170 ± 52 | 743 ± 174 | 878 ± 187 | 74 ± 10 | 81 ± 9 | 1,22 ± 0,33 | -22,5 | 6,3-7,4 |
| Mamoré | Itenez | VG | Lowland and Brazilian shield | 1986-1987 | 49 ± 15 | 35 ± 13 | 80 ± 37 | 42 ± 7 | 42 ± 24 | 24 ± 11 | 324 ± 42 | 182 ± 76 | 294 ± 102 | 416 ± 89 | 37 ± 3 | 30 ± 4 | 1,95 ± 0,65 | -36,6 | - |
| Mamoré | Grande | ABA | Andes | 1986-1989 | 866 ± 173 | 801 ± 224 | 934 ± 166 | 108 ± 14 | 351 ± 142 | 1285 ± 431 | 1981 ± 209 | 152 ± 52 | 4379 ± 977 | 4903 ± 1215 | 340 ± 60 | 490 ± 66 | 0,22 ± 0,16 | 0,6 | - |
| Mamoré | Mamoré | PVI | Andes | 1986-1989 | 126 ± 18 | 87 ± 15 | 154 ± 73 | 34 ± 9 | 132 ± 158 | 141 ± 68 | 254 ± 142 | 165 ± 55 | 615 ± 152 | 671 ± 437 | 55 ± 11 | 76 ± 15 | 1,7 ± 0,85 | -1,7 | - |
| Mamoré | Mamoré | COOP | Foreland | 1986-1989 | 217 ± 31 | 157 ± 23 | 205 ± 40 | 58 ± 10 | 99 ± 48 | 113 ± 60 | 751 ± 90 | 153 ± 39 | 1013 ± 160 | 1077 ± 259 | 88 ± 10 | 116 ± 14 | 0,9 ± 0,26 | -6,9 | 6,9-7,6 |
| Mamoré | Mamoré | GUA | Lowland | 1986-1989 | 155 ± 39 | 110 ± 24 | 147 ± 29 | 49 ± 6 | 79 ± 67 | 91 ± 86 | 579 ± 58 | 138 ± 43 | 731 ± 163 | 842 ± 299 | 66 ± 12 | 88 ± 20 | 1,16 ± 0,38 | -14,2 | 5,8-8,6 |
| Purus | Purus | LAB | Lowland | 2004-2008 | 135 ± 52 | 47 ± 17 | 72 ± 27 | 28 ± 6 | 13 ± 8 | 22 ± 11 | 313 ± 118 | 215 ± 75 | 468 ± 171 | 372 ± 149 | 42 ± 11 | 38 ± 20 | 3,4 ± 1,66 | 14,2 | 5,9-7,6 |

Ternary distribution of major elements

Traditional ternary diagrams of dissolved major elements (expressed in eq % unit) show the wide diversity of the studied rivers (Fig. 5-2).

The Napo and Santiago Rivers exhibit homogeneous characteristics. Ca dominates the cationic charge with equal amounts of Mg and Na+K. Ca, Mg and Na+K contribute 55-72%, 13-21% and 15-24%, respectively. For the Pastaza samples, the three cation groups are present in the same proportion. The anions are dominated by HCO₃ (nearly 80% of the anionic charge).

Ca dominates the cationic charge (over 60%) in the Ucayali, Upper Marañon and Amazonas Rivers. It is highly linked with the HCO₃ concentrations ($R^2 > 0.7$). The excess anionic charge is controlled by Cl. This element is primarily linked with the Na concentration ($R^2 > 0.8$), with a Cl/Na ratio close to 1:1. This clearly reflects the halite inputs for these basins. The El Tigre and Huallaga Rivers exhibit high Na+K cationic amounts (> 60%). In the El Tigre River, Cl dominates the other anions. Even if no salt outcrops have been reported in this area, the high proportion of Cl and Na mark the weathering of halite-rich sediments.

In the Beni and Madre de Dios Rivers, Ca dominates the cationic charge and both Mg and Na+K contribute to it in approximately equal proportions. A relative balance between the cationic charges is measured for the Mamoré Basin samples. This might reflect the importance of silicate inputs compared to carbonate inputs. For the Madeira Foreland stations, the anionic charge is dominated by HCO₃ (> 75% of the anionic charge) and is influenced by SO₄. In the Andean part of these basins, SO₄ contributes to the anionic charge in the same proportion as HCO₃. These results are coherent with (Edmond et al., 1996)'s observations.

Comparison to global rivers

To point out the influence of silicates, carbonates and evaporites on the river chemistry, the data is plotted on Mg/Na vs. Ca/Na and HCO₃/Na vs. Ca/Na diagrams, using the end-members proposed by (Gaillardet et al., 1999) as a frame of reference (Fig. 5-3). It is difficult to precisely show the difference between the silicate-carbonate and evaporite-carbonate trends in these diagrams. Nevertheless, certain tendencies may be identified. In the Mg/Na vs. Ca/Na diagram, the Napo and Santiago waters appear to be more influenced by the silicate and carbonate end-members. However, the Pastaza waters plot in the silicate domain. The El Tigre River principally plots between the evaporite and silicate domains. The other samples from the Marañon and Ucayali Rivers plot on the evaporite-carbonate line. Regardless, silicate influence cannot be excluded. The Beni waters are distributed between the silicate and carbonate end-members. Most of the Mamoré samples appear near the silicate domain. The Upper Mamoré plots between the three end-members. The variation of X/Na for each station reflects the relative variation in the influence of carbonate, silicate and evaporite inputs during the hydrologic cycle. Even if these major tendencies are also observed in the HCO₃/Na vs. Ca/Na diagram, the sample plot, relative to the end-member definition is different than the Mg/Na vs. Ca/Na diagram. This might be due to the fact that the definition of global end-members is not well adapted to the context of the studied area.

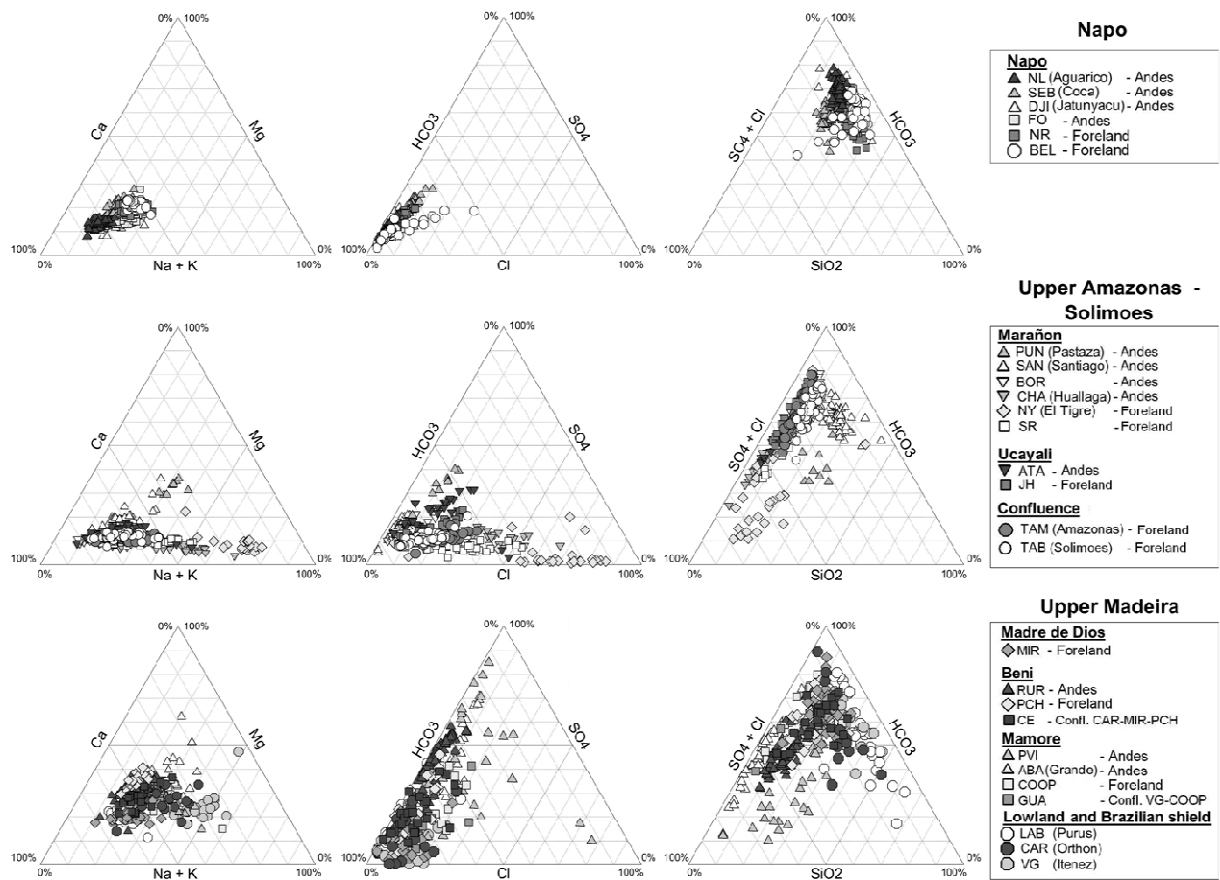


Figure 5-2. Equivalent amount Cationic (Ca, Mg and Na+K), anionic (Cl, HCO₃ and SO₄) and HCO₃-SiO₂-SO₄+Cl ternary plots of monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas-Solimões and Upper Madeira basins. The samples are grouped by hydrosystem. The data is not corrected from the atmospheric inputs. As we showed in this study the atmospheric inputs can be considered as negligible. The names of the tributaries are given between brackets.

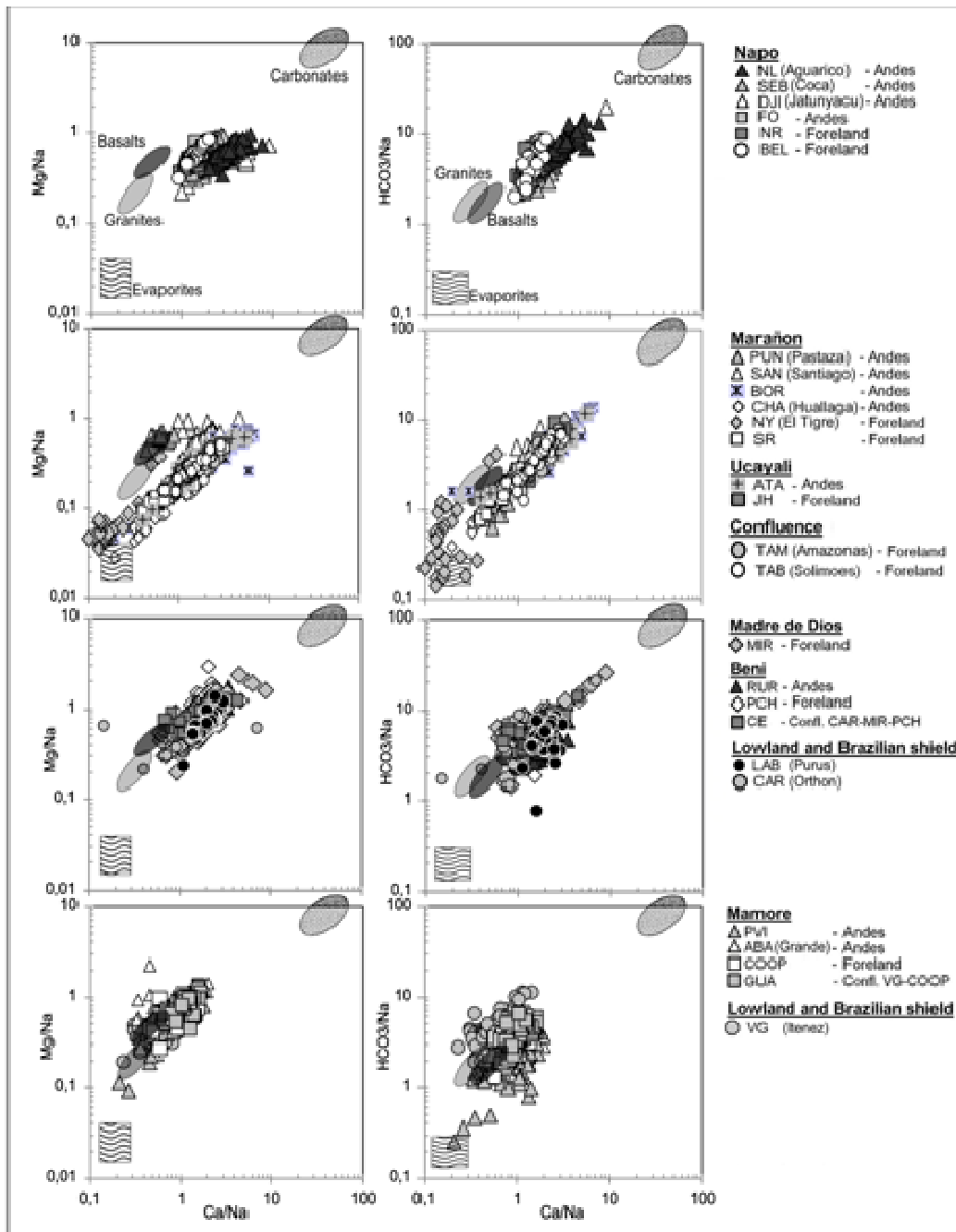


Figure 5-3. Mg/Na vs. Ca/Na and HCO₃/Na vs. Ca/Na (in molar units) diagrams for monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas and Solimões, Beni and Madre de Dios and Mamoré Rivers. Granite, basalt, carbonates and evaporite endmembers are defined by Gaillardet et al. (1999).

5.1.3.2 Sources of major ions in river waters

Dissolved major elements in rivers are the result of either anthropogenic input, an exchange between the biosphere and lithosphere due to adsorption–desorption phenomena on biotic or abiotic surfaces, atmospheric precipitation or the chemical weathering of rocks and sediments (Drever and Clow, 1995; Viers et al., 2007). The detailed calculation steps are reported in the appendix 1.

Anthropogenic input:

As mentioned above, the basin is not strongly impacted by human activities, therefore we considered the anthropogenic inputs to be negligible.

Biogenic input

Since it is difficult to evaluate the impact of biosphere activity on the major element budget (Chave, 2005), we assume that the biomass compartment is in a steady state and that there is no net change in the vegetation storage. Moreover, on a small basin scale (<10km²), (Lindell et al., 2010a) have recently shown that watershed scale deforestation had no measurable impact on stream water chemistry in 48 basins in the Sub-Andean Ucayali sub-basin. The two elements which could be more related to the vegetation cover land are K and Si (Lucas, 2001). In the studied area, the annual specific flux of K, and moreover Si, are related to the runoff rates ($R2 > 0,87$) and the vegetation cover does not appear to influence these fluxes alone. The K concentration accounts for less than 11% of the TZ^+ in most of the basins (molar units). It is only in the Itenez and Orthon Rivers that K represents approximately 20% of the TZ^+ , however its concentration in molar is in the same order as in the other basins. As a consequence, we consider biogenic inputs to be negligible.

Atmospheric input

Atmospheric deposition (wet and dry) can influence the cationic and anionic charge composition of stream waters. It is difficult to separate the respective contributions of wet and dry deposits. In Bolivia, (Bonnaveira, 2004) showed that dry deposits can represent up to 20% of the total atmospheric fallout onto the Zongo glacier during the dry season. Even if the behavior of chloride may not be conservative in some specific environments (Viers et al., 2001; Bastviken et al., 2007), it remains the best indicator of the influence of atmospheric inputs to rivers (Meybeck, 1983; Picouet, 2005). (Stallard and Edmond, 1981) show that the decrease of Cl inputs associated with precipitation is correlated with distance from the Atlantic Ocean. Following Stallard and Edmond (1981) the remaining Cl in river from atmosphere inputs is named cyclic Cl. This value is dependent on transport distances from moisture source areas over the Atlantic.

In this paper, we considered three methods to estimate the atmospheric inputs. The first was based on rain concentrations obtained in the literature and from this study and an estimation of the coefficient P/R (with P the precipitation and R the runoff) while the second was based on the X/Cl signature of rain. The third method mixed the two first approaches.

We use local rain samples as data for rain inputs (table 5-3). Some of this data came from literature and some of it from our sampling: Data from (Beiderwieden et al., 2005) is used for Napo, Pastaza and Santiago Rivers; Data from our sampling and from Stallard and Edmond (1981) (> 3000km inland) is used for Marañón and Ucayali Rivers; Data from Stallard and Edmond (1981) (Chacaltaya and > 3000km inland) is used for Upper Madeira basins. The three methods described in the appendix 1 give similar results, with differences between 1 and 8 $\mu\text{mole.l}^{-1}$ depending on the element (Table 5-4). The cyclic Cl calculated from these methods is consistent with the Stallard and Edmond (1981) data.

In the calculation, we took into account the results from the third method. The atmospheric inputs to the Andean and Foreland Rivers chemistry are insignificant for Na, Ca and Mg, amounting to less than 10%, moderate for K ranging from 1% to 33% and highly variable for SO₄ 0% to 75%, depending on the station (molar concentration). After atmospheric correction, we assume that the excess of major elements observed in the river water is produced by the basin itself and comes from the continental weathering.

Tableau 5-3. Table 3: Chemical composition of rainwater in the upper Amazon Basin (μmoles.l⁻¹).

| author | date | Country (hydrosystem) | location | type | Geographic coordinates (decimal degrees) | | Cl | SO ₄ | Na | Ca | Mg | K |
|---|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------|--|----------|--------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | | X | Y | | | | | | |
| Beiderwieden et al, 2005 (average ± 1σ) | 2003-2004 | Ecuador (Santiago) | southern Ecuador - El Tiro | rain | -79,1606 | -3,9958 | 4,9 ± 1,9 | 3,7 ± 2,5 | 7,4 ± 4,3 | 3,4 ± 2,5 | 1,3 ± 1,3 | 7,1 ± 9,5 |
| Stallard & Edmond, 1981 | 1976-1977 | Peru (Marañón- Ucayali) | José Alaya | rain | -77,4900 | -7,3000 | 3,4 | 1,0 | 1,7 | 2,3 | 0,4 | 1,0 |
| Stallard & Edmond, 1981 | july & december 1976-1977 | Bolivie (Madeira) | Chacaltaya | snow | -68,1475 | -16,2700 | 1,5 | 1,6 | 0,3 | 1,5 | 0,1 | 0,2 |
| Stallard & Edmond, 1981 | july & december 1976-1977 | Bolivie (Madeira) | Chacaltaya | snow | -68,1475 | -16,2700 | 1,1 | 1,1 | 2,3 | 1,6 | 0,2 | 0,9 |
| Stallard and Edmond, 1981 in Berner & Berner, 1987 | | > 2050km inland Amazon R. | | | | | 6,8 | 5,8 | 5,2 | 1,4 | 0,5 | 2,4 |
| Stallard and Edmond, 1981 in Berner & Berner, 1987 | | > 2230km inland Amazon R. | | | | | 11,0 | 2,9 | 10,0 | 0,2 | 0,5 | 0,3 |
| Stallard and Edmond, 1981 in Berner & Berner, 1988 | | > 3000km inland Amazon R. | | | | | 3,4 | 1,9 | 1,7 | 4,6 | 0,8 | 1,0 |
| This study | 15/02/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | Shulcon | snow | -76,2700 | -11,5700 | 1,4 | 3,8 | 1,7 | 6,9 | 0,9 | 0,0 |
| This study | 09/10/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | Shulcon | snow | -76,2700 | -11,5700 | 8,6 | 32,4 | 7,4 | 22,5 | 1,5 | 1,7 |
| This study | 29/02/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | Lago Marcapoma cocha | rain | -76,2688 | -11,5691 | 10,6 | 20,6 | 9,4 | 5,9 | 0,8 | 5,9 |
| This study | 31/03/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | Lago Marcapoma cocha | rain | -76,2688 | -11,5691 | 8,3 | 23,9 | 6,7 | 8,0 | 1,1 | 4,4 |
| This study | 29/04/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | San Regis | rain | -73,9081 | -4,5162 | 9,0 | 1,1 | 5,0 | 7,1 | 0,0 | 0,0 |
| This study | 29/04/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | San Regis | rain | -73,9081 | -4,5162 | 2,5 | 0,9 | 3,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| This study | 25/12/2008 | Peru (Marañón- Ucayali) | Cachora | rain | -72,8198 | -13,5232 | 9,5 | 7,8 | 7,8 | 3,6 | 0,5 | 6,7 |

Tableau 5-4. Table 4: Estimated composition of atmospheric contribution to riverine chemistry (cyclic major elements concentration) from the three methods application (unit : $\mu\text{moles.l}^{-1}$. i) P/R approach (with P the precipitation and R the runoff in mm.yr^{-1}), ii) cyclic Cl concentration from river samples and other elements with X/Cl atm, iii) cyclic Cl was determined with the P/R approach and the other elements with X/Cl atm values. The uncertainty calculation details are given in the appendix 1.

| Method | Unit areas | | Cl cycl | SO4 cycl | Na cycl | Ca cycl | Mg cycl | K cycl | P/R |
|--------|---------------------------------|-------------|---------|----------|---------|---------|---------|--------|------|
| i) | Napo, Pastaza & Santiago basins | average | 7 | 6 | 11 | 5 | 2 | 11 | 1,5 |
| | | uncertainty | 4 | 5 | 9 | 5 | 2 | 16 | |
| | Marañon & Ucayali | average | 8 | 14 | 7 | 9 | 1 | 3 | 1,25 |
| | | uncertainty | 6 | 18 | 5 | 10 | 1 | 4 | |
| | Upper Madeira | average | 6 | 4 | 4 | 4 | 0 | 2 | 2,8 |
| | | uncertainty | 2 | 2 | 5 | 1 | 0 | 2 | |
| ii) | Napo, Pastaza & Santiago basins | average | 5 | 4 | 8 | 3 | 1 | 7 | |
| | | uncertainty | | 4 | 7 | 4 | 2 | 13 | |
| | Marañon & Ucayali | average | 8 | 12 | 7 | 11 | 1 | 2 | |
| | | uncertainty | | 11 | 3 | 13 | 2 | 2 | |
| | Upper Madeira | average | 3 | 3 | 3 | 4 | 0 | 1 | |
| | | uncertainty | | 1 | 3 | 1 | 0 | 1 | |
| iii) | Napo, Pastaza & Santiago basins | average | 7 | 6 | 11 | 5 | 2 | 11 | |
| | | uncertainty | 4 | 9 | 17 | 9 | 4 | 25 | |
| | Marañon & Ucayali | average | 8 | 12 | 7 | 11 | 1 | 2 | |
| | | uncertainty | 6 | 21 | 8 | 22 | 3 | 4 | |
| | Upper Madeira | average | 6 | 5 | 7 | 11 | 1 | 2 | |
| | | uncertainty | 2 | 3 | 8 | 5 | 1 | 3 | |

Weathering input

Among the five possible methods that can be used to evaluate atmospheric CO_2 uptake by silicates and total weathering (CO_2 sil and CO_2 tot) (Mortatti and Probst, 2003; Hartmann, 2009), we choose to use the following two methods because they are the most adapted to analyse our dataset:

- 1) The first was based on the mathematical inversion of the chemical data (Gaillardet et al., 1997a; Gaillardet et al., 1999).
- 2) The second was the “forward method” (Garrels and MacKenzie, 1972; Berner et al., 1983), that consisted of allocating each ions to different sources (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Mortatti, 1995).

The inverse model is based on a series of mass budget equations and estimates of a priori end-member values and error. Ca/Na, Mg/Na, HCO_3/Na for each end-member (silicates, evaporites and carbonates) are defined from (Wu et al., 2005)'s and (Gaillardet et al., 1997a)'s datasets. Results of the inverse method vary drastically with the range of a priori

end-member compositions. The diversity of rock compositions throughout the area and the lack of precise knowledge about end-members increase uncertainty on results.

The forward method is carried out according to the next three steps, after correction of the atmospheric inputs :

- 1) Identification of the SO_4 sources and determination of evaporite inputs.
- 2) Discrimination of the Ca and Mg carbonates and silicates.
- 3) Calculation of the chemical weathering and CO_2 consumption rates.

Evaporite dissolution, pyrite oxidation and hot spring acid inputs

Halite (NaCl) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/anhydrite (CaSO_4) are the most common evaporites affecting river water compositions. Nevertheless, the good correlation between Mg and SO_4 for the Marañon-Ucayali Basin ($R^2 > 0.65$), suggests another salt rock source as magnesium sulfate (e.g. epsom salt). SO_4 can also be released by pyrite oxidation (Calmels et al., 2007). Another source of SO_4 and Cl is the hydrothermal input related to volcanic (Dessert et al., 2009) or tectonic activity (Evans and Derry, 2002; Evans et al., 2004; Derry et al., 2009). The distinction between the Cl and SO_4 sources can be important because pyrite oxidation and hot springs can provide acidity to the environment. In turn, it can enhance the weathering processes.

Hot springs from southern Colombia to Peru are characterized by sulfate-chloride rich water (Beate and Salgado, 2005; Beate et al., 2010; Fisher-et-al., 2010). In our study, hydrothermal inputs would be likely in Napo, Pastaza and Santiago basins owing the volcanic activity. We consider Cl to be entirely derived from hot spring sources (Cl_{hs}) in this volcanic area, whereas in the other basins, Cl is considered to be halite derived.

Assessing the contribution of gypsum/ MgSO_4 is more complicated because there are multiple potential sources of dissolved sulfates in rivers. Salt rocks, and/or acid sources (pyrite or hot springs) may supply sulfate in river (Berner and Berner, 1987). To identify the relative part of sulfuric acid and salt rocks dissolution in the SO_4 budget, we analyze the charge balance between Ca+Mg and HCO_3 (alkalinity). The weathering of carbonates or Ca-Mg silicates by sulfuric acid results in an excess of Ca+Mg versus HCO_3 . Difference between $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ and Ca+Mg can be allocated to SO_4 acid (Fig. 5-4). $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ charges in the Napo, Beni and Mamoré basins are unbalanced by Ca+Mg, implying that Na+K charges balance the $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ charges (table 5-2). This calculation implies that silicate weathering by sulfuric acid also takes place in Upper Madeira and Napo basins. In the main Lowland Rivers (Orthon, Madre de Dios, Itenez), this method is not adapted when SO_4 excess doesn't balance the overall cations released. Organic matter can act as an anionic source for Lowland basins. In this case, the method can overestimate by 20% the CO_2 uptake. Nevertheless, this effect is negligible when considering the whole Upper Madeira catchment (Lowland Rivers account for lower than 10% of the Upper Madeira CO_2 budget).

This method provides qualitative information but not allow the sources of SO_4 to be quantified.

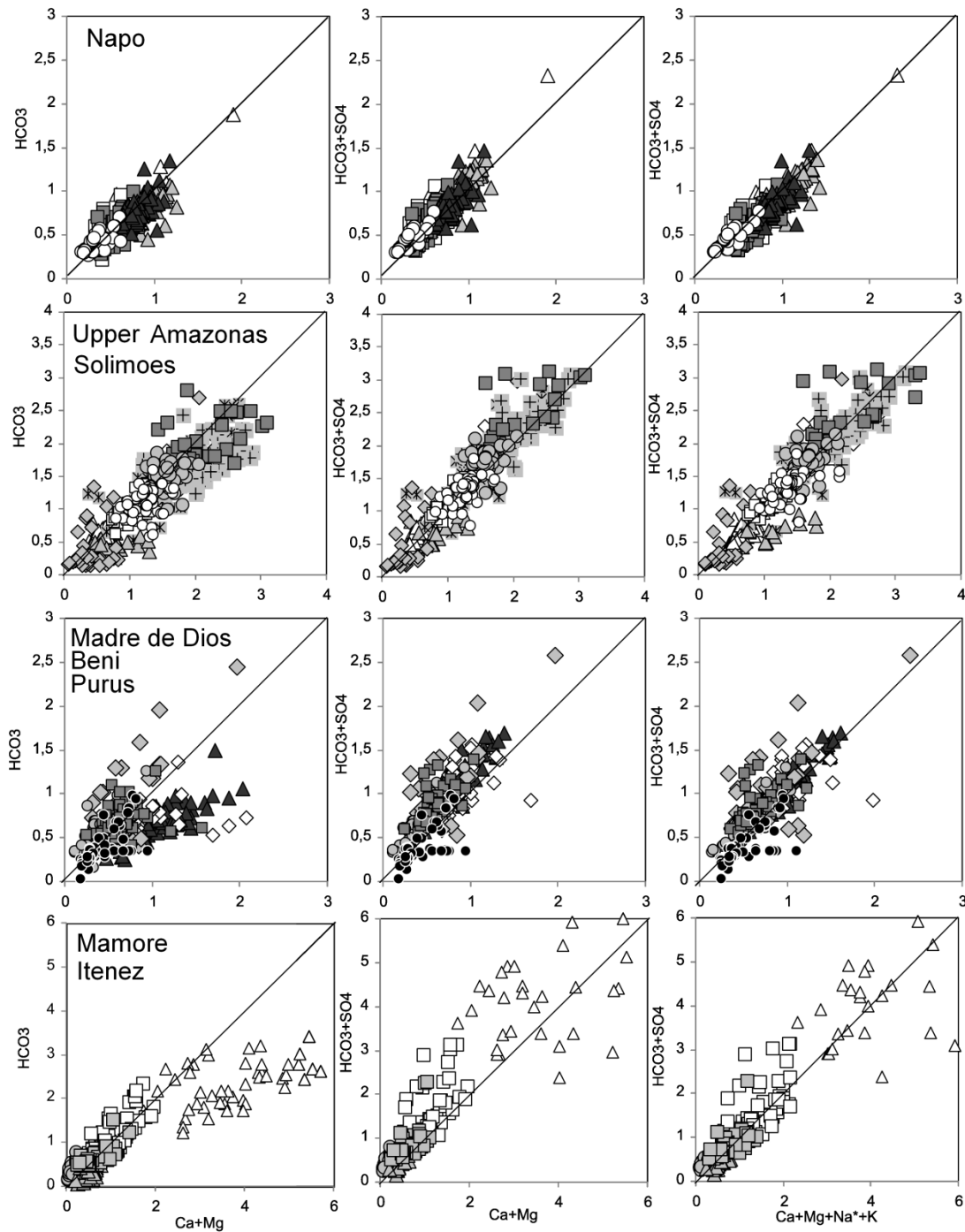


Figure 5-4. Distribution of HCO_3^- vs. $(\text{Ca}+\text{Mg})$, $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4)$ vs. $(\text{Ca}+\text{Mg})$ and $(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4)$ vs. $(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}^*+\text{K})$ (in meq/l) for monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas and Solimões, Beni, Madre de Dios and Beni and Lowland Rivers. Na^* corresponds to Na corrected from halite inputs ($\text{Na}^*=\text{Na}-\text{Cl}$). The values are corrected for atmospheric inputs. The legend is the same as the one shown in Fig. 5-3

To test the potential influence of the SO_4 source on the CO_2 consumption budget, the weathering rates calculation sensibility is carried out considering all of the excess SO_4 as i) sulfuric acid from pyrite/hot spring and ii) SO_4 salt rocks.

Based on the range of sensitivity of the weathering rate and CO₂ consumption budget calculation to SO₄ sources, we propose the following more reasonable scenarios:

- Napo, Upper Pastaza and Santiago hydrosystems (volcanic basins): As volcanism is active in these basins, we consider that hydrochloric and sulfuric acid from hot spring are the main sources of Cl and SO₄. The sensitivity of the Cl and SO₄ sources does not drastically impact the results (the remaining TZ⁺ depending on the Cl and SO₄ source affectation varies less than 15%). Note that the contribution of Cl and SO₄ inputs from these basins to Marañón and Solimões Rivers are negligible.
- Marañón and Ucayali hydrosystem: the SO₄ concentration is well correlated with the Mg concentration and both of these elements present an annual dynamic similar to the NaCl evap dynamic. We considered evaporite (MgSO₄) as being the main source of SO₄. As these basins are known to be highly affected by evaporite outcrops (Benavides, 1968; Stallard and Edmond, 1983). the Cl excess may be entirely derived from evaporites.
- Beni and Madre de Dios hydrosystems: HCO₃ and SO₄ dominate the anionic charge and the Cl concentration is low. Thus evaporite dissolution is not a dominant SO₄ source. On the other hand pyrite formation in black shale is wide spread over the Beni Basin (Stallard and Edmond, 1983; Edmond et al., 1996; Elbaz-Poulichet et al., 1999). Therefore we propose pyrite as being the dominant source of SO₄. Evaporites is the source of all Cl in excess. Note that evaporite correction from Cl concentration does not drastically impact the results.
- Mamoré River: The anion ternary diagram (Fig. 5-2), shows that HCO₃ and SO₄ control the anionic charge. Part of SO₄ could be associated to carbonate and silicate weathering by pyrite acidity. We considered that half of the SO₄ comes from pyrite oxidation and the other half from CaSO₄ dissolution. Evaporites is the source of all Cl in excess due to presence of evaporite outcrops in the upper basins (Magat, 1981; Roche et Fernandez Jauregui, 1988).

The calculation details of this evaporite and hot spring/pyrite contribution is reported in appendix 1. The remaining cation after evaporite correction is attributed to carbonate and silicate weathering (TZ⁺_{carb+sil}).

According to these more reasonable scenarios, in the volcanic basins (Napo, Pastaza and Santiago) 10 to 26% of the total TZ⁺_{carb+sil} production (in equivalent unit) is associated to the hydrochloric or/and sulfuric acid sources. In the Beni River if all the SO₄ was derived from pyrite oxidation, 20 to ~50% of the TZ⁺_{carb+sil} (in equivalent unit) would be associated to pyrite oxidation. In the Mamoré River, SO₄ pyrite-derived would contribute between 34 to 39% of the TZ⁺_{carb+sil} (in equivalent unit). Sulfuric acid derived from pyrite oxidation in the Upper Madeira context would appear to be an important weathering factor. This result points out the importance of taking into account the pyrite effect to estimate the CO₂ consumption in the Upper Madeira basin. Nevertheless, these values have to be

considered with caution. The available data doesn't allow estimates of the respective sulfuric acid and sedimentary-sulfate contribution in the riverine SO_4 production. This uncertainty is simulated through the SO_4 sensibility test. The propagation of this uncertainty on chemical weathering budget and CO_2 consumption rates are included in the table 5-6.

The total dissolved load from evaporite dissolution (TDS_{evap}) is calculated as follows (in mg.l^{-1}):

$$\text{TDS}_{\text{evap}} = \text{Cl}_{\text{evap}} + \text{Na}_{\text{evap}} + \text{SO}_{4\text{evap}} + \text{Ca}_{\text{evap}} + \text{Mg}_{\text{evap}} \quad (1)$$

where Cl_{evap} , Na_{evap} , $\text{SO}_{4\text{evap}}$, Ca_{evap} and Mg_{evap} is the Cl, Na, SO_4 , Ca and Mg concentration released by salt rock dissolution.

The total dissolved load from pyrite or hot spring inputs ($\text{TDS}_{\text{hs/pyr}}$) is calculated as follows (in mg.l^{-1}):

$$\text{TDS}_{\text{hs/pyr}} = \text{Cl}_{\text{hs}} + \text{SO}_{4\text{hs/pyr}} \quad (2)$$

Where Cl_{hs} is the Cl derived from hydrochloric acid (hot spring) inputs and $\text{SO}_{4\text{hs/pyr}}$ is the SO_4 derived from sulfuric acid (hot spring or pyrite).

Silicate weathering

Na^*+K is silicates-derived (with Na^* the Na corrected from halite). In the total cationic charge (corrected from halite inputs), this term generally accounts for less than 8% over the Marañon-Ucayali Rivers, between 13 and 21% in the Santiago, Pastaza and Napo Rivers, between 11 and 20% in the Beni-Madre de Dios and Mamoré hydrosystems, between 18 and 31% in the Lowland and Brazilian Shield basins. In comparison, Na^*+K can reach 25% of the total cationic charge in silicate weathering dominant rivers such as the Yamuna (Dalai et al., 2002). These results confirm our previous observation, i.e. carbonate inputs are higher in the Marañon, Ucayali and Upper Mamoré Rivers.

The $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ ratio is a proxy commonly related to the “intensity” of silicate weathering (Edmond et al., 1996; Moon et al., 2007). In the studied area large $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ ratios mark rivers with evaporite inputs (El Tigre, Huallaga Rivers and Marañon mouth) due to halite correction artifact. $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ ratio values are between 1 and 2.2 for all basins except for Pastaza, Beni and lower Mamoré Rivers where values are between 0.8 and 1.4. For reference, (Moon et al., 2007) estimated that the weathering of local silicate bedrock to kaolinite and gibbsite generates $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ ratios of 2 and 3.3, respectively. The inter-annual variation coefficient on $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ calculation is higher than 20% for most of the rivers. It is consequently difficult to clearly interpret the clay maturity resulting from the silicate weathering using this river hydrochemical data.

The main difficulty in the forward method is to separate the Ca and Mg river fluxes from silicate and carbonate weathering. The contribution of silicate weathering to the Ca and Mg fluxes can be calculated using Na^* and the Ca/Na and the Mg/Na ratios of the silicate endmember ($\text{Ca}/\text{Na}_{\text{sil}}$ and $\text{Mg}/\text{Na}_{\text{sil}}$). $\text{Ca}/\text{Na}_{\text{sil}}$ and $\text{Mg}/\text{Na}_{\text{sil}}$ can be determined from three

methods : i) using the chemistry data of fresh water draining monolithological silicate basements (Négrelet et al., 1993; Boeglin et al., 1997; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti et al., 1997; Gaillardet et al., 1999), ii) using the average composition of basinal silicate bulk rocks (Moon et al., 2007; (Leybourne and Goodfellow, 2010) or iii) using the average of sediment composition of river bed sediments (Galy and France Lanord, 1999). Each of the former method is debatable primary because of the difficulty to take into account the diversity of mineralogy within a large river. We have no enough data of rivers draining monolithological catchments in the study area to apply the first method. Concerning the method based on the bulk rock composition, one limit is related to the kinetic of the silicate mineral weathering because some elements are preferentially released, as illustrated by the laboratory experiments (e.g. White et al., 1999). The third method assumes that the mineralogy of the riverbed sediments is representative of the weathered material of basins. Nevertheless, this assumption is invalid when sediments suffer various cycles of erosion/redeposition - as it can be the case of the Amazon basin.

The ratios used by the authors in orogenic contexts are not drastically variable (Galy and France-Lanord, 1999; Dalai et al., 2002; Millot et al., 2003; Wu et al., 2005; Vuai and Tokuyama, 2007; Zakharova et al., 2007; Ryu et al., 2008; Wu et al., 2008; Hagedorn and Cartwright, 2009; Noh et al., 2009). They use $(Ca/Na)_{sil}$ and $(Mg/Na)_{sil}$ between 0,12 to 1 and 0,07 to 0,7, respectively.

In order to evaluate the sensitivity of the methodology, we test two different scenarios for silicate ionic ratios. First, we use the overall average of ionic ratios for monolithological basins draining silicate rock ($Ca/Na = 0.35 \pm 0.15$ and $Mg/Na = 0.24 \pm 0.12$) provided by (Meybeck and Ragu, 1997) and (Gaillardet et al., 1999). Second, we calculate a Ca/Na and Mg/Na silicate ratio (Ca/Na_{sil} and Mg/Na_{sil}) from the relative proportion of the four types of silicate lithology exposed to the surface: i) metamorphic and plutonic rocks; ii) volcanic rocks for each basin; iii) sandstones; and iv) shale. The CWR_{sil} (Chemical weathering rates from silicate weathering in $t.km^{-2}.yr^{-1}$), CWR_{carb} (Chemical weathering rates from carbonate weathering in $t.km^{-2}.yr^{-1}$) and CO_2 consumption rates (CO_2 weathering consumption in 10^3 moles. $km^{-2}.yr^{-1}$) calculated in this study can thus be compared to other studies using the same approach.

The lithology of the basins is separated into five classes: metamorphic and plutonic rocks, volcanic rocks, sedimentary rocks (shales, sandstones and others), carbonates and evaporites (Fig. 5-1). We assume that the main dissolved load of the silicate weathering comes from the metamorphic and plutonic rocks (mp), volcanic rocks (volc), sandstones (sst) and shales (sh).

From the literature (Gaillardet et al., 1997a), we take into account Ca/Na mp = 0.35 ± 0.15 and Mg/Na mp = 0.24 ± 0.12 , which are characteristics of rivers draining granitic watersheds or metamorphic and plutonic rocks, and Ca/Na volc = 1.29 and Mg/Na volc = 0.68 (West et al., 2005; Noh et al., 2009) for the volcanic rocks. For volcanic rocks ratios these authors consider an uncertainty of ~33%. Ca/Na sst = 0.3 and Mg/Na sst = 0.76 and Ca/Na sh = 0.05 and Mg/Na sh = 1.63 are calculated from the average bulk rock composition of these lithologies using (Lerman et al., 2007)'s data. For each basin, the %volc, %mp, %sst and %sh

is the proportion of the area occupied by volcanic rocks, metamorphic and plutonic rocks, sandstones and shales, respectively.

$$\%volc + \%mp + \%sst + \%sh = 1 \quad (3)$$

For each basin, we calculated the Ca/Na_{sil} and a Mg/Na_{sil} ratio, taking into account the surface area occupied by each of these lithologies. The calculation is shown below for Ca/Na_{sil} :

$$Ca/Na_{sil} = Ca/Na_{mp} \times \%mp + Ca/Na_{volc} \times \%volc + Ca/Na_{sst} \times \%sst + Ca/Na_{sh} \times \%sh \quad (4)$$

An error of 50% is taken into account on these ratios in order to include the uncertainty of the Ca/Na and Mg/Na method determination.

Over the studied area, the Ca/Na_{sil} ranges between 0.27 and 0.98 and Mg/Na_{sil} ranges between 0.33 and 0.89. These ratios are similar to the range reported by (Wu et al., 2005) for the orogenic average silicate ratio and are higher than the world average values (Gaillardet et al., 1999). Taking into account 50% error for the Ca/Na_{sil} and Mg/Na_{sil} values the first and the second scenarios provide similar results.

The cations delivered by silicate weathering (TZ^+_{sil}) is calculated according to the equation shown below ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) :

$$TZ^+_{sil} = Na^* + Na^* \times (Ca/Na)_{sil} + Na^* \times (Mg/Na)_{sil} + K \quad (5)$$

The chemical weathering concentration of silicates (in mg.l^{-1}) (CWC_{sil}) is calculated as follows :

$$CWC_{sil} = TZ^+_{sil} + SiO_2 \quad (6)$$

Based on the propagation of the 50% error for the $(Ca/Na)_{sil}$ and $(Mg/Na)_{sil}$, an uncertainty range from 10 to 25% is associated to the determination of TZ^+_{sil} .

Carbonate weathering

Any remaining cations not accounted for by rain, evaporites or silicates were attributed to carbonate weathering. The chemical weathering concentration of carbonates (CWC_{carb}) is calculated as follows:

$$CWC_{carb} = Ca_{carb} + Mg_{carb} + HCO_{3\text{calcite/dolomite}} \text{ (mg.l}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

$$\text{with } HCO_{3\text{calcite/dolomite}} = Ca_{carb} + Mg_{carb} \text{ (}\mu\text{moles.l}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

Where $HCO_{3\text{ calcite/dolomite}}$ is the HCO_3 exclusively derived from carbonate mineral itself and not from CO_2 uptake by weathering processes and Ca_{carb} and Mg_{carb} ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) the cations released by carbonate weathering.

Validation of the forward method

To validate this routine, we calculate the theoretical HCO_3^- as it is suggested by (Mortatti and Probst, 2003). The natural weathering pathway is based on the reaction of carbonic acid (or sulfuric acid, after (Calmels et al., 2007) on minerals to produce dissolved inorganic carbon (mainly HCO_3^-). The processes involved in this pathway are widely reported in the literature (Garrels and Mackenzie, 1971; Garrels and MacKenzie, 1972; Berner et al., 1983; Amiotte Suchet and Probst, 1993; Ludwig et al., 1999; Amiotte Suchet et al., 2003).

From classical silicates and carbonates weathering reactions, we can theoretically propose the following equations, assuming a stoichiometric system in equilibrium:

$$\text{With } \text{HCO}_3^- = \text{HCO}_3^-_{\text{carb}} + \text{HCO}_3^-_{\text{sil}} \quad (9)$$

where $\text{HCO}_3^-_{\text{carb}}$ and $\text{HCO}_3^-_{\text{sil}}$ are the fraction of bicarbonates released by carbonates and silicates weathering, respectively. If SO_4 is derived from pyrite (SO_4_{pyr}), it can contribute to the weathering processes through the production of sulfuric acid by oxidative weathering (Calmels et al., 2007). In addition, hydrochloric and sulfuric acid from hot spring inputs (Cl_{hs} and $\text{SO}_{4\text{hs}}$) can also contribute to the silicate and carbonate weathering processes. We cannot present any argument to attribute $\text{SO}_{4\text{hs/pyr}}$ or Cl_{hs} to either carbonate or silicate weathering. As a first approximation, we assume that $\text{SO}_{4\text{hs/pyr}}$ affects the weathering budget proportionally to the contribution of silicate and carbonate to the dissolved load. Based on the cationic charge released by carbonate and silicate weathering ($\text{TZ}^+_{\text{carb}}$ and TZ^+_{sil}), we applied the next equations:

$$\text{SO}_{4\text{hs/pyr carb}} = \text{SO}_{4\text{hs/pyr}} \times \text{TZ}^+_{\text{carb}} / (\text{TZ}^+_{\text{sil}} + \text{TZ}^+_{\text{carb}}) \quad (10)$$

$$\text{SO}_{4\text{hs/pyr sil}} = \text{SO}_{4\text{hs/pyr}} \times \text{TZ}^+_{\text{sil}} / (\text{TZ}^+_{\text{sil}} + \text{TZ}^+_{\text{carb}}) \quad (11)$$

Where $\text{SO}_{4\text{hs/pyr carb}}$ and $\text{SO}_{4\text{hs/pyr sil}}$ are the SO_4 which provide acidity in carbonate and silicate weathering processes respectively. $\text{TZ}^+_{\text{carb}}$ and TZ^+_{sil} are expressed in $\mu\text{moles.l}^{-1}$. In the Napo upper basin $\text{Cl}_{\text{hs sil}}$ and $\text{Cl}_{\text{hs carb}}$ are calculated from the same equations. Using equations (10) and (11), we calculated the $\text{HCO}_3^-_{\text{carb}}$ and $\text{HCO}_3^-_{\text{sil}}$ as follows:

$$\text{HCO}_3^-_{\text{carb}} = 2\text{Ca}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{carb}} - 2\text{SO}_{4\text{hs/pyr carb}} (-\text{Cl}_{\text{hs carb}}) \quad (12)$$

$$\text{HCO}_3^-_{\text{sil}} = 2\text{Ca}_{\text{sil}} + 2\text{Mg}_{\text{sil}} + \text{Na}_{\text{sil}} + \text{K}_{\text{sil}} - 2\text{SO}_{4\text{hs/pyr sil}} (-\text{Cl}_{\text{hs sil}}) \quad (13)$$

where $\text{SO}_{4\text{hs/pyr}}$, the SO_4 released by the pyrite oxidation or hot springs, Cl_{hs} the Cl released by hot springs and X_{carb} and X_{sil} are the major elements (Ca, Mg, Na and K) released by silicate and carbonate weathering.

From Eq. (10) to Eq. (13), the alkalinity released by weathering processes was calculated by the following equation (14) (in $\mu\text{moles.l}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- = & 2\text{Ca}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{sil}} + 2\text{Ca}_{\text{sil}} + \text{K}_{\text{sil}} + \text{Na}_{\text{sil}} \\ & - 2\text{SO}_{4\text{hs/pyr sil}} - 2\text{SO}_{4\text{hs/pyr carb}} (-\text{Cl}_{\text{hs sil}} - \text{Cl}_{\text{hs carb}}) \end{aligned} \quad (14)$$

The equation (14) can be simplified as follows :

$$\text{HCO}_3^- = 2\text{Ca}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{carb}} + 2\text{Mg}_{\text{sil}} + 2\text{Ca}_{\text{sil}} + \text{K}_{\text{sil}} + \text{Na}_{\text{sil}} - 2\text{SO}_{4\text{hs/pyr}} (-\text{Cl}_{\text{hs}}) \quad (15)$$

This calculation gives similar HCO_3^- values than those measured on the field (Figure 5-5).

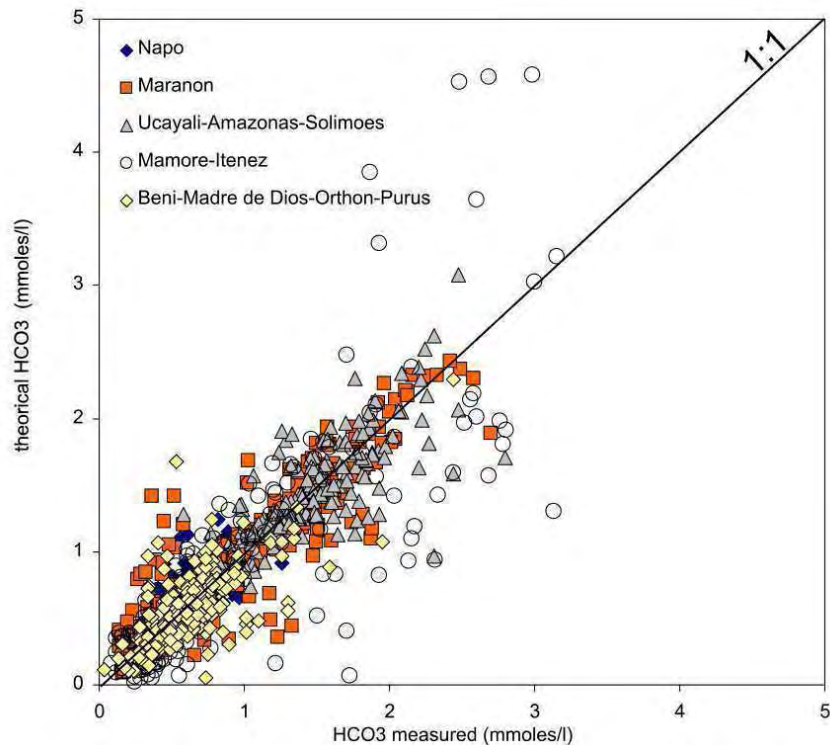


Figure 5-5. Relationship between the calculated and measured bicarbonate (HCO_3^{th} and $\text{HCO}_3^{\text{mes}}$) concentrations (mmoles.l^{-1}) for monthly water samples from the Upper Amazon rivers. HCO_3^{th} is calculated from the equation: $\text{HCO}_3^{\text{th}} = \text{Na} + 2\text{Ca} + 2\text{Mg} + \text{K} - 2\text{SO}_4 - \text{Cl}$ (mmoles.l^{-1}). The concentration values are corrected for atmospheric inputs.

In summary, according to the forward method, after correction of the atmospheric inputs, we applied the following scenario:

- In Upper Napo, Santiago and Pastaza Cl is considered as hydrochloric acid derived from volcanic inputs. All the others rivers chloride (Cl) is derived from halite dissolution;
- After subtraction of the NaCl component, all sodium is attributed to silicate rock weathering (Na_{sil});
- All potassium (K) is derived from silicate weathering (K_{sil});
- We tested two scenarios of sulfate (SO_4) sources: i) derived from hot spring and pyrite sulfuric acid; ii) derived from SO_4 -evaporites.
- After subtraction of the CaSO_4 and MgSO_4 component, all calcium and magnesium were taken as being derived from carbonate (Ca_{carb} and Mg_{carb}) and silicate hydrolysis (Ca_{sil} and Mg_{sil}).

5.1.3.3 Calculation of the CO₂ consumption rates by weathering

The CO₂ drawdown rate based on the silicate (CO₂ sil) and carbonate (CO₂ carb) weathering rates can be estimated following the equation 16 and 17 (Moon et al., 2007).

$$\text{CO}_2 \text{ sil} = (\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})_{\text{sil}} - 2 \text{SO}_4 \text{ hs/pyr sil} (- \text{Cl}_{\text{hs}}) \quad (16)$$

$$\text{CO}_2 \text{ carb} = (\text{Ca} + \text{Mg})_{\text{carb}} - 2 \text{SO}_4 \text{ hs/pyr carb} (- \text{Cl}_{\text{hs}}) \quad (17)$$

where concentrations are expressed in $\mu\text{moles.l}^{-1}$

In active tectonically region, the apparent CO₂-consumption weathering may be controlled by high-temperature water-rock reactions in hydrothermal water and by low-temperature weathering in soils (Evans et al., 2005; Derry et al., 2009; Dessert et al., 2009). This makes the interpretation of CO₂ consumption during silicate weathering difficult. In low-temperature processes, CO₂ is effectively derived from atmospheric uptake and can influence the long term climate evolution (Walker et al., 1981; Raymo and Ruddiman, 1992). In high-temperature processes, the CO₂ uptake is directly related to the metamorphic processes and would not contribute to the atmospheric CO₂ partial pressure evolution. To identify the HCO₃ component from hydrothermal inputs in volcanic contexts, Dessert et al. (2009) use the (HCO₃/Cl)_{hs} and (TZ⁺/Cl)_{hs} based on the composition of hot spring water and the Cl concentrations. In some SO₄-Cl rich hot springs of Ecuador, the (HCO₃/Cl)_{hs} varies from 0.017 to 5.34 and (TZ⁺/Cl)_{hs} varies from 1.03 to 8.10 (Beate and Salgado, 2005, Beate et al., 2010). This large variability does not allow accurate quantification of the hydrothermal contribution. In the volcanic basins of Napo, Pastaza and Santiago rivers, the possible contribution of high temperature processes can be calculated when considering the Cl as hot spring derived (see appendix 1 for details). From these calculations, 0 to 20% of HCO₃ and 1 to 23% of TZ⁺ ($\mu\text{mole.l}^{-1}$) would derive from high temperature processes in these basins. The maximum of these values are within the same order of magnitude as those obtained by Dessert et al. (2009) for the Kamchatka volcanic basin in Russia. They calculated that the high-temperature weathering process explains 25% of the total cationic weathering rate and 10% of the CO₂ silicates weathering consumption. In the Upper Amazon basins which are not volcanic active, the CO₂ sil consumption rates derived from hydrothermal activity cannot be calculated because complementary data would be necessary. In similar active tectonic area context, in the Himalaya, Evans et al. (2004) show that hydrothermal alteration contributes with about 10% of the annual flux of silicate alkalinity to the Narayani river system.

In this study, the overall weathering budget and CO₂ consumption is calculated without distinguishing the high temperature and low temperature weathering sources.

Another proxy for CO₂ consumption by silicate rocks is the Si approach (Edmond et al., 1996; Huh et al., 2001; Moon et al., 2007; Noh et al., 2009). These authors propose the next equation: CO₂sil = 2Si (molar units), when pyrite and hot spring acid does not impact the CO₂ consumption budget, and if Si is considered as not being impacted by the vegetation inputs. Taking into account the hydrochloric and sulfuric acids effect (CO₂sil = 2Si - 2 SO₄ hs/pyr sil - Cl_{hs sil}), the CO₂ sil evaluation from the Si approach tends to give results in the same range or somewhat higher than the forward method. The Upper Pastaza value appears to give a result

very different between the two methods. The forward method gives results a factor ~ 2 higher than the Si method. As the NICB is not balanced for this basin, the forward method is therefore not adapted to estimate the CWR and CO_2 consumption rate for this basin. The CWR, $\text{CO}_2^{\text{carb}}$ and CO_2^{tot} presented for this station are probably doubtful, but this basin accounts for less than 8% of the Andean discharge, CWR and CO_2 consumption budget. This uncertainty is in the range of the sensibility test range values for this area (Table 5-5). Therefore, the values proposed from this station do not drastically affect the results of this study. As Hartmann (2009) and Hartmann et al. (2010) point out, the method based on the Si approach is controversial. Maturated minerals (neogeneous minerals) weathering release to the river a Si/TZ^+ higher than fresh minerals weathering. This trend can explain part of the difference between Forward and Si method results (table 5-5).

The temporal resolution of our data allows determining a monthly chemical weathering and CO_2 consumption flux per basin. Various methods for the annual flux calculations provide similar results with $\pm 20\%$ of variability. To evaluate fluxes, we first calculate the monthly interannual average concentration, and then we multiply the monthly concentration with the interannual monthly discharge. Finally, we add the 12 months fluxes values to estimate the annual flux. This methodology takes into account the concentration and discharge variation independently. The annual fluxes value per variable and per station is given in table 5-5.

To test the uncertainty, we consider a 50% error on the $\text{Ca}/\text{Na}_{\text{sil}}$ and $\text{Mg}/\text{Na}_{\text{sil}}$ values and we test the effect of the attribution of SO_4 to sulfuric acid inputs and the gypsum/anhydrite source term. The calculated minima and maxima values for the propagation of these errors are shown for each variable presented in Table 5-5.

The uncertainty related to the propagation of the 50% error on $\text{Ca}/\text{Na}_{\text{sil}}$ and $\text{Mg}/\text{Na}_{\text{sil}}$ affects 32-43% of the CO_2 sil budget in the whole studied area and 15-55% of the Napo, Santiago and Upper Madeira CO_2 carb budget. The uncertainty related to the sensibility test of SO_4 source on CO_2 sil and CO_2 carb budget is lower than 15% only in the Marañón and the lower Ucayali rivers. In the others basins, where SO_4 contents is higher, the uncertainty increases.

Tableau 5-5. Results from forward model for the Upper Amazon Rivers. The results between brackets correspond to the extreme values calculated by the sensibility test (50% of error on Ca/Na and Mg/Na ratio and SO₄ sources scenarios). The "contribution" column corresponds to the relative contribution of each endmember to the dissolved load (in metric ton). "rain" is the contribution of atmospheric inputs. "HCO₃ sil" and "HCO₃ CO₂ carb" terms are the relative contribution of HCO₃ derived from CO₂ uptake by silicates and carbonates respectively. "Cl - SO₄ hs/pyr" is the relative contribution of hydrochloric and sulphuric acids inputs derived from hot springs or pyrites. "evap" is the contribution of dissolved load derived from saltrocks. "carb" is the contribution of the dissolved cation (TZ⁺carb) and the bicarbonate derived from carbonate mineral itself (HCO₃ calc./dol.). "sil (TZ⁺)" is the contribution of the dissolved cations derived from silicates mineral. "SiO₂" is the SiO₂ contribution to the dissolved load (see appendix for detailed calculation). The sum of these terms is equal to 100%. "CWR" is the Chemical Weathering Rate, "TDS evap" is the Total Dissolved Solid flux from evaporite dissolution. "CO₂ consumption" is the CO₂ uptake consumption in weathering processes. The results highlighted in grey correspond to the sampling station at the outlet of the main hydrosystems : Napo, Marañón, Ucayali, Beni, Mamoré and Purus Rivers. *The PUN station results should be considered with caution (see text for details), the discharge value for this station being indicative.*

| hydrosyste m | River | statio n | zone | Surf. (km ²) | Discharg e (m3.s- 1) | Silicate endmember definition (± 50%) | | contribution | | | | | | | | CWR | | | | TDS evap | | CO2 consumption | | | | | |
|-----------------|-----------|-------------|----------|-----------------------------|----------------------------|--|-----------|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------|-------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------|--|---------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|------|
| | | | | | | Ca/N a | Mg/N a | rain | HCO ₃ sil | HCO ₃ CO ₂ carb | Cl-SO ₄ hs/pyr | evap | carb | sil. (TZ ⁺) | SiO ₂ | sil (TZ+sil + SiO ₂) | | carb (TZ+carb + HCO ₃ calc./dol.) | | | | tot | | sil | | 2*SiO ₂ | |
| | | | | | | % (mass) | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 mole s/yr | 103 moles/k m ² /yr | | | | | | | |
| Napo | Jatunyacu | DJI | Andes | 3124 | 311 | 0,73 | 0,50 | 2 | 28 | 11 | 6 | 0 | 24 | 11 | 18 | 244 | 78,0 | 194 | 61,9 | 0 | 0,0 | 5,3 | 1700 | 4 | 1210 | 5 | 1619 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (220 - 262) | (70.5 - 83.8) | (105 - 258) | (33.5 - 82.5) | (0 - 61) | (0 - 19.5) | (4.6 - 6.2) | (1482 - 1986) | (2.6 - 5.2) | (820 - 1661) | | |
| Napo | Napo | FO | Andes | 12358 | 1263 | 0,68 | 0,53 | 3 | 33 | 9 | 4 | 0 | 17 | 13 | 22 | 906 | 73,3 | 432 | 34,9 | 0 | 0,0 | 18,1 | 1464 | 14 | 1160 | 19 | 1567 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (825 - 968) | (66.8 - 78.3) | (202 - 651) | (16.3 - 52.7) | (0 - 104) | (0 - 8.4) | (15.8 - 20.4) | (1277 - 1651) | (10 - 18.4) | (811 - 1492) | | |
| Napo | Coca | SEB | Andes | 5291 | 449 | 0,66 | 0,58 | 2 | 27 | 9 | 11 | 0 | 23 | 12 | 16 | 400 | 75,6 | 328 | 62,0 | 0 | 0,0 | 8,4 | 1588 | 6 | 1199 | 8 | 1468 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (353 - 435) | (66.8 - 82.3) | (102 - 460) | (19.2 - 87) | (0 - 183) | (0 - 34.5) | (7 - 10.7) | (1318 - 2020) | (4 - 9.8) | (764 - 1845) | | |
| Napo | Aguarico | NL | Andes | 4593 | 500 | 0,61 | 0,41 | 2 | 19 | 17 | 5 | 0 | 34 | 8 | 15 | 287 | 62,6 | 423 | 92,1 | 0 | 0,0 | 7,6 | 1652 | 4 | 881 | 6 | 1379 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (264 - 310) | (57.5 - 67.4) | (305 - 488) | (66.4 - 106.2) | (0 - 77) | (0 - 16.7) | (6.9 - 8.8) | (1502 - 1917) | (2.8 - 5.8) | (607 - 1267) | | |
| Napo | Napo | NR | Foreland | 27247 | 2213 | 0,55 | 0,62 | 3 | 31 | 8 | 5 | 0 | 17 | 12 | 24 | 1676 | 61,5 | 790 | 29,0 | 0 | 0,0 | 30,8 | 1130 | 24 | 897 | 37 | 1353 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (1542 - 1770) | (56.6 - 65) | (342 - 1168) | (12.6 - 42.9) | (0 - 287) | (0 - 10.5) | (26.7 - 35.3) | (981 - 1294) | (17.1 - 32) | (629 - 1175) | | |
| Napo | Napo | BEL | Foreland | 100035 | 6489 | 0,39 | 0,70 | 2 | 27 | 9 | 7 | 0 | 20 | 11 | 24 | 3159 | 31,6 | 1840 | 18,4 | 0 | 0,0 | 55,5 | 555 | 42 | 416 | 72 | 717 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (2948 - 3290) | (29.5 - 32.9) | (1067 - 2451) | (10.7 - 24.5) | (0 - 587) | (0 - 5.9) | (48.9 - 63) | (489 - 630) | (29.9 - 53.1) | (299 - 530) | | |
| Marañón | Santiago | SAN | Andes | 23732 | 1375 | 0,56 | 0,56 | 3 | 28 | 10 | 7 | 0 | 23 | 11 | 18 | 822 | 34,6 | 643 | 27,1 | 0 | 0,0 | 17,9 | 755 | 13 | 552 | 17 | 720 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (742 - 879) | (31.3 - 37) | (326 - 868) | (13.7 - 36.6) | (0 - 236) | (0 - 9.9) | (15.5 - 21.1) | (653 - 890) | (8.8 - 18) | (373 - 759) | | |
| Marañón | Marañón | BOR | Andes | 114237 | 4975 | 0,49 | 0,77 | 1 | 13 | 23 | 0 | 14 | 38 | 4 | 6 | 2651 | 23,2 | 9592 | 84,0 | 3557 | 31,1 | 153,1 | 1340 | 55 | 480 | 52 | 457 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (2384 - 2985) | (20.9 - 26.1) | (9080 - 10849) | (79.5 - 95) | (1558 - 3557) | (13.6 - 31.1) | (116.8 - 158.8) | (1023 - 1390) | (33.8 - 66.3) | (296 - 580) | | |
| Marañón | Pastaza | PUN | Andes | 12687 | 704 | 0,98 | 0,58 | 2 | 49 | 1 | 12 | 0 | 1 | 21 | 15 | 833 | 65,7 | 28 | 2,2 | 0 | 0,0 | 19,6 | 1542 | 19 | 1525 | 11 | 899 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (690 - 841) | (54.4 - 66.3) | (0 - 320) | (0 - 25.2) | (0 - 326) | (0 - 25.7) | (16.3 - 19.9) | (1288 - 1568) | (14.1 - 19.9) | (1112 - 1568) | | |

Chapitre 5 : Bilan d'altération et cycle du carbone inorganique

| hydrosyste m | River | statio n | zone | Surf. (km ²) | Discharg e (m3.s- 1) | Silicate endmember definition (± 50%) | | contribution | | | | | | | | CWR | | | | TDS evap | | CO2 consumption | | | | | |
|-----------------|---------------|-------------|----------|-----------------------------|----------------------------|--|-----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-----|
| | | | | | | Ca/N a | Mg/N a | rain | HCO ₃ sil | HCO ₃ carb | ClSO ₄ hs/yr | evap | carb | sil. (TZ+) | SiO ₂ | sil (TZ+sil + SiO ₂) | | carb (TZ+carb + HCO ₃ calc./dol.) | | | | tot | | sil | | 2*SiO ₂ | |
| | | | | | | % (mass) | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 mole s/yr | 103 moles/k m ² /yr | | | | | | | | | |
| Marañón | Huallaga | CHA | Andes | 68741 | 3042 | 0,27 | 0,89 | 0 | 11 | 19 | 0 | 29 | 32 | 4 | 5 | 1776 (1654 - 1856) | 25,8 (24.1 - 27) | 6892 (6729 - 7620) | 100,3 (97.9 - 110.8) | 6323 (4779 - 6323) | 92,0 (69.5 - 92) | 108,2 (80.5 - 110.3) | 1574 (1172 - 1604) | 40 (25.4 - 43.8) | 577 (369 - 637) | 34 | 491 |
| Marañón | El Tigre | NY | Foreland | 42850 | 2137 | 0,30 | 0,76 | 1 | 7 | 17 | 0 | 44 | 17 | 6 | 9 | 1169 (1135 - 1240) | 27,3 (26.5 - 28.9) | 1367 (1343 - 1461) | 31,9 (31.3 - 34.1) | 3473 (3215 - 3473) | 81,0 (75 - 81) | 40,3 (32.3 - 41.5) | 942 (754 - 968) | 22 (17.3 - 24.2) | 513 (404 - 566) | 23 | 541 |
| Marañón | Marañón | SR | Foreland | 357255 | 16885 | 0,41 | 0,79 | 1 | 7 | 22 | 0 | 27 | 34 | 3 | 7 | 6843 (6554 - 7578) | 19,2 (18.3 - 21.2) | 24225 (23668 - 26901) | 67,8 (66.3 - 75.3) | 19339 (15640 - 19339) | 54,1 (43.8 - 54.1) | 340,9 (305 - 348.1) | 954 (854 - 974) | 83 (67.5 - 120.5) | 234 (189 - 337) | 165 | 462 |
| Ucayali | Ucayali | ATA | Andes | 190844 | 6092 | 0,51 | 0,76 | 0 | 12 | 22 | 0 | 20 | 36 | 4 | 5 | 3923 (3461 - 4367) | 20,6 (18.1 - 22.9) | 16584 (15399 - 19594) | 86,9 (80.7 - 102.7) | 9262 (3714 - 9262) | 48,5 (19.5 - 48.5) | 261,9 (158.6 - 276.2) | 1372 (831 - 1447) | 93 (41.8 - 121.7) | 488 (219 - 638) | 70 | 369 |
| Ucayali | Ucayali | JH | Foreland | 352593 | 12090 | 0,44 | 0,75 | 0 | 12 | 23 | 0 | 18 | 38 | 4 | 4 | 6672 (5958 - 7622) | 18,9 (16.9 - 21.6) | 29805 (28052 - 33366) | 84,5 (79.6 - 94.6) | 14087 (6976 - 14087) | 40,0 (19.8 - 40) | 452,6 (330.2 - 474.9) | 1284 (936 - 1347) | 159 (98.6 - 203.1) | 450 (280 - 576) | 116 | 329 |
| Amazonas | Amazonas | TAM | Foreland | 722089 | 30148 | 0,42 | 0,77 | 1 | 8 | 22 | 0 | 21 | 39 | 3 | 6 | 13510 (12689 - 15374) | 18,7 (17.6 - 21.3) | 59579 (57822 - 65854) | 82,5 (80.1 - 91.2) | 31036 (19423 - 31036) | 43,0 (26.9 - 43) | 765,2 (630 - 785.9) | 1060 (872 - 1088) | 212 (154.4 - 291.9) | 293 (214 - 404) | 295 | 409 |
| Solimões | Solimões | TAB | Foreland | 880320 | 35500 | 0,41 | 0,76 | 1 | 12 | 21 | 0 | 17 | 36 | 4 | 8 | 19267 (18215 - 21609) | 21,9 (20.7 - 24.5) | 53659 (51216 - 61630) | 61,0 (58.2 - 70) | 25660 (15124 - 25660) | 29,1 (17.2 - 29.1) | 844,4 (724.9 - 869.7) | 959 (823 - 988) | 309 (236.1 - 406.9) | 351 (268 - 462) | 419 | 476 |
| Beni | Beni | RUR | Andes | 69980 | 2153 | 0,30 | 0,75 | 1 | 12 | 3 | 30 | 2 | 34 | 10 | 9 | 1011 (883 - 1121) | 14,5 (12.6 - 16) | 1801 (727 - 2181) | 25,7 (10.4 - 31.2) | 83 (83 - 2005) | 1,2 (1.2 - 28.6) | 12,9 (8.7 - 39.3) | 184 (124 - 561) | 11 (5.8 - 31.8) | 151 (83 - 455) | 17 | 238 |
| Beni | Beni | PCH | Foreland | 114379 | 3772 | 0,30 | 0,75 | 1 | 11 | 14 | 14 | 5 | 39 | 6 | 10 | 1648 (1525 - 1772) | 14,4 (13.3 - 15.5) | 4023 (2740 - 4371) | 35,2 (24 - 38.2) | 495 (495 - 2305) | 4,3 (4.3 - 20.2) | 41,5 (37.3 - 66.4) | 363 (326 - 580) | 19 (12.6 - 38.1) | 164 (110 - 333) | 34 | 296 |
| Beni | Madre de Dios | MIR | Foreland | 124231 | 5602 | 0,29 | 0,87 | 1 | 20 | 11 | 9 | 6 | 31 | 8 | 14 | 2690 (2521 - 2800) | 21,7 (20.3 - 22.5) | 3698 (2566 - 4048) | 29,8 (20.7 - 32.6) | 651 (651 - 2029) | 5,2 (5.2 - 16.3) | 58,3 (52.7 - 76) | 470 (424 - 612) | 36 (26.4 - 54.2) | 289 (212 - 436) | 57 | 456 |
| Beni | Orthon | CAR | Lowland | 33485 | 475 | 0,30 | 0,76 | 1 | 26 | 7 | 6 | 5 | 20 | 11 | 23 | 327 (311 - 337) | 9,8 (9.3 - 10.1) | 189 (115 - 225) | 5,6 (3.4 - 6.7) | 49 (49 - 133) | 1,5 (1.5 - 4) | 4,9 (4.4 - 6) | 146 (130 - 180) | 4 (2.8 - 5.1) | 111 (84 - 153) | 7 | 220 |
| Beni | Beni | CE | Lowland | 276350 | 9779 | 0,30 | 0,78 | 1 | 17 | 12 | 13 | 5 | 32 | 7 | 13 | 4323 (4018 - 4558) | 15,6 (14.5 - 16.5) | 6834 (4344 - 7488) | 24,7 (15.7 - 27.1) | 1071 (1071 - 4563) | 3,9 (3.9 - 16.5) | 94,7 (84.3 - 135) | 343 (305 - 488) | 55 (37.9 - 91.8) | 199 (137 - 332) | 91 | 330 |
| Mamoré | Grande | ABA | Andes | 59311 | 360 | 0,32 | 0,76 | 0 | 17 | 3 | 20 | 32 | 16 | 10 | 3 | 450 (374 - 547) | 7,6 (6.3 - 9.2) | 558 (558 - 1357) | 9,4 (9.4 - 22.9) | 1162 (227 - 1740) | 19,6 (3.8 - 29.3) | 11,9 (5.2 - 28.6) | 200 (87 - 482) | 10 (3.7 - 21.5) | 171 (63 - 363) | 3 | 55 |

| hydrosystem | River | station | zone | Surf. (km ²) | Discharge (m ³ .s ⁻¹) | Silicate endmember definition (± 50%) | | contribution | | | | | | | | CWR | | | | TDS evap | | CO2 consumption | | | | | | |
|-------------|--------|---------|-----------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------|---------------|--|---------------|-----------------|---------------|------------------|--------------|-----------------|-------------|--------------------|-----|-----|
| | | | | | | Ca/N _a | Mg/N _a | rain | HCO ₃ sil | HCO ₃ carb | Cl-SO ₄ hs/yr | evap | carb | sil. (TZ+) | SiO ₂ | sil (TZ+sil + SiO ₂) | | carb (TZ+carb + HCO ₃ calc./dol.) | | | | tot | | sil | | 2*SiO ₂ | | |
| | | | | | | % (mass) | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 103t/yr | t/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | 109 moles/yr | 103 moles/km ² /yr | | | | | | | | | | |
| Mamoré | Mamoré | PVI | Andes | 7886 | 532 | 0,30 | 0,76 | 1 | 16 | 5 | 12 | 25 | 17 | 9 | 15 | 230 | 29,1 | 156 | 19,7 | 239 | 30,3 | 3,5 | 441 | 3 | 336 | 5 | 611 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (214 - 247) | (27.1 - 31.3) | (135 - 276) | (17.1 - 35) | (95 - 346) | (12 - 43.9) | (2.2 - 6.4) | (284 - 812) | (1.3 - 5.1) | (169 - 647) | | | |
| Mamoré | Mamoré | COOP | Foreland | 234167 | 4279 | 0,31 | 0,76 | 1 | 24 | 11 | 7 | 16 | 23 | 9 | 9 | 2125 | 9,1 | 2587 | 11,0 | 1841 | 7,9 | 63,0 | 269 | 42 | 181 | 36 | 152 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (1923 - 2303) | (8.2 - 9.8) | (1838 - 3913) | (7.9 - 16.7) | (784 - 2725) | (3.3 - 11.6) | (48.8 - 79.5) | (208 - 340) | (25.2 - 61.5) | (108 - 262) | | | |
| Mamoré | Itenez | VG | Lowland and Brazilian shield | 354022 | 1630 | 0,35 | 0,33 | 2 | 24 | 5 | 7 | 8 | 15 | 12 | 29 | 669 | 1,9 | 245 | 0,7 | 125 | 0,4 | 8,1 | 23 | 7 | 18 | 16 | 45 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (642 - 692) | (1.8 - 2) | (162 - 295) | (0 - 0.8) | (125 - 256) | (0 - 0.7) | (7.3 - 10.3) | (21 - 29) | (5 - 9.1) | (14 - 26) | | | |
| Mamoré | Mamoré | GUA | Lowland | 618220 | 7916 | 0,34 | 0,45 | 1 | 21 | 12 | 6 | 15 | 25 | 9 | 10 | 3033 | 4,9 | 4015 | 6,5 | 2390 | 3,9 | 87,1 | 141 | 52 | 85 | 54 | 87 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (2790 - 3273) | (4.5 - 5.3) | (2860 - 5565) | (4.6 - 9) | (1070 - 3592) | (1.7 - 5.8) | (70.5 - 105.6) | (114 - 171) | (32.4 - 76) | (52 - 123) | | | |
| Purus | Purus | LAB | Lowland | 226552 | 5552 | 0,30 | 0,73 | 1 | 3 | 19 | 12 | 1 | 0 | 20 | 7 | 29 | 2619 | 11,6 | 1474 | 6,5 | 26 | 0,1 | 38,1 | 168 | 24 | 105 | 71 | 312 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (2521 - 2691) | (11.1 - 11.9) | (1225 - 1773) | (5.4 - 7.8) | (26 - 105) | (0 - 0.5) | (34.8 - 41.3) | (154 - 182) | (17.2 - 28.9) | (76 - 128) | | | |
| | | | Andes | 536694 | 19118 | | | 1 | 14 | 19 | 3 | 19 | 34 | 5 | 6 | 11806 | 22,0 | 36555 | 68,1 | 20626 | 38,4 | 592,2 | 1103 | 244 | 456 | 212 | 394 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (10499 - 12970) | (19.6 - 24.2) | (33268 - 43402) | (62 - 80.9) | (10455 - 23878) | (19.5 - 44.5) | (406.9 - 665.1) | (758 - 1239) | (135.3 - 330.9) | (252 - 617) | | | |
| | | | Foreland | 816403 | 30035 | | | 1 | 13 | 20 | 0 | 11 | 36 | 5 | 13 | 13924 | 17,1 | 27412 | 33,6 | 8021 | 9,8 | 415,0 | 508 | 162 | 198 | 333 | 408 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (11309 - 13924) | (14.9 - 17.1) | (26548 - 37234) | (35 - 45.6) | (8021 - 14804) | (10.6 - 18.1) | (405.8 - 455) | (535 - 557) | (113.1 - 199.8) | (149 - 245) | | | |
| | | | Andes and Foreland (Upper Amazon) | 1353097 | 49153 | | | 1 | 13 | 20 | 2 | 16 | 35 | 5 | 9 | 25731 | 19,0 | 63967 | 47,3 | 28647 | 21,2 | 1007,2 | 744 | 406 | 300 | 545 | 403 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (21910 - 25731) | (16.9 - 19) | (63967 - 80637) | (49.4 - 59.6) | (21353 - 38682) | (16.5 - 28.6) | (817.7 - 1070.9) | (631 - 791) | (248.5 - 460.3) | (192 - 340) | | | |
| | | | Lowland and Brazilian shield | 421793 | 4042 | | | 1 | 0 | 21 | 10 | 2 | 2 | 19 | 8 | 28 | 3615 | 5,9 | 1908 | 3,1 | 201 | 0,3 | 51,2 | 83 | 34 | 55 | 94 | 153 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | (3474 - 3721) | (5.7 - 6.1) | (1502 - 2294) | (2.4 - 3.7) | (201 - 495) | (0 - 0.8) | (46.5 - 57.6) | (76 - 94) | (25 - 43.1) | (41 - 70) | | | |

The chemical weathering rate for silicates ($CWR_{sil} = TZ_{sil}^+ + SiO_2$) and carbonates ($CWR_{carb} = TZ_{carb}^+ + HCO_3_{calc./dol.}$) and the total dissolved solid evaporites ($TDS_{evap} = TZ_{evap}^+ + TZ_{evap}^-$) from the evaporites are expressed in $t.km^{-2}.yr^{-1}$, which correspond to the fluxes (in $t.yr^{-1}$) divided by the surface area. The total chemical weathering rate (CWR_{tot}) corresponds to the sum of CWR_{sil} and CWR_{carb} .

CO_2_{sil} and CO_2_{carb} correspond to the CO_2 consumption from the silicates and carbonates, respectively. The sum of these terms corresponds to the CO_2_{tot} . The CO_2 fluxes are expressed in $10^9 moles.yr^{-1}$ and the CO_2 rates in $10^3 moles.km^{-2}.yr^{-1}$.

5.1.4 Summary and conclusions

The weathering budget

The contribution to the river dissolved fluxes from end-members is calculated using the results from the forward model weathering and CO_2 consumption rates.

Figure 5-6 represents the relative proportion of each end-member to each hydrosystem (A) and to each zone (Andes, Foreland and Lowland parts) (B).

Rainwater has a low influence on the budget of dissolved matter on the scale of the Andean and Foreland basins and could be considered as being negligible. This is partly due to the large distance (> 2500km) from the Atlantic inputs (Stallard and Edmond, 1981) (Fig. 5-6).

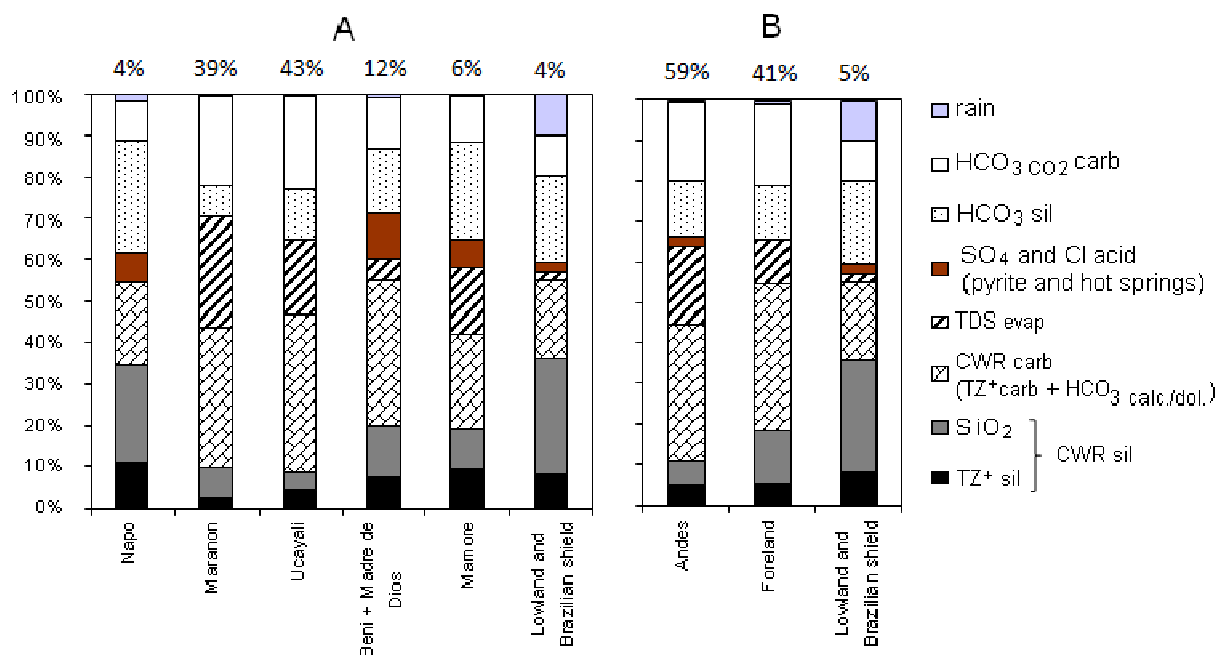


Figure 5-6. Average contribution from the different sources as a % of total dissolved fluxes ($t.yr^{-1}$) for each river (A) and each geomorphologic zone (B). $HCO_3_{CO_2carb}$ and HCO_3_{sil} correspond to bicarbonate ions derived from CO_2 uptake by carbonate and silicate weathering respectively. $HCO_3_{dol./calc.}$ is the HCO_3 derived from the carbonate weathering itself. TDS evap is the salt rock input ($NaCl$ and $CaSO_4-MgSO_4$). The relative contribution of each hydrographical unit (A) or zone (B) to the total dissolved load of the studied area is reported above the chart in %.

Evaporite dissolution accounts for more than 20% of the dissolved load (in metric ton) in the Marañón and Ucayali hydrosystems (Fig. 5-6).

In the basins where evaporites outcrops are evidenced, $\text{SO}_4_{\text{evap}}$ accounts for lower than 20% of the sum of Cl_{evap} and $\text{SO}_4_{\text{evap}}$ (molar units) in the Huallaga and El Tigre (Marañón tributaries) and nearly 50% in the Upper Mamoré and Grande Rivers. This observation demonstrate the richer sulfate-evaporites contents in arid Neogene salt rocks and Mesozoic salt rocks of the Upper Mamoré basins than in saltrocks formations in the Marañón system (Benavides, 1968; Magat, 1981). Evaporite dissolution rates are higher in the Marañón and Ucayali hydrosystems ($> 30\text{t.km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) than over the Upper Mamoré context (20-30 $\text{t.km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$).

Carbonate dissolution has a considerable influence on the exportation of the dissolved load (Fig. 5-6). It accounts for approximately half of the CWR tot for the Andes Napo Basins. Carbonates predominate the CWR of the Marañón-Ucayali hydrosystems ($> 75\%$ of CWR tot) and, in lower proportions, the Beni-Madre de Dios CWR ($> 60\%$ of the CWR). The highest CWR carb values are calculated over the Napo Andean basins and the Marañón-Ucayali hydrosystems ($> 60\text{t.km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$). A large number of carbonate outcrops over the Marañón and Ucayali hydrosystems explains this result. Over the Napo headwater, the low surface area effect and the dissolution of the low carbonates outcrop by high runoff rates can explain these results. CWR carb accounts for approximately half of the CWR over the Mamoré River (Table 5-5, Fig. 5-7). Carbonate inputs from the Lowland and Brazilian Shield basins are lower than 35% of the CWR.

CWR sil decreases from the north to the south in the studied area. CWR sil values are higher than $60 \text{t.km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$ over the Napo headwater. The other basins exert values lower than $35 \text{t.km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$. The lowest values were calculated over the Upper Grande and the Lowland Rivers. These rates can be explained by the combination of a decrease in the weatherability of the lithology from the north (volcanic rocks) to the south (sedimentary rocks) and the decrease in runoff (Fig. 5-1 and 5-6). The Upper Solimões Basin controls nearly 80 % of the Andes + Foreland silicate and carbonate weathering fluxes, even though it only represents 65% of this area. This contrast between the Solimões and Madeira contexts is shown by previous authors of hydrochemical studies (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003) and in sediment geochemical studies (Basu et al., 1990; Roddaz et al., 2005b; Viers, 2008; Bouchez, 2009).

As shown by previous works (Gibbs, 1967; Stallard and Edmond, 1983; Edmond et al., 1996), the Marañón and Ucayali Rivers dominate the Amazon hydrochemistry. It contributes more than 70% of the TDS (metric ton units) from the Andean and Foreland sub-basins, even though it contributes only 59% of the total discharge. It contributes 50% of the CWR sil, 73% of the CWR carb and 97% of the TDS evap for the studied area (metric ton units). The high contribution of these basins to the hydrochemical budget is primarily due to the dissolution/weathering of salt rock and calcareous formations (Fig. 5-6).

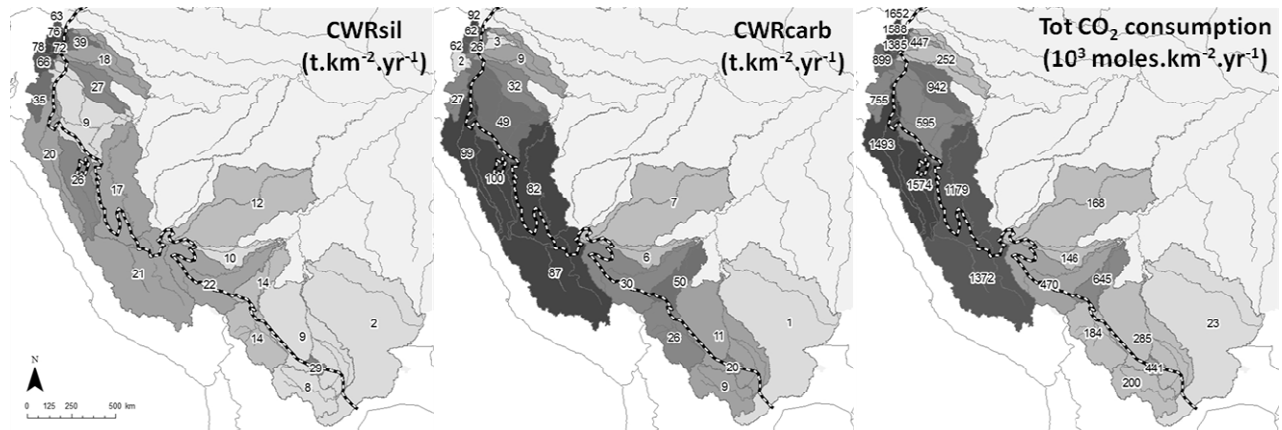


Figure 5-7. Fig. 7. CWR sil, CWR carb ($\text{t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$) and total CO_2 consumption rates ($10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$) for the Upper Amazon Basin.

Andean and Foreland Fluxes

The Foreland zone contributes to the Amazon chemical weathering flux in slightly lower proportion as the Andean zone (Table 5-5).

When we consider the rates (fluxes relative to the surface), there is a decrease in CWR sil and CWR carb from the Andes to the Lowland part. $\text{SiO}_2/\text{TZ}^+_{\text{sil}}$ tends to increase with increasing distance from the Andes. This might reflect the increasing of the maturity of the rocks submitted to the weathering processes from west to east (Fig. 5-8).

On the Amazon Basin scale, even if the weathering activity is more intense in the Andean part, the Foreland zone seems to be important in terms of net weathering budgets. The Foreland areas are subjected to high precipitation rates, higher temperatures, higher vegetation covering than Andes part, and, due to decreasing slopes and by the consequent decrease in the rivers' capacity to transport sediments, fresh erosive material are accumulated. This context may favor the weathering processes over this area. The presence of the early Andes reliefs in the Ucayali Foreland area also contributes to these results.

CO_2 consumption rates by weathering

Figure 5-8 presents the total and silicate CO_2 consumption rates for each geomorphologic area. In these charts, we also report the CO_2 sil and CO_2 tot for the part of the Amazon area not taken into account in the present study. This is evaluated from the difference between the whole Amazon CO_2 sil consumption (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003) minus the Andes and Foreland contribution (this study).

The total and silicate CO_2 consumption rate decreases from the mountains to the floodplain (Andes > Foreland > Lowland basins) (Fig. 5-8). As explain above for CWR sil, the CO_2 sil consumption rate gradient might reflect the evolution of the sediment maturity along the Amazon plain.

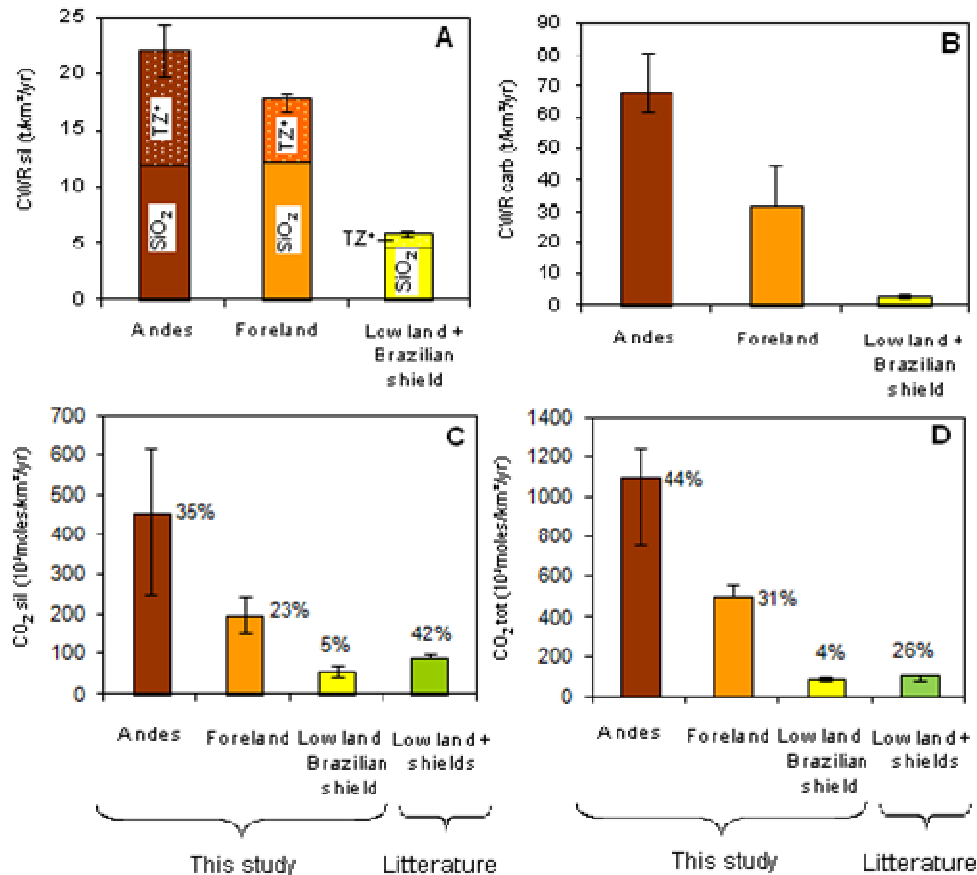


Figure 5-8. Fig. 8: (A) CWR sil (TZ⁺sil + SiO₂) (silicate chemical weathering rates), (B) CWR carb (carbonate chemical weathering), (C) silicate weathering CO₂ consumption rates (CO₂ sil) and (D) total weathering CO₂ consumption rates (CO₂ tot) for the Andean, Foreland and Lowland/Brazilian shield areas. The net contribution of each zone to the CO₂ sil and CO₂ tot consumption of the Amazon basin at the Óbidos station is reported in %. The Lowland and shield fluxes were evaluated from the difference between the whole Amazon CO₂ sil and CO₂ tot consumption (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003) minus the Andes and Foreland contribution (this study).

Similar studies have been carried out at the lower part of the studied area (Table 5-6). (Mortatti and Probst, 2003) estimates the CO₂ consumption rates for the Solimões River at the Varguem Grande station (Brazil), downstream from the confluence of the Putumayo River (north-northeast Amazon tributary) with the Amazonas/Solimões River. The CO₂ sil and CO₂ tot fluxes of the Amazonas/Solimões yield are in the range of the values proposed by (Mortatti and Probst, 2003) at Varguem Grande and (Gaillardet et al., 1997a) above the Negro confluence. In the latter study, the CWR is lower than our values presented here because the area taken into account is larger and includes the Lowland part, which helps lower the CWR value. Over the all of the Andes-Foreland basins of the Amazon, the silicate CO₂ consumption value calculated is lower than the estimation given by (Edmond et al., 1996). This could be explained by the fact that these authors did not differentiate carbonate and silicate weathering. For CO₂ sil calculated from the 2*Si, their calculated values did not take into account the sulphuric acid (pyrite or hot springs inputs) effect.

Tableau 5-6. Table 6: Comparison of the CO₂ consumption rates for the Amazon Basin calculated in this study and from the literature (entire Amazon and Upper Amazon Rivers).

| studied area | references | CO ₂ tot | | CO ₂ sil | |
|--------------------------------|---|--|--|--|--|
| | | 10 ⁹ moles.yr ⁻¹ | 10 ³ moles.km ⁻² .yr ⁻¹ | 10 ⁹ moles.yr ⁻¹ | 10 ³ moles.km ⁻² .yr ⁻¹ |
| Andes and subandes | Edmond et al., 1996 (CO ₂ sil = 2*SiO ₂) | 2164 | 1262 | 602 | 352 |
| | this study | 1007 (817.7 - 1070.9) | 744 (631 - 791) | 406 (248.5 - 460.3) | 300 (192 - 340) |
| Solimões Basin | Edmond et al., 1996 (CO ₂ sil = 2*SiO ₂) | 1828 | 2550 | 384 | 536 |
| | Gaillardet et al., 1997 (on Amazon above the Negro mouth) | 1000 | 466 | 400 | 186 |
| | Mortatti et Probst, 2003 | 955 | 842 | 391 | 345 |
| | this study | 844 (724.9 - 869.7) | 959 (823 - 988) | 309 (236.1 - 406.9) | 351 (268 - 462) |
| Amazon basin at Óbidos station | Stallard, 1980 | 1316 | 286 | 766 | 166 |
| | Probst et al., 1994 | 1432 | 311 | 739 | 161 |
| | Amiotte-Suchet and Probst, 1995 | 1252 | 272 | 657 | 143 |
| | Gaillardet, 1997 | 1237 | 269 | 556 | 121 |
| | Mortatti et Probst, 2003 | 1529 | 332 | 804 | 175 |

* surface of Amazon of 4600000 km² have been taking into account (around the Amazon basin surface at Óbidos gauging station)

Based on an estimation from Amazon basin weathering studies (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003), the Andes and Foreland basins (29% of the Amazon basin surface and approximately 30% of the Amazon discharge at the Óbidos gauging station) contribute between 66 and 81% of the total CO₂ consumption for the Amazon Basin, and between 50 and 73% of the CO₂ consumption by silicate weathering. The Andes part provides somewhat more than the half of this rate over approximately 12% of the Amazon surface area (and 11% of the Amazon discharge). These results differ than (Mortatti and Probst, 2003)'s conclusions. They estimated that the CO₂ uptake by silicate weathering in the Andes represents 78% of the total flux of CO₂ sil over the entire Amazon basin. This result points out the importance of the Lowland area in terms of CO₂ consumption by silicate weathering. This part might act as a “weathering reactor” that weathers the sediments exported from the Andes part.

Whatever the Andes and Foreland basins present the highest CO₂ tot and CO₂ sil consumption rates across Amazonia (Fig. 5-8).

Farther south of the Andes (Chubut river – Patagonia - Argentina), where lowland part is associated to semi-arid climate, (Pasquini et al., 2005) show that most materials may have passed two or even three times through the exogenous cycle without acquiring a chemical or mineralogical signature indicative of repeated weathering. The contrast between this result and the Amazon basin points out the importance of climate on the weathering processes.

Figure 5-8 presents the intensity of CWR and CO₂ consumption rates for each defined zone. The intensity of CO₂ consumption appears to be high in the Andes part and seems to decrease from the Andes part to the Lowland part.

The Marañon and Ucayali hydrosystems control carbonate weathering and the associated CO₂ consumption. It is interesting to point out that even if lower carbonate outcrops are recorded in the Foreland part, this area has an important role in the carbonate weathering budget. It may reflect the weathering of exported carbonate sediments from the Andes and the weathering of carbonates drained by the western tributaries of the Ucayali Foreland part. As (Bouchez, 2009) point out, because this mineral is more weatherable than silicates, carbonate sediments are primarily dissolved in the Andes and Foreland zone. The Lowland and Shield area do not play much of a role in carbonate weathering. More than 80% of the CO₂ consumption in the Amazon Basin by carbonate weathering is recorded over the Andes and Foreland Amazon area.

To summarize, the Andes plays a strong role in terms of the weathering budget over the Amazon. The highest CWR sil, CWR carb and associated CO₂ consumption rates are recorded over this area. This might be due to the orogenic context, which combines the presence of fresh rocks, high runoff and high slopes, and which favors erosion processes and by consequence, chemical weathering rates.

Nevertheless, the residence time over this area is not long enough to consume all of the silicate sediments. The Foreland part acts as a primary deposition area where sediments are weathered again but with weaker chemical weathering rates. The combination of higher temperatures, higher runoff and a higher residence time for the sediments can favour weathering in this area. Note that the eastern Ucayali reliefs can also contribute to this result.

Carbonate weathering processes occur primarily in the Andes and Foreland Amazon Basins. Along the Lowland and shield parts, the silicate weathering processes appear to be already active. This area accounts for somewhat less than half of the CO₂ consumption by silicate weathering and thus appears to be an important factor in the inorganic C budget of the Amazon Basin. If the Amazon plain appears to be a consequent sink of inorganic CO₂ by weathering processes, it is also an important source of CO₂ from oxidation of petrogenic organic carbon. Bouchez et al. (2010a) estimated that Madeira floodplain would degassing ~0.25 Mt C/yr into the atmosphere which represents the same order of magnitude as the net CO₂ sequestration flux in this area associated with silicate weathering. This emphasizes the significance of petrogenic organic carbon oxidation in the large river floodplain in the carbon budget. If the Amazon plain appears to be a consequent sink of inorganic CO₂ by weathering processes, it is also an important source of CO₂ from oxidation of petrogenic organic carbon. Bouchez et al. (2010a) estimated that Madeira floodplain would degassing ~0.25 Mt C.year⁻¹ into the atmosphere which represents the same order of magnitude as the net CO₂ sequestration flux in this area associated with silicate weathering. This emphasizes the significance of petrogenic organic carbon oxidation in the large river floodplain in the carbon budget.

Inorganic carbon consumption of the Upper Amazon (Andes and Foreland basins) in the world budget

The Upper Amazon area (Andes and Foreland basins) represents around ~1% of the continental surface area and ~4% of the global water discharge. It contributes to 2-3% of the global CO₂ sil, 5-11% of the global CO₂ carb and 3-6% of the global CO₂ tot, according to literature data from world weathering studies (Gaillardet et al., 1999; Munhoven, 2002; Amiotte Suchet et al., 2003; Hartmann et al., 2009) (Table 5-7). This area provides a contribution to the global CO₂ sil similar to its water discharge contribution. In comparison, its contribution to the global CO₂ carb appears to be higher.

Over a surface area 1.8 times higher than the Upper Amazon basin, the net CO₂ sil and CO₂ carb fluxes of the Himalaya and Qinghai-Tibet plateau (Southern and southern-east Himalaya) ((Wu et al., 2008) are nearly equivalent. This signifies that higher CO₂ uptake rates are obtained in the Upper Amazon basin by comparison with the Himalaya and Qinghai-Tibet plateau. The difference of runoff value between both orogenic contexts explains these differences. Climate appears to be the primary parameter which controls the differences between these two orogenic contexts in term of weathering intensity (table 5-7).

The CO₂ carb rates calculated over the Upper Amazon basin are about 5,5 times higher than the CO₂ carb rate world average. For comparison, Himalaya and Qinghai-Tibet plateau CO₂ carb rates are about 2,3 times higher than world average (table 5-7). These two regions extend over ~3% of the continental area. They contribute to about 14% of the world CO₂ carb flux. The high CO₂ carb rates calculated in both orogenic areas is not only explained by higher runoff values but also by higher carbonates outcrop contents than the continental average.

The CO₂ sil rates calculated over the Upper Amazon basins are about 1,7 times higher than the world average. The CO₂ sil rates of Himalaya and Qinghai-Tibet plateau are slightly higher than the world average. Basaltic regions are known to be the highest CO₂sil sink on the continental surface and provide nearly 30 % of the net continental CO₂sil consumption (Dessert et al., 2003) (table 5-7). The CO₂ sil rates calculated in both orogenic areas are indeed lower than in basaltic regions. Mountainous environments are known to favour weathering processes in comparison to other non-basaltic environments (e.g. Dalai et al., 2002; Wu et al., 2005), because of their sustainability to the erosion processes which favour fresh mineral exposition to the weathering processes. To estimate the non-basaltic continental CO₂ sil rates, the global basalts CO₂ sil can be subtracted to the continental CO₂ sil (table 5-7). The CO₂ sil calculated for both orogenic basins are indeed higher than the non-basaltic continental surface. If we normalize the CO₂ sil rates by the runoff (CO₂ sil/Runoff), for a same runoff value, these orogenic contexts are 1,3 to 1,7 more active in term of CO₂ sil uptake than non-basaltic continental area. For reference, basaltic regions are 3,9 more active in term of CO₂ sil uptake than non-basaltic average continent.

The high CO₂ consumption rates in the Andes and Foreland part of the Amazon basin are primarily related with high runoff due to humid air masses trapped by reliefs. Outcrop lithology appears to be the second parameter that determines CO₂ consumption rates. These

rates are related to the exposure of fresh minerals by erosive activity either from fresh outcrop in steep slope environments or the resulting detrital sediments deposited in the foreland area.

Tableau 5-7. Table 7: CO₂ consumption by weathering in the Upper Amazon Basin (this study) as compared with the Himalayan River basins and continental world basins.

| studied area | references | surface (10 ⁶ km ²) | Runoff (mm.yr ⁻¹) | CO ₂ sil | | CO ₂ carb | | CO ₂ tot | |
|---|-----------------------------|---|----------------------------------|---|---|--|---|---|---|
| | | | | 10 ⁹ moles.yr ⁻¹ | 10 ³ moles.km ⁻² .yr ⁻¹ | 10 ⁹ moles.yr ⁻¹ | 10 ³ moles.km ⁻² .yr ⁻¹ | 10 ⁹ moles.yr ⁻¹ | 10 ³ moles.km ⁻² .yr ⁻¹ |
| World (exorheic area) | Gaillardet, 1999 | 99.3 | 391 | 11667 | 117 | 12333 | 124 | 24000 | 242 |
| World (total continent) | Munhoven et al., 2002* | 101.7 | 364 | 11100 | 109 | 7300 | 72 | 18400 | 181 |
| | Amiotte-Suchet et al., 2003 | 134 | 340 | 12833 | 96 | 8667 | 65 | 21500 | 160 |
| | Hartmann et al., 2009 | 135 | 299 | 12416 - 13916 ** | 102,6 - 115,0 | 6750 - 7333 ** | 60,6 - 63,2 | 19750 - 21250 * | 163,2 - 175,6 |
| Basaltic environments | Dessert et al., 2003 | 6.8 | 483 | 4080 | 454 | | | | |
| Non basaltic continental area (total continent) | | 127 | 289 - 332 | 8336-9836 | 66 - 77 | | | | |
| Himalaya - Qinghai-Tibet plateau *** | Wu et al., 2008 | 2.6 | 421 | 328 (288-368) **** | 126 (111 - 142) | 474 (454-494) **** | 182 (174 - 190) | 802 (742-862)** | 308 (285 - 332) |
| Andes and foreland Amazon basins | This study | 1.4 | 1146 | 406 (248.5 - 460.3) | 300 (192 - 340) | 601 (485.8 - 658) | 444 (375 - 486) | 1007 (817.7 - 1070.9) | 744 (631 - 791) |

* GEM-CO2 model, GRDC runoff data

** range of values from various scenarios

*** Include seven Chinese rivers, Ganges, Brahmaputra and Indus

**** range of value with 50%error on Ca/Na and Mg/Na sil.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded in the ORE-Hybam program in the French Institute for the development (IRD). We especially thank Pascal Fraizy, Philippe Vauchel, Francis Sondag, Nore Arevalo, the SENAMHI (Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología – Peru and Bolivia), the INAHMI (INAMHI Nacional de Meteorología e Hidrología – Ecuador), the ANA (Agência Nacional de Águas - Brazil), the UNALM (Universidad Agraria de La Molina - Peru), the UMSA (Universidad Mayor de San Andres - Bolivia), UNB (Universidade do Brasilia-Brazil) et UEA (Universidade do Estado do Amazonas - Brazil) and all members of the Observatory for Environmental Research HYBAM (Hydrogeodynamics of the Amazon basin), for providing hydrological and water chemistry data. We sincerely thank Jérôme Gaillardet with the help of Julien Bouchez for their constructive recommendations and we thank also the anonymous reviewers for their comments and observations which helped us improving this work.

Appendix 1 : Step by step description of the forward method and of other calculations.

This appendix presents the step by step calculations of the forward method and of other calculations applied in this study. The details for the selected coefficients are discussed in the text. Each calculation is applied for each complete sample and for each station.

Step 0 : The original data is the river samples concentration by month for each station and each element.

$$X_0 = X_{riv}$$

$$Si_0 = Si_{riv}$$

With $X = Cl, SO_4, HCO_3, Na, Ca, Mg, K$ (mmoles.l⁻¹)

$$TDS_{riv} = Ca + Mg + Na + K + Cl + SO_4 + HCO_3 + SiO_2 \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$$

$$TZ^+ = Ca + Mg + Na + K \text{ (}\mu\text{moles.l}^{-1}\text{ or } \mu\text{eq.l}^{-1}\text{)}$$

$$TZ^- = Cl + SO_4 + HCO_3 \text{ (}\mu\text{moles.l}^{-1}\text{ or } \mu\text{eq.l}^{-1}\text{)}$$

With TZ^+ and TZ^- are the cation and anion concentration respectively.

Calculation of the discharge weighted concentrations:

In the table 5-1 the discharge weighted concentration X_{riv} and Si_{riv} values are calculated as following:

- a) Calculation of the interannual monthly concentration

$$Cm_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^n Cm_i}{n}$$

With Cm_{ref} the monthly interannual concentration, Cm the monthly concentration and i the number of sampled year.

- b) Calculation of the monthly flux

$$Fm = Cm_{ref} \times Qm$$

With Fm = the interannual monthly flux and Qm the interannual monthly discharge (m³.s⁻¹).

- c) Calculation of the concentration weighted by the annual discharge.

$$C_{weight} = \frac{\sum_{j=1}^{12} Fm_j}{12 \times Q_y}$$

With C_{weight} the annual weighted concentration, j the month and Q_y the annual discharge average (m³.s⁻¹).

The incertitude given in the table 5-1 is propagation of 1 σ (deviation standard) calculated in the step a) for each interannual monthly concentration.

We tested various fluxes methods inventoried by Meybeck (1992) on the dataset. The fluxes give similar results in 20% range.

Step 1 : Atmospheric correction

This step corresponds to the calculation of the atmospheric inputs. 3 methods have been provided. These methods assume that all of the atmospheric inputs of major elements remain in the river water (Meybeck, 1983). The main hypothesis of this step is:

$$FX_{cycl} = FX_{atm}$$

With FX_{cycl} the flux of the element X from atmospheric inputs exported by the river and FX_{atm} the rain flux of the element X .

Where $FX_{\text{atm}} = X_{\text{atm}} \times P \times a$

$$FX_{\text{cycl}} = X_{\text{cycl}} \times R \times a$$

With X_{cycl} the concentration of the element X in the river derived from atmospheric inputs, X_{atm} , the concentration of the element X in the rain ($\mu\text{moles.l}^{-1}$), P the precipitation rate and R the runoff (mm.yr^{-1}). a is a correction unit coefficient depending on the unit of FX.

Method 1 : water balance (or P/R approach)

The P/R is the ratio of the precipitation and the runoff. To determine the cyclic concentration of the major elements X (Cl, SO_4 , Ca, Mg, Na, K) in the river, we applied the following calculation :

$$X_{\text{cycl}} = X_{\text{atm}} \times P/R$$

With X_{atm} the average concentration of the element X from rain data for each area.

This cyclic concentration represents the concentration of the element in the river due to atmospheric deposit. This method needs data of rain chemistry, precipitation rates and runoff.

In this study, (Espinoza Villar et al., 2009) data is used for the precipitation input. The ORE-HYBAM (<http://www.ore-hybam.org/>) database is used to calculate the runoff. The rain chemistry data (from literature and from this study) is used to the X_{atm} estimation. The uncertainty associated with this estimation is the propagation of 20% of uncertainty on precipitation rate (Espinoza, pers. com.) plus the deviation standard of X_{atm} for each unit area (Napo, Pastaza and Santiago / Marañón-Ucayali / Upper Madeira).

We can note that the increase of P/R from north to south reflects the climatic gradient presented above (table 5-4).

Method 2 : rain ratio method

Usually, the riverine Cl concentration is considered as entirely originating from atmospheric inputs. However, this assumption can only be applied to rivers that do not drain saline formations (Meybeck, 1983) or hydrothermal inputs, which is not the case in the studied areas. The Cl_{cycl} is the Cl concentration of river without saltrock or hydrothermal influence.

$$\text{Cl}_{\text{cycl}} = \text{Cl}'_{\text{riv}}$$

With Cl'_{riv} the Cl concentration of river without saltrock or hydrothermal influence.

In this study, per unit area, Cl_{cycl} value is determined using punctual river samples without saltrock and hydrothermal influence from the HYBAM database (<http://www.ore-hybam.org/>). Cl_{cycl} is estimated as $8 \mu\text{mole.l}^{-1}$ for the Ecuadorian basins, $5 \mu\text{mole.l}^{-1}$ for the Peruvian basins and $3 \mu\text{mole.l}^{-1}$ for the Bolivian basins. These values are in the range of (Stallard and Edmond, 1981) estimation who estimated a Cl_{cycl} value of $7 \mu\text{moles.l}^{-1}$ for the Amazonian basin area located 2500 km from the Atlantic Ocean.

In this method, to determine the X_{cycl} value in the river, we multiplied the Cl_{cycl} by the X/Cl of rain water (atmospheric ratio) following these equations :

$$X_{\text{cycl}} = \text{Cl}_{\text{cycl}} \times (X/\text{Cl})_{\text{atm}}$$

With $X = \text{SO}_4, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}$ (mmoles.l^{-1}) and $(X/\text{Cl})_{\text{atm}}$ is calculated for each unit area from rain samples.

The uncertainty associated with this methodology is the propagation of the deviation standard of $(X/\text{Cl})_{\text{atm}}$ from rain dataset for each unit area.

Method 3 : Mixed method (Cl_{cycl} is determined with the P/R approach and the other elements with $(X/\text{Cl})_{\text{atm}}$ values)

The third method consists of applying the second approach while taking into account the Cl_{cycl} values calculated in the first step.

$$\text{Cl}_{\text{cycl}} = X_{\text{atm}} \times P/R$$

$$X_{cycl} = Cl_{cycl} \times (X'/Cl)_{atm}$$

The total uncertainty associated with this methodology is the propagation of 20% uncertainty on precipitation rates and the propagation of the standard deviation of $(X/Cl)_{atm}$ average.

In all case : $HCO_3_{cycl} = Si_{cycl} = 0 \text{ mmoles.l}^{-1}$

$$\rightarrow TDS_{atm} = Cl_{atm} + SO_4_{atm} + HCO_3_{atm} + Na_{atm} + Ca_{atm} + Mg_{atm} + K_{atm} + Na_{atm} \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$$

\rightarrow The residual concentration is calculated following this equation :

$$X_1 = X_{riv} - X_{cycl}$$

With $X = Cl, SO_4, HCO_3, Na, Ca, Mg, K$ (mmoles.l⁻¹)

$$Si_1 = Si_{riv}$$

Step 2 : saltrock, pyrite and hydrothermal correction.

Depending on the basin characteristics, all remaining Cl and SO₄ are assumed to be derived from saltrock dissolution or all Cl and SO₄ to be derived from hydrochloric and sulfuric acids. In some cases (ex : Beni river) the Cl and SO₄ are not assigned to the same source.

Case 1 (all Cl and SO₄ is derived from saltrock dissolution)

$$Cl_{evap} = Cl_1$$

$$SO_{4evap} = SO_{4 1}$$

$$Na_{evap} = Cl_{evap}$$

If $Cl_{evap} > Na_{riv}$ the sample is not taken into account because this case is not adapted to the forward method. The silicate discrimination is based on remaining Na. If Na is equal to 0, the CWR calculations are biased. This case concerns only the samples with high chloride concentration in Marañón basin.

If SO_{4evap} is derived from CaSO₄

$$Ca_{evap} = SO_{4evap} \text{ and } Mg_{evap} = 0 \text{ mmoles.l}^{-1}$$

Or, if SO_{4evap} is derived from MgSO₄

$$Mg_{evap} = SO_{4 evap} \text{ (see text for details)}$$

When $Mg_{evap} < SO_{4 evap}$ the remaining SO₄ is assigned to Ca_{evap}.

With X_{evap} the X concentration derived from evaporites inputs.

In this case the hydrothermal and pyrite inputs are considered as null:

$$\rightarrow SO_{4 hs/pyr} = Cl_{hs} = 0 \text{ mmoles.l}^{-1}$$

Case 2 (all SO₄ is hot springs/pyrite derived and Cl is hot spring derived)

$$SO_{4 hs/pyr} = SO_{4 1}$$

$$Cl_{hs} = Cl_1$$

With SO_{4 hs/pyr} and Cl_{hs} the SO₄ and Cl derived from sulfuric and hydrochloric acids generated by hot spring and pyrite inputs.

$$\rightarrow Cl_{evap} = SO_{4evap} = Ca_{evap} = Mg_{evap} = Na_{evap} = 0 \text{ mmoles.l}^{-1}$$

The total dissolved solid concentration derived from this step is calculated following these equations:

$$\rightarrow TDS_{evap} = TZ^+_{evap} + TZ^-_{evap} \quad (\text{mg.l}^{-1})$$

$$\rightarrow TDS_{hs/pyr} = Cl_{hs} + SO_{4 hs/pyr} \quad (\text{mg.l}^{-1})$$

The sensibility test based on SO₄ source scenarios consists in propagating the results of the two cases for SO₄ inputs.

→ Residual concentration (mmoles.l⁻¹):

$$Na_2 = Na_1 - Na_{evap}$$

$$Ca_2 = Ca_1 - Ca_{evap}$$

$$Mg_2 = Mg_1 - Mg_{evap}$$

$$HCO_3\ 2 = HCO_3\ 1$$

$$Si_2 = Si_1$$

There is no residual Cl and SO₄ after this step.

Step 3 : silicates inputs

The silicate inputs are calculated following these equations (mmoles.l⁻¹) :

$$Na_{sil} = Na_2 \text{ (noted } Na^* \text{ in the text)}$$

$$Ca_{sil} = Na_{sil} \times (Ca/Na)_{sil}$$

$$Mg_{sil} = Na_{sil} \times (Mg/Na)_{sil}$$

With (Ca/Na)_{sil} and (Mg/Na)_{sil} the characteristic ratios of silicates (see text for details). A 50% of uncertainty is attributed to these ratios. The discussion about (Ca/Na)_{sil} and (Mg/Na)_{sil} is developed in the text. Two scenarios have been provided. The first use the world average silicate ratios from Gaillardet et al. (1999) data. The second use a silicate ratios from the relative proportion of the four types of silicate lithology exposed to the surface in each basin and the characteristic silicate ratios for each of these lithology.

$$K_{sil} = K_2$$

$$Si_{sil} = Si_2 (= Si_{riv})$$

$$\rightarrow TZ_{sil}^+ = Na_{sil} + Ca_{sil} + Mg_{sil} + K_{sil} \quad (mg.l^{-1})$$

$$\rightarrow CWC_{sil} = TZ_{sil}^+ + SiO_2 \quad (mg.l^{-1})$$

With TZ_{sil}⁺ the total cation concentration and CWC_{sil} the Chemical Weathering Concentration of silicates.

Step 4 : carbonates inputs

Any remaining cations not accounted for by rain, evaporites or silicates were attributed to carbonate weathering. The chemical weathering concentration of carbonates (CWC carb) is calculated as follows (concentrations in mmoles.l⁻¹):

$$Ca_{carb} = Ca_2 - Ca_{sil}$$

$$Mg_{carb} = Mg_2 - Mg_{sil}$$

$$HCO_3\text{ calcite/dolomite} = Ca_{carb} + Mg_{carb}$$

With HCO₃ calcite/dolomite the HCO₃ exclusively derived from carbonate mineral itself and not from CO₂ uptake by weathering processes.

$$\rightarrow CWC_{carb} = Ca_{carb} + Mg_{carb} + HCO_3\text{ calcite/dolomite} \quad (mg.l^{-1})$$

With Ca_{carb} and Mg_{carb} the concentration of Ca and Mg derived from carbonate weathering (mmole.l⁻¹) and CWC_{carb} the chemical weathering concentration of carbonate (mg.l⁻¹).

Step 5 : The pyrite/hot spring weathering effect.

Hydrochloric and sulfuric acid derived from hot spring and pyrite oxidation can produce H^+ . This H^+ can contribute to the weathering processes and complicate the estimation of CO_2 consumption by weathering processes.

We considered that these acids affect the carbonates and silicate weathering proportionally to their respective cation production (expressed in $mmoles.l^{-1}$):

$$Cl_{hs\ sil} = Cl_{hs} \times TZ^+_{sil} / (TZ^+_{sil} + TZ^+_{carb})$$

$$Cl_{hs\ carb} = Cl_{hs} \times TZ^+_{carb} / (TZ^+_{sil} + TZ^+_{carb})$$

$$SO_{4\ hs/pyr\ sil} = SO_{4\ hs/pyr} \times TZ^+_{carb} / (TZ^+_{sil} + TZ^+_{carb})$$

$$SO_{4\ hs/pyr\ carb} = SO_{4\ hs/pyr} \times TZ^+_{sil} / (TZ^+_{sil} + TZ^+_{carb})$$

Where $Cl_{hs\ sil}$ and $Cl_{hs\ carb}$ are the Cl derived from hydrochloric acid which contribute to the silicate and carbonate weathering respectively. $SO_{4\ hs/pyr\ sil}$ and $SO_{4\ hs/pyr\ carb}$ are the SO_4 derived from sulfuric acid which contribute to the silicate and carbonate weathering respectively.

Step 6 : Validation step.

This step allows validating the above calculations steps.

$$HCO_3\ carb = 2Ca\ carb + 2Mg\ carb - 2\ SO_{4\ hs/pyr}\ carb - Cl_{hs\ carb} \quad (mmoles.l^{-1})$$

$$HCO_3\ sil = 2Ca\ sil + 2Mg\ sil + Na\ sil + K\ sil - 2SO_{4\ hs/pyr}\ sil - Cl_{hs\ sil} \quad (mmoles.l^{-1})$$

With $HCO_3\ sil$ the HCO_3 derived from CO_2 uptake by silicate weathering and $HCO_3\ carb$ the sum of HCO_3 derived from CO_2 uptake by carbonate weathering and HCO_3 derived from carbonates mineral itself.

→ The following relation have to be verified:

$$HCO_3\ 2 = 2\ Ca_{(sil+carb)} + 2\ Mg_{(sil+carb)} + K_{sil} + Na_{sil} - 2\ SO_{4\ hs/pyr} - Cl_{hs}$$

Step 7 : CO_2 consumption

The CO_2 consumption can be estimated following these equations :

$$CO_2\ sil = Na_{sil} + K_{sil} + 2\ Mg_{sil} + 2\ Ca_{sil} - 2\ SO_{4\ pyr/hs\ sil} - Cl_{hs}$$

$$CO_2\ carb = Ca_{carb} + Mg_{carb} - 2\ SO_{4\ pyr/hs\ carb} - Cl_{hs}$$

$$CO_2\ tot = CO_2\ sil + CO_2\ carb$$

With $CO_2\ sil$ and $CO_2\ carb$ being the CO_2 uptake by weathering silicate and carbonate respectively. $CO_2\ tot$ is the total CO_2 uptake by silicate and carbonate weathering (in $mmoles.l^{-1}$).

The bicarbonate dissolved load in $mg.l^{-1}$ derived from CO_2 uptake can be calculated following these equations:

$$HCO_3\ sil = CO_2\ sil \times M_{HCO_3}$$

$$HCO_3\ CO_2\ carb = CO_2\ carb \times M_{HCO_3}$$

With $HCO_3\ sil$ and $HCO_3\ CO_2\ carb$ the HCO_3 derived from CO_2 uptake of silicate and carbonate weathering processes respectively, M_{HCO_3} the HCO_3 molar weight.

Step 8 : fluxes calculation

We calculate the concentration of each new parameter (TDS_{atm} , TDS_{evap} , $TDS_{hs/pyr}$, CWC_{sil} , SiO_2 , CWC_{carb} , CO_2_{sil} , CO_2_{carb} and CO_2_{tot}) independently for each monthly sample. This concentration can be expressed in $mmole.l^{-1}$ or in $mg.l^{-1}$. The annual flux can be calculated following the next steps :

- 1) Calculation of the interannual monthly concentration (in $mmoles.l^{-1}$ or $mg.l^{-1}$) :

$$Cm_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^n Cm_i}{n}$$

With Cm_{ref} the monthly interannual concentration, Cm the monthly concentration and i the number of sampled year.

- 2) Calculation of the monthly flux (in $moles.month^{-1}$ or $t.month^{-1}$):

$$Fm = Cm_{ref} \times Qm$$

With Fm the monthly interannual flux and Qm the monthly discharge.

- 3) Calculation of the annual flux (in $moles.yr^{-1}$ or $t.yr^{-1}$) :

$$F_{yr} = \sum_{j=1}^{12} Fm_j$$

With F_{yr} the annual flux of each parameter and j the month.

Other calculations: Estimation of the hot spring inputs in volcanic areas.

From literature data of hot spring water chemistry can be extracted and the $(X/Cl)_{hs}$ (molar unit) of hot spring inputs can be calculated (see text for details).

In the basins where hot spring inputs are assumed, Cl_{hs} is estimated. In the volcanic basins of this study, the remaining Cl after atmospheric correction ($Cl_{hs} = Cl_1$) is assigned to hot spring inputs. For each element X (with X = Ca, Na, K, Mg and HCO_3), the contribution of hot spring inputs can be calculated from the following equation:

$$X_{hs} = Cl_{hs} \times (X/Cl)_{hs} \quad (mmoles.l^{-1})$$

With Cl_{hs} the remaining Cl after atmospheric correction, X_{hs} the concentration of the element X in the river derived from hot springs inputs and $(X/Cl)_{hs}$ the ratio characteristic of hot spring inputs (from hot spring water chemistry data). The results can be compared to the HCO_3_{sil} and TZ_{sil}^+ calculated in the steps above.

5.2 Le bilan de carbone dans le bassin de l'Amazonie

5.2.1 Bilan de consommation de CO₂ sil

Nous avons précédemment montré que les bassins andins et d'avant-pays contribuent à 50-73% de la consommation de CO₂ sil du bassin de l'Amazonie. Cette observation implique que la zone de plaine et de bouclier est active en terme d'altération des silicates. Nous proposons ici de préciser ce bilan pour les bassins andins et d'avant-pays, les zones de plaine et les boucliers à partir des données de la littérature (Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003) (Figure 5-9).

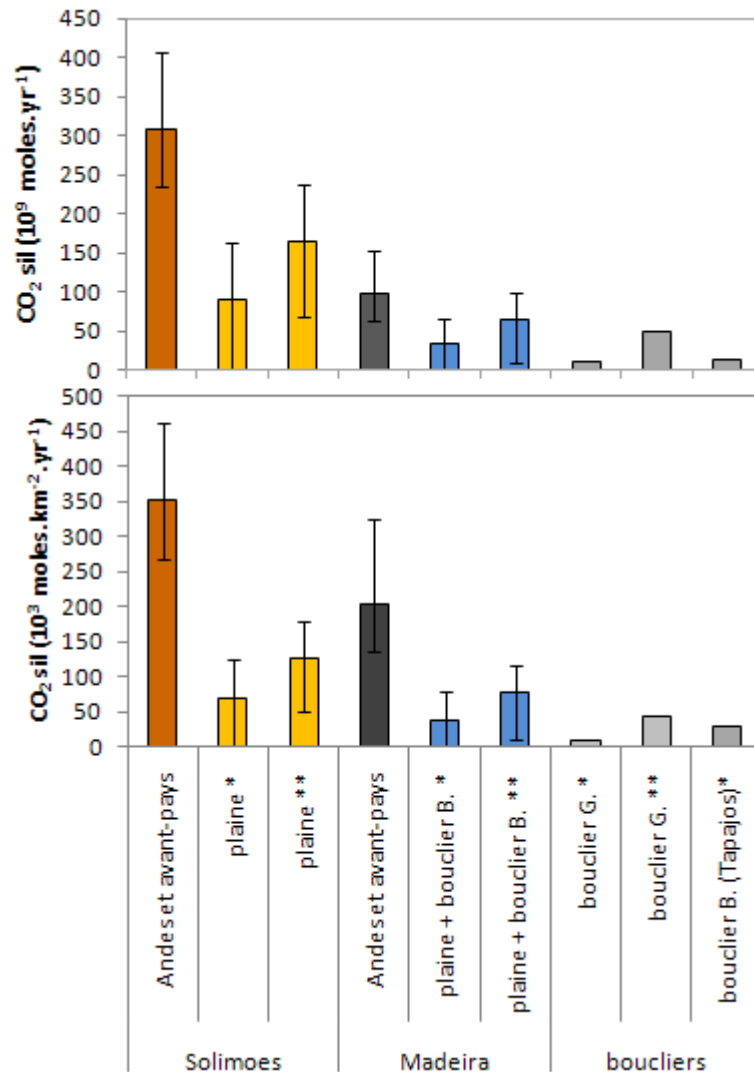


Figure 5-9. Flux et flux spécifiques de consommation de CO₂ sil dans les différents domaines amazoniens. * bilan calculé avec les données de Gaillardet et al. (1997) ; ** bilan calculé avec les données de Mortatti et Probst (2003). Andes+avant-pays Solimões à TAB, Andes+avant-pays Madeira à CE et COOP. boucliers B. : bouclier Brésilien ; bouclier G. : bouclier guyanais.

Comparativement au flux de consommation de CO₂ sil de l'Amazonie à Óbidos, la zone de plaine du Solimões serait responsable de 16-20% de la consommation de CO₂ sil par altération. Entre 10 et 15% du flux de CO₂ sil serait assuré par les zones de boucliers (incluant le bas Madeira). La consommation de CO₂ sil résiduelle serait assurée par la zone inter-cratonique et de bouclier de l'Amazonie.

En terme d'intensité de consommation de CO₂ sil, la zone andine et d'avant-pays du Solimões est la zone la plus active et la zone andine et d'avant-pays du Madeira est la seconde zone la plus active. Avec une consommation de CO₂ sil comprise entre 70 et 125.10³ moles⁻¹.km⁻².an⁻¹, la zone sédimentaire de plaine du Solimões apparaît être plus active en terme de consommation de CO₂ sil que les boucliers (10-44. 10³ moles⁻¹.km⁻².an⁻¹).

La zone de plaine du Solimões peut agir comme un puits de CO₂ par altération des silicates, d'une part à travers l'altération des dépôts sédimentaires actuels directement issus de l'érosion des Andes (dans les varzeas) et, d'autre part, à travers l'altération des anciennes formations sédimentaires actuellement à l'érosion (ex : bassins du Purus et du Juruá drainant l'arche de Fitzcarrald). Nous proposons dans le chapitre 7 d'explorer plus précisément cette variabilité spatiale des flux d'altération dans le bassin de l'Amazone, notamment, dans ce domaine de plaine du Solimões.

Dans la limite des méthodologies utilisées pour déterminer ces valeurs de CO₂sil, ces observations montrent donc que :

- les Andes sont le puits le plus intense de CO₂ sil dans le bassin de l'Amazone,
- la plaine du Solimões agit comme un puits significatif de CO₂ sil. L'enjeu est alors, d'identifier au sein de ce sous-bassin quels sont les domaines en altération. En effet, il s'agirait d'estimer le rôle relatif des tributaires de la plaine et des zones de dépôts alluviaux actuels,
- les boucliers sont de faibles puits de CO₂ sil du fait de la présence d'épaisses couches latéritiques et de la podzolisation de ces milieux.

5.2.2 Le bilan de carbone dans le bassin de l'Amazone

L'exportation de HCO₃ vers les océans rend compte de l'altération des milieux continentaux et reflète la consommation de CO₂ atmosphérique impliquée dans ces processus. Cette exportation ne reflète cependant qu'une partie du cycle continental du carbone.

Le carbone (C) est exporté par l'Amazone sous quatre formes. Le CO₂ dissous (pCO₂) et l'alcalinité (= HCO₃ pour les valeurs de pH considérées) correspondent à sa forme inorganique dissoute. Le carbone organique dissous et le carbone organique particulaire (DOC et POC) correspondent à l'origine biologique. Plusieurs études présentent le flux de ces différentes formes de C (ex : Devol et al., 1987 ; Richey et al., 2002 ; Moreira-Turcq et al., 2003 ; Mayorga et al., 2005). Nous proposons ici de replacer les flux de HCO₃ calculés dans les différents domaines amazoniens à partir des données HYBAM (chapitre 2) dans le bilan de carbone total exporté par l'Amazone. Notons que le carbone inorganique peut aussi être transporté sous forme particulaire dans les cours d'eau, généralement sous forme de calcite résiduel ou néoformé (sous l'influence de l'activité biologique par exemple) (Grosbois et al., 2001 ; Grosbois et al., 2010). Cette forme peut être rencontrée dans les bassins drainant des formations carbonatées ou présentant, à certaines périodes de l'année, des conditions physico-chimiques favorables (proche état de saturation vis-à-vis de la calcite). Les conditions de milieu des eaux de l'Amazone à l'exutoire des principaux tributaires ne permettent

théoriquement pas une présence significative de cette forme de C inorganique particulaire. Cette source potentielle de C est donc ignorée dans la présente description.

La pression partielle de CO₂ dans les eaux de rivière est nettement supérieure à la pCO₂ de l'atmosphère (4,35±1,9 matm à 5±3,3 matm en moyenne annuelle dans les tributaires majeurs, Richey et al., 2002). La pCO₂ des eaux des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie varie entre 0,6 et 20 matm (annexe 5). A travers le dégazage de CO₂, les eaux de rivière ainsi que la solution du sol peuvent constituer une source de CO₂ atmosphérique. A partir d'échantillons d'eau de l'Amazonie et de ses principaux tributaires, Devol et al. (1987) estiment que le dégazage de CO₂ du bassin de l'Amazonie correspond à environ 14t C-CO₂/an soit le même ordre de grandeur que la production de C-inorganique exportée sous forme dissoute (HCO₃+CO₂ = 16 t C-CO₂/an). En incluant les surfaces inondées et la variation temporelle de la pCO₂ de ces eaux, Richey et al. (2002) estiment que l'Amazonie centrale dégazerait près de 120±30 tC.km⁻².an⁻¹ soit près de 0,5 Gt.an⁻¹ de CO₂. Cette valeur correspond à près de 10 fois la quantité de carbone que le fleuve transporte sous forme organique vers l'océan. Mayorga et al. (2005) montrent par des mesures de carbone 14 que le CO₂ dégazant au niveau du fleuve est nettement plus jeune (moins de 5 ans) que la majorité de la matière organique transportée par le fleuve (100-1000 ans). Ceci met en évidence l'extrême rapidité du recyclage de carbone entre la végétation, les sols et enfin, le milieu aquatique où il rejoint à nouveau l'atmosphère. Une conséquence majeure de ces travaux est que sans prendre en compte le dégazage de carbone par les surfaces aquatiques, le pompage de carbone par la biosphère est surestimé.

Le carbone organique particulaire exporté par les cours d'eau peut avoir deux origines, l'une récente et l'autre « pétrogénique ». Le carbone organique récent n'affecte pas le bilan carbone sur le long terme ou, s'il est séquestré, il peut en constituer un puits (Galy et al., 2007). Par contre, l'oxydation du carbone organique « pétrogénique » au cours de son transfert vers les océans est une source de CO₂ vers l'atmosphère (Bernier, 2004). La distinction de ces deux sources est donc importante à considérer pour l'étude du cycle du carbone sur le long terme. Bouchez et al. (2010a) estiment que près de ~0,25Mt C.an⁻¹ sont émis vers l'atmosphère par oxydation du C pétrogénique au cours du transfert des sédiments dans la plaine, cette production de C est du même ordre de grandeur que le C consommé par altération des silicates dans cette région.

La figure 5-10 présente les flux de C exportés sous ses différentes formes (COP, COD, C-HCO₃, C-CO₂ dissous) par les tributaires du bassin de l'Amazonie. L'Amazonie exporte principalement le C sous forme organique (Carbone organique total ~ 55% du C produit) et essentiellement sous forme dissoute (COD ~ 46% du C produit) (d'après Devol et al., 1987 et Moreira-Turcq et al., 2003).

Sous sa forme inorganique, le CO₂ dissous représente près de 30% des exportations de l'Amazonie à Óbidos et atteint près de 70% des exportations de C inorganique dans le Negro.

Avec près de 30% des apports de C total, le haut Solimões est le principal producteur de carbone de l'Amazonie dès la sortie de l'avant-pays (TAB-VGr). Néanmoins, sa contribution est variable selon le paramètre considéré. En effet ce bassin contribue à plus de 60% à la production de HCO₃ de l'Amazonie à Óbidos. Il contribue à environ 50% de la production de

POC du fait de la quantité importante de sédiments qu'il exporte, cependant, il ne contribue qu'à 13% du CO_2 dissous et à 15% de la production de COD de l'Amazone à Óbidos (d'après Tardy et al., 2009). L'intense activité végétale de la plaine et des boucliers constituent les sources principales de ces formes de C (COD et CO_2 dissous) (Devol et al., 1987).

En comparaison, le Madeira ne contribue qu'entre 10 et 15% aux exportations de COD, de C- CO_2 dissous et de C- HCO_3 , par contre il contribue à près de 25% du COP.

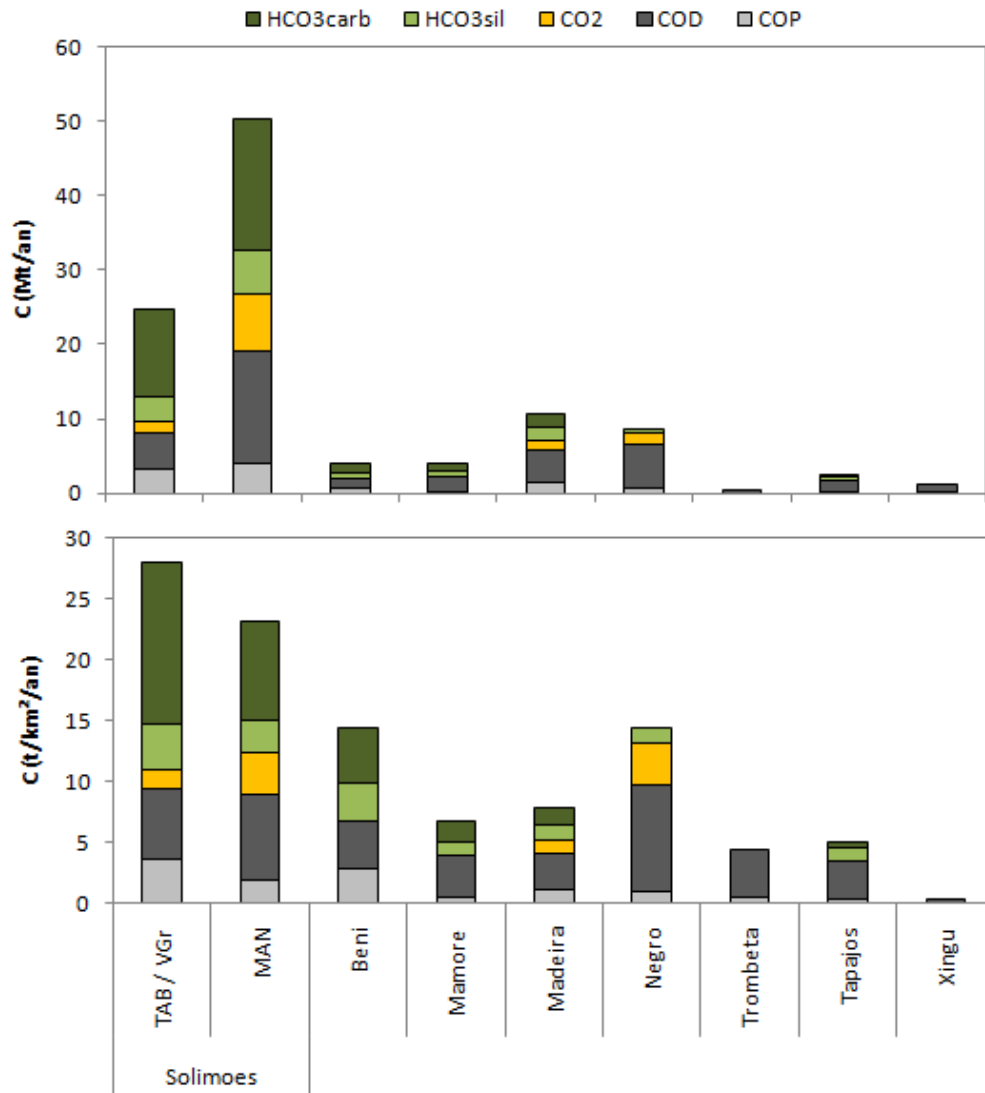


Figure 5-10. Flux et flux spécifiques d'exportation de C par les principaux tributaires de l'Amazone. HCO_3sil : carbone dérivé de l'altération des silicates; Carbone inorganique sous forme de HCO_3 (cette étude), de CO_2 dissous (Devol et al., 1987 ; Tardy et al., 2010) ; DOC - carbone organique dissous ; COP - carbone organique particulaire (Moreira-Turcq et al., 2003 ; Seyler et al., 2006). Les valeurs de CO_2 ne sont pas reportées pour le Beni, le Mamoré, le Trombetas, le Tapajós et le Xingu.

⇒ D'après cette analyse, il apparaît que les bassins amont de l'Amazone, en particulier le haut Solimões, sont les principaux producteurs de HCO_3 et de COP tandis que le reste du bassin domine le bilan de production de COD et de C- CO_2 dissous. Les exportations de C par l'Amazone vers les océans sont dominées par le COD (47% du C, en Mt.an^{-1}), puis par le C- HCO_3 (31% du C), par le CO_2 (14% du C) et enfin par le COP (8% du C). Même s'il n'est pas dominant, le C dérivé des

phénomènes d'altération (C-HCO₃) a donc une importance majeure dans le bilan d'exportation de C de l'Amazonie.

5.3 Comparaison des flux spécifiques de consommation de CO₂ sil des bassins amont de l'Amazonie à ceux de différents contextes mondiaux

Nous proposons ici de comparer les flux spécifiques (ou taux) de consommation de CO₂ par altération des roches silicatées (CO₂sil) déterminés dans le cadre de cette étude (sous-chapitre 5.1) avec ceux des principales chaînes de montagnes tectoniquement actives (Himalaya, Rocheuses, Alpes) et d'autres contextes telles que des chaînes de montagnes anciennes (Alpes australiennes) ou certaines provinces basaltiques.

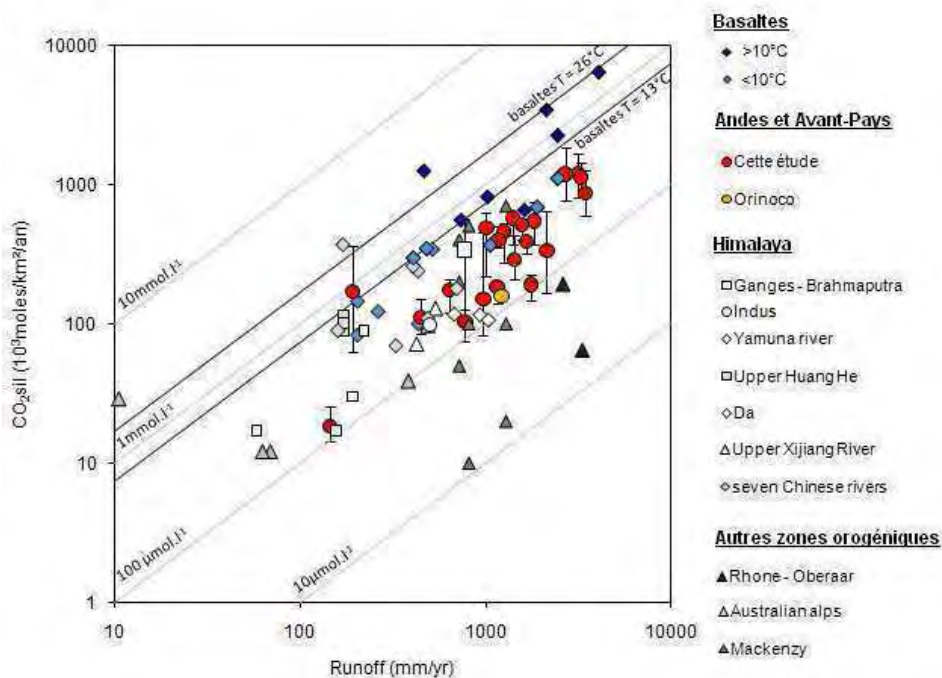


Figure 5-11. Flux spécifiques de consommation de CO₂ sil (10³ moles.km⁻².an⁻¹) en fonction de l'écoulement (Runoff en mm.an⁻¹) pour les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (flux aval soustraits des apports amont), de l'Orénoque à l'exutoire (Edmond et al., 1996), des régions basaltiques (Dessert et al., 2003, Pokrovsky et al., 2005), des rivières himalayennes (Galy et France Lanord, 1999 ; Dalai et al., 2002 ; Wu et al., 2005, 2008 ; Moon et al., 2007 ; Hren et al., 2007 ; Xu et al., 2007), des Alpes (Hosein et al., 2004), des Alpes australiennes (Hagedorn et Cartwright, 2009) et des rocheuses nord américaines (Gaillardet et al., 2003). Pour référence la loi de Dessert et al. (2003) est appliquée pour 13 et 26 °C. (CO₂ sil= Rf * 323,44 exp(0,0642 T) avec Rf en mm.an⁻¹ et T en °C).

La figure 5-11 présente ces taux de CO₂ sil pour les bassins andins et d'avant-pays, pour d'autres contextes orogéniques situés à différentes latitudes ainsi que les valeurs déterminées pour les basaltes à l'échelle mondiale. Les valeurs présentées pour le bassin de la rivière Mackenzie (Gaillardet et al., 2003) ont été déterminées selon 3 scénarios dont les résultats sont très contrastés. Parmi ces résultats, les taux les plus importants sont similaires à ceux mesurés dans les Andes et dans les provinces basaltiques les plus froides (<10°C) pour un écoulement équivalent. Le scénario produisant ces résultats considère cependant l'ensemble

de la masse dissoute comme issue de l'altération des silicates (aux apports atmosphériques près) sans prendre en compte les éventuels apports des carbonates. Ces valeurs sont présentées sur la figure 5-11. Afin de comparer des valeurs déterminées selon la même méthodologie elles ne seront néanmoins pas considérées dans l'analyse suivante. Pour référence, nous présentons la loi d'Arrhenius appliquée à la consommation de CO₂ par altération des basaltes dont les coefficients ont été définis par Dessert et al. (2003). Les valeurs de température considérées sont celles des bassins andins et d'avant-pays étudiés (13 à 26°C). Elles ont été calculées à partir des valeurs d'altitude selon la relation proposée dans le chapitre 1.2.3.3.

Globalement, nous constatons que plus l'écoulement est important, plus le taux de consommation de CO₂ sil l'est aussi. Au premier ordre, le contexte andin et d'avant-pays présente une relation entre CO₂ sil et écoulement similaire à celle rencontrée dans le contexte himalayen. Comme précédemment montré (partie 5.1), les valeurs déterminées pour l'Himalaya sont cependant liées à des valeurs d'écoulement plus faibles. Les taux de CO₂ sil normalisés à l'écoulement (CO₂ sil/runoff) sont du même ordre de grandeur en contexte andin et himalayen, suggérant une intensité de consommation relativement homogène. Néanmoins, du fait des plus forts écoulements en contexte andin, ce dernier demeure un consommateur de CO₂ plus intense. Pour des latitudes similaires, le système orogénique ancien des Alpes australiennes (Dévonien) présente des taux de consommation de CO₂ sil normalisés à l'écoulement du même ordre de grandeur que ceux proposés pour les contextes orogéniques jeunes. Ces contextes étant moins humides ils sont cependant moins consommateurs de CO₂ sil par unité de surface.

En normalisant par l'écoulement, les bassins montagneux situés à des latitudes plus importantes (Rocheuses, Alpes) présentent des taux de CO₂ sil plus faibles que les deux autres contextes orogéniques observés (Andes et Himalaya). Ces bassins de hautes latitudes sont caractérisés par des températures plus faibles. Cette observation confirme l'effet de la température sur l'altération silicatée en contexte orogénique. Les taux de CO₂ sil enregistrés dans les bassins du Napo, du Marañón et de l'Ucayali ($> 500 \cdot 10^3 \text{ moles} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) sont similaires à ceux obtenus dans les bassins basaltiques les plus froids. Les bassins basaltiques étant les zones les plus actives en terme d'altération (et donc de consommation de CO₂ sil), ce constat souligne l'importance de la présente zone d'étude dans la consommation de CO₂. Comme nous l'avons antérieurement montré, le taux moyen de CO₂ sil du contexte andin est plus faible que celui des basaltes à l'échelle mondiale. Si l'on applique la loi de consommation de CO₂ sil des basaltes (Dessert et al., 2003) pour les températures caractéristiques des bassins étudiés (entre 13 et 26°C), les taux enregistrés dans le haut Amazone sont effectivement plus faibles que ceux modélisés par cette relation.

Cette analyse rapide permet de mettre en avant que :

- les bassins andins et d'avant-pays présentent des taux de CO₂ sil particulièrement importants à l'échelle mondiale. Du fait d'un écoulement intense, ces taux peuvent être équivalents à ceux mesurés dans certains milieux basaltiques. Ce type d'observation avait aussi été relevé pour certains petits bassins himalayen (West et al., 2002)

- au premier ordre, les contextes orogéniques semblent obéir d'une part à un comportement relativement homogène vis-à-vis de l'écoulement et d'autre part à une loi de type Arrhenius. Cette hypothèse pourrait expliquer premièrement que les taux de CO_2 sil observés dans les Andes sont plus importants que ceux observés dans le domaine himalayen du fait d'un écoulement plus intense. Deuxièmement, du fait de la diminution des températures avec l'éloignement vis-à-vis de l'équateur, elle pourrait expliquer que ces taux de CO_2 sil andins sont supérieurs à ceux observés à des latitudes plus importantes,
- si cette loi d'Arrhenius semble globalement contrôler cette distribution, il est difficile de proposer une relation précise du fait des sources d'incertitudes liées à la détermination de ces taux de CO_2 sil que nous nous sommes attachés, en partie, à estimer. Ces sources d'imprécision sont aussi partiellement présentées dans certaines études (ex : Galy et France-Lanord, 1999 ; Gaillardet et al., 2003).

5.4 Limites de la méthodologie adoptée

Les limites suivantes peuvent être avancées concernant la méthode et les choix adoptés dans l'estimation des flux d'altréaion par pôle de production :

- les apports anthropiques sont négligés alors que la production de Na et Cl peut être particulièrement perturbée par ces apports (chapitre 3). Cet effet anthropique pourrait être significatif dans le calcul du bilan d'altération des évaporites (halite). Le bilan d'altération des carbonates et silicates calculé n'est cependant pas modifié par cette « erreur ». En effet, l'activité anthropique dans le cas du rio Tigre contribue aux apports de Na et Cl selon un rapport proche de 1,
- la quantification des contributions relatives de SO_4 est impossible à définir selon l'état actuel des connaissances, la prise en compte d'un test de sensibilité sur cette valeur a permis de tester l'effet potentiel de l'oxydation de la pyrite sur le bilan d'altération,
- le point le plus critiquable concerne le choix des ratios de Ca/Na sil et Mg/Na sil pour la discrimination des contributions d'origines silicatée et carbonatée dans le bilan d'altération. La méthode adoptée permet de considérer une variation à grande échelle de la nature des lithologies majeures, néanmoins, régionalement, la géochimie des classes lithologiques considérées est très variable (ex : Pinto et al., 2004 pour des formations sédimentaires gréseuses de Bolivie). Comme précédemment présenté, l'ensemble des méthodes généralement proposées pour le choix des valeurs de ces rapports est critiquable.

Les flux d'altération par familles lithologiques présentées, ainsi que ceux estimés selon une démarche similaire dans d'autres contextes, sont donc à considérer avec prudence. En considérant cette erreur « méthodologique » comme homogène dans les différentes études, un exercice de comparaison des bilans d'altération de ces différentes sources peut être proposé.

Les démarches complémentaires permettant de réduire ce type d'erreur repose sur la prise en compte de la diversité minéralogique présente dans chaque contexte

ou/et sur l'utilisation d'indicateurs géochimiques complémentaires (ex : isotopie Sr, C, ...) (ex : Gaillardet et al., 1997 ; Ryu et al., 2008 ; Brunet et al., 2005) ou/et sur la modélisation précise des réactions potentielles d'altération dans les conditions de milieux enregistrées (ex : Goderris et al., 2006 ; Roeland et al., 2010 ; Beaulieu et al. ; soumis).

Les valeurs déterminées dans le cadre de la présente étude permettent néanmoins de présenter un ordre de grandeur des taux d'altération par « end-member ». Il conviendra d'être prudent dans leur exploitation.

Par ailleurs, nous avons présenté ici les flux de consommation de CO₂ par altération des silicates de la zone orogénique active du bassin de l'Amazone. Sur le long terme, l'activité orogénique peut cependant agir comme une source de CO₂ via 3 phénomènes :

- Dégazage de CO₂ lié à l'activité métamorphique (ex : Kerrick et Caldeira, 1998 ; Evans et al., 2004).
- Oxydation de la pyrite comme source d'acidité alternative à celle dérivée du CO₂ atmosphérique (partiellement traité dans cette étude – autres ex : Calmels, 2007 ; Beaulieu et al., soumis).
- Oxydation du carbone organique « pétrogénique » (ex : Berner, 2004 ; Bouchez et al., 2010a).

Afin de mieux contraindre le rôle de la mise d'une chaîne de montagne dans le cycle long terme du C et son action sur le climat, estimer ou préciser l'estimation des sources de CO₂ liées au contexte orogénique serait une recherche complémentaire à mener dans le présent contexte géographique.

L'estimation des flux de consommation de CO₂ sil présentés ici correspond donc à une première étape dans l'évaluation du rôle de l'activité orogénique andine sur son bilan de C « long terme ».

5.5 Conclusion chapitre 5

Ce chapitre a permis de présenter le bilan d'altération des domaines andins et d'avant-pays de l'Amazone et de comparer ces valeurs à celles mesurées à l'exutoire de l'Amazone ainsi qu'à celles évaluées dans différents contextes à l'échelle mondiale. Cette démarche a permis de montrer que les bassins andins et d'avant-pays présentent les taux de consommation de CO₂ sil particulièrement élevés comparativement aux valeurs mondiales. L'intensité de l'écoulement explique en grande partie cette observation. Cette dernière rejoint celle de France-Lanord et al. (2003) dans le contexte himalayen. En effet, comme suggéré par Raymo et Ruddiman (1992), en plus de l'effet d'exposition de matériel « frais » aux phénomènes d'altération, l'activité orogénique peut favoriser la consommation de CO₂ sil à travers la mise en place de conditions climatiques particulièrement pluvieuses en lien avec la modification des circulations atmosphériques.

Par ailleurs, cette analyse a permis d'identifier les zones de sédimentation comme actives en terme d'altération des silicates à l'échelle du bassin de l'Amazone.

Dans le chapitre 6 nous proposons dans un premier temps de comparer le bilan d'érosion physique avec celui d'altération des silicates dans les bassins andins de l'Amazone. Dans un second temps, nous proposons d'identifier le rôle des zones d'avant-pays dans ces bilans d'altération.

Les valeurs de TZ⁺ sil déterminées ici seront utilisées comme indicateurs des taux d'altération d'origine silicatée dans les différents bassins andins. Par la suite, nous proposons de nous affranchir des erreurs liées à la méthodologie adoptée. Pour ce faire, nous privilégierons la présentation du flux total de production d'un élément donné ou de matières dissoutes comme proxy du flux d'altération, sans distinguer quantitativement les sources de production potentielle.

CHAPITRE 6

COMPARAISON DES BILANS D'ALTERATION ET D'EROSION DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE OU LE ROLE DU CLIMAT ET DE LA DYNAMIQUE TECTONIQUE

Chapitre 6. COMPARAISON DU BILAN D'ALTERATION ET D'EROSION DES BASSINS ANDINS ET D'AVANT-PAYS DE L'AMAZONE OU LE ROLE DU CLIMAT ET DE LA DYNAMIQUE TECTONIQUE

A l'échelle globale et sur le long terme, les phénomènes d'érosion et d'altération sont associés (Godderis et François, 1995 ; Kump and Arthur, 1997 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Dupré et al., 2003). Ils contribuent ensemble à la dégradation des surfaces continentales et sont impliqués dans les échanges d'énergie et de matière avec l'activité tectonique et le climat. L'étude du lien entre altération et érosion dans les contextes orogéniques actifs doit permettre de mieux appréhender le rôle de ces chaînes de montagnes dans les échanges d'énergie et de matière entre les compartiments terre-océan-atmosphère et notamment dans le cycle du carbone.

Si à l'échelle de temps géologique il a été montré que ces deux processus sont associés, à une échelle de temps plus réduite correspondant à un pas de temps actuel d'observation (ex : au cours du cycle hydrologique), la question reste ouverte. Certains auteurs montrent une relation entre érosion et altération à une échelle globale (ex : Gaillardet et al., 1999b), dans des contextes basaltiques ou en domaines granitiques d'orogène (Riebe et al., 2001 ; Millot et al., 2002). Cette association est interprétée comme un rôle de mise à l'affleurement de minéraux frais par les phénomènes d'érosion ; ces minéraux frais seront alors susceptibles d'être altérés augmentant ainsi les taux de production de matières dissoutes de ces environnements. Ce processus est nommé « weathering limited erosion » car le facteur limitant en terme de production de matières dissoutes est la cinétique d'altération, c'est-à-dire la vitesse de dissolution à l'interface minéral-solution. Trois types de lien entre altération et érosion peuvent être définis (ex : Culling, 1960; Carson et Kirkby, 1972) et ont été appliqués au contexte amazonien par Stallard (1985). A l'équilibre, ce phénomène maintient une épaisseur de sol constante. Dans ce cas, la quantité de matière exportée par érosion serait équivalente à celle exportée à travers l'enfoncement du front d'altération. En régime « weathering limited erosion », la quantité de matière exportée est très supérieure à la matière enlevée au niveau du front d'altération impliquant une réduction drastique de l'épaisseur du sol. Au contraire, en régime « transport limited erosion », les phénomènes d'érosion ne compensent pas les phénomènes d'altération et le profil du sol a tendance à augmenter en épaisseur et à isoler la roche mère des facteurs d'altération et en particulier des apports hydriques. Le régime « weathering limited erosion » est caractéristique des zones de montagne. Dans ce cas, les autres facteurs d'altération contrôlent l'altération. Par exemple, en milieu de hautes montagnes, le taux d'altération a tendance à diminuer avec l'altitude (Drever et Zobrist, 1992 ; Drever et Finley, 1993) tandis que l'érosion a tendance à croître avec l'augmentation de la pente. Ce phénomène est lié au fait que la plupart des minéraux sont exportés sous forme solide et que seuls les plus réactifs contribueront à la charge dissoute. Le régime « transport limited erosion » est caractéristique des milieux latéritiques en milieu tropical.

La présence d'un sol ayant une épaisseur suffisante est nécessaire afin d'assurer un temps de contact suffisant entre le fluide et le solide et permettre ainsi une altération significative. Dans les milieux dans lesquels les roches mères (minéraux primaires) sont à l'affleurement et soumis à une dynamique d'érosion intense, les taux d'altération seront plus faibles que ceux mesurés dans les environnements dans lesquels une couverture pédologique est préservée (Anderson et Dietrich, 2001 ; Anderson et al., 2002). Cette observation se justifie principalement par le fait qu'une couverture pédologique suffisamment épaisse permet un temps de résidence de l'eau plus long favorisant donc la surface de contact eau-roche (Gabet et Mudd, 2009).

A une échelle spatiale et temporelle plus importante la modélisation de la mise en place des chaînes de montagnes permet de comparer l'évolution temporelle des taux d'érosion et celui des taux d'altération. Dans des conditions théoriques tectoniques et climatiques constantes et homogènes, les taux d'érosion ont tendance à augmenter avec un effet retard par rapport à la mise en place de l'orogène. Cet effet est lié au temps de mise en place du réseau hydrographique (ex : Davy et Crave, 2000 ; Carretier et al., 2009a). Les taux d'érosion s'accroissent ensuite jusqu'à atteindre une valeur limite dépendante du taux de surrection. Ce phénomène d'accélération des taux d'érosion est visible dans les chroniques de déposition des produits d'érosion de l'Himalaya (Métivier et al., 1999 ; Clift, 2006). A cette valeur limite, ces phénomènes d'exportation de matière compenseraient l'apport de matière par les phénomènes de surrection. Il y a alors équilibre entre le volume de chaîne se formant et le volume de matière exportée. Peu d'études ont proposé de modéliser le lien entre la dynamique de l'altération en fonction de « l'étape de vie » de la chaîne de montagnes et parallèlement à la dynamique de l'érosion. Dans ce contexte de montagnes, la dynamique d'altération dépendrait du processus « weathering limited ». En intensifiant un facteur favorisant l'altération (précipitations par exemple), les taux d'érosion ne seraient pas modifiés.

Von Blanckenburg et al. (2004) montrent que pour observer une dynamique d'érosion et d'altération intense, le milieu doit être soumis à une activité tectonique. En effet, même dans le contexte de fortes pentes des montagnes tropicales sri-lankaises, ces taux d'érosion et d'altération ne sont pas particulièrement élevés du fait d'une faible activité tectonique.

En montagne, en contexte de fortes pentes, les sédiments grossiers issus des phénomènes d'érosion peuvent être transportés tandis qu'en zone de piedmont la modification des contraintes hydrodynamiques favorise leur sédimentation. Ainsi, des minéraux « frais » peuvent s'accumuler dans cette première zone de dépôt. Dans le cas de l'Amazonie, la zone de transition chaîne – montagne (avant-pays) réunit des conditions particulièrement favorables à l'altération de minéraux frais (contenant des éléments mobiles). En effet, cette zone d'avant-pays est soumise à des températures élevées, à un climat particulièrement humide sous l'influence du barrage des masses d'air humide par la chaîne andine et à une activité biologique accrue favorisant la libération de matières organiques, des pH plus faibles et la circulation hydrique importante dans les sols. En contexte amazonien, globalement, les produits d'érosion mécanique, issus des zones andines, sédimentent dans les zones d'avant-pays en subsidence (ex : avant-pays Madeira) (Guyot et al., 1996 ; Aalto et al., 2006 ; Baby et al., 2009) et tendent à être exportés directement vers la plaine lorsque ces zones sont en

soulèvement (ex : avant-pays Napo) (Laraque et al., 2007 ; Baby et al., soumis). Dans certaines zones, cette relation est plus complexe à définir (Marañón-Ucayali).

Afin d'explorer le lien entre érosion et altération, nous traitons deux questions dans ce chapitre. D'une part, nous cherchons à identifier les liens entre variabilité spatiale des taux d'altération des silicates et les taux d'érosion dans les domaines andins. D'autre part, nous évaluons le rôle des zones d'avant-pays dans le bilan d'altération totale (sans distinction d'origine des matières dissoutes) de chaque hydrosystème étudié. Cette seconde partie propose de mettre en parallèle les dynamiques d'altération, d'érosion/sédimentation et l'activité tectonique de ces systèmes. Dans ce second volet, nous ne proposons pas de quantifier le lien direct entre processus d'altération et d'érosion mais plutôt de mettre en parallèle leur bilan respectif vis-à-vis des phénomènes tectoniques et de capacité de transport des bassins andins et ceux d'avant-pays. Le lien qualitatif entre ces mécanismes d'érosion/altération est proposé à travers l'interprétation des bilans.

Nous avons étudié pour chaque hydrosystème ces deux aspects selon deux axes géographiques : un axe nord-sud pour le domaine andin et un axe ouest-est depuis les domaines andins jusqu'aux bassins d'avant-pays.

Les taux d'érosion utilisés dans ce sous-chapitre ont été produits dans le cadre du programme PHICAB/HYBAM (Guyot, 1993 ; Guyot et al., 1996 ; Baby et al., 2009 ; Armijos, 2010 ; Guyot et al., 2011 ; Armijos et al., in prep.a,b). Ces flux d'érosion sont calculés à partir de prélèvements décennaires d'échantillons d'eau de surface et de «jaugeages solides », c'est-à-dire l'analyse de la répartition de la masse solide dans la section de rivière (Guyot, 1993 ; Guyot et al., 1995b ; Fillizola et Guyot, 2004, 2009 ; Armijos et al., in prep.a,b). Concernant le flux d'altération, selon l'axe nord-sud, nous exploitons les valeurs de TZ^+ sil calculés dans le précédent chapitre (chapitre 5.1). Cette variable nous permet de qualifier la variabilité spatiale des seuls taux d'altération des silicates en zone de montagnes. Suivant l'axe Ouest-Est, nous considérons les taux de production de MD (MD = cations + anions) calculés dans le chapitre 2. Cette approche nous permet de présenter le rôle de la zone de montagnes et de la zone d'avant-pays dans le bilan d'altération total sans distinction de l'origine des matières dissoutes.

6.1 Axe Nord-sud : variabilité des taux d'érosion et d'altération des bassins andins de l'Amazonie

La variable explicative de premier ordre de la distribution des valeurs TZ^+ sil (cations libérés par l'altération des silicates), toutes lithologies confondues, est l'écoulement (Figure 6-1 A et B). Les bassins volcaniques d'Equateur (Napo, Pastaza et Santiago) produisent des flux spécifiques de TZ^+ sil supérieurs aux autres bassins d'une part du fait d'une valeur d'écoulement importante et d'autre part du fait d'une altérabilité plus importante des roches volcaniques. En effet, à écoulement équivalent, ces bassins présentent des concentrations de TZ^+ sil supérieures aux autres bassins (Figure 6-1 A et B) (Concentration = TZ^+ sil / écoulement). Cette observation est particulièrement vérifiée pour les bassins du Pastaza, du Jatunyacu et du Coca (respectivement aux stations PUN, DJI et SEB).

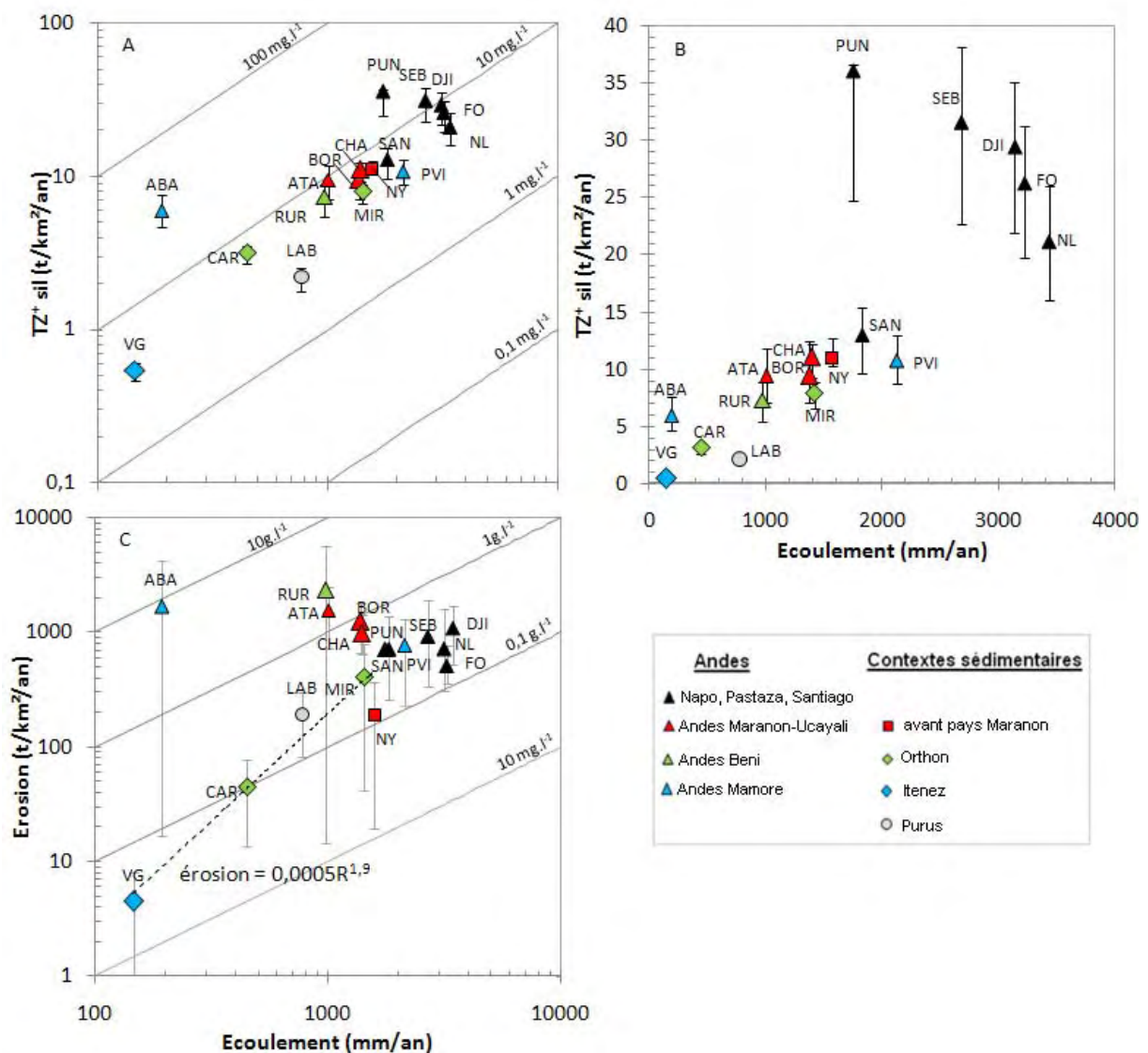


Figure 6-1. TZ^+ sil en fonction de l'écoulement (échelle log : A - échelle linéaire : B) et taux d'érosion en fonction de l'écoulement (C) (échelle linéaire). (Les apports aval ne sont pas soustraits des apports amont). Concernant les bassins d'avant-pays, seules les valeurs des stations directement soumises aux apports andins amont sont reportées.

Concernant la distribution des taux d'érosion en fonction de l'écoulement, il est difficile de proposer une relation simple entre ces deux variables. La variabilité spatiale de l'écoulement annuel n'est pas explicative de la variabilité spatiale des taux d'érosion. Nous distinguons cependant deux tendances dans la distribution de ces taux d'érosion : l'une correspond aux bassins drainant des zones d'avant-pays, de plaine et de bouclier (stations NY, MIR, LAB, CAR, VG) et l'autre correspond aux bassins andins (autres points - triangles sur la figure 6.1). Les taux d'érosion les plus faibles sont enregistrés pour les bassins de plaine et du bouclier brésilien dans le Haut Madeira (stations CAR, VG) ; une relation de puissance peut être présentée à titre indicatif entre les taux d'érosion et l'écoulement mais elle doit être considérée avec prudence au vu du très faible nombre de stations considérées ($n = 5$). Les bassins andins reportés ici présentent des taux d'érosion variables de près d'un ordre de grandeur ($500-2300 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Les bassins dont les taux d'érosion sont les plus importants sont ceux présentant les valeurs d'écoulement les plus faibles dans le haut Madeira (ABA et RUR). C'est cependant aussi dans ces bassins que la saisonnalité des précipitations est la plus marquée. Notons que dans le cas de l'Ichilo (PVI), le taux d'érosion est plus faible que celui des bassins voisins du Haut Beni et du Grande, bien que la saisonnalité soit également marquée. Avec près de 2000 mm.an^{-1} , l'écoulement enregistré sur ce bassin est comparable à celui mesuré dans les bassins du nord de la zone d'étude (Napo). Cette particularité pourrait être expliquée par le développement de la végétation qui diminue l'érodabilité des surfaces. Par ailleurs, seulement 53% de ce bassin correspond aux surfaces andines ($>400\text{m}$). La surface relative soumise à l'érosion (Andes) est donc bien plus faible que la surface totale du bassin. Comparativement aux deux autres contextes (haut Beni - RUR et haut Grande - ABA), le bassin de l'Ichilo présente une couverture végétale plus importante que les autres bassins (compilation des données de pourcentage de couverture végétale 2005-2006-2007 POSTEL). La saisonnalité des précipitations aurait donc un effet positif sur l'érosion physique uniquement jusqu'à un certain seuil d'écoulement en lien avec la couverture végétale. La prise en compte de l'incertitude liée à ces données rend néanmoins cette interprétation spéculative. Pépin et al. (2010) présentent un schéma de fonctionnement comparable pour les bassins andins du Chili. A travers l'analyse des taux d'érosion de 66 bassins, ces auteurs montrent que, pour une couverture végétale de plus de 8% (et un écoulement supérieur à 1200mm.an^{-1}) et/ou une pente moyenne inférieure à 40%, les taux d'érosion n'augmentent plus avec le débit ($< 150 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Le pourcentage de couverture végétale est bien corrélé à l'écoulement pour les milieux montagneux ($R=0,73$). D'après ces auteurs, en dehors de ces caractéristiques, une bonne corrélation apparaît entre taux d'écoulement et érosion. Par ailleurs, à des échelles de temps « géomorphologiques », Pepin (2010) montre que l'effet de l'augmentation des précipitations ou l'augmentation de la variabilité de ces précipitations a un effet comparable sur la dynamique d'érosion d'un bassin et son retour à un état « d'équilibre dynamique ».

Notons par ailleurs que le bassin du Haut Grande (ABA) présente des taux d'altération et d'érosion importants pour des valeurs d'écoulement faibles comparativement aux autres bassins. Son climat est semi-aride et la saisonnalité y est particulièrement marquée ; il est de ce fait possible que les dynamiques d'érosion et d'altération qui agissent au sein de ce milieu particulier y soient plus marquées que dans les autres bassins.

Les bassins andins du Marañón et de l'Ucayali présentent des taux d'altération plus homogènes que les taux d'érosion (Figure 6-2). Notons que le bassin d'avant-pays du Tigre présente des taux d'érosion faibles pour des valeurs de TZ^+ sil similaires aux bassins andins. Les taux d'altération de ce bassin peuvent être associés à un écoulement important tandis que l'érosion de cette zone est limitée par des pentes faibles et une végétation dense. La valeur de TZ^+ sil est néanmoins à considérer avec prudence car les calculs effectués pour ce bassin, fortement affecté par des apports de Na et de Cl d'origine anthropique, peuvent présenter un biais lié à la méthodologie.

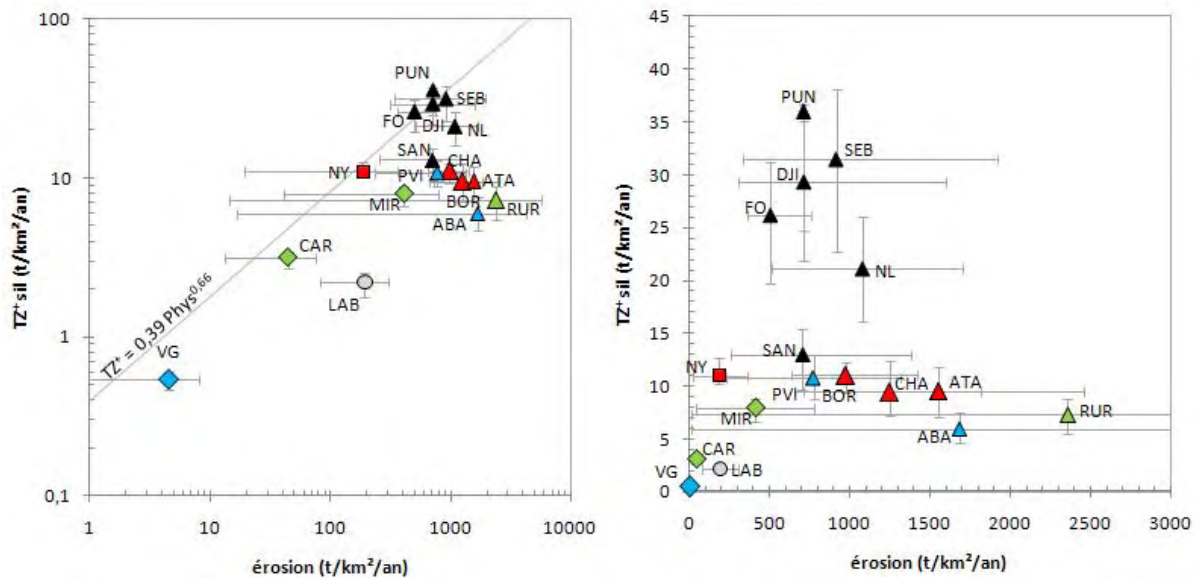


Figure 6-2. Taux de production de TZ^+ sil en fonction des taux d'érosion ($\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) des bassins étudiés (Armijos et al., in prep.a, b, Armijos, 2010 ; Guyot et al. 1996, 2011) (les valeurs présentées ne sont pas soustraites des apports amonts) (échelle log et échelle linéaire). Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales pour le Napo, le Marañón et l'Ucayali et à l'application du coefficient de variation proposé par Guyot (1993) pour le Beni et la Mamoré. La relation proposée par Millot et al. (2002) pour les milieux granitiques et basaltiques est ajoutée pour référence ($TZ^+ = 0.39 \text{ Phys}^{0.66}$ où Phys est le taux d'érosion). Voir légende figure 6-1.

Les taux d'érosion et d'altération sont très variables dans les bassins du Haut Madeira et du Purus (Figure 6-2) ; néanmoins, il semble qu'au premier ordre, les taux d'altération augmentent avec les taux d'érosion dans les bassins de plaine et de bouclier (Orthon, Madre de Dios, Itenez, Purus – CAR, MIR, VG, LAB). Les bassins les moins producteurs de matières sont ceux du rio Itenez, drainant la plaine et le bouclier brésilien, et celui de l'Orthon drainant la plaine d'inondation (stations VG et CAR respectivement). Comme précédemment souligné, les bassins les plus producteurs de matières solides sont les bassins andins du Haut Beni et du Haut Grande (RUR et ABA). Pour des taux d'érosion 2 à 3 fois plus importants, ces bassins produisent des cations d'origine silicatés selon des taux légèrement inférieurs à ceux des bassins du Marañón et de l'Ucayali. Par ailleurs, le bassin andin de l'Ichilo (PVI) produit des taux de TZ^+ sil similaires aux bassins du Marañón et de l'Ucayali pour des taux d'érosion comparables et des valeurs d'écoulement plus élevées.

En résumé, la production de TZ^+ sil augmente avec l'écoulement tandis que, au premier ordre, les taux d'érosion sont plus homogènes dans le contexte andin et ne sont pas corrélés à l'écoulement. Au deuxième ordre ces derniers semblent plus liés à un facteur de saisonnalité (Pépin, 2007). Ces deux processus ne sont donc pas associés selon une relation simple à l'échelle de l'aire d'étude.

A une échelle plus générale, le rapport TZ^+ /taux d'érosion des bassins du Marañón, de l'Ucayali et du haut Madeira est inférieur à celui déduit de la relation proposée par Millot et al. (2002) pour des milieux granitiques et basaltiques. Dans le contexte de l'Himalaya, France-Lanord et al. (2003) ont relevé le même phénomène. Par contre, les bassins volcaniques du Haut Napo sont proches des valeurs attendues d'après cette relation (TZ^+ sil = 0,39 Phys^{0,66}, Millot et al., 2002 – figure 6.2).

Notons que pour l'ensemble de la zone d'étude, tous contextes confondus, les valeurs de taux d'érosion reportées ici varient de 5 à 2400 t.km⁻².an⁻¹ tandis que les taux de production de TZ^+ sil varient de 0.5 à 32 t.km⁻².an⁻¹. La variabilité des taux d'érosion est donc de 2 voir 3 ordres de grandeur plus importante que celle des taux d'altération. Dans la littérature, si un lien entre altération et érosion est reconnu, la relation entre ces deux paramètres est discutée (Gabet, 2007). Cette relation peut être paramétrée sous la forme :

$$TZ^+sil = a E^\gamma$$

Avec TZ^+ sil la somme des cations par altération des silicates (t.km⁻².an⁻¹), E le taux d'érosion (aussi annoté Phys ; t.km⁻².an⁻¹), a et γ les coefficients de régression.

Certains auteurs montrent une relation proche de la linéarité entre l'altération et l'érosion (Riebe et al., 2001 ; 2004). Par contre, Millot et al. (2002), dans les bassins granitiques et basaltiques dans différents contextes climatiques à l'échelle mondiale, ainsi que West et al. (2005), dans les contextes à forte dynamique d'érosion, présentent une relation différente. En effet, ces auteurs proposent une relation empirique de puissance dont les exposants γ ont été évalués à 0,66 et à 0,37 respectivement. Ces valeurs de l'exposant γ rapportées par Gabet (2007), Millot et al., (2002) et West et al. (2005) suggèrent que pour une augmentation d'un taux d'érosion donné, l'altération augmenterait moins ($\gamma < 1$).

L'exploration de ce type de relation peut être menée à l'échelle actuelle (ex : cette étude) ou à l'échelle des temps géologiques, par exemple à travers l'étude de la signature cosmogénique des sédiments (ex : Kirchner et al., 2006 ; Willenbring et Von Blanckenburg, 2010). Si ces relations sont vérifiées, elles permettent d'extrapoler les flux d'altération passés, donc les flux de consommation de CO₂ sil à partir des chroniques de flux d'érosion (ex : Dupré et al., 2003).

Le jeu de données dont nous disposons ne nous a pas permis de définir une loi paramétrique liant flux d'érosion et flux d'altération.

Si l'on considère les zones orogéniques comme les puits principaux de carbone sur le long terme, il est possible d'évaluer la capture de CO₂ atmosphérique au cours du temps à travers l'application des relations entre taux d'érosion et taux d'altération. Dans ce cas, selon une loi de puissance entre taux d'érosion et taux d'altération dont l'exposant γ serait inférieur à 1, l'augmentation de l'érosion des milieux de montagne doit être extrêmement importante

pour faire évoluer la pression partielle de CO₂ atmosphérique à travers l'altération in-situ (Gabet, 2007). Cet effet peut cependant être compensé par les zones de plaine dans lesquels se déposent de grandes quantités de sédiments issus de l'érosion des zones amont (Derry et France-Lanord, 1997 dans Gabet, 2007). Les temps de résidence plus longs que dans la zone orogénique, la surface d'exposition importante des sédiments, les températures élevées et l'intensité de l'activité biologique pourraient alors permettre une altération supplémentaire des produits de l'érosion issus des contextes amont. L'effet de l'érosion des zones orogéniques sur le bilan d'altération à long terme (et le cycle de carbone) n'impliquerait donc pas seulement la zone de montagne mais aussi sa zone de sédimentation. L'érosion entretiendrait donc un lien avec l'altération in situ dans les chaînes de montagnes, à travers la mise à nue de surfaces « fraîches », mais aussi ex-situ, à travers l'exportation des sédiments, leur dépôt et leur exposition aux facteurs d'altération en aval.

Afin d'identifier l'effet de la zone de sédimentation dans le bilan d'altération, nous proposons d'explorer le rôle des zones de sédimentation en comparant le flux d'altération des zones d'avant-pays avec celui de leurs zones amont respectives.

6.2 Axe Ouest-Est : rôles des zones d'avant-pays dans le bilan d'altération des bassins amont de l'Amazonie

Dans cette partie, nous considérons le flux de production de matières dissoutes (MD = somme des cations et des anions) comme le flux d'altération total sans différencier la nature de la lithologie concernée. Sur cette base, nous proposons de discuter des premières zones de sédimentation ainsi que de l'effet potentiel de l'activité tectonique d'avant-pays sur le bilan de matière de chaque hydrosystème.

Notons que nous avons reporté les barres d'erreurs sur le calcul des flux par bassin et par sous-bassin. Etant donnée l'amplitude de ces erreurs, les interprétations suivantes mériteraient d'être appuyées par des arguments complémentaires. Nous proposons néanmoins de discuter les résultats uniquement en fonction des valeurs de flux calculées.

Dans le cas du bassin du Beni et du Mamoré, Guyot (1993) a estimé la contribution en MD des petits bassins andins non prise en compte aux stations PVI et ABA. Les cours d'eau principaux sont le rio Madidi dans le cas du Beni et, dans le cas du Mamoré, les rios Yacuma, Aparé, Securé et Chaparé au nord-ouest du rio Ichilo et le rio Yapacani et Pirai au sud du rio Ichilo. Le tableau 6-1 présente les flux de MD et d'érosion du haut Madeira estimés par Guyot (1993).

Tableau 6-1. Estimation des flux de matières dissoutes, des flux d'érosion et des débits des tributaires andins du Mamoré (d'après Guyot, 1993). * données calculées dans cette étude. (MD = cations + anions et MDSi = MD + SiO₂)

| zone | Rio | Superficie (km ²) | Flux de MD (10 ⁶ t.an ⁻¹) | Flux de MDSi (10 ⁶ t.an ⁻¹) | MES (10 ⁶ t.an ⁻¹) | Q (m ³ .s ⁻¹) |
|------------|----------------|-------------------------------|--|--|---|--------------------------------------|
| Andes | Madidi | 2600 | 0,1 | 0,2 | 8 | 102 |
| | Béni à RUR | 68600 | 4,8 | 5,3 | 220 | 1886 |
| | Béni à RUR* | 69980 | 5,1 | 5,6 | | 1829 |
| Avant-pays | Béni à PCH | 119000 | 7,0 | 7,8 | 100 | 2764 |
| | Béni à PCH* | 114379 | 7,3 | 8,1 | | 2870 |
| Andes | Yacuma | 2700 | 0,4 | 0,5 | 11 | 234 |
| | Apéré | 900 | 0,2 | 0,2 | 4 | 67 |
| | Securé | 5200 | 0,8 | 0,9 | 21 | 292 |
| | Chaparé | 5500 | 1,3 | 1,4 | 28 | 326 |
| | Ichilo (PVI) | 7600 | 0,8 | 1,0 | 30 | 493 |
| | Ichilo (PVI)* | 7886 | 0,7 | 0,9 | | 491 |
| | Yapacani | 7000 | 0,8 | 0,8 | 20 | 86 |
| | Pirayi | 2800 | 0,3 | 0,3 | 6 | 34 |
| | Grande à ABA | 61200 | 3,2 | 3,3 | 130 | 260 |
| | Grande à ABA* | 59311 | 3,4 | 3,5 | | 324 |
| Avant-pays | Mamoré à PSI | 216200 | 13,8 | 15 | 60,4 | 4087 |
| | Mamoré à COOP* | 234167 | 11,2 | 12,5 | | 4223 |

Les figures 6-3 et 6-4 présentent les flux d'érosion/sédimentation et d'altération des bassins andins et d'avant-pays des différents contextes géographiques étudiés.

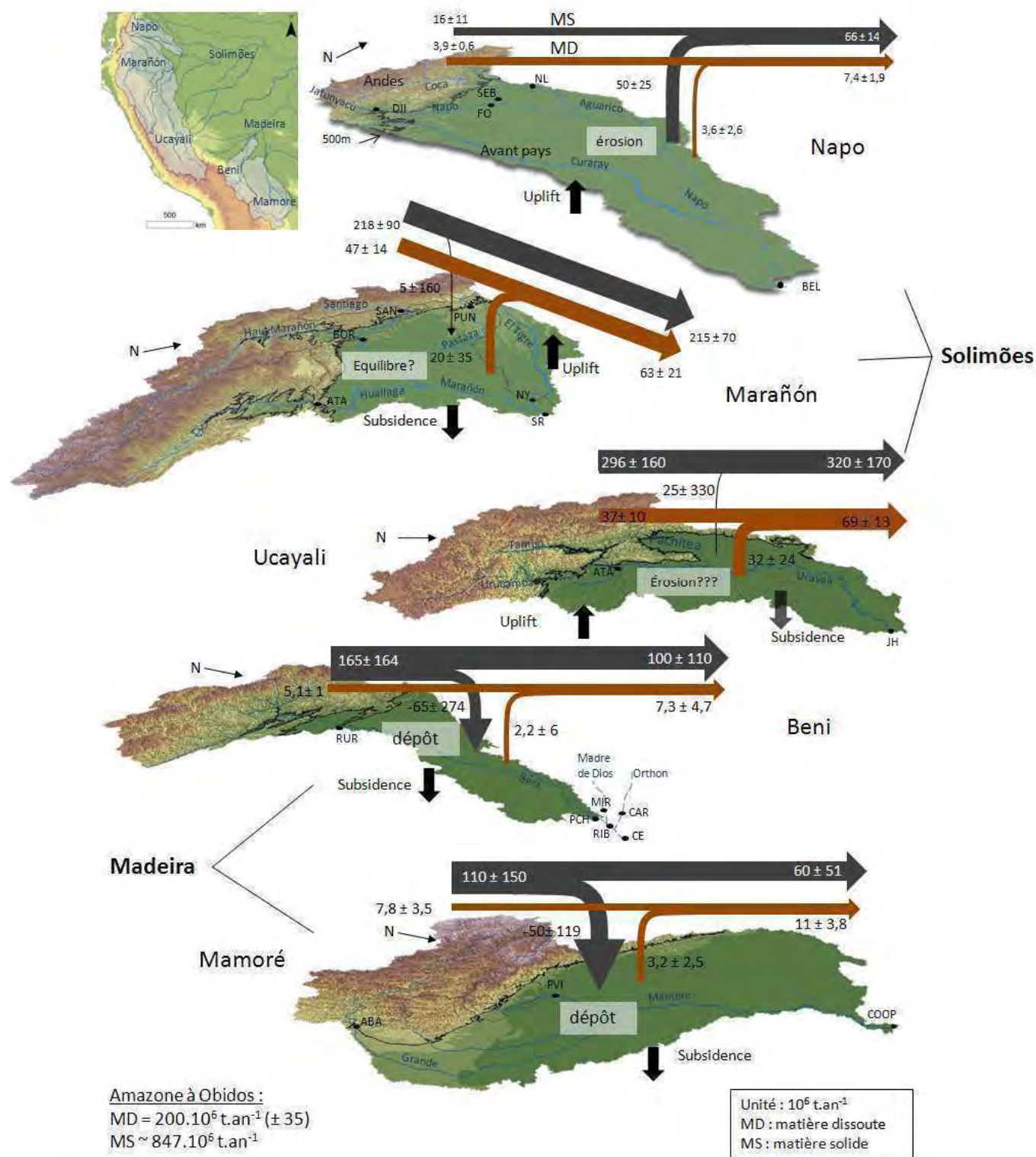


Figure 6-3. Flux d'érosion et d'altération des domaines andins et d'avant-pays du Napo, Marañón, Ucayali, Beni et Mamoré. Les valeurs de flux sédimentaires sont extraites de Guyot, 1993 ; Guyot et al., 1996 ; Armijos, 2010 ; Armijos et al., in prep.a, b. Les projections 3 D ne sont pas présentées aux mêmes échelles.

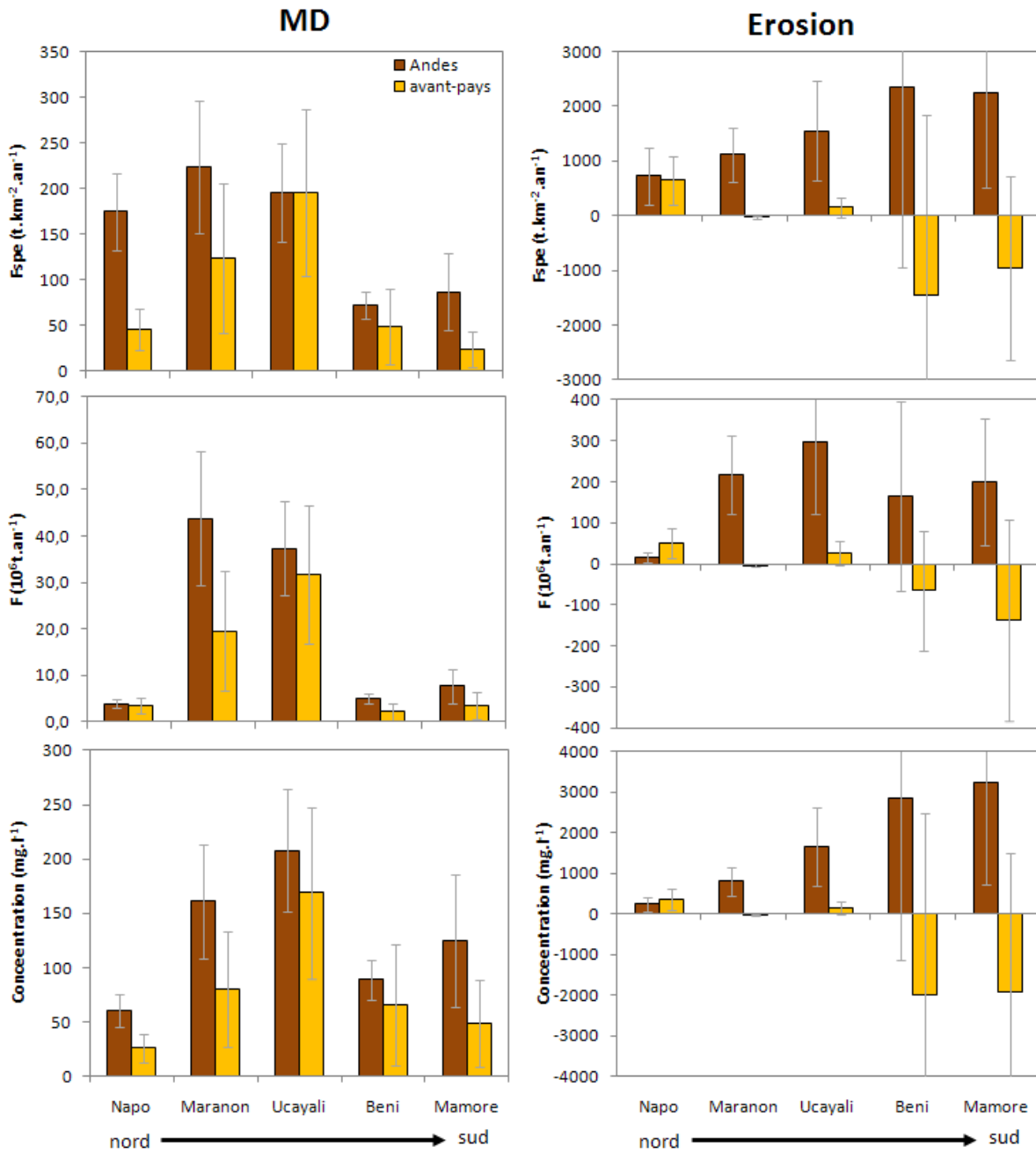


Figure 6-4. Flux spécifiques, flux nets et flux normalisés à l'écoulement (concentration) de matières dissoutes (MD) et d'érosion par hydrosystème et par domaine. Les flux des domaines d'avant-pays sont le résultat de la soustraction des apports amont aux apports aval. L'incertitude des bilans par sous-bassins correspond à la somme des incertitudes relatives des flux amont et des flux aval. Les flux d'érosion sont issus de Armijos et al. (in prep.a, b), Guyot (1993) et Guyot et al. (1996).

6.2.1 Résultats

Les flux spécifiques d'érosion mesurés du nord au sud à l'exutoire des Andes sont compris entre ~ 700 et $3000 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Les taux d'érosion les plus élevés sont rencontrés dans le haut Madeira (RUR - Beni) et dans le haut Grande (ABA - Mamoré). Dans les zones d'avant-pays, le bilan de production diffère d'un bassin à l'autre. En effet, le bassin du bas Napo est à l'érosion. Selon les premières estimations (Guyot et al., 2007a ; Armijos, 2010 ; Guyot et al., 2011 ; Armijos et al., in prep.a, b), les bassins du bas Marañón et du bas Ucayali sont à l'équilibre entre les flux entrants et les flux sortants du bassin. Les bassins du bas Beni et du bas Mamoré sont en sédimentation (Figure 6-3 et 6-4).

- Les taux d'érosion mesurés à l'exutoire des bassins andins du Napo (stations FO + SEB + NL) sont évalués à près de $16.10^6 \text{ t.an}^{-1}$. A l'exutoire du bassin (station BEL), le Napo exporte près de $66.10^6 \text{ t.an}^{-1}$ de sédiments (Guyot et al., 2011 ; Armijos et al., in prep. a, b). Par simple différence entre les apports amont et les apports aval, le flux d'érosion de la zone d'avant-pays serait alors évalué à près de $50.10^6 \text{ t.an}^{-1}$, ce qui correspond à l'exportation de près de 75% de la matière solide du bassin. La zone d'avant-pays est donc en régime d'érosion selon un flux spécifique de près de $642 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ce qui correspond à une valeur du même ordre de grandeur que les flux mesurés dans les Andes ($720 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Les sédiments actuellement exportés par le bassin sont essentiellement des dépôts anciens du Miocène remobilisés. Les sédiments directement exportés depuis les bassins andins ne dominent pas la composition relative des sédiments exportés par ce bassin (Wittmann et al., 2009). En parallèle, le flux de matières dissoutes de la zone andine (16% de la surface du bassin) est équivalent à la masse dissoute produite par la zone d'avant-pays.

Alors que seulement 25% des sédiments proviennent des bassins andins, ces derniers assurent près de 50% des flux d'éléments dissous par le Napo.

- Dans le bassin du Marañón, le flux de sédiments mesuré en sortie de zone d'avant-pays est du même ordre de grandeur que celui mesuré en sortie de chaîne ($\sim 200 \text{ t.an}^{-1}$) ; ce résultat suggère que la zone d'avant-pays serait neutre en terme de production de flux solides. Concernant les éléments dissous, cette zone de transition assure près de 30% des exportations vers la zone de plaine.

- Dans le bassin de l'Ucayali, le bilan d'érosion est encore incertain du fait des problématiques de méthodes d'évaluation des flux sédimentaires. Concernant les matières dissoutes, la zone d'avant-pays produit une quantité de matières dissoutes équivalente aux apports en amont de la station ATA ($\sim 30\text{-}40.10^6 \text{ t.an}^{-1}$) pour une surface de bassin équivalente. L'effet de la contribution des premiers reliefs andins (affluent Pachitea), contenant notamment des carbonates, peut expliquer les taux de production d'éléments dissous mesurés dans cette zone. Notons que cette hypothèse implique une activité d'altération particulièrement intense dans ce sous-bassin pour influencer le taux de production de l'ensemble du sous-bassin du bas-Ucayali.

• Dans le contexte du Beni et du Mamoré, il y a dépôt de sédiments dans les zones d'avant-pays (Guyot 1993 ; Guyot et al., 1996 ; Aalto et al., 2003 ; Baby et al., 2009). Ces auteurs expliquent ce phénomène par le fait que cette partie du bassin est en subsidence. En terme de flux spécifique de matières dissoutes, la contribution de ces zones d'avant-pays est un peu plus faible que celle des bassins andins. Dans le cas du Beni, les plus faibles apports sont d'abord liés à un apport hydrique plus faible dans la zone d'avant-pays. La comparaison des valeurs des concentrations en matières dissoutes d'amont vers l'aval montrent qu'elles diminuent peu (Figure 6-4 et 6-5). Cette observation suggère que la zone d'avant-pays contribue à l'apport de matières dissoutes de manière quasi-proportionnelle à l'apport hydrique. En aval de la confluence des trois principaux tributaires (CE), les concentrations en matières dissoutes tendent à diminuer du fait d'un effet de dilution par les apports de plaine (CAR). Dans le cas du Mamoré, la concentration, le flux et le flux spécifique de matières dissoutes dans le domaine andin sont supérieurs à ceux de l'avant-pays.

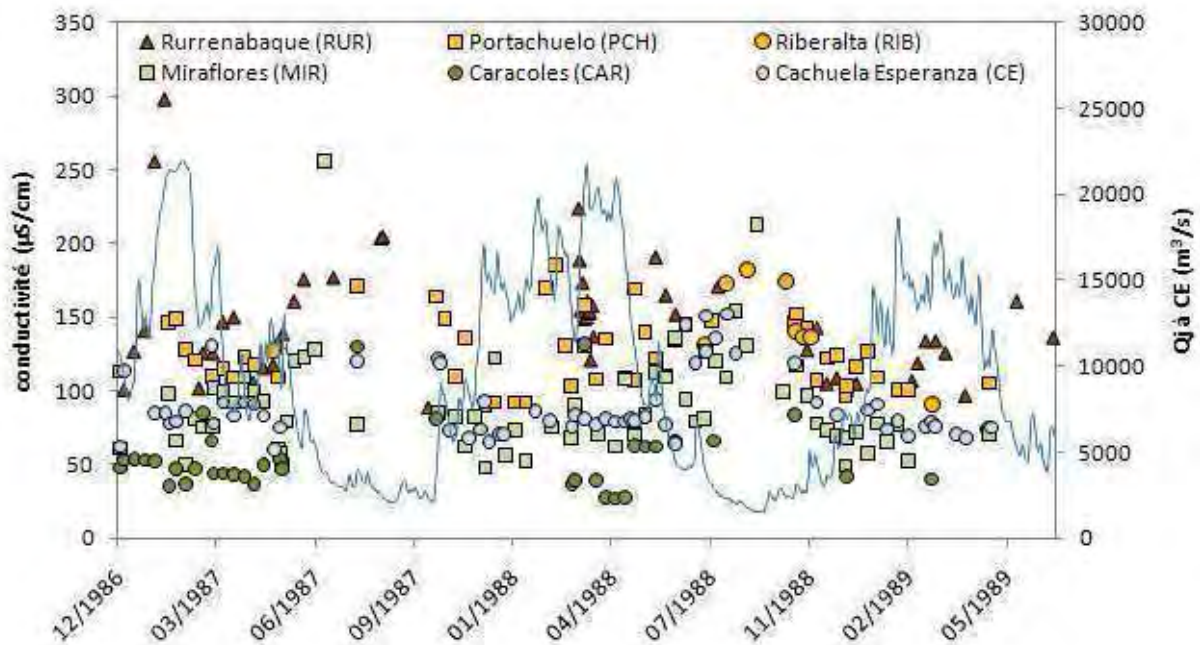


Figure 6-5. Variation de la conductivité sur le Béni (Andes : RUR ; Avant-pays : PCH ; Madre de Dios : MIR et confluence MIR-PCH : RIB ; confluence Orthon-Madre de Dios-Béni : CE).

6.2.2 Discussion

L'analyse de ces résultats, par hydrosystème (Napo-Marañón-Ucayali-Beni-Mamoré), nous permet d'évaluer le rôle de chaque sous-domaine dans le bilan d'altération.

- ⇒ Un lien indirect entre dynamique tectonique et flux d'altération apparaît. A écoulement équivalent, les bilans d'altération et d'érosion évalués suggèrent que les zones d'avant-pays en surrection, exposant à l'érosion des formations sédimentaires anciennes, ont tendance à moins s'altérer que les dépôts frais stockés dans les zones en subsidence (en dépôt).

Le bassin d'avant-pays du Napo constitue une zone en surrection et actuellement à l'érosion (Laraque et al., 2009a ; Baby et al., soumis). L'analyse des teneurs en béryllium 10 (^{10}Be) dans les sédiments permet d'évaluer le temps d'exposition des sédiments aux rayonnements solaires (ex : Von Blankenburg, 2006 ; Wittmann et al., 2009 ; Carretier et al., 2009b ; Regard et al., 2010). Cet outil géochimique est un proxy pour l'évaluation du taux de dénudation des zones émettrices de ces sédiments ou pour l'évaluation de leur temps de résidence dans les zones de dépôts. Plus le taux de ^{10}Be est élevé, plus le sédiment concerné a été exposé longtemps au rayonnement solaire, ainsi moins le taux de dénudation associé sera élevé. Dans le contexte du Napo, Wittmann et al. (2009) évaluent à près de 2000 ans le temps de résidence des sédiments prélevés à l'exutoire des Andes et entre ~8000 et 10000 ans celui des sédiments émis par le bassin d'avant-pays du Curaray et ceux qui transitent par la station d'exutoire de la zone d'avant-pays (BEL). Ce résultat montre donc que la majeure partie des sédiments exportés par les domaines d'avant-pays sont issus de la remobilisation des dépôts anciens actuellement en érosion.

Les sédiments émis par ces domaines andins du Napo sont essentiellement des sédiments fins (Armijos et al., in prep. b), ils sont donc facilement transportés des contextes andins vers la plaine sans subir de phases de dépôts significatives au cours du temps. La majeure partie des sédiments exportés à la station de sortie de la zone d'avant-pays BEL serait des sédiments plus anciens ayant déjà subis une « maturation », c'est-à-dire que leur temps de résidence a été suffisamment long pour les appauvrir en éléments mobiles et ainsi leur conférer une plus faible capacité à libérer des éléments dissous. Ainsi, relativement au contexte andin associé, à un taux d'érosion équivalent est associé un taux d'altération plus faible dans cette zone d'avant-pays. **Cette zone agirait donc davantage comme un silo de transfert de matières que comme un domaine de maturation des sédiments.**

Les contextes d'avant-pays du Marañón et du haut Madeira sont actuellement en subsidence (Dumont, 1992 ; Roddaz et al., 2005a, 2006b ; Baby et al., 1997). Dans l'avant-pays du Marañón, les flux sédimentaires andins et ceux mesurés en sortie de bassin (station SR) (Guyot et al., 2007a ; Armijos, 2010 ; Armijos et al., in prep.a) sont du même ordre de grandeur. Il est néanmoins important de considérer avec prudence ces données du fait de l'actuel débat concernant le biais potentiel lié aux méthodes de calcul des flux sédimentaires. L'analyse du ^{10}Be des sédiments n'a pas été réalisée dans ce contexte bien qu'il l'ait été à l'exutoire de l'Ucayali (station JH) et en aval de la confluence Marañón-Ucayali (station TAM). Il apparaît que les sédiments de l'Ucayali ont un âge apparent de près de 2000 ans et que ceux mesurés en aval (Amazonas à Tamshiyacu) présentent un âge apparent de l'ordre de 4000 ans. Cette différence peut être expliquée par un apport de sédiments plus anciens par le Marañón.

Le taux d'altération des bassins d'avant-pays du Marañón est près de deux fois plus faible que celui mesuré dans les Andes. L'interprétation de cette valeur est difficile d'une part pour des raisons de couverture lithologique et d'autre part pour des raisons d'origine des sédiments clastiques déposés. Ce bassin d'avant-pays est composé en majeure partie de roches sédimentaires. Il draine à la fois les formations sédimentaires clastiques du Quaternaire et du Tertiaire ainsi que les premiers contreforts andins composés essentiellement de lutites rouges.

Ces dernières lithologies sont intercalées de marne et de calcaire du Cénozoïque et du Paléozoïque (Baldock, 1982 ; INGEMMET, 1999). Ces roches, plus « fraîches », constituent donc une source de matières dissoutes. Dans le sous-bassin d'avant-pays du Marañón, les formations sédimentaires clastiques peuvent être séparées en deux groupes : au nord et au sud, ces sédiments sont composés de grès et de lutites du Miocène/Pliocène continentales et sa zone centrale est essentiellement composée de roches sédimentaires du Quaternaire (grès, conglomérats, lutites, mudstones). Une autre source potentielle d'altération correspond aux carbonates exportés sous forme particulière depuis les bassins andins du haut Marañón et du Huallaga. Bouchez (2009) présente la géochimie des sédiments exportés par le Marañón à BOR. Ces derniers sont particulièrement enrichis en Ca comparativement à ceux prélevés à la sortie de la zone d'avant-pays (SR). Il explique cette diminution par une altération totale des minéraux carbonatés composant ces sédiments entre la sortie de la chaîne andine et la sortie de la zone d'avant-pays. L'altération de ces carbonates pourrait contribuer à la production du flux dissous de cette zone. Le calcul de la discrimination des sources de matières par la méthode forward (chapitre 5), suggère effectivement que la majeure partie du flux dissous produit par cette zone est d'origine carbonatée. Toutefois, ce résultat est à considérer avec précaution du fait de l'incertitude importante liée à la méthodologie de discrimination des sources de matière. Enfin, d'un point de vue géomorphologique, ce sous-bassin est composé de zones à l'érosion (cône du Pastaza au nord du bassin) et de zone en sédimentation (correspondant aux formations quaternaires). Le bilan nul d'érosion (mesuré par la soustraction des apports de sédiments produits en amont à ceux exportés à l'exutoire de la zone d'avant-pays en aval) peut être le résultat de la compensation de l'action de ces deux domaines.

Les taux d'altération mesurés dans cette zone peuvent donc résulter de la combinaison de sources multiples de matières (carbonates vs silicates ; sédiments anciens à l'érosion vs sédiments jeunes en dépôt ; lithologies sédimentaires clastiques vs lithologies « fraîches » des contreforts andins). Nous retiendrons néanmoins que ces taux sont près de deux fois plus faibles que ceux mesurés dans la partie andine. Ils peuvent être considérés comme élevés comparativement à ceux enregistrés dans le bas Napo pour un écoulement relativement similaire (Figure 6-4).

Dans le bassin de l'Ucayali, le bas Ucayali (entre ATA et JH) correspond à la limite sud-est de la zone en subsidence. Comme dans le cas du Marañón, le bilan nul de production de sédiments entre les stations ATA et JH peut être la compensation de l'apport de sédiments par les tributaires andins dans le bas Ucayali et le dépôt de sédiments dans sa zone en subsidence. Sa méandrisation extrêmement marquée suggère effectivement que ce domaine est en dépôt (ex : Dumont, 1992). Le débat concernant cette évaluation des flux de sédiments reste ouvert du fait de différences importantes dans l'évaluation des valeurs de flux sédimentaires selon la méthode de calcul utilisée et aussi par l'existence possible d'une source intense de matière issue des contreforts andins dans ce domaine (probablement Pachitea) (Armijos, 2010 ; in prep. a). Concernant le flux dissous, l'apport des affluents andins n'étant pas mesuré avec précision, il n'est pas possible de conclure sur le rôle de l'avant-pays dans le bilan d'altération.

Dans le contexte du haut Madeira (Beni et Mamoré), les produits d'érosion des bassins andins se déposent dans la zone d'avant-pays (Guyot et al., 1996 ; Aalto et al., 2003 ; Baby et al., 2009). Les travaux de Wittmann et al. (2009) montrent que l'âge apparent des sédiments transitant par les stations d'avant-pays est du même ordre de grandeur que ceux mesurés en sortie des Andes. Ces auteurs concluent que les sédiments transitant par les stations aval sont des sédiments dont le temps de résidence dans les zones d'avant-pays n'a pas permis la modification de leur signature cosmogénique. Cela peut être dû soit à un temps de résidence faible, soit à un isolement vis-à-vis du rayonnement solaire (enfouissement) dans cette zone. Dans cet hydrosystème, l'absence d'évolution de la signature cosmogénique d'amont vers l'aval permet donc d'évaluer le taux d'érosion de la zone émettrice en tout point du cours d'eau. Dans le cas où cette observation est justifiée par un temps de résidence faible dans ce domaine d'avant-pays, les sédiments exportés vers la plaine sont donc des sédiments relativement proches de la composition des sédiments exportés par les Andes. Cette observation est confirmée par Bouchez (2009). Cet auteur met en évidence une absence d'évolution de la géochimie des sédiments exportés depuis la sortie de la zone d'avant-pays jusque dans la plaine pour une classe granulométrique donnée. Entre le domaine andin et la sortie de zone d'avant-pays, l'appauvrissement en Ca observé est interprété comme résultant de l'altération des minéraux carbonatés résiduels.

Une relative homogénéité des flux spécifiques d'altération et des concentrations mesurées dans le haut Béni et les zones d'avant-pays est relevée. Dans le cas du Mamoré, les valeurs de flux spécifiques et de concentration de matières dissoutes de la zone d'avant-pays sont inférieures à celles des Andes. L'altération d'évaporites et de carbonates dans la cordillère peut expliquer cette différence. Nous pouvons cependant relever que les domaines d'avant-pays du Madeira présentent des concentrations en matières dissoutes plus élevées que la zone d'avant-pays du Napo (bas Napo = 26mg.l^{-1} , bas Beni = 66 mg.l^{-1} et bas Mamoré = 49mg.l^{-1} ; figure 6-4). L'altérabilité de ces domaines « en dépôt » serait donc plus importante que celle des anciens dépôts du bas Napo « en érosion ». Les valeurs d'écoulement plus importantes dans le Napo favorisent un flux spécifique de production de matières dissoutes équivalent à la zone d'avant-pays du Madeira. Concernant les bassins du haut Madeira, les facteurs environnementaux influençant ces processus d'altération peuvent différer d'amont vers l'aval. Les Andes sont soumises à des taux d'érosion intense, le régime « Weathering limited transport » dominerait donc le contrôle de l'altération de ces domaines. Ces processus érosifs sont relativement limités dans le temps au cours de l'année (période de précipitation) dans ces bassins dont la saisonnalité des précipitations est particulièrement marquée. Les sédiments arrachés auront tendance à se déposer dans les domaines d'avant-pays. Si dans les Andes, leur temps d'exposition aux facteurs d'altération n'a pas été assez long pour permettre une altération complète, un temps de résidence plus long dans les bassins de sédimentation pourrait favoriser leur « maturation » sous l'influence de facteurs favorables à ces processus (températures élevées, activité biologique). **Cette zone d'avant-pays agirait donc plus comme une zone de maturation des sédiments que comme un simple silo de transfert.**

- ⇒ La différence de comportement tectonique entre les bassins d'avant-pays du Napo et du Madeira suggère un lien entre activité tectonique et altération en contexte sédimentaire. La différence concernant les valeurs de flux calculés pour ces deux

contextes permet de proposer un mécanisme de fonctionnement sur deux plans : l'un, sur le rôle des zones de sédimentation dans le bilan d'altération à l'échelle d'un bassin versant, le second, sur le lien entretenu entre érosion et altération dans les contextes de sédimentation et dans les contextes de montagnes. Les zones de sédimentation récente, agissent sur l'altération du matériel déposé en temps que réacteur d'altération. Pour l'évaluation du bilan d'altération d'une chaîne de montagnes, doivent être considérés d'une part l'altération *in-situ* dans le domaine source de sédiments et d'autre part l'altération *ex-situ* dans les zones de dépôts. Le flux dissous en éléments majeurs étant « conservateur », l'évaluation d'un bilan d'altération complet des chaînes de montagnes doit intégrer ces deux domaines (montagne et avant-pays). Un échantillonnage à l'exutoire de la zone de sédimentation est donc la méthode la plus adaptée pour approximer le taux d'altération d'une chaîne de montagne en temps que source de matière et non en temps que seul milieu en altération *in situ*. L'évaluation du taux d'altération de la chaîne andine à travers un échantillonnage en sortie de plaine est donc bien le reflet de l'altération des Andes en temps que source de matière.

6.3 Conclusion chapitre 6

Dans le domaine d'étude, pour les échelles temporelles et spatiales considérées, une relation simple entre phénomène d'érosion et phénomène d'altération n'est pas identifiée. Dans le contexte andin, la variabilité des taux d'altération des silicates est au premier ordre liée à la variabilité de l'écoulement. L'augmentation des surfaces de contact eaux-roches avec celle de l'écoulement pourrait expliquer cette relation. Notons cependant que les bassins volcaniques sont plus altérables que les autres contextes. De plus, les précipitations élevées de ce domaine volcanique rendent ces bassins particulièrement actifs en termes de flux spécifiques d'altération. Concernant les flux d'érosion, les domaines andins soumis à une saisonnalité marquée et à des valeurs d'écoulement inférieurs à 1000 mm.an^{-1} enregistrent des taux d'érosion plus élevés que les autres domaines.

La variabilité des taux d'érosion et celle des taux d'altération en milieu de montagnes ne sont pas liées par une relation simple et homogène pour l'échelle temporelle et spatiale prise en compte.

Cette différence peut être liée au fait que les processus agissant sur l'érosion et l'altération à court terme diffèrent. La variation spatiale des flux spécifiques d'érosion dans les contextes andins est moins importante que celle des taux d'altération. L'érosion dépend des contraintes mécaniques liées au contexte orographique (fortes pentes) et du climat (saisonnalité). L'altération sera plus dépendante du climat envisagé à travers son rôle d'apport de « solution aqueuse » et de la nature des minéraux soumis à ces phénomènes. De plus, ces processus sont tous les deux soumis au facteur d'occupation végétale mais selon une relation opposée. Un milieu couvert par des végétaux a tendance à protéger le sol de l'action érosive des précipitations, il aura aussi tendance à favoriser l'altération à travers l'apport de la matière organique, l'augmentation de pH du sol et l'augmentation des surfaces de contact eaux/roches (à travers la circulation hydrique dans les sols). Au contraire, les surfaces nues sont directement contraintes par l'action mécanique des précipitations. En absence de facteurs favorisant la formation de sols, l'arrachage mécanique entraîne une exportation physique des sédiments frais potentiellement altérables.

Concernant le rôle des zones d'avant-pays il apparaît que lorsque ces zones constituent une zone de dépôt (liée à des phénomènes de subsidence), ces environnements favorisent l'altération des sédiments clastiques récents exportés depuis les domaines amont. Par ailleurs, lorsque ces zones d'avant-pays sont en érosion (du fait d'un soulèvement), elles sont moins actives en terme d'altération. Cette observation suggère que le rôle des zones de dépôt des sédiments exportés depuis les chaînes de montagnes peut être majeur dans le bilan d'altération et de consommation de CO_2 associé à ce dernier lorsque les conditions environnementales sont favorables à cette « maturation ». Au contraire, dans les contextes tempérés, tel que le bassin du Chubut (Patagonie–Argentine) (Pasquini et al., 2005), les zones d'avant-pays ne semblent pas être « en altération ».

CHAPITRE 7

DISTRIBUTION SPATIALE DES FLUX D'ALTERATION DE L'AMAZONE

Chapitre 7. DISTRIBUTION SPATIALE DES FLUX D'ALTERATION DE L'AMAZONE

Dans le présent chapitre nous proposons d'étudier la distribution du flux de silice comme indicateur de l'altération des silicates indépendamment de sa teneur en éléments mobiles. Cette démarche permet, pour l'ensemble du bassin de l'Amazone, d'identifier les facteurs contrôlant la variabilité spatiale d'altération.

Si nous avons précédemment reconnu les bassins andins comme la zone d'altération majeure à l'échelle de l'Amazone et les zones d'avant-pays comme importantes dans ces bilans d'altération, les bassins andins et d'avant-pays ne représentent qu'un peu plus de 50% de l'altération des silicates de l'ensemble du bassin. Comme il est généralement reconnu que les boucliers sont faiblement actifs en terme de dynamique d'altération des silicates (Stallard et Edmond, 1983 ; Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003), se pose alors la question du rôle de la plaine dans le bilan d'altération. Agit-elle comme un simple silo de transfert de matière, ou est-elle active dans la dynamique d'altération du bassin ?

Pour répondre à cette question, nous utilisons les variables suivantes comme signature de l'altération de chaque sous-domaine de l'Amazone :

- La production de la silice est considérée comme entièrement dérivée de l'altération des silicates et comme indépendante de leur teneur en cations. La quantification de la libération de silice nous donne directement accès à la dynamique d'altération des silicates dans ces différents contextes. La végétation est un réservoir important de silice et peut fortement affecter son bilan de production dans les différents domaines (Meunier et al., 1999 ; Lucas, 2001; Derry et al., 2005; Fraysse et al., 2006). Nous considérons cependant le milieu à l'état stationnaire, c'est-à-dire que la quantité de silice inorganique incorporée à la végétation (et par la production algale) est considérée comme équivalente à la quantité de silice libérée par la dégradation biologique.
- Les flux de production de HCO_3 sont caractéristiques de l'altération des silicates et des carbonates. Cet élément est considéré comme peu influencé par les apports d'origine évaporitique et atmosphérique. L'altération des carbonates a majoritairement lieu dans les bassins andins en particulier celui du Solimões. En aval de la zone d'avant-pays et selon les informations des cartes géologiques (CPRM), l'altération de carbonates dans le bilan d'altération peut être considérée comme faible. La quantification des bilans de production de chaque zone nous permet donc d'estimer leur rôle respectif dans le bilan d'altération total en lien avec la nature des lithologies soumises à l'altération.

7.1 La silice comme indicateur de l'altération des silicates

Dans cette partie nous explorons dans un premier temps la variabilité spatiale des flux de production de la silice, considérée comme indicateur de l'altération des silicates indépendamment de sa teneur en éléments mobiles. Cette partie fait l'objet d'un article en préparation. Dans un second temps, nous comparons ces valeurs à des données acquises dans des contextes variés à l'échelle mondiale.

7.1.1 The Amazon silica budget : simple relations in a complex system

Abstract :

Dissolved silica fluxes, can be an indicator of silicate weathering independent of mobilization content. These fluxes were calculated on the scale of the major geomorphological domains within the Amazon basin : the Andes ; the Andean tectonic foreland ; lowlands and Precambrian shields. For 80% of the drainage area of the Amazon basin, the dynamics of dissolved silica production is proportional to the runoff. This implies that, whatever the geomorphological setting, lithology or vegetation cover, the variability of silicate weathering in this area (~5 million km²) is primarily related with the runoff variability (homogenous Si concentration). Two exceptions are identified in this trend. The volcanic basins of Northern Andes are more active silica producers and the Upper Negro basin is less so. The higher silica production of the volcanic basins is explained by an higher weatherability of these contexts. The lower production rates in the Upper Negro can be explained by a very low weatherability of the podzolic and arenitic soils. The high recycling rate of biogenic silica with a low release to the stream waters may contribute to this low silica production.

Because of the large contribution of the floodplain part to the Amazon water discharges, the weathering of this area provides the main source of silica. On the contrary, the Andean basins represent only ~13% of the silica production.

Following the hypothesis that vegetation is at a "steady state", two hypotheses can explain this homogeneous relationship between FSi and runoff for 80% of the area (or Si concentration homogeneity). First, this can be explained by a compensation of parameter variation that controls silicate weathering from the Andes to lowland and shields parts. Second this homogenous relation can be explain by an homogenous source of silica in all contexts. Clay minerals present in all contexts can be this source. In this case, variation of the other parameters would have a lower effect on weathering processes than runoff rates. These observations suggest that independently of the mobile cation contents, silicates weathering variability is controlled by climate (precipitation rates). The first order parameters which control the Amazonian CO₂ consumption due to silicate weathering would therefore only depend on runoff and mineralogical spatial variability.

Introduction:

The weathering budget of silicate rocks on the surface of the continents is currently a crucial issue because this process forms a sink for atmospheric CO₂ which, in the long term

(10^5 - 10^9 yr), can control the climate of the planet (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983). Indeed, atmospheric CO₂ represents the main source of acidity necessary for the dissolution of silicate rocks. The weathering of these silicate rocks also plays an important role in the geochemical cycle of elements, in particular, silicon within continental and marine environments (Brzezinski et al., 2003; Farmer et al., 2005; Durr et al., 2009).

By virtue of the importance of the Amazon basin in the transfer of continental water and material on a global scale (Gaillardet et al., 1997; Filizola and Guyot, 2009; Callède et al., 2010), quantifying the rates of weathering represents a crucial component in understanding the total budget of weathering and CO₂ consumption by continental land areas. Moreover, the estimation of weathering rates and their comparison with geographical parameters allow the identification of the main factors controlling silicate weathering rates over the basin. Silicate weathering of the Amazon basin has mainly been studied at the main tributaries scale (ex : Stallard et Edmond, 1983; Gaillardet et al., 1997; Mortatti et Probst, 2003) or at local scale (ex : Markewitz et al., 2001; Lindell et al., 2010a). Nevertheless, no study has yet estimated the contribution of the various geographical domains of the Amazonian basin to the weathering budget based on continuous acquisition of hydrological and geochemical data.

Various methods allow estimation of the silicates weathering rates on the base of water chemistry. One of these methods is based on the dissolved silica (DSi) in rivers. Indeed, the DSi in rivers originates from silicate rock weathering and can be considered as an index of silicate weathering rates independent of mobile cation content of the mineral source. In this paper, we are interested in using the fluxes of DSi as an indicator for silicate weathering. Thanks to the HYBAM international observatory (www.hybam.org) and the PHICAB program for Bolivian tributaries, we were able to build up a data base on the fluxes of DSi. Data from 36 stations, distributed over the basin (see Fig. 7-1) at which monthly monitoring was carried out over periods ranging from 1 to 8 years, has been used. Using this database we map the DSi rates for the major part of the Amazonian basin (~95% of the total surface-area of the basin).

Weathering budget of the Amazon basin.

Two approaches have been adopted to study the weathering budget of the Amazon basin. The first involves analysing the particle-size classes as well as the mineralogical and chemical composition of the suspended particulate matter in the rivers from upstream (the Andes) to downstream (outlet) and the sediments deposited over the course of time on the floodplains (Franzinelli and Potter, 1983; Johnson and Meade, 1990; Martinelli et al., 1993; Guyot et al., 2007b; Bouchez et al., 2011). While this approach provides essential information about the qualitative evolution of the solid matter load during its transit, it is more problematic to apply for the quantification of the weathering budget. This is due to the difficulty of determining variables such as the transfer time for each particle-size class between source and outlet (ranging from a month to thousands of years). Moreover, it is difficult to ascertain the nature and the processes of secondary products formation, as well as obtaining measurements that are representative of production budgets in the Amazonian context.

The second approach consists of measuring the fluxes of dissolved matter transported by these watercourses, considered to be as conservative systems. This allows us to evaluate, for each drainage sub-basin, the quantity of matter released annually by weathering from the solid phase. Previous studies have made it possible to establish weathering fluxes at the outlets of the main tributaries of the Amazon basin (ex : Gibbs, 1967b; Stallard and Edmond, 1987; Gaillardet et al., 1997; Mortatti et Probst, 2003; Tardy et al., 2005) based on field campaigns (Stallard et Edmond, 1987; Edmond et al., 1996). From these studies it appears that the total dissolved load (cations + anions) is mainly controlled by the Andean part and by the Upper Solimões area, which control about 70% of the Amazon total dissolved load. The weathering rates of the shields, composed mainly of lateritic soils, are very low and higher rates are registered in the Andean part. The role of the floodplain (lowland) area is still misunderstood.

We propose to identify the parameters which control the silicate weathering intensity on the basis of the DSi budget: In the whole Amazon basin, are the silicate weathering rates dependant only on soil/lithology variability or the variability of the other parameters involved in these weathering budget?

Silicates weathering parameter control and DSi as an index of silicate weathering

Silicon is the most common element of silicate after oxygen and silicates make up the main lithologies of the continental crust. Silicate weathering processes release silicon and mobile cations (Ca, Na, Mg, K) into water. It is difficult to discriminate the source of major cations among the various lithologies. Consequently, dissolved silica (DSi) appears to be an effective index of silicate weathering independent of the mobile cations content of weathered minerals. Silicate weathering rates depend on several parameters such as climate (runoff and temperature), lithology, erosion regime which further depends on geomorphological conditions (ex : slopes) and vegetation cover. Climatic factors have been shown to influence silicate weathering rates through an Arrhenius-type law (White and Blum, 1995; Dessert et al., 2001; Oliva et al., 2003). The mineralogy of silicate rocks is also a critical factor that controls weathering processes. The effect of lithology is included in the Arrhenius type law through activation energy (E_a). A certain number of studies have shown that the effect of the mineralogy is difficult to be quantified because the flux of elements such as calcium (Ca) may be largely controlled by the presence of trace minerals disseminated throughout the rock (Drever and Hurcomb, 1986; Stauffer and Wittchen, 1991; White et al., 1999; White, 2005). Some other authors don't take into account directly the effect of temperature and propose parametric laws that link weathering rates to lithology and runoff (Bluth and Kump, 1994; Hartmann et al., 2010). Physical erosion plays also a key role in the flux of dissolved components (Stallard, 1985) through the exposure of fresh minerals to weathering. Within "erosion limited transport" areas, erosion regime is not sufficiently intense to export weathered products; as such deeply weathered soils form and prevent chemical weathering of fresh rocks. This is characteristic of tropical environments, such as shields that occupy a large part of Amazon basin. In "weathering limited transport" areas, erosion rates expose fresh minerals to weathering processes. In this case the chemical weathering rates are controlled by the lithological and climatic parameters. Following an intermediate regime, weathering and

erosions rates variation are linked. Also, mineral weathering rates can be enhanced by biological processes (Moulton et al., 2000) :1) tree roots development facilitate water circulation in the soils and increase the mineral-water contact surface (Lucas, 2001), 2) roots and microbial respiration in soils increase the CO₂ partial pressure which acidifies the solution; 3) organic matter decay release organic acids that acidify soil solution (Drever, 1994; Oliva et al., 1999; Berner, 2004); 4) The rhizosphere release H⁺ and OH⁻ which counterbalance the net excess of cation and anion assimilation (Jaillard et al., 2003).

The DSi in rivers can be useful to quantify chemical silicate weathering rates and to evaluate the effect of these parameters. However, DSi values can be misinterpreted if the role of biota, and in particular plants, is neglected (Meunier, 2003). Many plants sequester silica in biogenic phytoliths, and soils can accumulate significant quantities of biogenic phytoliths (Lucas, 2001). Indeed, in Reunion Island (Meunier et al., 1999) and the Congo equatorial rainforest (Alexandre et al., 1997) it has been shown the amount of DSi uptake by plants can be higher than the DSi directly released into the river by weathering processes. The DSi observed in rivers can be released by both weathering processes and vegetation degradation (Conley 2002). Using Ge/Si ratio Derry et al. (2005) evaluated that BSi (Biological Silica) contributes to 68–90% of the DSi transported by Hawaiian stream water. However, it can be assumed that the retention of DSi in plants is only relevant for the variability of fluvial DSi-fluxes if the catchment ecosystems are undergoing changes in their biomass (Fulweiler and Nixon, 2005), or if a significant change in phytolith dissolution rate occurs. In the Amazon basin, the Si cycle in both rivers and soils have mainly been studied in the heavily weathered soils of the Negro river (ex : Lucas et al., 1993 ; Cornu et al., 1995; Chauvel et al., 1996) where it appears that the silica cycle is entirely controlled by biologic activity.

In context where vegetation is stable, the “steady state” hypothesis can be considered. Following this hypothesis it can be assumed that, on annual scale, the uptake of DSi by plants is commensurate with the DSi release through plant degradation. In this study we consider this hypothesis by assuming that, on an annual time scale, vegetation is stable in the Amazon basin.

AMAZON RIVER SETTING

The Amazon basin can be divided into four distinct domains (Fig. 6-1):

I) The Andean (12% of the Amazon basin), the active orogenic zone, forming the major source of dissolved matter due to the presence of abundant outcropping evaporite and carbonate rocks (Gibbs, 1967b; Stallard et Edmond, 1987) and sediments (Filizola and Guyot, 2009).

II) The Andean forelands (12% of the basin), corresponding to Cenozoic back-arc basins (Roddaz et al., 2006a), which make up the transition zone between the Andes and the lowlands. This domain can behave as a sediment trap or as an erosional surface according to the structural dynamics and geomorphology of the observed setting (Guyot, 1993; Maurice-Bourgoin et al., 2002; Laraque et al., 2009a; Baby et al., 2009).

III) The lowland domain (36% of the basin), punctuated by floodplain lakes (*várzeas*), forms a sedimentary basin for inputs coming from the Andes and the shields. It corresponds to the zone occupied by the main outflow channel of the Amazon toward the ocean. This part includes the Fitzcarrald retro-arc an uplift Pliocene sedimentary deposit caused by the Nazca Ridge subduction.

IV) The Guiana and Brazilian shields (40% of the basin) lie to the north and south of the Amazon corridor, consisting of two extensive eroded Precambrian terrains have and little influence on the flux of matter carried by the Amazon (Furch et al., 1982; Konhauser et al., 1994).

On the yearly time scale, the distribution of precipitation, and consequently the intensity of the runoff, is controlled by the combined effect of atmospheric circulation and orographic setting. Under the influence of the ITCZ (Intertropical Convergence Zone), masses of humid air come mainly from the Atlantic Ocean and traverse the north of the basin towards the west (Leibmann et al., 1999). The meeting of these air masses with the Andean cordillera favours precipitation and tends to divert them towards the south. Consequently, the strongest rainfall is recorded in N-NW part of the basin and locally in the Andes according to particular exposure conditions of the Andean valleys (Runoff values $> 1500\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$). The lowest values of runoff correspond to semi-arid climatic conditions in the south-west of the basin (the Upper Madeira sub-basin in Bolivia) ($\sim 150\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$). In this way, we observe a N-S gradient in the annual runoff. On the scale of the Andes, a gradient related to topographic effect is superimposed on this N-S gradient through a reduction in precipitation with elevation (Espinoza-Villar et al., 2009). This orographic effect on flow rate is less visible at the gauging stations because they are situated at the foot of the mountain chain and are affected by all the various orographic settings.

The Andean cordillera displays a great diversity of lithologies at outcrop. In the North, the Ecuadorian Andes are dominated by formations produced by active volcanism (andesites, dacites, basalts, etc.). The central Andes are characterized by a wide variety of lithologies (evaporites, limestones, volcanic rocks, various plutonic and metamorphic rocks, sandstones and shales). In the south, the Upper Madeira sub-basin is mainly composed of recycled silicoclastic sedimentary rocks (shales and sandstones), with local outcrops of carbonate and neogene evaporite formations. The shields consist of formations belonging to the Precambrian cratons. The foreland and lowlands are mainly made up of Quaternary and Tertiary sedimentary deposits that result from the erosion of the Andes.

DATASET

We used the HYBAM and PHICAB database to evaluate fluxes of dissolved silica (FSi in $\text{moles}\cdot\text{yr}^{-1}$). From 36 stations located on the main tributaries draining the Andean, foreland lowland and shields domains, it has been possible to calculate FSi using the monthly averages of daily stream flow data and monthly silica concentrations (Fig. 6-1). To estimate the annual fluxes we calculated first the monthly fluxes and then we calculated the interannual monthly average flux. The annual flux is the sum of these interannual monthly fluxes.

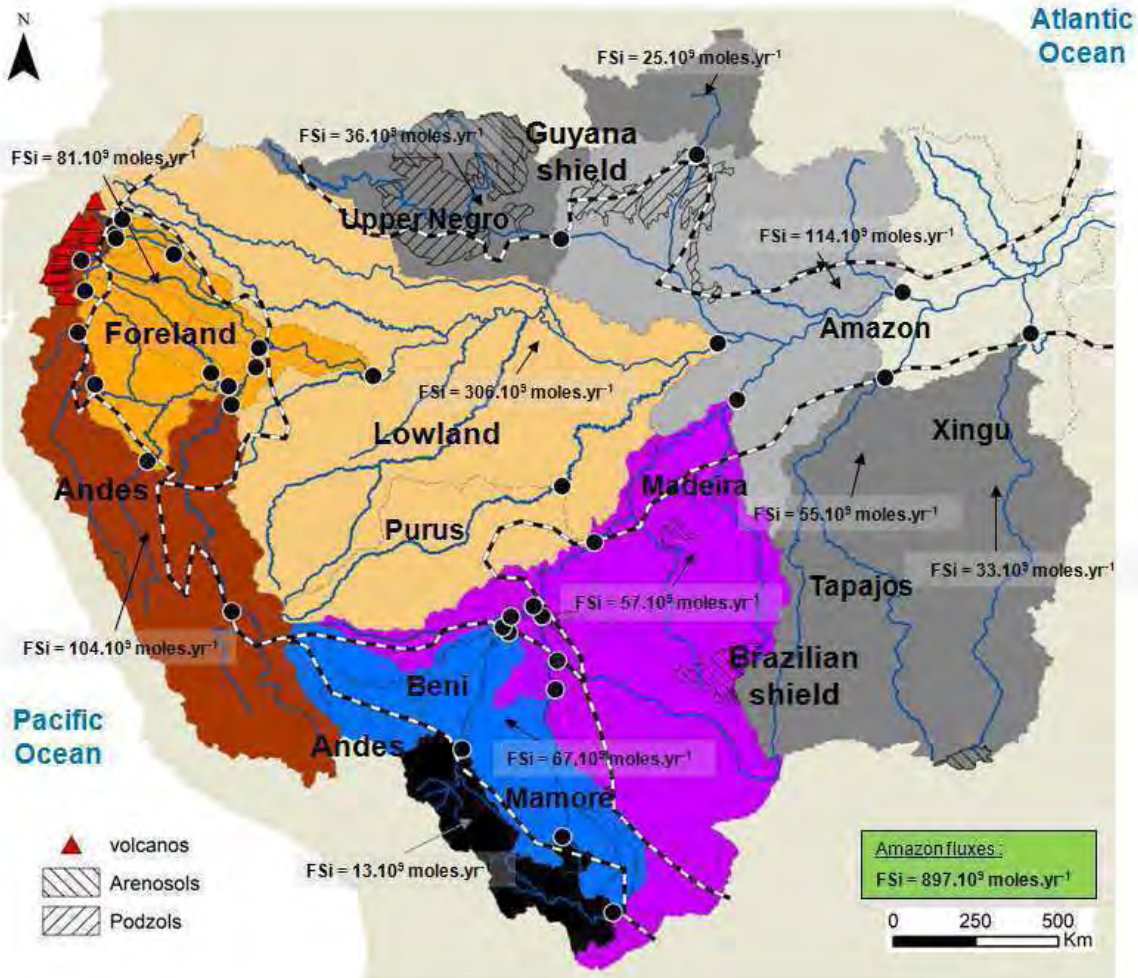


Figure 7-1. Map of the study area showing sampling locations (filled circles) as well as Si fluxes. Volcanos (Balcock, 1982), Arenosols and Podzols (ISRIC, 2000) are also mapped.

RESULTS and CONCLUSION

Amazon DSi budget

The Amazonian basin exports $\sim 900.10^9$ moles.yr⁻¹ of Si that is to say $14 \pm 2\%$ of the dissolved silica supplied by the continents to the oceans, according to the global estimations of Beusen et al. (2009). This value is close to the relative contribution of this zone in terms of fresh water inputs to the oceans, which is evaluated at 16% (Callède et al., 2010). The Andean sections of the Solimões and Madeira rivers contribute 13% and 1.4% of the Amazon DSi flux budget, respectively, while their foreland zones produce 9% and 6%, respectively. The Solimões floodplain supplies 34% of the total DSi flux, while the Madeira floodplain exports 4%. Finally, the basins draining the Guiana and Brazilian shields together produce 17% of the dissolved silica carried by the Amazon. The remaining Si production comes from the intercratonic Amazon ($\sim 14\%$). Because of their extent and geographical position, and the quantity of water that they receive, the sedimentary terrains (Andean forelands and lowland domains) represent the main source of dissolved silica of the Amazon basin, contributing more than 50% of the total silica flux of the Amazon (Fig. 7-1).

Geographical factors controlling DSi flux distribution

We have reported on the fig. 7-2 the Si specific fluxes as function of runoff rates. It appears that the silicon flux is – to a first order approximation – proportional to annual runoff (or outflow of a drainage area) over nearly 80% of the surface-area of the Amazonian basin, according to the following relationship :

$$FSi = 0.17 R \quad (r^2=0.85)$$

where FSi is the silica specific flux in $10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ and R the runoff in mm yr^{-1} .

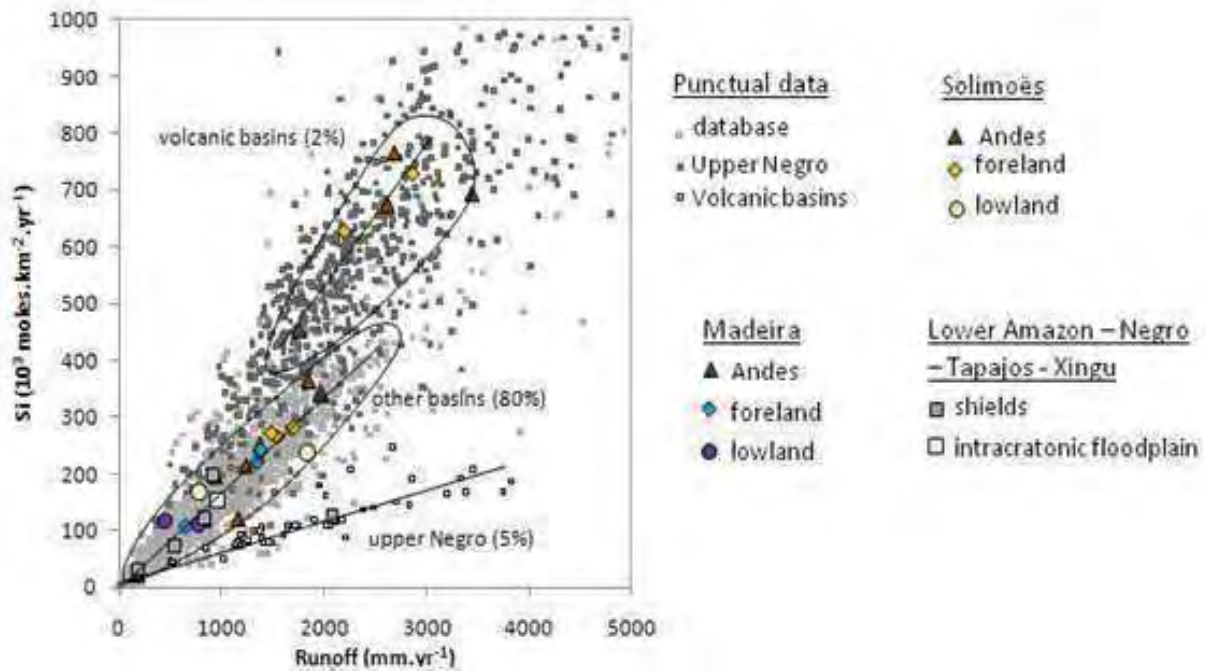


Figure 7-2. Specific dissolved silica flux as a function of annual runoff for the various domains. The small squares indicate the instantaneous measurements and the coloured symbols the mean annual values by sub-basin. FSi are calculated by the amount inputs subtraction (upper parts) to the river fluxes. The %values correspond to relative surface-area of each zone as compared to the whole Amazon basin.

This relation obtained for 80% of the Amazon basin reveals that very contrasting environments in terms of topography, lithology, type of vegetation cover, degree of geochemical maturity or/and temperature gradient don't influence the production of DSi concentration variability. The limiting factor of DSi flux is consequently the runoff. This relation does not involve the volcanic basins of the north-west (Ecuador), which produce more silica, and the Upper Negro basin, which produces less silica for the same value of runoff (Fig. 7-2). In the case of the volcanic basins, these differences are explained by the nature of the bedrock, which are richer in silica and/or more susceptible to weathering (Meybeck, 1984 ; Dessert et al., 2001) than other lithologies. The low weatherability of the "giant podzols" and arenites (pure quartz) encountered in 85% of the surface of the Upper Negro (Eva et al, 2002; Bardy et al., 2008) can explain the low production of DSi in these basins (fig. 7-1) as previously observed by Chauvel et al. (1996).

Comparison with other studies

The fluxes that we obtained over 80% of the Amazonian basin, with temperatures ranging from 13°C to 30°C and a runoff higher than 1000 mm.yr⁻¹, show an equivalent distribution to those reported by Oliva et al. (2003) for granitic catchments (Figure 6-3), with a mean temperature higher 13°C.

From a compilation of data from granitic catchments, White and Blum (1995) have shown that the silica flux follows a linear relationship with precipitation and an exponential relationship with temperature. Oliva et al. (2003) supplemented this data base, showing that, for a given value of runoff higher than 1000 mm.yr⁻¹, Si fluxes are higher for granitic catchments having an annual mean temperature higher than 13°C. These authors propose an Arrhenius type law to model the production of silica from these granitic terrains.

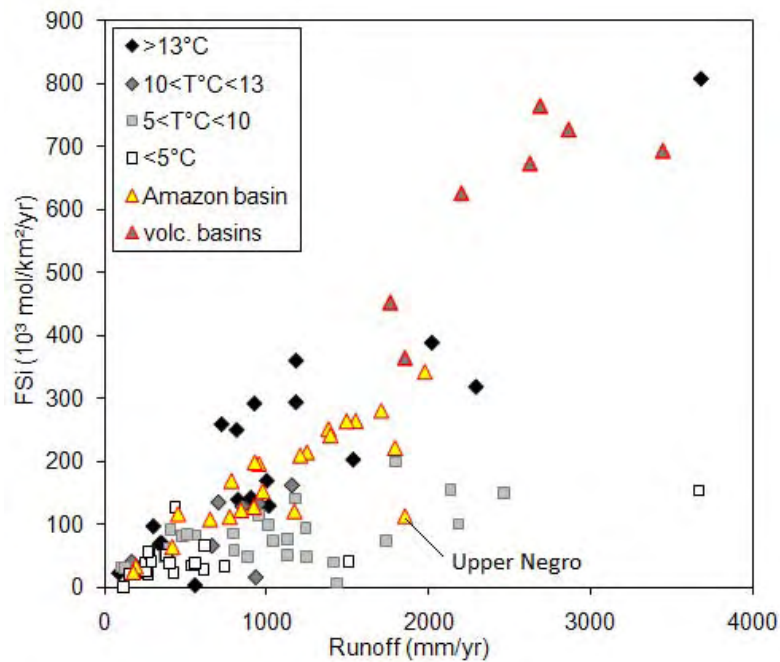


Figure 7-3. FSi as function of runoff in granitic basins (Oliva et al., 2003 ; White et al., 1999) and FSi in volcanic and non-volcanic basins of the Amazon (this study). The granitic basins are classified according to the labelled temperature ranges. FSi is calculated by subtraction of the amount inputs (upper parts) to the river fluxes.

Implications for the Amazon weathering budget.

Due to homogenous Si concentration for 80% of the basin, the variable runoff is the best explanatory factor that best accounts for the distribution of silica fluxes. It has been shown that the biosphere plays a major role in controlling Si fluxes (Lucas, 2001; Derry et al., 2005; Fraysse, 2006) because it can be a catalyst for weathering (Moulton et al., 2000) and represents a transitory reservoir of Si (Alexandre et al., 1997; Lucas, 2001; Conley, 2002). Silicon is extracted by the activity of living organisms (for development of the biological), and this element can be mobilizable in the form of biogenic silica (as seen in sponges and diatoms). Without Germanium (Murnane et Stallard, 1990) or Si isotopic analysis (Hughes et al., 2011), it is difficult to distinguish the fraction of silica directly released by weathering of the bedrock, and further transported by rivers, from the fraction transferred via the biosphere.

In the present paper, we regard vegetation as stable on the scale of this area and we assume that the biosphere produces as much DSi as it would consume annually, thus acting as a simple transfer reservoir and not as a source of silica. Under these conditions, we propose two hypotheses to explain this homogeneous trend. The first hypothesis considers the factors acting on silica production could remain in constant equilibrium from the Andean domain toward the lowland environment and in non-podzol/arenosols shields parts. In mountainous zones, weathering is favoured by the exposure of fresh rock due to the effect of erosion, in spite of the lower temperatures and rather sparsely developed biosphere. In contrast, in the lowland domain, rocks are less easily weathered because of their more quartzose nature or the deeper soils. However, the higher temperatures as well as the denser biomass would compensate for the changes in the conditions weatherability of the lithosphere. In other terms, independently on the fact that variable runoff explains the distribution of silica fluxes, since the factors acting on silica production differ according to setting, the effects of these variations are compensated going from the Andes towards the lowlands.

Nevertheless, a second hypothesis can be addressed. The observed trend can reflect the contribution of one unique reservoir to Si production. This reservoir can be constituted by clays, which are present in different form (smectite, illite, chlorite, kaolinite), over the whole area (ex : Guyot et al., 2007b). Therefore, with the exception of runoff, the variation of the others parameters from the Andes to the lower parts would not be significant enough to change the unique relation between Si rates and runoff. In the Andean basins, the higher precipitation rates and temperatures values higher than 15°C occur below 1500m where the vegetation occupies more than 30% of the area (Fcover - Postel, <http://postel.mediasfrance.org>). If the major DSi fluxes come from this part of the Andean basins, the contrasts of geographical parameters between this area and the lowland part would be low.

Based on these budgets, we find that the intensity of weathering in the various domains (80% of the basin), irrespective of material maturity, can be explained by the runoff factor alone. Other factors (slope, temperature, lithology, vegetation) are not first-order explanatory factors in the Amazon DSi flux distribution. In a humid tropical region under a “steady state vegetation” hypothesis, CO₂ consumption by silicate weathering would be directly related to the cation content of the minerals submitted to weathering processes and to runoff variability. In podzol/arenosols areas, Si would be slowly released in the stream water because of the very low weatherability of this context. With the exception of volcanic basins, in tropical context the silicate weathering intensity appears to be homogenous respective to runoff rates. DSi seems to be a good index of the state weathering of a basin and consists of two categories: ultimate state of weathering maturity (podzol-arenosols) / contexts with weathering potential (other contexts).

7.1.2 Comparaison des flux spécifiques de silice de l'Amazone avec les valeurs mondiales

Nous avons précédemment montré que la production de silice est proportionnelle à l'écoulement ($\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$) selon des coefficients différents pour les trois contextes suivants : les bassins volcaniques d'Equateur, le bassin du Haut-Negro composé en grande partie d'arénoles et de podzols (85% de la surface du bassin – Carte des sols SOTERLAC-ISRIC) et les autres contextes regroupant les bassins andins non-volcaniques, les bassins de sédimentation d'avant-pays et de plaine et les bassins des boucliers. A écoulement équivalent, les bassins volcaniques d'Equateur sont plus actifs que les autres domaines en termes de production de Si. Au contraire, le bassin du Haut Negro est moins actif que les bassins non-volcaniques.

Nous proposons ci-dessous de comparer les données acquises dans le bassin de l'Amazone, avec différents travaux visant à établir les paramètres de contrôle de la production de silice en fonction de différentes variables du milieu.

White et Blum (1995) et Oliva et al. (2003) utilisent la silice comme un indicateur de l'altération des silicates. Ils déterminent une loi de type Arrhenius à partir de cette production de silice, de la température moyenne des bassins étudiés et des valeurs d'écoulement en domaine granitique. Dans notre contexte d'étude, comme nous l'avons précédemment montré, la variabilité de la production de silice n'apparaît pas être associée à celle des températures moyennes des bassins. Nous avons proposé de reporter les flux spécifiques de silice en fonction de l'écoulement de ces bassins et de les comparer aux taux de productions reportés pour les différents bassins granitiques étudiés par Oliva et al. (2003). Il apparaît que les valeurs de silice dissoute exportée par l'Amazone dans les différents contextes (hors Haut Negro) suivent une relation similaire aux bassins granitiques les plus actifs en terme de production de silice et dont la température moyenne est supérieure à 13°C (voir. figure 7-3).

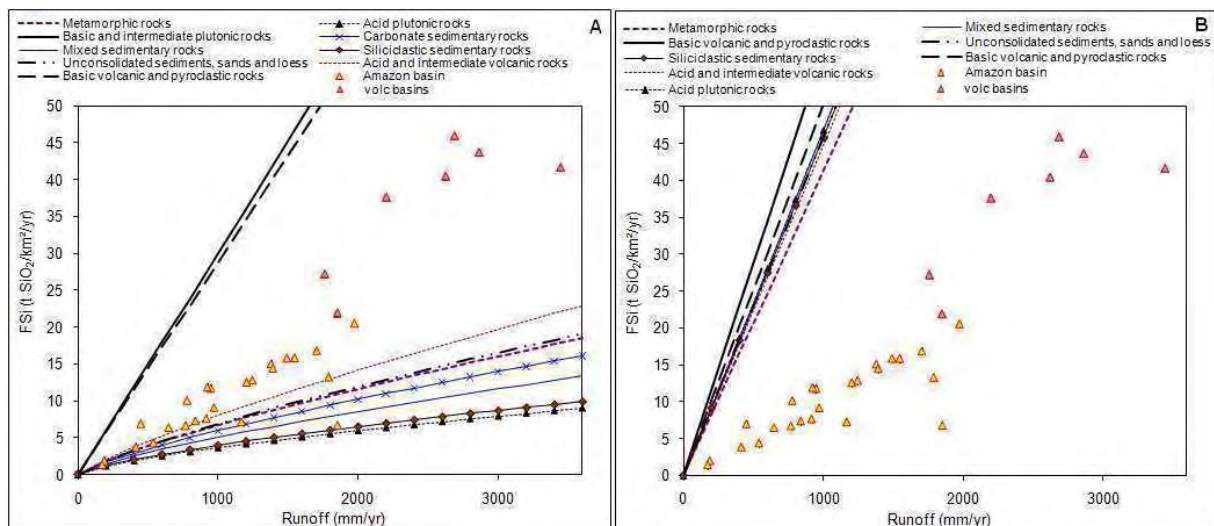


Figure 7-4. Flux spécifique de silice en fonction de l'écoulement. Comparaison des données acquises dans le bassin de l'Amazone avec les valeurs modélisées par classe lithologique à partir de données d'Amérique du Nord (Jansen et al., 2010 ; A) et de l'archipel du Japon (Hartmann et al., 2009, 2010 ; B).

D'autres auteurs ont modélisé la production de silice par altération des silicates en fonction de différentes classes lithologiques et en ignorant l'effet de la température. Nous pouvons notamment citer les travaux de Hartmann et al. (2009, 2010), pour l'archipel du Japon, et de Jansen et al. (2010), à partir de données nord-américaines. Il en ressort que selon le contexte, la calibration des relations entre flux de silice et écoulement est nettement différente. Nous proposons de comparer les valeurs précédemment calculées dans le contexte amazonien avec celles de ces auteurs. Comparativement aux données nord Américaines (Figure 7-4 A), les bassins amazoniens (hors Negro) sont moins actifs en termes de production de silice que les bassins à lithologie volcanique et plutoniques et plus actifs que ceux composés par les autres lithologies. Lorsque l'on considère ces relations entre écoulement et lithologie calibrées dans le contexte de l'archipel du Japon, à écoulement similaire, l'ensemble des bassins amazoniens produit moins de silice que ces bassins japonais (Figure 6-4 B). Hartmann et al. (2010) précisent que l'hyperactivité d'altération enregistrée dans l'archipel du Japon est liée à l'importance de l'activité volcanique et des sources hydrothermales de cette région ainsi qu'à l'importance des pentes.

Ces comparaisons nous permettent de mettre en évidence que les flux spécifiques de silice dissoute de l'Amazone sont dépendants des caractéristiques spécifiques de ce milieu. La relation rencontrée est donc difficile à extrapolée à d'autres contextes non tropicaux.

7.2 Bilan d'altération de l'Amazone à travers l'étude des flux de HCO_3 (travail exploratoire)

Etant donnée l'incertitude sur les calculs de flux de HCO_3 dans la plaine du Solimões, cette partie est à considérer comme une première exploration des bilans d'altération du bassin de l'Amazone.

Dans le sous-chapitre précédent nous avons utilisé les flux spécifiques de production de Si comme indicateurs de l'intensité de l'altération des silicates indépendamment du degré de « maturité » du matériel altéré au sein des différents contextes. Nous proposons ici de comparer les bilans nets de production de HCO_3 comme indicateurs de la « maturité » des lithologies altérées dans les différents domaines amazoniens. Plus les minéraux silicatés soumis aux phénomènes d'altération seront riches en éléments mobiles, plus leur dégradation est susceptible de libérer des ions bicarbonates. Notons que les carbonates sont aussi une source lithologique de cet élément.

Un des enjeux scientifiques dans l'étude des bilans d'altération des surfaces continentales est d'évaluer le rôle des zones de sédimentation dans le bilan d'altération. Sont-elles neutres ou agissent-elles comme un réacteur d'altération ? Nous avons précédemment étudié le rôle des zones d'avant-pays dans ces bilans d'altération, nous proposons ici d'étendre cette approche à la plaine d'inondation de l'Amazone.

Plusieurs études ont été menées sur la minéralogie des sédiments du bassin Amazonien. Certaines de ces études signent qualitativement l'intervention de la plaine dans le bilan d'altération même si elles ne permettent pas de la quantifier (Franzinelli et Potter, 1983 ;

Johnsson et Meade, 1990 ; Martinelli et al., 1993). A travers l'étude de sédiments déposés dans une plaine d'inondation du bassin amazonien (île de Macuapanim sur le Solimões), Johnsson et Meade (1990) ont montré qu'il y avait une augmentation de la maturité des sédiments avec l'âge du dépôt. Dans la fraction des sables fins ($0,063 \text{ mm} << 0,125 \text{ mm}$) cette augmentation de la maturité correspond à un enrichissement progressif en quartz parallèlement à une diminution relative en fragments feldspathiques. Les limons ($2 \mu\text{m} << 63 \mu\text{m}$) s'enrichissent en quartz au dépend de phases plus instables telles que les plagioclases. Dans la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) une augmentation de l'abondance de smectite accompagne la diminution relative de fragments lithiques volcaniques de la fraction sableuse. Cette évolution reflète probablement la dégradation des verres volcaniques (volcanic glass). La fraction argileuse des dépôts les plus anciens contient moins de smectite, un peu plus de kaolinite et significativement plus de vermiculite que la fraction argileuse des dépôts les plus récents.

Que ce soit à travers l'analyse de sables transportés par les cours d'eau (Franzinelli et Potter, 1983) ou à travers l'analyse de l'ensemble des différentes fractions granulométriques de sédiments prélevés dans les zones d'inondation (varzeas) (Martinelli et al., 1993), il est montré que la maturité des sédiments augmente d'amont vers l'aval. En effet, Franzinelli et Potter (1983) montrent un enrichissement des sables en quartz au dépend des fragments lithiques. Martinelli et al. (1993) ont montré pour les trois fractions granulométriques confondues ($< 2 \text{ mm}$) une diminution des concentrations en Al, Na et Mg, une augmentation des concentrations en Si tandis que les concentrations en Fe, K et Ti demeurent constantes. Du point de vue minéralogique, l'abondance de quartz et de kaolinite augmente parallèlement à une diminution de celle des plagioclases sodiques et calciques. Dans ces deux études, l'explication de cette évolution amont-aval diffère. En effet, Franzinelli et Potter (1983) considèrent que l'apport de sables plus riches en quartz par les tributaires issus des boucliers précambriens explique cette évolution. Selon Martinelli et al. (1993) ce phénomène d'apports de sédiments matures par les tributaires ne peut expliquer seul cette évolution. Ils proposent qu'une altération significative des sédiments se produise au cours de leur transfert notamment dans les varzeas. Ces auteurs sont rejoints par Guyot et al. (2007b) qui ont étudié l'évolution amont-aval de la fraction argileuse transportée par l'Amazone et ses principaux tributaires. Guyot et al. (2007b) rapportent une diminution de l'amont vers l'aval de la quantité relative Illite + Chlorite conjointement à une augmentation de la part de smectite.

Récemment, Bouchez et al. (2011) ont étudié la composition chimique, minéralogique des différentes classes granulométriques des sédiments collectés à différentes profondeurs de la colonne d'eau du Solimões et du Madeira. Ces auteurs rapportent un gradient des rapports Al/Si en fonction du tri granulométrique : plus les particules sont grossières (en profondeur) plus elles sont siliceuses et moins elles sont alumineuses. Le pôle grossier est dominé par un assemblage feldspath sodique - fragments lithiques - quartz et le pôle fin par des phyllosilicates. En parallèle, les prélèvements de sédiments en suspension ($> 0,22 \mu\text{m}$) effectués d'amont en aval sur le Solimões et sur le Madeira, ne montrent pas de variations particulières des rapports Na/Al par classe granulométrique considéré (i.e. par gamme de valeurs de Al/Si). La plaine d'inondation n'a donc pas d'effet significatif sur l'évolution de la nature géochimique des sédiments transportés par le fleuve.

L'étude de la répartition des flux dissous de l'Amazone est une méthode alternative pour étudier le rôle de la plaine dans le bilan d'altération du bassin de l'Amazone (ex : Bustillo, 2005).

7.2.1 Spatialisation des flux de HCO_3

La méthode adoptée ici est basée sur l'estimation des flux de production de HCO_3 de chaque sous-domaine de l'Amazone (Andes/avant-pays, plaine, boucliers). Nous présentons le bilan de production de chacun de ces domaines selon 3 approches :

- La présentation des **flux bruts** nous permet de quantifier la contribution relative de chacun des sous-domaines à l'exportation de matière du domaine d'étude.
- La présentation des **flux spécifiques** nous permet de présenter l'intensité de production de matière de chacun de ces sous-domaines.
- La présentation des **flux normalisés par les flux hydriques** (autrement dit les **concentrations** par sous-domaine) nous permet de caractériser l'intensité de production de matière indépendamment de la variable d'écoulement.

Les flux par sous-domaine sont calculés à partir de la soustraction des apports amont aux apports aval selon la distribution rapportée dans le tableau 7-1.

Tableau 7-1. Calcul des flux Si et de HCO_3 pour les différents domaines considérés dans le bassin de l'Amazone (83% du bassin de l'Amazone). L'incertitude correspond à la somme de l'erreur sur le flux amont et de celle du flux aval. La légende des stations est reportée dans le tableau 2-1 du chapitre 2.

| Hydrosystèmes | Domaines | Stations considérées | Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) | Surface (10^3 km^2) | FSi $10^9 \text{ moles} \cdot \text{an}^{-1}$ | FHCO3 $10^9 \text{ moles} \cdot \text{an}^{-1}$ | Ecoulement ($\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$) | FspeSi $10^3 \text{ moles} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ | FspeHCO ₃ $10^3 \text{ moles} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ |
|--------------------------------------|--|--------------------------|---|------------------------------------|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | |
| Solimões | Andes et avant-pays | TAB | 34808 | 880,3 | 204 ± 44 | 1251 ± 207 | 1247 | 232 ± 44 | 1421 ± 207 |
| | Plaine 1 | MAN – TAB | 68975 | 1323,0 | 299 ± 99 | 713 ± 591 | 1644 | 226 ± 99 | 539 ± 591 |
| | Plaine 2 (plaine Solimões + zone inter-cratonique) | OBI-FAZ-TAB-SER-CARA | 91345 | 2061,2 | 413 ± 254 | 399 ± 717 | 1398 | 200 ± 254 | 193 ± 717 |
| Zone inter-cratonique (cas plaine 1) | Zone intercratonique | OBI-FAZ-MAN-SER-CARA | 22370 | 738,2 | 114 ± 265 | -315 ± 892 | 956 | 154 ± 265 | -426 ± 892 |
| Madeira | Andes et avant-pays | PVE-CAR-VG | 17359 | 954,3 | 87 ± 25 | 256 ± 64 | 574 | 91 ± 25 | 268 ± 64 |
| | Plaine - bouclier brésilien (bas-Madeira) | FAZ-PVE+CAR + VG | 8672 | 357,8 | 39 ± 48 | 32 ± 160 | 764 | 111 ± 48 | 90 ± 160 |
| Negro, Branco, Tapajós et Xingu | Guyanais | SER+CARA | 19894 | 415,6 | 61 ± 13 | 44 ± 29 | 1724 | 148 ± 13 | 107 ± 29 |
| | Boucliers | ITA+ALT (exutoire Xingu) | 22716 | 915,3 | 89 ± 25 | 105 ± 46 | 685 | 97 ± 25 | 114 ± 46 |

Le flux de HCO_3 produit par la plaine du Solimões est calculé de deux manières. Selon la soustraction opérée, des interprétations différentes voir antagonistes peuvent être présentées. Dans un premier cas, nous calculons le flux de la plaine du Solimões à partir de la soustraction du flux andins et d'avant-pays (TAB) à celui de l'exutoire de la plaine (MAN) (plaine 1). Dans ce cas, il est alors possible de calculer un flux pour la zone inter-cratonique (goulot inter-bouclier) correspondant à la zone de plaine située en aval de la confluence du Negro, du Solimões et du Madeira et en amont de la station Óbidos sur l'Amazone. Dans un second cas, nous calculons ce flux de plaine en soustrayant les flux des affluents du bouclier Guyanais (SER et CARA), du Madeira à FAZ et du Solimões amont (station TAB) à ceux de l'Amazone à la station OBI (plaine 2). Cette seconde option intègre le flux de la plaine du Solimões et celui de la zone inter-cratonique. Dans le premier cas (plaine 1), le flux de HCO_3 de la zone de plaine est près de deux fois supérieur à celui du second cas (plaine 2). Dans le cas « plaine 1 » cette zone agirait alors comme une source significative de HCO_3 dans le bilan de production de l'Amazone (figure 7-5). Elle serait plus active que les boucliers en terme de libération de HCO_3 . Par contre la zone inter-cratonique agirait comme un puit de HCO_3 (Tableau 7-1 ; figure 7-5) (c'est aussi le cas pour Ca, Na et dans une moindre mesure Mg). Dans le second cas (plaine 2), le flux spécifique de HCO_3 serait du même ordre de grandeur que celui des boucliers. Cette zone contribuerait cependant à 17% de HCO_3 exporté par l'Amazone (sur 37% de la surface).

D'après cette description il apparaît que la station clef dans la détermination du flux de la plaine est la station MAN à l'exutoire de la plaine du Solimões. Il est possible de comparer le flux spécifique calculé pour ce bassin aux données présentes dans la littérature (Devol et al., 1987 ; 1995). D'après cette comparaison, il apparaît que, à l'exception du Cl, si les valeurs de concentrations sont relativement équivalentes, des différences de flux sont identifiées. Nous avons réalisés de nouveaux calculs de flux en considérant les données hydrologiques de l'ORE-HYBAM, pour les périodes 1984-1990 et 2003-2008 et les données de la chimie des eaux de Devol et al. (1995) pour la période 1984-1990 et celles de l'ORE-HYBAM pour la période 2003-2008. Il apparaît que le flux d'éléments dissous mesuré à Manacapuru sur la période 2003-2008 peut être supérieur à celui mesuré au cours de la période 1984-1990 de 1% à près de 20% selon la méthode de calcul de flux appliquée et l'élément considéré. Les éléments les moins affectés par la méthode et la période considérée sont Si et K, c'est à dire les éléments dont les concentrations sont les moins variables au cours du cycle hydrologique. Au vu des incertitudes pesant sur ces valeurs, le comportement de la zone inter-cratonique comme puits de matières dissoutes ou proche de la neutralité dans la production de matières dissoutes n'est donc pas tranché. Nous présentons le bilan par sous-bassin à l'échelle de l'Amazone à titre indicatif. Les valeurs mesurées dans les autres domaines seront comparées à des données complémentaires issues de la littérature.

Le bilan des paramètres précédemment cités pour les tributaires de l'Amazone et pour Óbidos sont rapportés dans le tableau 7-2. L'estimation des flux de HCO_3 des tributaires de l'Amazone (incluant la station MAN) est de 16% supérieure à celles d'Óbidos.

Tableau 7-2. Flux de Si et HCO₃ produits par les principaux tributaires de l'Amazone et à Óbidos.

| | superficie (10 ³ km ²) | Q (10 ³ m ³ /s) | Si 10 ⁹ moles.an ⁻¹ | HCO ₃ 10 ⁹ moles.an ⁻¹ |
|--|--|--|--|--|
| Tributaires exutoire Solimões (MAN) + exutoire Madeira (FAZ) + haut Negro (SER) + Haut Branco (CARA) | 3931 | 148 ± 17 | 680 ± 90 | 2309 ± 511 |
| Amazone à Óbidos (OBI) | 4669 | 171 ± 15 | 793 ± 182 | 1987 ± 361 |
| Flux tribulaire / flux Amazone (± somme des incertitudes relatives) | 84% | 86 ± 20% | 85 ± 36% | 116 ± 40% |

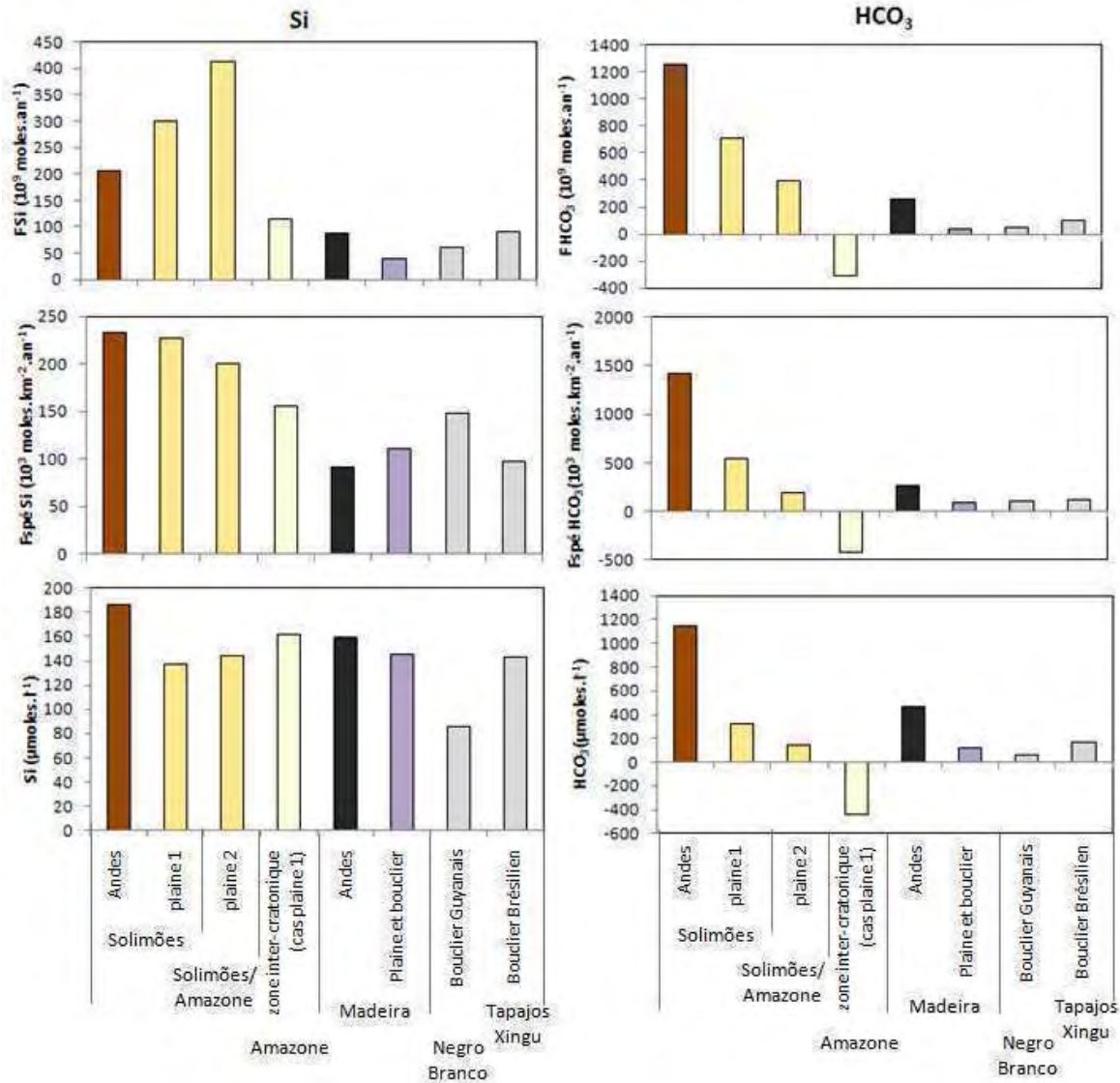


Figure 7-5. Flux, flux spécifiques et concentrations de Si et HCO₃ calculés pour chaque sous-domaine.

Quelle que soit la méthode considérée (plaine 1 et plaine 2), le flux net de HCO₃ issu de la zone de plaine Solimões est significatif dans le bilan de production de l'Amazone (Figure 7-5).

Les domaines andins sont plus actifs que les autres domaines en termes de flux spécifique et de concentration de HCO_3 comparativement aux autres domaines. Dans le cas de la méthode de calcul « plaine 1 » la plaine du Solimões est plus active que les boucliers en termes de libération de HCO_3 . Dans le cas « plaine 2 », la dynamique d'altération de la plaine du Solimões (+ zone inter-cratonique) serait équivalente à celle des boucliers (Figure 7-5). Les interprétations des résultats de ces deux scénarios sont donc antagonistes. Dans un cas, la plaine pourrait être considérée comme un réacteur d'altération, tandis que dans le second cas elle ne serait pas plus active que les zones de boucliers. Sur la figure 7-5, les valeurs de flux de Si sont reportées pour référence.

Au vu des fortes incertitudes pesant sur le bilan de production de HCO_3 de la plaine du Solimões, nous proposons d'explorer le rôle de cette zone dans le bilan d'altération de l'Amazone, non pas en calculant un flux amont-aval, mais en décrivant la répartition des valeurs de flux spécifique de HCO_3 des principaux tributaires de plaine en fonction de l'écoulement (données d'après Mortatti et Probst, 2003).

7.2.2 Répartition des flux spécifiques de HCO_3 dans le bassin de l'Amazone

Malgré l'incertitude pesant sur le bilan de production de HCO_3 dans la zone de plaine du Solimões, cette zone est identifiée comme une source significative de HCO_3 à l'échelle du bassin de l'Amazone. Nous proposons ici de décrire la distribution des flux spécifiques de production de HCO_3 des différents tributaires de plaine du Solimões puis de comparer ces valeurs à celles mesurées dans le domaine andin et dans les boucliers.

En aval de la station TAB, enregistrant les flux des bassins andins et d'avant-pays du Solimões, 5 affluents majeurs de plaine contribuent aux apports hydriques du Solimões en amont de la station MAN : les rivières Içá (Ica) et Japurá (Jap) drainent la partie nord du sous-bassin avec une partie dans le domaine andin de Colombie et le Jutá (Jut), le Juruá (Jur) et le Purus (Pur) drainent la partie sud du sous-bassin. Notons que la partie amont du Juruá et du Purus drainent tous deux l'arche de Fitzcarrald.

La figure 7-6 présente les flux spécifiques de production de HCO_3 par sous-bassin. Les valeurs pour les bassins andins et d'avant-pays sont reportés pour référence. Une hiérarchie en cinq classes apparaît entre les différents domaines considérés. Les milieux les plus actifs en termes de libération d'éléments dissous sont les domaines andins carbonatés du Haut Marañón et de l'Ucayali. Les autres domaines andins (Napo et Madeira) et ceux d'avant-pays du Madeira correspondent à un second groupe et sont relativement actifs en terme de libération d'éléments dissous. Une troisième catégorie regroupe les domaines sédimentaires tertiaires incluant les bassins d'avant-pays du Napo et le bassin du Purus. Les boucliers sont moins producteurs de HCO_3 et les milieux podzolisés (Haut Negro) sont peu producteurs de HCO_3 . Cette hiérarchie rend compte de l'altérabilité des différents contextes.

Le sous-bassin de plaine du Solimões est un milieu contrasté du point de vue de l'altérabilité des sous-bassins. Les bassins du nord de la plaine (Içá et Japurá) ainsi que le bassin de rive sud Jutá sont peu altérables. Les fortes valeurs d'écoulement de ces zones

(1400-1700 mm.an⁻¹) ne compensent pas la faible altérabilité de ces sous-bassins. Ces bassins contribuent à près de 61% de l'apport hydrique de cette zone mais ne contribuent qu'à 35% des apports de HCO₃ des tributaires de la plaine. Les sous-bassins du Juruá et du Purus sont soumis à des flux spécifiques de matières dissoutes équivalents à ces derniers pour des taux d'écoulement plus faibles (575-1000mm.an⁻¹). Ces derniers milieux sont donc plus « altérables » que les bassins de rive nord (+ Jutaí) de cette zone de plaine. Selon les catégories précédemment présentées, le Juruá serait inclus dans la catégorie « Andes et zones sédimentaires en dépôt » et le Purus dans la catégorie « zone sédimentaire tertiaire ». Les contextes du Jutaí et des bassins nord de plaine tendraient vers la catégorie correspondant aux bassins de boucliers. Notons que le comportement du Jutaí (rive sud) se rapproche de celui des zones podzolisées.

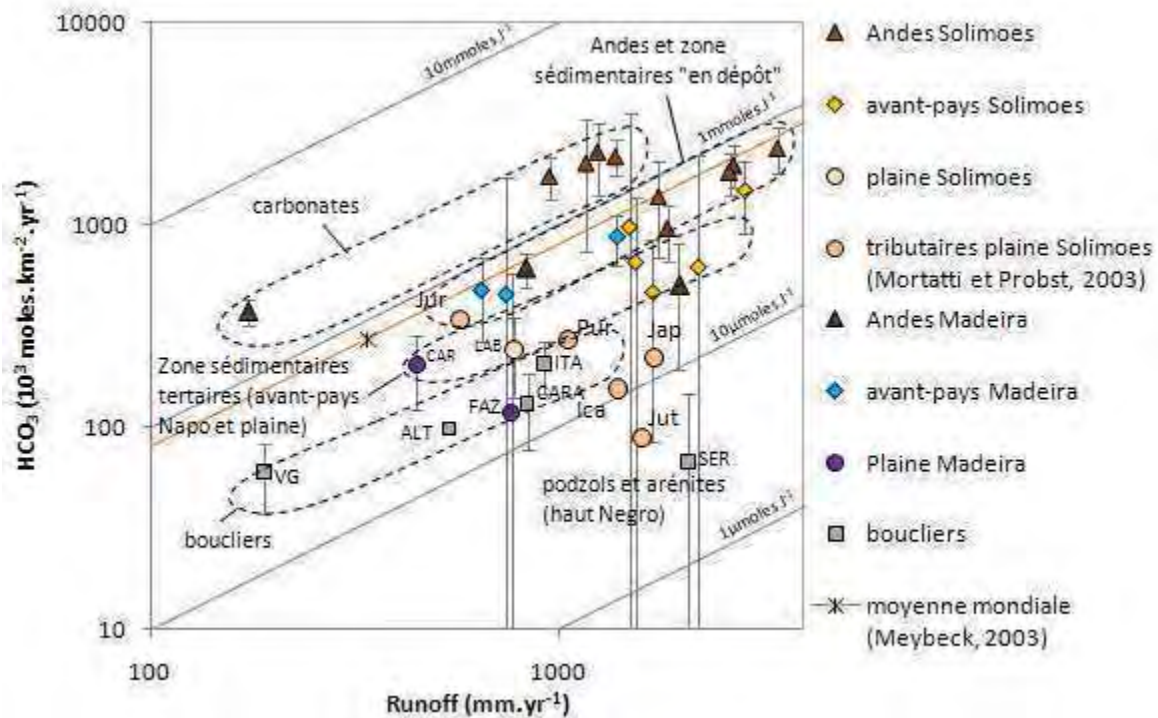


Figure 7-6. Flux de HCO₃ en fonction de l'écoulement dans les différents domaines Amazoniens. Légende : Jur – Juruá, Pur – Purus, Jap – Japurá, Jut – Jutaí (données : Mortatti et Probst, 2003). LAB (station Labrea - Purus)

Cette distribution rend donc compte au premier ordre de la minéralogie moyenne des différents sous-domaines de cette zone. Les bassins nord (Içá et Japurá) et le bassin du Jutaí drainent des milieux sédimentaires anciens peu altérables. Notons que la faible partie du bassin drainant les Andes (<5%) n'apparaît pas affecter le bilan de matière de ce sous-bassin. Par contre les bassins du Juruá et du Purus drainent dans leur partie amont l'arche de Fitzcarrald, une zone en surrection, essentiellement composée de roches sédimentaires tertiaires. L'érosion est active dans cette zone (Filizola et al., 2003) et permettrait de « rafraîchir » les surfaces soumises à l'activité d'altération. Ce schéma répondrait donc à un contexte d'accompagnement de la dynamique d'altération et de la dynamique d'érosion. Cette

observation répond aux différentes relations érosion/altération en fonction du contexte géomorphologique (ex : Stallard, 1985).

Selon cette classification, il est alors possible d'organiser les zones présentées dans cette étude selon les catégories suivantes :

- Erosion-limited transport (intensité d'altération et d'érosion faible – taux d'érosion $< 25 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) :
 - o Haut Negro – boucliers guyanais (cas extrême)
 - o Branco et Tapajos - boucliers / Jutai - tributaire de la plaine.
 - o (Japurá, Içá) tributaires du nord de la plaine : faible taux d'altération mais forts taux d'érosion dus aux apports andins amont ne paraissant pas affecter l'interprétation des flux dissous.
- Intensité d'altération intermédiaire en zone de surrection récente (taux d'érosion $> 100 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et inférieur à $500 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
 - o Juruá, Purus – arche de Fitzcarrald
 - o Bas Napo – sédiments tertiaire en érosion
 - o Orthon – arche de Fitzcarrald
- Weathering-limited transport (intensité d'altération élevée et taux d'érosion élevée $> 500 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) :
 - o Haut Solimões (à l'exclusion du bas Napo) - Andes
 - o Haut Madeira – Andes

Sortent de cette classification les zones « en dépôt » du bas Madeira dans laquelle nous interprétons l'intensité de l'altération mesurée comme résultant d'un apport continu de sédiments érodés en amont (chapitre 6).

Notons que seuls les bassins carbonatés présentent des concentrations plus élevées en HCO_3 que la moyenne mondiale. Les concentrations moyennes mesurées dans les bassins andins sont proches de la moyenne mondiale. Les autres contextes présentent des concentrations plus faibles.

L'altération serait limitée par le régime climatique (précipitations) et la nature des minéraux soumis à ces phénomènes.

- Les flux spécifiques de HCO_3 les plus élevés sont mesurés dans les bassins andins de l'Amazone du fait d'une altérabilité plus importante des lithologies en présence et de valeurs d'écoulement élevées.
- Dans les domaines en surrection (bas Napo, arche de Fitzcarrald – en particulier le Purus), les taux d'altérations sont plus faibles que dans les précédentes catégories principalement du fait de valeurs d'écoulement plus faibles (données d'après Mortatti et Probst, 2003). Les concentrations mesurées dans ces domaines sont plus importantes dans le Juruá que dans le Purus. L'activité d'altération de ces bassins est moins intense que dans la précédente catégorie car le substratum soumis actuellement à ces processus est moins altérable que celui des domaines andins.

- Dans les domaines de dépôts anciens (Japurá, Içá et Jutá) ou de boucliers, l'érosion n'est pas suffisamment intense pour exporter le sol formé. Ces domaines sont alors en voie de podzolisation. Les taux actuellement enregistrés correspondent à la production des éléments mobiles résiduels dans la couche de saprolite isolant la roche mère.
- Dans les domaines podzolisés (Haut Negro), les flux spécifiques d'altération sont extrêmement faibles du fait des faibles teneurs en éléments mobiles résiduels des minéraux secondaires soumis à l'altération.

La limite de ces interprétations concerne la part relative de HCO_3 influencée par les apports d'origine carbonatés.

Ces observations, basées uniquement sur les bilans de HCO_3 peuvent être interprétées de la manière suivante : La majeure partie de l'altération de l'Amazone est contrôlée par l'activité tectonique dans les zones en surrection (Andes et Arche de Fitzcarrald) et ex-situ dans les zones de dépôt (uniquement observé dans le Bas Madeira). Les Andes constitueraient la zone la plus active du fait d'une activité tectonique intense. Les bassins de l'arche de Fitzcarrald présentent des taux d'altération intermédiaires du fait d'une mise en place plus récente. L'altérabilité de ce milieu serait alors amenée à augmenter avec la mise à nu de lithologies plus altérables. Le reste du bassin est faiblement actif en termes de libération de HCO_3 en lien avec une activité tectonique faible.

7.2.3 Conclusion

Nous considérons les flux spécifiques de HCO_3 comme indicateurs de l'état de maturité de ces milieux et donc de leur capacité à capturer du CO_2 atmosphérique. Il ressort de cette analyse que la libération de bicarbonates dans les différents contextes est liée d'une part aux valeurs d'écoulements caractérisant le milieu et, d'autre part, à une hiérarchie en terme de maturité des minéraux altérés en lien avec l'histoire géomorphologique de ces bassins (Altérabilité décroissante : Andes zones carbonatées > Andes et zone de dépôts récente (Haut Madeira) > zones en surrection (bas Napo et Arche de Fitzcarrald) > boucliers et zones de sédimentation ancienne > boucliers podzolisés). A travers la prise en compte de données de la littérature (Mortatti et Probst, 2003), cette analyse nous permet de présenter l'hétérogénéité des différents tributaires de plaine en termes de production de HCO_3 . Au nord les fortes valeurs d'écoulements compensent, en partie, la faible altérabilité de ces zones sédimentaires anciennes. Au sud, les bassins drainant l'arche de Fitzcarrald apparaissent être plus actifs en terme de libération de matières dissoutes malgré des valeurs d'écoulement plus faibles. A partir des bilans présentés, le rôle des zones de dépôts sédimentaires actuels (varzeas) n'est pas estimé pour les échelles spatiales considérées.

La figure 7-7 présente un cas théorique de l'effet de la mise en place d'une chaîne de montagne sur le bilan d'érosion et d'altération. L'évolution des taux d'érosion est basée sur le concept de mise à l'équilibre théorique entre surrection et érosion dans des conditions climatiques homogènes (ex : Delannoy, 2011). L'évolution des taux d'altération est proposée

sur la base du cas théorique proposé par Stallard (1985) présentant les différents régimes liant altération et érosion. Selon l'hypothèse que l'activité tectonique contrôle ces flux d'altération (normalisés à l'écoulement), nous proposons de situer sur cette figure les différents domaines du bassin de l'Amazonie. La figure 1 présente ce cas théorique.

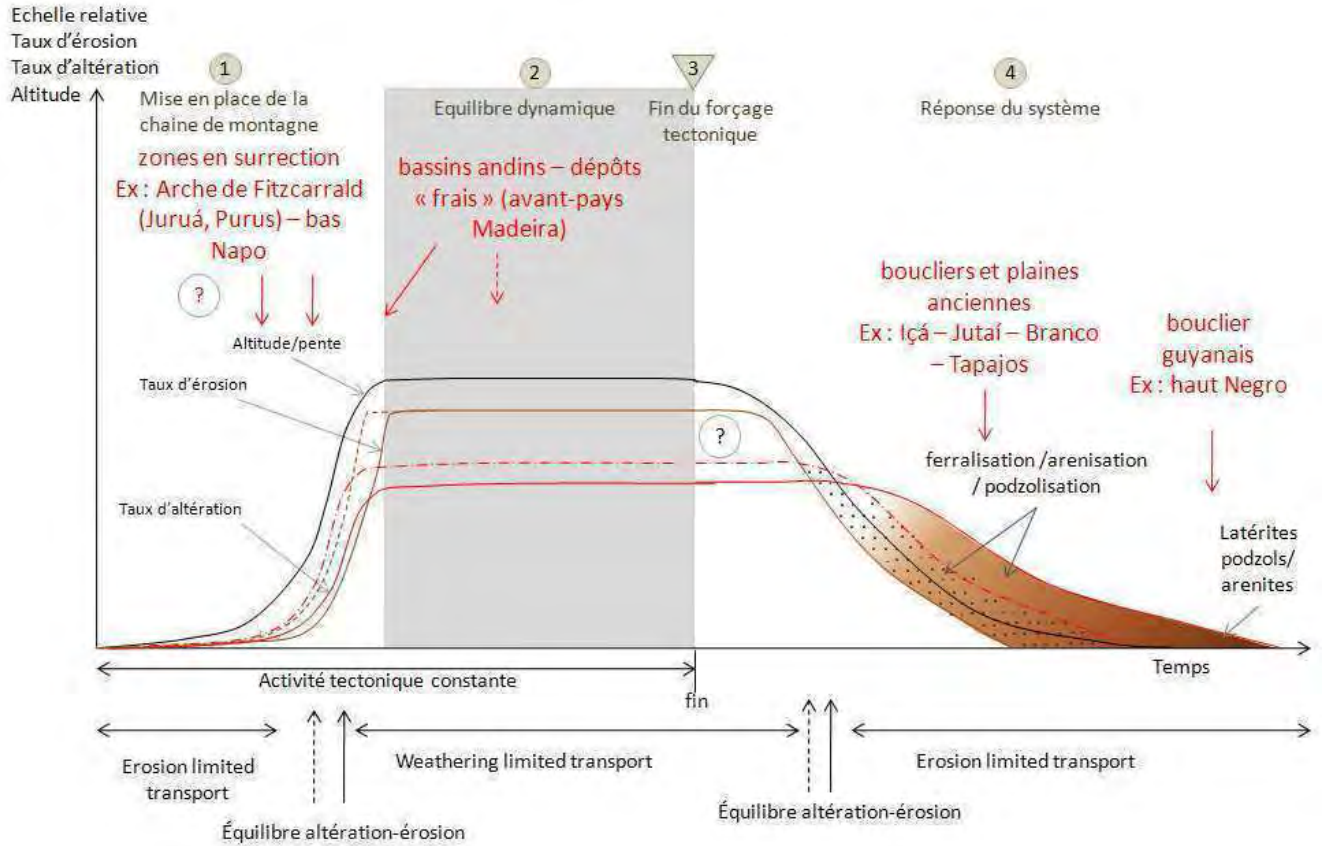


Figure 7-7. Figure 1 : Schéma conceptuel du lien entre la mise en place d'une chaîne de montagne et les flux d'altération et d'érosion associés. Les tracés en pointillés correspondent à un scénario d'intensification d'un paramètre influençant l'altération (ex : forçage climatique plus intense en terme de température et/ou de précipitation, une lithologie plus altérable). Les échelles proposées sont qualitatives et différentes selon le paramètre considéré.

Nous proposons de décomposer l'histoire d'une orogène en 4 phases : 1 - soulèvement et mise en place de la chaîne de montagne, 2 - phase d'équilibre dynamique, 3 - fin de l'activité tectonique, 4 - réponse du système. Dans ce modèle simplifié à l'extrême, nous considérons les conditions climatiques (écoulement : R et températures : T) et la vitesse de surrection comme constante au cours du temps.

Au cours de la phase de soulèvement (1) les taux d'érosion et les taux d'altération augmentent jusqu'à atteindre une limite à laquelle les taux d'altération et les taux d'érosion se stabilisent à une valeur constante au cours du temps. L'altération a tendance à être active dès le début de la surrection, tandis que l'intensité des taux d'érosion présente un effet retard par rapport à la mise en place de la chaîne. L'accélération de l'altération serait favorisée par des valeurs d'écoulement s'intensifiant en zone de piedmont (et avec l'augmentation de l'altitude jusqu'à une certaine limite). L'effet retard des flux d'érosion est lié au temps de mise en place du réseau hydrographique et de la capacité du système orogénique à exporter ses sédiments

(Métivier et al., 1999 ; Clift, 2006). L'effet retard du flux d'altération serait lié au temps nécessaire à l'activité d'érosion pour éroder la surface de saprolite héritée de l'histoire du bassin ou/et au temps nécessaire à la formation d'un sol « optimum ».

Au cours de la phase (2) les pentes, l'altitude, les taux d'érosion et les taux d'altération sont constant au cours du temps (équilibre dynamique). Les phénomènes d'érosion compensent les phénomènes de soulèvement et l'altération est dépendante de condition de milieu (weathering limited transport). Durant cette phase, la vitesse de surrection est considérée comme constante.

A la phase (3) l'activité tectonique s'arrête, le système tend donc à chercher un nouvel état d'équilibre.

Au cours de la phase (4) l'activité érosive participe à la dégradation physique de la chaîne de montagne, le taux d'érosion et la pente diminuent ensemble. La question qui peut être évoquée, concerne l'évolution de l'altération au cours de cette période de transition. Elle resterait tout d'abord constante (dans des conditions homogènes de milieu). Puis, lorsque le système dépasse l'état d'équilibre « altération/érosion », elle diminuerait progressivement avec l'augmentation du profil de sol et l'évolution de la teneur en éléments mobiles des sols jusqu'à atteindre un niveau très faible. Ce niveau correspond à un sol totalement exempt d'éléments mobiles (podzols) (cas haut Negro). La question que l'on peut alors ouvrir concerne les échelles de temps nécessaires à la podzolisation totale de ces milieux en conditions climatiques constantes. A travers cette question, celle de l'inertie de l'altération d'une chaîne de montagne en fin de « vie » sur le bilan de consommation de CO₂ atmosphérique est alors soulevée.

En appliquant une modification climatique (augmentation des températures et/ou des précipitations), le réseau hydrographique pourrait se mettre en place plus rapidement, le système atteindrait plus rapidement l'état « d'équilibre dynamique ». En parallèle, l'activité d'altération serait plus intense tout au long du scénario. Après l'étape 3, le milieu atteindrait cependant plus rapidement un état latéritique. Le bilan net d'altération antérieure à la phase 3 serait alors plus élevé. Celui suivant la phase 3 serait équivalent à celui du premier scénario.

7.3 Conclusion chapitre 7

Dans ce chapitre nous avons présenté la variabilité spatiale des flux de Si et de HCO_3 de l'Amazone.

A travers la description de la répartition des flux de production de la silice, nous cherchons à identifier les paramètres qui gouvernent l'altération des silicates indépendamment de leur état de maturité. Nous avons considéré le système biologique à l'équilibre entre capture et libération de silice dissoute. L'écoulement moyen annuel, considéré comme un proxy des surfaces de contact eau-roche, est le paramètre de premier ordre agissant sur la libération de la silice dissoute. Il agit selon une loi de proportionnalité sur son taux de production (les concentrations de Si sont homogènes). Cette loi est à associer à la nature lithologique/pédologique du milieu selon 3 catégories : Les milieux volcaniques, très actifs en termes de dynamique d'altération, les milieux ferrallitiques évolués (Podzols et arénosols), à faibles teneurs en éléments mobiles, et l'ensemble des autres milieux qui semblent réagir de manière homogène à la contrainte hydrologique.

Dans un deuxième temps nous considérons les flux de production de HCO_3 comme indicateurs de l'état de maturité de ces milieux et donc de leur capacité à capturer du CO_2 atmosphérique.

La zone de plaine du Solimões agit comme une source significative de HCO_3 . La contribution de cette zone à l'exportation de matières dissoutes de l'Amazone est en premier lieu due à sa superficie et à la quantité d'eau qu'elle reçoit.

La libération de bicarbonates dans les différents contextes est liée d'une part à l'intensité de l'écoulement et d'autre part à une hiérarchie en terme d'altérabilité des contextes géomorphologiques des bassins étudiés. La hiérarchie suivante peut être proposée en terme d'altérabilité du milieu (altérabilité décroissante) : Andes zones carbonatées > Andes et zone de dépôts récents (Haut Madeira) > zones en surrection (bas Napo et Arche de Fitzcarrald) > boucliers et zones de sédimentation ancienne > boucliers podzolisés. Selon cette hiérarchie, l'activité tectonique serait un facteur majeur de contrôle de la distribution des flux d'altération dans le bassin de l'Amazone.

A partir des bilans présentés, il n'a cependant pas été possible d'identifier l'effet des zones de dépôts sédimentaires actuels du Solimões (varzeas) dans le bilan d'altération.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

A l'échelle globale les phénomènes d'altération des surfaces continentales sont contrôlés par les paramètres hydroclimatiques (température et écoulement), la végétation et l'érosion mais aussi la lithologie ou plus précisément l'exposition des minéraux primaires aux facteurs d'altération (si un sol est épais et peu drainant, la roche mère est alors peu exposée aux phénomènes d'altération). La difficulté de la détermination d'une loi claire d'altération réside dans l'interdépendance de ces différents paramètres. L'étude de la variabilité spatiale des taux d'altération en fonction de ces paramètres géographiques permet d'identifier ceux contrôlant au premier ordre des flux d'altération des surfaces continentales.

Dans ce travail, nous avons proposé d'explorer cette problématique dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. Sur la base de l'acquisition de données hydrologiques journalières et de chimie des eaux au pas de temps mensuel, nous avons pu calculer des flux de production de matières dissoutes pour chacun des contextes géographiques considérés. Un travail de critique sur les données et les méthodes de calculs de flux a premièrement été mené. Dans un deuxième temps, nous avons exploré la variabilité spatiale et temporelle de ces flux de matières dissoutes. Dans un troisième temps, nous avons évalué la contribution relative de chaque catégorie lithologique dans ces bilans. Dans un quatrième temps, nous avons comparé ces bilans d'altération aux bilans d'érosion dans les Andes d'une part et dans les zones d'avant-pays d'autre part. Enfin, nous avons élargi la discussion de la problématique à l'ensemble du bassin de l'Amazonie à travers l'étude de la variabilité spatiale de production de la silice et, à titre exploratoire, de HCO_3 .

Bilan de production du flux dissous

Le flux de matières dissoutes, produit annuellement, est en premier lieu contrôlé par les bassins andins et d'avant-pays, avec près de 70% du flux d'éléments dissous exportés par l'Amazonie. L'altération des formations calcaires et évaporitiques des bassins du Marañón et de l'Ucayali dominent ces flux. Cette observation confirme celle de nombreux auteurs (ex : Gibbs, 1967b ; Stallard et Edmond, 1983 ; Gaillardet et al., 1997 ; Mortatti et Probst, 2003). Seuls K et Si, reflétant l'altération des silicates si l'on considère la végétation à l'état stationnaire, sont majoritairement émis par les autres domaines de l'Amazonie.

Bilan par pôle de production (ou « end-members »)

Le bilan de masse dissoute exportée par un bassin continental correspond à la contribution des apports atmosphériques, des apports anthropiques et de l'altération des lithologies en présence.

Les apports atmosphériques

Les apports atmosphériques ont été estimés et considérés comme négligeables dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone.

L'impact anthropique

L'activité anthropique, en particulier l'activité pétrolière, est une source significative de Na et Cl dans la zone d'avant-pays du Marañón (Rio El Tigre). La libération de ces éléments peut affecter leur bilan de production à l'échelle du bassin de l'Amazone. Si la libération de Na et Cl selon les concentrations mesurées à l'exutoire du rio El Tigre n'est pas une source de contamination particulière à l'échelle de l'hydrosystème, nous pouvons néanmoins poser la question de l'impact de l'activité pétrolière sur le milieu (localement, régionalement ou à l'échelle du bassin) par la libération d'autres contaminants (ex : HAP, métaux lourds).

Les évaporites

En raison de leur forte altérabilité, l'altération des évaporites est principalement contrôlée par l'importance de leur surface de contact avec l'écoulement hydrique. Ces formations sont essentiellement présentes dans les bassins du Marañón, de l'Ucayali et du Haut Grande. Au cours du cycle hydrologique, le flux de production des éléments dissous issus de l'altération de ces formations (halite en particulier) est beaucoup moins variable que celui des éléments dérivés de l'altération des carbonates ou des silicates. Cette observation suggère que ces formations s'altèrent de manière relativement constante dans le temps. Un contact eau-roche constant et une connexion de ces sources de production avec le réseau hydrographique pourrait expliquer cette production constante d'éléments dissous. La contribution de ces formations au flux dissous provient de sources ponctuelles dans le bassin (non identifiées à partir des informations géologiques/lithologiques disponibles). De plus, la lacune en termes de disponibilité de données de chimie des sources hydrothermales potentielles ne nous permet pas d'écarter totalement cette origine.

Le flux de matières dissoutes issue de ces lithologies contribuerait à près de 15% de la production de matières dissoutes des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone.

Les carbonates

L'altération des carbonates dans les bassins andins et d'avant-pays contribue à près de 50% (dont 85% provenant du Marañón et l'Ucayali) de la masse dissoute totale (cations + anions + SiO₂) exportée par l'Amazone.

Les flux de Ca et HCO₃ relativement importants dans les zones d'avant-pays de l'Ucayali suggèrent que les premiers reliefs de ce sous-bassin participent de manière importante au bilan de production de ces éléments. Ces flux peuvent aussi être expliqués par la combinaison de deux paramètres. Le paramètre lithologique est le principal facteur explicatif de l'importance de ces flux, du fait de la capacité d'altération importante de ces milieux. Le paramètre hydrologique agit sur l'intensité d'altération de ces milieux à travers la quantité d'eau annuellement apportée.

Par ailleurs, la saisonnalité hydrologique contrôle la saisonnalité d'exportation des flux dissous.

Les silicates

Faisant l'hypothèse que la végétation est à l'état stationnaire et indépendamment de la teneur en éléments mobiles des minéraux soumis à l'altération, la variabilité spatiale des flux d'altération des silicates est au premier ordre liée à la variabilité spatiale de l'écoulement pour 80% du bassin de l'Amazone. Deux hypothèses permettent d'expliquer cette relation. La première considère que l'effet des facteurs d'altération se compense dans les différents contextes (ex : érosion et lithologies « fraîches » dans les Andes vs températures élevées et temps de résidence plus long dans les bassins sédimentaires et les boucliers). La seconde hypothèse considère une source dominante de production de Si (argiles par exemple), pour laquelle la variation spatiale des facteurs d'altération autre que l'écoulement serait faible ou l'effet de cette variation serait négligeable. Pour les bassins andins, cette seconde hypothèse impliquerait que les zones les plus basses en altitude (<1500m) assureraient l'essentiel de la production de Si.

Par ailleurs, pour un écoulement donné, l'altération des bassins volcaniques d'Equateur est plus importante et celle des bassins podzolisés du Haut Negro est plus faible que les autres domaines.

Bilan de la consommation de CO₂ atmosphérique par altération des silicates (CO₂ sil)

Le flux de consommation de CO₂ sil des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone est évalué à près de $400.10^9 \text{ moles.an}^{-1}$ ($\sim 300.10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Les bassins du Marañón et de l'Ucayali contribuent à près de 60% de ce flux (pour $\sim 60\%$ du débit et $\sim 50\%$ de la surface). Dans les bassins andins, la variabilité spatiale des flux spécifiques de consommation de CO₂ sil est expliquée par celle de l'écoulement et la lithologie séparée en deux classes : bassins volcaniques / autres lithologies en milieu andin.

Les bassins andins et d'avant-pays contribuent à 50 - 73% de la consommation de CO₂ sil du bassin de l'Amazone (d'après les données de cette étude et celles issues de Gaillardet et al., 1997 et Mortatti et Probst, 2003). La contribution résiduelle est en grande partie assurée par la zone de plaine du Solimões. Dans cette zone, la contribution relative des sous-bassins de cette zone de plaine (Arche de Fitzcarrald et affluents nord du bassin) et des zones de sédimentation récentes (várzeas) n'est cependant pas déterminée.

A l'échelle mondiale, les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone assureraient une consommation de CO₂ sil équivalente à celle déterminée pour l'Himalaya (Wu et al., 2005) pour une superficie près de deux fois plus réduite. Si les flux spécifiques mesurés à l'exutoire des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone sont très élevés par rapport à la moyenne mondiale, ils sont expliqués en premier lieu par des valeurs moyennes d'écoulement plus importantes que la moyenne mondiale. A écoulement équivalent, les bassins volcaniques et basaltiques sont près de 3-3,5 fois plus actifs que les contextes orogéniques andins et de l'Himalaya en termes de consommation de CO₂ sil. Le premier facteur de contrôle de l'intensité d'altération des silicates des contextes orogéniques est donc le climat à travers les précipitations moyennes annuelles. Cette observation rejoint celle de France-Lanord et al.

(2003) dans le contexte himalayen. Comme suggéré par Raymo (1992), en plus de l'effet d'exposition de matériel « frais » aux phénomènes d'altération, l'activité orogénique peut favoriser la consommation de CO₂ sil à travers la mise en place de conditions climatiques particulièrement pluvieuses dans ces domaines, en lien avec la modification des circulations atmosphériques.

Rôle de l'activité tectonique dans le bilan d'altération

Dans les domaines andins, nous avons comparé les flux d'altération des silicates avec les flux d'érosion. Il apparaît que ces phénomènes ne présentent pas une distribution équivalente. En effet, les taux d'altération des silicates les plus intenses sont enregistrés au nord dans les bassins volcaniques humides tandis que les taux d'érosion les plus forts sont enregistrés au sud dans les domaines andins à lithologie sédimentaire « recyclée ». Ces bassins andins au sud sont caractérisés par des valeurs d'écoulement annuel faibles et une saisonnalité marquée.

Par ailleurs, nous avons utilisé les flux de matières dissoutes (cations + anions) comme proxy du flux d'altération total. Nous avons comparé le bilan de production des bassins andins et d'avant-pays dans chaque bassin. Il apparaît que selon le régime tectonique du bassin d'avant-pays considéré, son effet sur le bilan d'altération peut différer. Les bassins d'avant-pays en surrection, en érosion, mettent à l'affleurement des sédiments Tertiaires matures. Au contraire, les zones en subsidence favorisent le dépôt de matériel frais érodé en amont. Ces zones réunissent des conditions favorables à l'altération. En normalisant par l'écoulement, ces dernières seraient alors plus actives que les anciens dépôts d'avant-pays actuellement à l'érosion. Cette observation suggère que l'altération d'une chaîne de montagne est active in-situ, dans le domaine orogénique, et ex-situ, dans les zones de dépôt actuel.

L'importance de la mise en place de chaînes de montagne dans le bilan d'altération des surfaces continentales est donc liée à la combinaison de deux phénomènes principaux. Premièrement, indépendamment de la nature des lithologies silicatées considérées, l'intensité des conditions climatiques favorables à ces processus (précipitations) soumet ces domaines à une activité d'altération particulièrement marquée. Deuxièmement, l'activité d'érosion intense permet l'atteinte d'un régime « weathering limited » et expose des minéraux « frais », plus riches en éléments mobiles, à ces processus d'altération. Ces processus sont actifs in-situ (Andes) et ex-situ (avant-pays en dépôt).

Perspectives

Ces résultats débouchent sur plusieurs questions qui peuvent être autant de perspectives de recherches. Nous présentons ci-dessous ces axes de perspectives en commençant par les problématiques les plus localisées pour aller vers les plus générales.

1 – Effet des sources locales

Le flux dissous exporté par un bassin versant peut être particulièrement marqué par l'effet de sources locales (ex : sources anthropiques, évaporites, sources hydrothermales) ou par l'effet de sources diffuses (minéraux traces dans les lithologies, veines calciques), dont le lien avec la quantité de matières exportées est difficile à évaluer à partir d'une information géographique à grande échelle spatiale. Une meilleure identification des sources de production à travers des études plus localisées, permettrait de compléter l'approche « grands bassins » adoptée ici.

2 – Contributions des sources alternatives de H^+ dans le bilan d'altération

Si l'on considère généralement le CO_2 atmosphérique comme la source majeure de H^+ dans le bilan d'altération des surfaces continentales, d'autres sources d'acidité peuvent agir sur ces processus comme par exemple les acides organiques (Viers et al., 1997 ; Oliva et al., 2003), la pyrite (Calmels et al., 2007), l'activité hydrothermale (ex : Evans et al., 2004 ; Dessert et al., 2009), l'activité anthropique (Meybeck, 2003). L'enjeu serait alors de mieux quantifier le rôle relatif de chacune de ces sources d'acidité potentielles dans le bilan d'altération, par exemple à travers l'analyse isotopique (ex : isotopes du soufre, Calmels et al., 2007).

3 – L'activité orogénique comme source de CO_2 sur le long terme

Si l'activité orogénique peut constituer un puit de CO_2 atmosphérique sur le long terme à travers les phénomènes d'altération, elle peut aussi en constituer une source à travers la décarbonatation associée à l'activité métamorphique (ex : Kerrick et Caldeira, 1998 ; Evans et al., 2004), les phénomènes d'altération liés à des sources alternatives de H^+ telle que l'oxydation de la pyrite (v. perspective 2) ou l'oxydation du C « pétrogénique » (Berner, 2004 ; Bouchez et al., 2010a) anciennement séquestré et aujourd'hui libéré sous l'effet des phénomènes de surrection/érosion. La quantification de ces sources de CO_2 dans les Andes permettrait de réaliser un bilan complet du cycle de C de l'activité orogénique Andine sur le long terme.

4 – Précision des contributions andines

Les premiers versants andins, dont la production de matières dissoutes n'est pas directement enregistrée aux stations hydrologiques situées en sortie des Andes, peuvent contribuer de manière importante aux flux enregistrés aux stations d'exutoire des zones

d'avant-pays. Avec la prise en compte de données hydrochimiques in-situ et de l'évaluation des flux hydriques des tributaires de ces versants, une estimation plus précise des apports andins pourrait être proposée.

5 – Bilan d'altération sur l'ensemble de la chaîne andine du Venezuela au sud du Chili.

Nous avons comparé les bilans de consommation de CO₂ par les processus d'altération des domaines andins et d'avant-pays de l'Amazone avec le contexte himalayen et la moyenne mondiale. Cette comparaison montre que ces bassins présentent un bilan d'altération particulièrement important, principalement du fait de l'importance des valeurs d'écoulement. Peu d'études se sont portées sur le bilan d'altération des autres domaines andins (Vénézuéla : Edmond et al., 1996 ; Mora et al., 2010; Argentine : Pasquini et al., 2007). De plus le contraste climatique entre Est et Ouest de la cordillère des Andes permet de comparer l'effet du climat sur l'altération d'un domaine situé à des latitudes similaires. L'étude de la variabilité nord-sud de ces taux d'altération pourrait constituer un autre indicateur des facteurs de contrôle de l'altération d'une chaîne de montagne parcourant plusieurs degrés de latitudes.

6 – Spatialisation des flux d'altération dans les domaines andins.

La présente étude considère les données acquises en sortie de chaîne des Andes. Les taux d'altération mesurés à ces stations sont les plus intenses du bassin amazonien. Se pose cependant la question de l'origine des flux d'altération au sein de ce domaine andin. Les flux d'altération des silicates sont-ils émis par les lithologies les plus altérables, en altitude, soumises à des conditions d'altération peu « efficaces » (températures et précipitations faibles) ou ces flux sont-ils émis par les premiers reliefs (lithologies principalement sédimentaires - lutites) soumis aux précipitations les plus intenses du bassin?

7 – Origine du flux d'altération de la zone de plaine du Solimões.

Nous montrons que le bilan d'altération de la plaine du Solimões est significatif dans celui du bassin de l'Amazone. L'enjeu est encore à l'heure actuelle de préciser et d'identifier l'origine de ces flux. Les sources potentielles d'altération dans ce domaine sont multiples. Une partie peut provenir de l'altération des anciens dépôts du Tertiaire dans la zone nord du bassin, une autre partie provient de l'altération de l'arche de Fitzcarrald et une troisième peut être émise par les sédiments frais déposés dans les várzeas. A travers un monitoring précis de ces affluents de plaine, l'identification de l'origine du flux dissous de ces différents domaines (affluents et várzeas) pourrait être mieux contrainte.

8 – Lien entre variabilité climatique passée et bilan d'altération

La mesure des taux d'altération actuels permet de quantifier la contribution des différents réservoirs à la production de la charge dissoute et d'identifier les principaux paramètres de contrôle de ces processus.

Une question qui demeure ouverte, concerne l'effet des zones de sédimentation dans le bilan d'altération d'une chaîne de montagne sur le long terme. La zone de plaine de l'Amazone agit-elle comme un puits ex-situ de CO₂ atmosphérique consommé par altération d'une chaîne de montagne ou la quantité de matière « fraîche » déposée n'est-elle pas suffisante pour constituer un puits significatif de CO₂ sur le long terme ? Si ces sédiments constituent un puits significatif sur le long terme, quelle est l'échelle de temps en jeu dans ces bilans d'altération ?

Le croisement des données acquises dans différents champs disciplinaires permet de répondre en partie à cette question. Par exemple, la comparaison des données paléoclimatiques (ex : Siffeddine et al., 2004 ; Cruz et al. 2005), de l'évolution de l'indice d'altération de profils sédimentaires (ex : Johnson et Meade, 1990), de l'identification des phénomènes de dépôt/remobilisation des sédiments exportés depuis les domaines andins (Fillizola et Guyot, 2009 ; Wittmann et al., 2010 ; Guyot et al., 2011), de l'étude du fonctionnement biogéochimique des várzeas (ex : Barroux et al., 2006) et de la nature géochimique des sédiments depuis la source d'émission vers l'exutoire (Gaillardet et al., 1999a ; Viers et al., 2007 ; Bouchez et al., 2011) apportent des éléments de réponses à cette question.

L'approche numérique de modélisation permet de compléter ces approches de mesure in situ. Nous pouvons citer les approches de modélisation paramétrique des bilans d'altération (ex : Probst et al., 1994 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1995 ; Hartmann et al., 2009). Ces approches prennent généralement en compte les variables écoulement et lithologie sans considérer l'effet d'isolement de la roche mère par les couches latéritiques. Elles ont donc tendance à surestimer l'effet des boucliers dans le bilan d'altération de l'Amazone. D'autres modèles proposent une approche mécanistique pour évaluer ces flux d'altération et de CO₂ associés (ex : Witch - Godderis et al., 2006 ; Roelandt et al., 2010 ; Beaulieu et al., 2010) en considérant la minéralogie la plus précise possible des surfaces exposées aux phénomènes d'altération. Enfin, sur des échelles de temps géologiques, certains modèles (ex : CIDRE) permettent de simuler l'évolution des taux d'altération et des taux d'érosion en fonction de l'évolution de l'activité tectonique et climatique du système orogénique. Étendre ce type de modèle aux zones de sédimentation permettrait d'évaluer l'effet des phénomènes de dépôt sur le bilan complet d'altération d'une chaîne de montagne. La prise en compte de l'évolution géochimique de ce matériel déposé, en fonction du temps et de la distance à la zone de piedmont serait donc un paramètre à contraindre.

Par ailleurs, une meilleure connaissance de la variabilité climatique passée (ex : Siffeddine et al. 2004, Cruz et al., 2005) permettrait d'extrapoler la variabilité temporelle d'altération (et de consommation de CO₂ atmosphérique) des Andes. La comparaison de cette chronique avec celle des teneurs en CO₂ de l'atmosphère apporterait de nouveaux éléments de réponse concernant le rôle de la mise en place des chaînes de montagne dans le bilan de C sur le long terme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aalto, R., Dunne, T. and Guyot, J.L., 2006. Geomorphic Controls on Andean Denudation Rates. *The Journal of Geology*, 114: 85-99.
- Aalto, R., Maurice-Bourgoin, L., Dunne, T., Montgomery, D.R., Nittrouer, C. and Guyot, J.L., 2003. Episodic sediment accumulation on Amazonian floodplains influenced by El Niño/Southern Oscillation. *Nature*, 425: 493-497.
- Aceituno, P., 1988. On the functioning of the southern oscillation in the South American sector : surface, climate. *Monthly Water Review*, 116: 505-524.
- Aceituno, P. and Montecinos, A., 1993. Circulation anomalies associated with dry and wet periods in the South American Altiplano. In: A.M. Soc. (Editor), Proc. Fourth Int. Conf. on Southern Hemisphere Meteorology.
- Ahlfeld, F., 1960. *Geologia de Bolivia*. Instituto Boliviano de Petroleo, La Paz - Bolivia, 9-245 pp.
- Ahmad, T., Khanna, P.P., Chakrapani, G.J. and Balakrishnan, S., 1998. Geochemical characteristics of water and sediment of the Indus river, Trans-Himalaya, India: constraints on weathering and erosion. *Journal of Asian Earth Sciences*, 16(2-3): 333-346.
- Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F. and Koud, J.M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3): 677-682.
- Alkattan, M., Oelkers, E.H., Dandurand, J.L. and Schott, J., 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 degrees C. *Chemical Geology*, 151: 199-124.
- Amiotte-Suchet, P. and Probst, J.-L., 1993. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks : Application to Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology*(107): 205-210.
- Amiotte Suchet, P., 1995. Cycle du Carbone, Érosion Chimique des Continents et Transports vers les Oceans, Université de Strasbourg, Strasbourg, 156 pp.
- Amiotte Suchet, P. and Probst, J.L., 1993. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks : Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology*, 107(3-4): 205-210.
- Amiotte Suchet, P. and Probst, J.L., 1995. A global model for presentday atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂). *Tellus*, 47B (1/2): 273- 280.
- Amiotte Suchet, P., Probst, J.L. and Ludwig, W., 2003. World wide distribution of continental rock lithology : implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2): 1038.
- Anderson, D.M., Overpeck, J.T. and Gupta, A.K., 2002. Increase in the Asian southwest monsoon during the past four centuries. *Science*, 297(3).
- Anderson, S.P. and Dietrich, W.E., 2001. Chemical weathering and runoff chemistry in a steep headwater catchment. *Hydrol. Process.*, 15: 1791-1815.
- Armijos, E., 2010. Cuantificación de flujos sedimentarios de las cuencas amazónicas de Peru, Universidad Nacional Agraria de La Molina, Lima, 82 pp.
- Armijos, E., Crave, A., Vauchel, P., Fraizy, P., Moquet, J.S., Arevalo, N., Lavado, W. and Guyot, J.L., in prep-a. suspended yield in the Amazon basin of Peru.
- Armijos, E., Fraizy, P., Montes, N. and Tenorio, M., 2007. Informe de mision PE44 - agosto 2007, IRD-SENAMHI-UNALM (HiBAm), Lima, Peru.
- Armijos, E., Guyot, J.L., Barba, S., Bourrel, L., Ceron, C., Lagane, C., Laraque, A., Magat, P., Pombosa, R., Sondag, F. and Vera, A., in prep-b. Suspended sediments and dissolved yields from the Andean basins of Ecuador.
- Aufdenkampe, A., Mayorga, E., Hedges, J.I., Llerena, C.A., Quay, P.D., Gudeman, J., Krusche, A.V. and Richey, J.E., 2007. Organic matter in the Peruvian headwaters of the Amazon: Compositional evolution from the Andes to the lowland Amazon mainstem. *Organic Geochemistry* 38: 337-364.
- Azcuy, C.L. and Di Pasquo, M., 2005. Early Carboniferous palynoflora from the Ambo Formation, Pongo de Mainique, Peru. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 134(3-4): 153.
- Baby, P., Guyot, J.L. and Héral, G., 2009. Tectonic control of erosion and sedimentation in the Amazon Basin of Bolivia. *Hydrol. Process.*, 23: 3225-3229.

- Baby, P., Rivadeneira, M., Barragan, R. and Christophoul, F., soumis. Thick-skinned tectonics in the Oriente foreland basin of Ecuador. In: Nemčok, M & Mora, A. (eds) Thick-skin-dominated orogens; from initial inversion to full accretion. Geological Society of London Special publication.
- Baby, P., Rochat, P., Mascle, G. and Hérail, G., 1997. Neogene shortening contribution to crustal thickening in the back arc of the Central Andes. *Geology*, 25(10): 883-886.
- Baker, T.R., Phillips, O.L., Malhi, Y., Almeida, S., Arroyo, L., Di Fiore, A., Erwin, T., Higuchi, N., Killeen, T.J., Laurance, S.G., Laurance, W.F., Lewis, S.L., Lloyd, J., Monteagudo, A., Neill, D.A., Patino, S., Pitman, N.C.A., Silva, J.N.M. and Vasquez Martinez, R., 2004. Variation in wood density determines spatial patterns in Amazonian forest biomass. *Global Change Biol.*, 10: 545-562.
- Baldock, J.W., 1982. Geología del Ecuador, Boletín de Explicación del Mapa Geológico de la Republica del Ecuador al 1:1 000 000, Quito Ecuador.
- Bardy, M., Fritsch, E., Derenne, S., Allard, T., do Nascimento, N.R. and Bueno, G.T., 2008. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged podzols of the upper Amazon basin. *Geoderma*, 145: 22-230.
- Barroux, G., 2006. Etude biogéochimique d'un système lacustre de la plaine d'inondation amazonienne - Cas de la várzea de Curuaí (Pará, Brésil) Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, 304 pp.
- Barroux, G.A., Seyler, P., Sonke, J., Viers, J., Boaventura, G., Sondag, F. and Lagane, C., 2006. Seasonality of dissolved element fluxes in the Amazon River Endmember. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1): A38-A38.
- Bastviken, D., Thomsen, F., Svensson, T., Karlsson, S., Sandén, P., Shaw, G., Matucha, M. and Öberg, G., 2007. Chloride retention in forest soil by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3182-3192.
- Basu, A.R., Sharma, M. and DeCelles, P.G., 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry of Amazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: Implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters*, 10: 1-17.
- Baumgartner, A. and Reichel, E., 1975. The world water balance. Elsevier, Amsterdam, 179 pp.
- Beate, B., Inguaggiato, S., Villares, F., Benitez, S. and Hidalgo, S., 2010. The Cachiyacu Geothermal Prospect, Chacana Caldera, Ecuador, World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia.
- Beate, B. and Salgado, R., 2005. Geothermal Country update for Ecuador, 2000 – 2005., Proceedings World Geothermal Congress, Antalya – Turkey.
- Beaulieu, E., Goddérís, Y., Labat, D., Roelandt, C., Calmels, D. and Gaillardet, J., soumis. Modeling Water-rock interaction in the Mackenzie basin: competition between sulfuric and carbonic acids. *EPSL*.
- Beaulieu, E., Goddérís, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P. and Guerrero, B., 2010. Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11.
- Beiderwieden, E., Wrzesinsky, T. and Klemm, O., 2005. Chemical characterization of fog and rain water collected at the eastern Andes cordillera. *Hydrology and Earth System Sciences*(9): 185-191.
- Benavides, V., 1968. Saline deposits of South America, The Geological Society of America, Inc., pp. 249-290.
- Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J. and Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17: 1363-1377.
- Bernal, C., 2009. Contrôle géodynamique des transferts de masses entre une chaîne et son piémont: aspects morphologiques et hydrosédimentologiques, exemples du Méga-cône du Napo-Pastaza (Equateur-Pérou) l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 287 pp.
- Bernal, C., Christophoul, F., Darrozes, J., Soula, J.-C., Baby, P. and Burgos, J., 2010. Late Glacial and Holocene avulsions of the Rio Pastaza Megafan (Ecuador-Peru): frequency and controlling factors. *International Journal of Earth Sciences*.
- Bernal, C., Laraque, L., Guyot, J.-L., Sondag, F. and Lagane, C., 2007. Influence de l'activité volcanique dans la chimie du Napo : affluent de l'Amazone venant des Andes équatoriennes (Poster). In: IAHS (Editor), Water quality and sediment behaviour of the future, Perugia.
- Berner, E.K. and Berner, R.A., 1987. The global water cycle: *Geochemistry and Environment*: , Englewood Cliffs, New Jersey, 397 pp.
- Berner, E.K., Berner, R.A. and Moulton, K.L., 2007. Plants and Mineral Weathering: Present and Past. *Treatise on Geochemistry*, 2007, Chapter 5.06: 169-188.

- Berner, R.A., 1994. GEOCARB II: A revised model of atmosphere CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science*, 294: 59-91.
- Berner, R.A., 2004. *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO₂ and O₂*, 150 pp.
- Berner, R.A. and Kothavala, 2001. GEOCARB III : a revised model of atmospheric CO₂ over phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301: 182-204.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. and Garrels, R.M., 1983. The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Am. J. Sci.*, New Haven 283: 641– 683.
- Berner, R.A. and Maasch, K.A., 1996. Chemical weathering and controls on atmospheric O₂ and CO₂: Fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9): 1633-1637.
- Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Dürr, H.H., Dekkers, A.L.M. and Hartmann, J., 2009. Global patterns of dissolved silica export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model. *Global Biogeochem. Cycles*, 23.
- Biggs, T.W., Dunne, T., Domingues, T.F. and Martinelli, L.A., 2002. Relative influence of natural watershed properties and human disturbance on stream solute concentrations in the southwestern Brazilian Amazon basin. *Water Resour. Res.*, 38(8).
- Bini, L.M., Diniz-Filho, J.A.F., Rangel, T.F.L.V.B., Pereira Bastos, R. and Plaza Pinto, M., 2006. Challenging Wallacean and Linnean shortfalls: knowledge gradients and conservation planning in a biodiversity hotspot. *Diversity and Distributions*, 12: 475-482.
- Blum, A.E. and Stillings, L.L., 1995. Feldspar dissolution kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Blum, J.D., Gazis, C.A., Jacobson, A. and Chamberlain, C.P., 1998. Carbonate versus silicate weathering rates in the Raikot Watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology*, 26: 411-414.
- Bluth, G.J.S. and Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2341-2359.
- Boeglin, J.-L., Mortatti, J. and Tardy, Y., 1997. Erosion chimique et mécanique sur le bassin amont du Niger (Guinée, Mali). Bilan géochimique de l'altération en milieu tropical. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 325(3): 185-191.
- Boeglin, J.L. and Probst, J.L., 1998. Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical environment: the upper Niger basin. *Chemical Geology*, 148: 137-156.
- Bonnaveira, H., 2004. Etude des phénomènes de dépôt et post-dépôt de la neige Andine sur un site tropical d'altitude (Illimani-Bolivie-6340m) en vue de l'interprétation d'une carotte de glace, Université Joseph Fourier (Grenoble 1), Grenoble, France, 305 pp.
- Bormann, F.H. and Likens, G.E., 1979. *Pattern and Process of a Forested System*, New York, 273 pp.
- Bormann, F.H. and Likens, G.E., 1985. Air and watershed management and the aquatic ecosystem. In: G.E. Likens (ed.). *An Ecosystem Approach to Aquatic Ecology: Mirror Lake and Its Environment*. Springer-Verlag New York Inc.: 436-444.
- Bouchez, J., 2009. Relation entre dynamique sédimentaire et altération dans les grands fleuves : exemple de l'Amazone, University Paris Diderot - Institut de Physique du globe de Paris, Paris, 258 pp.
- Bouchez, J., Beyssac, O., Galy, V., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L. and Moreira-Turcq, P., 2010a. Oxidation of petrogenic organic carbon in the Amazon floodplain as a source of atmospheric CO₂. *Geology*, 38(3): 255–258.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L. and Dutra-Maia, P., 2011. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 12.
- Bouchez, J., Lajeunesse, E., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Dutra-Maia, P. and Maurice, L., 2010b. Turbulent mixing in the Amazon river : the isotopic memory of confluence. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(1-2): 37-43.
- Bourrel, L., Darrozes, J., Guyot, J.L., Christophoul, F., Martinez, J.M., Seyler, F., Bondoux, F., Paredes, N., Pombosa, R., Armijos, E., Magat, P., Vauchel, P., Fraizy, P., Fuertes, O., Noriega, L., Espinoza, J.C., Lavado, W. and Yerrén, J., in prep. Correlation between river slope and meandering variability (obtained by DGPS data) and thin skinned tectonics, grain size and flooded areas distribution for tree Andean rivers of the Amazon basin: the case of Beni, Napo and Marañon rivers (Bolivia, Ecuador and Peru). *Hydrological Processes*.
- Boy, J., Valarezo, C. and Wilcke, W., 2008. Water flow paths in soil control element exports in an Andean tropical montane forest. *European Journal of Soil Science*, 59: 1209–1227.

- Brady, P.V., Dorn, R.I., Brzel, A.J., Clark, J., Moore, R.B. and Glidewell, T., 1999. Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3293-3300.
- Braun, J.J., Ngoupayou, J.R.N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo, J.P.B., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L.S., Rouiller, J. and Muller, J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed : Nsimi, South Cameroon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69: 357-387.
- Bravo, E., 2007. Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad, *Acción Ecológica*.
- Bristow, C.S., Hudson-Edwards, K.A. and Chappell, A., 2010. Fertilizing the Amazon and equatorial Atlantic with West African dust. *Geophys. Res. Lett.*, 37: 5pp.
- Brunet, F., Gaiero, D., Probst, J.-L., Depetris, P.J., Gauthier Lafaye, F. and Stille, P., 2005. $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). *Hydrological Processes*, 19(17): 3321-3344.
- Brzezinski, M.A., Dickson, M.-L., Nelson, D.M. and Sambrotto, R., 2003. Ratios of Si, C and N uptake by microplankton in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*, 50: 619-633.
- Bustillo, V., 2005. Biogéochimie et hydroclimatologie appliquées à l'aménagement des bassins fluviaux. Modèles de mélange. Diagnostique et prévision. Cas du Niger, de l'Amazone et de la Garonne, Université de Toulouse, Toulouse, 243 pp.
- Callède, J., Cochonneau, G., Ronchail, J., Vieira Alves, F., Guyot, J.-L., Santos Guimaraes, V. and De Oliveira, E., 2010. Les apports en eau de l'Amazone à l'océan Atlantique. *Revue des sciences de l'eau*, 23(3).
- Callède, J., Guyot, J.L., Ronchail, J., L'hôte, Y., Niel, H. and De Oliveira, E., 2004. Évolution du débit de l'Amazone à Óbidos de 1903 à 1999. *Hydrological Sciences Journal*, 49(1): 85-97.
- Callède, J., Kosuth, P. and De Oliveira, E., 2001. Etablissement de la relation hauteur-débit de l'Amazone à Óbidos: méthode de la dénivelée normale à "géométrie variable". *Hydrological Sciences - Journal des Sciences Hydrologiques*, 46(3): 451-463.
- Callède, J., Kosuth, P., Guyot, J.L. and Guimarães, V., 2000. Discharge determination by acoustic doppler current profilers (ADCP) : a moving bottom error correction method and its application on the river Amazon at Obidos. *Hydrological Sciences Journal*, 45(6): 911-924.
- Callède, J., Ronchail, J., Guyot, J.L. and De Oliveira, E., 2008. Déboisement amazonien : son influence sur le débit de l'Amazone à Óbidos (Brésil). *Revue des Sciences de l'Eau*, 21(1): 59-72.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A. and France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfur oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *GEOLOGY*, 35(11): 1003-1006.
- Carrera-Martinez, D., Mateos-Sanza, A., Lopez-Rodas, V. and Costasa, E., 2011. Adaptation of microalgae to a gradient of continuous petroleum contamination. *Aquatic Toxicology*, 101: 342-350.
- Carretier, S., Poisson, B., Vassallo, R., Pepin, E. and Farias, M., 2009a. Tectonic interpretation of transient stage erosion rates at different spatial scales in an uplifting block. *Journal of Geophysical research*, 114.
- Carretier, S., Regard, V. and Soual, C., 2009b. Theoretical cosmogenic nuclide concentration in river bed load clasts: Does it depend on clast size? *Quaternary Geochronology*, 4(2): 108-123.
- Carson, M.A. and Kirkby, M.J. (Editors), 1972. *Hillslope Form and Process*, New York, 475 pp.
- Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J. and Gout, R., 1993. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4869-4884.
- Chakrapani, G.J. and Saini, R.K., 2009. Temporal and spatial variations in water discharge and sediment load in the Alaknanda and Bhagirathi Rivers in Himalaya, India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 35(6): 545-553.
- Chauvel, A., Walker, I. and Lucas, Y., 1996. Sedimentation and pedogenesis in a Central Amazonian Black water basin. *Biogeochemistry*, 33: 77-95.
- Chave, J., 2005. *Ecologie des communautés en forêt tropicale*, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Clauset, A., Shalizi, C.R. and Newman, M.E.J., 2009. Power-law distributions in empirical data. *SIAM Review*, 51(4): 661.
- Clift, P.D., 2006. Controls on the erosion of Cenozoic Asia and the flux of clastic sediment to the ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 241: 571-580.
- Clow, D.W. and Mast, M.A., 2010. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chemical Geology*, 269: 40-51.

- Cochonneau, G., Sondag, F., Jean-Loup, G., Geraldo, B., Filizola, N., Fraizy, P., Laraque, A., Magat, P., Martinez, J.-M., Luis, N., Oliveira, E., Ordoñez, J., Pombosa, R., Seyler, F., Sidgwick, J. and Vauchel, P., 2006. L'Observatoire de Recherche en Environnement, ORE HYBAM sur les grands fleuves amazoniens = The Environmental Observation and Research project, ORE HYBAM, and the rivers of the Amazon basin, the Fifth FRIEND World Conference held Climate : Variability and Change — Hydrological Impacts IAHS, Havana, Cuba.
- Cochran, M.F. and Berner, R.A., 1993. Enhancement of silicate weathering rates by vascular land plants: quantifying the effect. *Chemical Geology*, 107: 213-215.
- Cohn, T.A., Delong, L.L., Gilroy, E.J., Hirsch, R.M. and Wells, D.K., 1989. Estimating Constituent Loads water Resour. Res., 25(5): 937-942.
- Colinvaux, P.A. and De Oliveira, P.E., 2001. Amazon plant diversity and climate through the Cenozoic. *Palaeogeogr.Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 166: 51-63.
- Conley, D.J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochemical cycles*, 16(4).
- Cornu, S., Ambrosi, J.P., Lucas, Y. and Desjardins, T., 1998. Origin and behaviour of dissolved chlorine and sodium in brazilian rainforest. *Water Research*, 32(4): 1151-1161.
- Cornu, S., Lucas, Y., Desjardins, T. and Nitsche, S., 1995. Rapidité de la vitesse d'altération des minéraux du sol en conditions ferrallitiques. Méthode des minéraux-test. *Compte Rendu Academie des Sciences Paris*, 321(IIa): 311-316.
- Costa, J.E. and O'Connor, J.E., 1995. Geomorphically effective floods. In: J.E. in Costa, et al. (Editor), *Natural and anthropogenic influences in fluvial geomorphology (The Wolman Volume)*. AGU Geophys. Mon. 89, pp. 89-104.
- Costa, M.H., Coe, M.T. and Guyot, J.L., 2009. Effects of climatic variability and deforestation on surface water regimes. In: B.M. Keller M., Gash J. et Dias P.S. ed. (Editor), *Amazonia and global change AGU*, pp. 543-553.
- Crowley, T.J. and Berner, R.A., 2001. Paleoclimate : CO₂ and Climate Change. *Science*, 292(5518): 870-872.
- Cruz Jr, F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L. and Viana Jr, O., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature*, 434(3).
- Culling, W.E.H., 1960. Analytical theory of erosion. *Journal of Geology*, 68: 336-344.
- D'Almeida, C., Vorosmarty, C., Hurtt, G., Marengo, J., Dingman, S. and Keim, B., 2007. The effects of deforestation on the hydrological cycle in Amazonia : a review on scale and resolution. *International Journal of Climatology*, 27: 633-647.
- Dalai, T.K., Krishnaswami, S. and Sarin, M.M., 2002. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: : Chemical weathering, its temperature dependence and CO₂ consumption in the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3397-3416.
- Das, A., Krishnaswami, S., Sarin, M.M. and Pande, K., 2005. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8): 2067-2084.
- Davy, P. and Crave, A., 2000. Upscaling Local-Scale Transport Processes in Large-Scale Relief Dynamics *Phys. Chem. Earth* 25(6-7): 533-541.
- Delannoy, T., 2011. Altération et consommation de CO₂ dans une montagne pendant sa construction et son déclin, Master 2 STPS (Sciences de la Terre et des Planètes Solides), Université de Toulouse, Toulouse, 32 pp.
- Derry, L.A., Evans, M.J., Darling, R. and France-Lanord, C., 2009. Hydrothermal heat flow near the Main Central Thrust, central Nepal Himalaya. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(1-2): 101-109.
- Derry, L.A., Kurtz, A.C., Ziegler, K. and Chadwick, O.A., 2005. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature*, 433.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G. and Bajpai, S., 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(3-4): 459-474.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M. and Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202(3-4): 257-273.

- Dessert, C., Gaillardet, J., Dupré, B., Schott, J. and Pokrovsky, O.S., 2009. Fluxes of high- versus low-temperature water-rock interactions in aerial volcanic areas: Example from the Kamchatka Peninsula, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 148-169.
- Devol, A.H., Forsberg, B.R., Richey, J.E. and Pimentel, T.P., 1995. Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon (Solimoes) River: A multiyear time series. *Global Biogeochem. Cycles*, 9(3): 307-328.
- Devol, A.H., Quay, P.D., Richey, J.E. and Martinelli, L.A., 1987. The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen and ^{222}Rn budgets of the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.*, 32(1): 235-248.
- Dickens, G.R., 2003. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3-4): 169-183.
- Dickinson, W.T., 1981. Accuracy and precision of suspended sediment load, In : *Erosion and Sediment Transport Measurement*. IAHS Publ., Florence.
- Dijkshoorn, K., Huting, J. and Tempel, P., 2005. Update of the 1:5 million Soil and Terrain Database for Latin America and the Caribbean (SOTERLAC).
- Dinerstein, E., Olson, D., Graham, D., Webster, A., Primm, S., Bookbinder, M. and Ledec, G., 1995. Una evaluación del estado de conservación de las ecorregiones terrestres de América Latina y el Caribe, Washington (USA).
- Donnadieu, Y., Godderis, Y., Pierrehumbert, R., Dromart, G., Fluteau, F. and Jacob, R., 2006a. GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystem*, 7: 21.
- Donnadieu, Y., Goddérís, Y., Ramstein, G., Nédelec, A. and Meert, J.G., 2004. Snowball Earth triggered by continental break-up through changes in runoff. *Nature*, 428: 303-306.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R. and Fluteau, F., 2006b. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate. *Earth and Planetary Science Letters* 248: 426-437.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C.J. and Filizola, N., 2006. Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 71-89.
- Dove, P.M., 1994. The Dissolution Kinetics of Quartz in Sodium-Chloride Solutions at 25-Degrees-C to 300-Degrees-C. *Am. J. Sci.*, 294 665-712.
- Drever, J.I., 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10): 2325-2332.
- Drever, J.I. and Clow, D.W., 1995. Weathering rates in catchments. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Rev. Mineral., pp. 463-481.
- Drever, J.I. and Finley, J.B., 1993. Weathering and pedogenesis at the watershed scale: high-elevation catchments in silicate terrains. *Chemical Geology*, 107(3-4): 289-291.
- Drever, J.I. and Hurcomb, D.R., 1986. Neutralization of atmospheric acidity by chemical weathering in an alpine drainage basin in the North Cascade Mountains. *Geology*, 14(3): 221-224.
- Drever, J.I. and Stillings, L.L., 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3): 167-181.
- Drever, J.I. and Zobrist, J., 1992. Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3209-3216.
- Dubikova, M., Cambier, P., Sucha, V. and Caplovicova, M., 2002. Experimental soil acidification. *Applied Geochemistry*, 17: 245-257.
- Dumont, J.F., 1992. Rasgos morfoestructurales de la llanura amazónica del Perú: Efecto de la neotectónica sobre los cambios fluviales y la delimitación de las provincias morfológicas. *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines.*, 21(3): 801-833.
- Dunne, T., Mertes, L.A.K., Meade, R.H., Richey, J.E. and Forsberg, B.R., 1998. Exchanges of sediment between the flood plain and channel of the Amazon River in Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, 110(4): 450-467.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérís, Y., Viers, J., François, L., Millot, R. and Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(16): 1141-1160.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8): 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polvé, M., Bénézech, P., Vervier, P. and Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160: 63-80.

- Durr, H.H., Meybeck, M., Hartmann, J., Laruelle, G.G. and Roubeix, V., 2009. Global spatial distribution of natural riverine silica inputs to the coastal zone. *Biogeosciences Discuss.*, 6: 1345-1401.
- Ebelmen, J.J., 1845. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Ann. des Mines*, 7: 3-66.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Brown, E.T. and Huh, Y., 1996. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2949-2974.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B. and Stallard, R.F., 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16): 3301-3325.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.-L. and Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chemical Geology*, 157(3-4): 319-334.
- Elsenbeer, H. and Lack, A., 1996. Hydrometric and hydrochemical evidence for fast flowpaths at La Cuenca, Western Amazonia *Journal of Hydrology*, 180(1-4): 237-250.
- Elsenbeer, H., Lack, A. and Cassel, K., 1995. Chemical fingerprints of hydrological compartments and flow paths at La Cuenca, western Amazonia. *Water Resources Research*, 31(12): 3051-3058.
- Espinoza Villar, J.-C., 2009. Impact de la variabilité climatique sur l'hydrologie du bassin amazonien, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, Paris - France, 207 pp.
- Espinoza Villar, J.-C., Ronchail, J., Guyot, J.-L., Filizola, N., Noriega, L., Lavado, W., Pombosa, R. and Romero, R., 2009a. Spatio - Temporal rainfall variability in the Amazon basin countries (Brazil, Peru, Bolivia, and Ecuador). *International Journal of Climatology*, 29: 1574-1594.
- Espinoza Villar, J.C., Guyot, J.L., Ronchail, J., Cochoneau, G., Filizola, N., Fraizy, P., Labat, D., de Oliveira, E., Ordoñez, J.J. and Vauchel, P., 2009b. Contrasting regional discharge evolution in the Amazon Basin. *Journal of Hydrology*, 375: 297-311.
- Espurt, N., 2007. Influence de la subduction d'une ride asismique sur la dynamique de la plaque continentale chevauchante : exemple de la ride de Nazca et du bassin amazonien, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, 328 pp.
- Espurt, N., Brusset, S., Baby, P., Hermoza, W., Bolanos, R., Uyen, D. and Deramond, J., 2008. Paleozoic structural controls on shortening transfer in the Subandean foreland thrust system, Ene and southern Ucayali basins, Peru. *Tectonics*, 27.
- Eva, H.D., de Miranda, E.E., Di Bella, C.M., Gond, V., Huber, O., Sgrenzaroli, M., Jones, S., Coutinho, A., Dorado, A., Guimarães, M., Elvidge, C., Achard, F., Belward, A.S., Bartholomé, E., Baraldi, A., De Grandi, G., Vogt, P., Fritz, S. and Hartley, A., 2002. A vegetation map of south America - Mapa de la vegetacion de America del sur - Mapa da vegetacao da America do sul, European Commission - Research Join Program, Luxembourg.
- Evans, J.M., Derry, L.A., Anderson, S.P. and France-Lanord, C., 2001. Hydrothermal source of radiogenic Sr to Himalayan rivers. *Geology*, 29: 803-806.
- Evans, J.M., Derry, L.A. and France-Lanord, C., 2004. Geothermal fluxes of alkalinity in the Narayani river system of central Nepal. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5.
- Evans, M.J. and Derry, L.A., 2002. Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters. *Geology*, 30(11): 1019-1022.
- Farmer, V.C., Delbos, E. and Miller, J.D., 2005. The role of phytolith formation and dissolution in controlling concentrations of silica in soil solutions and streams. *Geoderma*, 127: 71-79.
- Ferguson, R.I., 1986. River Loads Underestimated by Rating Curves. *Water Resour. Res.*, 22(1): 74-76.
- Figuroa, S. and Nobre, C., 1990. Precipitation distribution over central and western tropical South America. *Climanálise*, 6: 36-40.
- Filizola, N., 2003. Transfert sédimentaire actuel par les fleuves amazoniens, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse (France), 292 pp.
- Filizola, N. and Guyot, J.L., 2004. The use of Doppler technology for suspended sediment discharge determination in the River Amazon *Hydrological Sciences—Journal—des Sciences Hydrologiques*, 49(1).
- Filizola, N. and Guyot, J.L., 2009. Suspended sediment yields in the Amazon basin: an assessment using the Brazilian national data set. *Hydrological Processes*, 23: 3207-3215.
- Filizola, N.P., Guyot, J.L. and Guimarães, V.S., 2009. Measuring the discharge of the Amazon River using Doppler technology (Manacapuru, Amazonas, Brazil). *Hydrological Processes*, 23(22): 3151-3156.

- Finer, M., Jenkins, C.N., Pimm, S.L., Keane, B. and Ross, C., 2008. Oil and gas projects in the Western Amazon: threats to wilderness, biodiversity, and indigenous peoples. *PLoS One*, 3(e2932).
- Finer, M., Moncel, R. and Jenkins, C.N., 2010. Leaving the Oil Under the Amazon: Ecuador's Yasuní-ITT Initiative. *Biotropica*, 42(1): 63-66.
- Finer, M. and Orta-Martinez, M., 2010. A second hydrocarbon boom threatens the Peruvian Amazon: trends, projections, and policy implications. *Environ Res Lett.*, 5.
- Fischer, T.P., Arehart, G.B., Sturchio, N.C. and Williams, S.N., 1996. The relationship between fumarole gas composition and eruptive activity at Galeras Volcano, Colombia *Geology*, 24: 531-534.
- Fraizy, P. and Pombosa, R., 2005. Impact des fonds mobiles sur les mesures de débit par ADCP, Primera reunion científica del Proyecto ORE HYBAM, Lima.
- France-Lanord, C. and Derry, L.A., 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalaya erosion. *Nature* 390: 65-67.
- France-Lanord, C., Evans, M., Hurtrez, J.-E. and Riotte, J., 2003. Annual dissolved fluxes from Central Nepal rivers : Budget of chemical in the Himalayas. *C.R.Geoscience*, 335: 1131-1140.
- Francois, L.M. and Walker, J.C.G., 1992. Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate : constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater. *Am. J. Sci.*, 292: 81-135.
- Franzinelli, E. and Potter, P.E., 1983. Petrology, chemistry and texture of modern river sands, Amazon River system. *J. Geol.*, 91: 23-39.
- Fraysse, F., Cantais, F., Pokrovsky, O.S., Schott, J. and Meunier, J.D., 2006. Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: Physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3): 202-205.
- Freydier, R., Dupre, B. and Lacaux, J.P., 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32(4): 749-765.
- Fritsch, J.M., 1986. L'augmentation du ruissellement après défrichement mécanisé de la forêt amazonienne. Les bassins-versants «ECEREX» en Guyane française. XIXe Journées de l'Hydraulique. Société Hydrotechnique de France, Paris, France, rapport n°8, 10 pp.
- Fritsch, J.M., 1992. Les effets du défrichement de la forêt amazonienne et de la mise en culture sur l'hydrologie de petits bassins versants. Opération ECEREX en Guyane française, PhD, Paris (France), 392 pp.
- Fulweiler, R. and Nixon, S., 2005. Terrestrial vegetation and the seasonal cycle of dissolved silica in a southern New England coastal river. *Biogeochemistry* 74(1): 115-130.
- Furch, B. and Klinge, H., 1989. Chemical relationships between vegetation, soil and water in contrasting inundation areas of Amazonia. In: J. Proctor (Editor), *Mineral nutrients in tropical forest and savanna ecosystems*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 189-204.
- Furch, K., 2000. Chemistry and bioelement inventory of contrasting Amazonian forest soils. In: W.J. Junk, J.J. Ohly, M.T.E. Piedade and M.G. Soares (Editors), *The Central Amazon Floodplain: Actual Use and Options for a Sustainable Management*. Backhuys, Leiden, The Netherlands, pp. 109-128.
- Furch, K., Junk, W.J. and Klinge, H., 1982. Unusual chemistry of natural waters from the Amazon Region. *Acta Cientifica Venezolana*, 33: 269-273.
- Gabet, E.J. and Mudd, S.M., 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology*, 37: 151-154.
- Gabet, J.E., 2007. A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth and Planetary Science Letters* 264: 259-265.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.-J. and Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142: 141-173.
- Gaillardet, J., Dupre, B. and Allègre, C.J., 1999a. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 4037-4051.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C.J., 1999b. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4): 3-30.
- Gaillardet, J., Millot, R. and Dupré, B., 2003. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane. *Chemical Geology*, 201(3-4): 257-279.
- Galy, A. and France-Lanord, C., 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 159(1-4): 31-60.

- Galy, A. and France-Lanord, C., 2001. Higher Erosion rates in the Himalaya: geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology*, 29: 23-26.
- Gams, I., 1997. Climatic and lithological influence on the cave depth development. *Acta Carsologica*, 26(2): 321-336.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z.P. and Zhu, C., 2007. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. *Environ. Geol.*, 53: 599-610.
- Garreaud, R.D., Vuille, M., Compagnucci, R. and Marengo, J., 2008. Present-day South American climate. *PALAEO3 Special Issue (LOTRED South America)*.
- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971. *Evolutions of Sedimentary Rocks*. Norton, New York, 397 pp.
- Garrels, R.M. and MacKenzie, F.T., 1972. A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Marine Chemistry*, 1(1): 27-41.
- Gerard, M., Seyler, P., Benedetti, M.F., Alves, V.P., Boaventura, G.R. and Sondag, F., 2003. Rare earth elements in the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17(7): 1379-1392.
- Germer, S., neill, C., Vetter, T., Chaves, J., Krusche, A.V. and Elseebenber, H., 2009. Implications of long-term land-use change for the hydrology and solute budgets of small catchments in Amazonia. *Journal of Hydrology*, 364: 349-363.
- Gibbs, R.J., 1967a. Amazon rivers: Environmental factors that control its dissolved and suspended load. *Science*, 156: 1734-1737.
- Gibbs, R.J., 1967b. The geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended Solids. *Geological Society of America Bulletin*, 78: 1203-1232.
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170: 1088-1090.
- Gibbs, R.J., 1972. Water chemistry of the Amazon River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(9): 1061-1066.
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eiriksdottir, E.S., Kardjilov, M.I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P. and Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1-2): 213-222.
- Gloor, M., Phillips, O.L., Lloyd, J.J., Lewis, S.L., Malhi, Y., Baker, T.R., Lopez-Gonzalez, G., Peacock, J., Almeida, S., de Oliveira, A.C.A., Alvarez, E., Amaral, I., Arroyo, L., Aymard, G., Banki, O., Blanc, L., Bonal, D., Brando, P., Chao, K.J., Chave, J., Davila, N., Erwin, T., Silva, J., Di Fiore, A., Feldpausch, T.R., Freitas, A., Herrera, R., Higuchi, N., Honorio, E., Jimenez, E., Killeen, T., Laurance, W., Mendoza, C., Monteagudo, A., Andrade, A., Neill, D., Nepstad, D., Vargas, P.N., Penuela, M.C., Cruz, A.P., Prieto, A., Pitman, N., Quesada, C., Salomao, R., Silveira, M., Schwarz, M., Stropp, J., Ramirez, F., Ramirez, H., Rudas, A., ter Steege, H., Silva, N., Torres, A., Terborgh, J., Vasquez, R. and van der Heijden, G., 2009. Does the disturbance hypothesis explain the biomass increase in basin-wide Amazon forest plot data? *Global Change Biology*, 15: 2418-2430.
- Goddéris, Y., Donnadiéu, Y., Dessert, C., Dupré, B., Fluteau, F., François, L.M., Meert, J., Nédélec, A. and Ramstein, G., 2007. Coupled modeling of global carbon cycle and climate in the Neoproterozoic: links between Rodinia breakup and major glaciations. *Comptes Rendus Geosciences*, 339(3-4): 212-222.
- Goddéris, Y., Donnadiéu, Y., Le Hir, G. and Ramstein, G., in press. *Les climats du passé : observer, comprendre, modéliser : des clés pour prévoir*. J.-C. Duplessy éditeur. EDP-CNRS éditions.
- Goddéris, Y., Donnadiéu, Y., Nédélec, A., Dupré, B., Dessert, C., Grard, A., Ramstein, G. and François, L.M., 2003. The Sturtian glaciation: Fire and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 1-12.
- Goddéris, Y. and François, L.M., 1995. The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chemical Geology*, 126(2): 169-190.
- Godderis, Y., François, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D. and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: the WITCH numerical. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 1128-1147.
- Goldscheider, N. and Drew, D., 2007. *Methods in karst hydrogeology*. Taylor & Francis e-Library, Wallingford (UK), 279 pp.
- Goldsmith, S.T., Carey, A.E., Berry Lyons, W. and Murray Hicks, D., 2008. Geochemical fluxes and weathering of volcanic terrains on high standing islands: Taranaki and Manawatu-Wanganui regions of New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2248-2267.
- Gondran, R., 2004. Impact de l'éruption du Reventador sur la chimie de la phase dissoute du Rio Coca. (Rapport de stage LMTG-UPS-Toulouse).
- Granet, 2007. Constantes de temps des processus d'érosion et d'altération dans le système himalayen : Approche géochimique élémentaire et isotopique par les séries de l'Uranium Université Louis Pasteur, Strasbourg, 265 pp.

- Gregory-Wodzicki, K., 2000. Uplift history of the Central and Northern Andes : a review. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 112(7): 1091-1105.
- Grimaldi, C., 2004. Hydrochimie de petits bassins versants Apports à la connaissance du fonctionnement géochimique du sol et de la qualité de l'eau des cours d'eau, Université Rennes 1, Rennes (France), 80 pp.
- Grosbois, C., Breheret, J.-G., Moatar, F. and Négrel, P., 2010. La Loire, usine à carbonates. *Géosciences - La revue du BRGM*, 12: 54-59.
- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C. and Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 170: 179-201.
- Grosbois, C., Négrel, P., Grimaud, D. and Fouillac, C., 2001. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire River Basin: natural and anthropogenic inputs. *Aquatic geochemistry*, 7: 81-105.
- Guimarães, V., Guyot, J.-L., Filizola, N.P. and de Oliveira, E., 1997. O uso do ADCP (correntômetro de perfilagem acústico por efeito Doppler) para medição de vazão e estimativa do fluxo de sedimentos nos grandes rios da bacia amazônica, (L'emploi de l'ADCP (mesure de profils acoustiques par effet Doppler) pour la mesure des débits et l'estimation du flux de sédiments dans les grands fleuves, en portugais). In: ABRH (Editor), XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Anais 1, Vitoria, Brésil, pp. 545-552.
- Gutierrez Choquevilca, A.-L. and Huboux, E., 2006. Exploitation pétrolière et dynamique des territorialités indiennes dans la région du haut Pastaza péruvien. *M@ppemonde*, 82(2).
- Guyot, J.-L., 1992. Hydrogéochimie des fleuves de l'Amazonie Bolivienne, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 258 pp.
- Guyot, J.-L., 1993. Hydrogéochimie des fleuves de l'Amazonie Bolivienne. Collection Etude & Thèses. ORSTOM, Paris, 261 pp.
- Guyot, J.-L., Callède, J., Molinier, M., Guimaraes, W. and de Oliveira, E., 1998a. La variabilité hydrologique actuelle dans le bassin amazonien. *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines.*, 27: 779-788.
- Guyot, J.L., 1986. Evolucion en el espacio y el tiempo de las concentraciones de materia en solucion y en suspension de las aguas de la cuenca Amazonica de Bolivia. *Primero Simposio de la Investigaciòn Francesa en Bolivia*, La Paz. ORSTOM, La Paz, pp. 48-53.
- Guyot, J.L., Armijos Cardenas, E.N., Bonnet, M.P., Bourrel, L., Calmant, S., Cochonneau, G., Crave, A., De Oliveira, E., Espinoza Villar, J.C., Espinoza Villar, R., Filizola, N.P., Fraizy, P., Labat, D., Lagane, C., Laraque, A., Lavado Casimiro, W.S., Martinez, J.M., Moquet, J.S., Moreira-Turcq, P.F., Noriega Flores, L., Pombosa Loza, R., Ronchail, J., Seyler, F., Seyler, P., Sondag, F. and Vauchel, P., 2011. Hydrology and sediment transport in the Amazon basin, from the Andes to the Ocean, Paper read at Status and future of the world's large rivers, Vienne (Autriche).
- Guyot, J.L., Baby, P., Kaiser, C., Marcantoni, O. and Perret, J.F., 1990. Les principales cavités du massif de Toro-toro, Andes tropicales de Bolivie. *Spelunca*, 37: 25-28.
- Guyot, J.L., Bazan, H., Fraizy, P., Ordonez, J.J., Armijos, E. and Laraque, A., 2007a. Suspended sediment yields in the Amazon basin of Peru: a first estimation Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions for the 21st Century IAHS, Perugia.
- Guyot, J.L., Bourges, J., Calle, H., Cortez, J., Hoorelbecke, R. and Roche, M.A., 1989a. Transport of suspended sediments to the Amazon by an Andean river : the River Mamore, Bolivia. 4th International Symposium on River Sedimentation. Beijing (Chine), 11/1989, IRTCES, Post Symposium Volume: 106-113.
- Guyot, J.L., Bourges, J., Cortes, J., Jouanneau, J.M., Quintanilla, J. and Roche, M.A., 1991. Regimes hidroquímicos e dos sedimentos dos rios da bacia Amazônica da Bolivia. IX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. ABRH, Rio de Janeiro, pp. 149-158.
- Guyot, J.L., Bourges, J. and Roche, M.A., 1989b. Transporte de sedimentos y materias disueltas en la cuenca Amazónica de Bolivia. Tercer Simposio de la Investigaciòn Francesa en Bolivia, Santa Cruz de la Sierra. PHICAB, La Paz, pp. 1-8.
- Guyot, J.L., Conceição, S., Guimarães, V., dos Santos, J.B. and Longuinhas, R., 1995a. Medição de vazão com ADCP - Primeiros resultados na bacia Amazônica. *A Água em Revista CPRM*, Rio de Janeiro, 3(4): 26-30.
- Guyot, J.L., Filizola, N. and Laraque, A., 2005. The suspended sediment flux of the River Amazon at Obidos, Brazil, 1995-2003. In: D.E. Walling and A.J. Horowitz (Editors), Paper read at 7th IAHS Scientific Assembly - Sediment Budgets, Foz do Iguaco (Brazil), pp. 347-354.

- Guyot, J.L., Filizola, N.P. and Guimarães, V.S., 1998b. Amazon suspended sediment yield measurements using an Acoustic Doppler Current Profiler (ADCP): First results. *Hydrology in the Humid Tropic Environment* (Johnson A.I. et Fernandez Jáuregui C. eds.). Kingston (Jamaïque) 11/1996. IAHS, 253: 109-115.
- Guyot, J.L., Filizola, N.P., Quintanilla, J. and Cortes, J., 1996. Dissolved solids and suspended sediment yields in the rio Madeira basin, from the Bolivian andes to the amazon. In: IAHS (Editor). IAHS, pp. 55-63.
- Guyot, J.L., Jouanneau, J.M., Quintanilla, J. and Wasson, J.G., 1993a. Les flux de matières dissoutes et particulaires exportés des Andes par le Rio Béni (Amazonie bolivienne), en période de crue. *Geodinamica Acta*, 6(4): 233-241.
- Guyot, J.L., Jouanneau, J.M., Soares, L., Boaventura, G.R., Maillet, N. and Lagane, C., 2007b. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *CATENA*, 71(2): 340-356.
- Guyot, J.L., Quintanilla, J., Calliconde, M. and Calle, H., 1993b. Distribucion regional de la hidroquímica en la cuenca amazonica de Bolivia. In: M.A. Roche, J. Bourges, E. Salas and C. Diaz (Editors). Seminario PHICAB. PHICAB, La Paz, pp. 135-144.
- Guyot, J.L., Quintanilla, J., Cortez, J. and Filizola, N., 1995b. Les flux de matières dissoutes et particulaires des Andes de Bolivie vers le Rio Madeira en Amazonie brésilienne. *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines.*, 24(3): 415-423.
- Guyot, J.L., Roche, M.A. and Bourges, J., 1989c. Etude de la physico-chimie des eaux et des suspensions des cours d'eau de l'Amazonie bolivienne : l'exemple du Rio Béni. In: ORSTOM (Editor), Journées Hydrologiques de l'ORSTOM. Roche M.A. ed. , Montpellier (France), pp. 13-45.
- Haberle, S.G. and Maslin, M.A., 1999. Late Quaternary vegetation and climate change in the Amazon basin based on a 50,000 year pollen record from the Amazon fan ODP Site 932. *Quaternary Research*, 51: 27-38.
- Hagedorn, B. and Cartwright, I., 2009. Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO₂ consumption via chemical weathering: An example from the Australian Victorian Alps. *Chemical Geology*, 260(3-4): 234-253.
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L. and Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4): 407-431.
- Hartmann, J., 2009. Bicarbonate-fluxes and CO₂-consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago -- Application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology*, 265(3-4): 237-271.
- Hartmann, J., Jansen, N., Durr, H.H., Harashima, A., Okubo, K. and Kempe, S., 2010. Predicting riverine dissolved silica fluxes to coastal zones from a hyperactive region and analysis of their first-order controls. *Int. J. Earth Sci.*, 99(1): 207-230.
- Hartmann, J., Jansen, N., Dürr, H.H., Kempe, S. and Köhler, P., 2009. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change*, 69(4): 185-194.
- Hegewald, E., Aldave, A. and Hakuli, T., 1976. Investigation on the lakes of Peru and their phytoplakton. 1. Review of literature, description of the investigated waters and chemical data., 78(4): 494-506.
- Hegewald, E. and Runkel, K.H., 1981. Investigations on the lakes of Peru and their phytoplankton. 6. Additional chemical analyses. 92(1): 31-43.
- Herzoza, W., Brusset, S., Baby, P., Gil, W., Roddaz, M., Guerrero, N. and Bolanos, M., 2005. The Huallaga foreland evolution : thrust propagation in deltaic environment, in the northern Peruvian Andes. *J S Am. Earth* 19: 495-512.
- Honorio, B., Horbe, A. and P., S., 2009. Composição química e isotópica das águas de chuva na Amazonia brasileira, ORE-HYBAM conference, Tabatinga / Laetícia.
- Honorio, B., Horbe, A. and P., S., 2010. Chemical composition of rainwater in western amazonia - Brazil. *Atmospheric Research*, 98(2-4): 416-425.
- Honorio, B., Horbe, A. and P., S., soumis. Chemical composition of rainwater in western amazonia - Brazil.
- Hosein, R., Arn, K., Steinmann, P., Adatte, T. and Follmi, K.B., 2004. Carbonate and silicate weathering in two presently glaciated, crystalline catchments in the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5): 1021-1033.
- Hren, M.T., Chamberlain, C.P., Hilley, G.E., Blisniuk, P.M. and Bookhagen, B., 2007. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12): 2907-2935.

- Hughes, H., Sondag, F., Cocquyt, C., Laraque, A., Pandi, A., Andre, L. and Cardinal, D., 2011. Effect of seasonal biogenic silica variations on dissolved silicon fluxes and isotopic signatures in the Congo River. *Limnology and Oceanography*, 56(2): 551-561.
- Huh, Y., Chan, L.-H. and Edmond, J.M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1-2): 189-199.
- Huh, Y.S., 2003. Chemical weathering and climate — a global experiment: a review. *Geosciences Journal*, 7(3): 277–288.
- INGEMMET, 1999. geological maps, scale 1:100,000. INGEMMET-Instituto Geologico y Metalurgico del Peru, Lima, Peru.
- Jacon, G., 1986. Manuel d'hydrométrie, tome V, Tracé de la courbe de tarage et calcul des débits. Editions ORSTOM.
- Jacon, G., 1987. Jaugeage de l'Amazone à Obidos par les méthodes du bateau mobile et des grands fleuves. *Hydrologie Continentale*, 2(2): 117-126.
- Jacobson, A.D. and Blum, J.D., 2003. Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO₂ consumption in the New Zealand Southern Alps. *Geology*, 31: 865-868.
- Jaillard, B., Plassard, C. and Hinsinger, P., 2003. Measurements of H⁺ fluxes and concentrations in the rhizosphere. In *Handbook of Soil Acidity* (ed. Z. Rengel). M. Dekker Inc, New-York, : 231–266.
- Jansen, N., Hartmann, J., Lauerwald, R., Dürr, H.H., Kempe, S., Loos, S. and Middelkoop, H., 2010. Dissolved silica mobilization in the conterminous USA. *Chemical Geology*, 270(1-4): 90-109.
- Jin, L., Williams, E.L., Szramek, K.J., Walter, L.M. and Hamilton, S.K., 2008. Silicate and carbonate mineral weathering in soil profiles developed on Pleistocene glacial drift (Michigan, USA): Mass balances based on soil water geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1027-1042.
- Johnson, A.M., 1976. The climate of Peru, Bolivia and Ecuador. In: W. Schwerdtfeger (Editor), *Climates of Central and South America*. World survey of climatology. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 147-218.
- Johnsson, M.J. and Meade, R.H., 1990. Chemical weathering of fluvial sediments during alluvial storage: the Macuapanim island point bar, Solimoes River, Brazil. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60(6): 827-842.
- Junk, W., 1997. The Central Amazon floodplains. *Ecology of pulsing system*, 493 pp.
- Karim, A. and Veizer, J., 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology*, 170: 153-177.
- Kerrick, D.M., 2001. Present and past nonanthropogenic CO₂ degassing from the solid Earth. *Rev. Geophys.* , 39(565-585).
- Kerrick, D.M. and Caldeira, K., 1998. Metamorphic CO₂ degassing from orogenic belts. *Chemical Geology*, 145(3-4): 213-232.
- Kirby, K.R., Laurance, W.F., Albernaz, A.K., Schroth, G., Fearnside, P.M., Bergen, S., Venticinque, E.M. and da Costa, C., 2006. The future of deforestation in the Brazilian Amazon. *Futures*, 38: 432-453.
- Kirchner, J.W., Riebe, C.S., Ferrier, K.L. and Finkel, R.C., 2006. Cosmogenic nuclide methods for measuring long-term rates of physical erosion and chemical weathering. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 296-299.
- Konhauser, K.O., Fyfe, W.S. and Kronberg, B.I., 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils *Chemical Geology*, 111: 155-175.
- Korzun, V.I., Sokolov, A.A., Budyko, M.I., Voskresensky, K.P., Kalini, G.P., Konoplyansev, A.A., Korotkevich, E.S., Kuzin, P.S. and L'Vovich, M.I., 1978. *World Water Balance and Water Resources of the Earth*. Studies and Reports in Hydrology, vol.25. UNESCO, Paris (France), 663 pp.
- Kousky, V., Kayano, M. and Cavalcanti, I., 1984. A review of the southern oscillation : oceanic, atmospheric circulation changes and related anomalies. *Tellus*, 36: 490–504.
- Krug, E.C. and Frink, C.R., 1983. Acid Rain on Acid Soil : A New Perspective. *Science*, 221: 520-525.
- Kump, L., Brantley, S. and Arthur, M., 2000. Chemical, weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Ann Rev Earth Planet Sc*, 28: 611-667.
- Kump, L.R. and Arthur, M.A., 1997. Global chemical erosion during the Cenozoic: weatherability balances the budget. in: W.F. Ruddiman (Ed.), *Tectonic and Climate Change*, Plenum Press, New York: 399–426.
- Labat, D., Ronchail, J., Callède, J., Guyot, J.-L., de Oliveira, E. and Guimaraes, W., 2004. Wavelet analysis of Amazon hydrological regime variability. *Geophysical Research Letter*, 31.

- Laraque, A., Bernal, C., Bourrel, L., Darrozes, J., Christophoul, F., Armijos, E., Fraizy, P., Pombosa, R. and Guyot, J.L., 2009a. Sediment budget of the Napo River, Amazon basin, Ecuador and Peru. *Hydrological Processes*, 23(25): 3509-3524.
- Laraque, A., Bricquet, J.-P., Pandi, A. and Olivry, J.-C., 2009b. A review of material transport by the Congo River and its tributaries. *Hydrol. Process.*, 23: 3216–3224.
- Laraque, A., Ceron, C., E., A., Pombosa, R., Magat, P. and Guyot, J.-L., 2004. Sediment yields and erosion rates in the Napo River basin: an Ecuadorian Andean Amazon tributary. In: IAHS (Editor), *Sediment Transfer through the Fluvial System*. 288, Moscow.
- Laraque, A., Ronchail, J., Cochonneau, G., Pombosa, R. and Guyot, J.-L., 2007. Heterogeneous distribution of rainfall and discharge regimes in the Ecuadorian Amazon basin. *Journal of hydrometeorology*, 8: 1364–1381.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory. In: e.A.C.L.a.R.J. Kirkpatrick (Editor), *In Kinetics of Geochemical Process* Washington, DC, pp. 169–195.
- Lasaga, A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Lasaga, A.C. and Berner, R.A., 1998. Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology*, 145: 161-175.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K.L., 1994. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(10): 2361-2386.
- Lavado Casimiro, W.S., 2010. Modélisation du bilan hydrique à pas de temps mensuel pour l'évaluation de l'impact du changement climatique dans le bassin Amazonien du Pérou., Université Paul Sabatier Toulouse III. France.
- Lavado Casimiro, W.S., Labat, D., Guyot, J.-L., Ronchail, J. and Ordoñez, J.J., soumis-a. TRMM rainfall data estimation over the Peruvian Amazon-Andes basin and its assimilation into a monthly water balance model. In: I. IAH (Editor), *New Approaches to Hydrological Prediction in Data Sparse Regions*, Hyderabad, India.
- Lavado Casimiro, W.S., Labat, D., Guyot, J.L. and Ardoin-Bardin, S., soumis-b. Assessment of climate change impacts on the hydrology of the Peruvian Amazon-Andes basin. *Hydrological Processes*.
- Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T. and Prather, M., 2007. Historical Overview of Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Leibmann, B., G.J.M. Kiladis, Ambrizzi, T. and J-D., G., 1999. Sub-monthly convective variability over South America and South Atlantic Convergence Zone. *Journal of Climate*(11): 2898–2909.
- Lerman, A., Wu, L. and Mackenzie, F.T., 2007. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Marine Chemistry*, 106(1-2): 326-350.
- Lewis, S.L., Brando, P.M., Phillips, O.L., van Der Heijden, G. and Nepstad, D., 2011. The 2010 Amazon Drought. *Science*, 331: 554.
- Leybourne, M.I. and Goodfellow, W.D., 2010. Geochemistry of surface waters associated with an undisturbed Zn–Pb massive sulfide deposit: Water–rock reactions, solute sources and the role of trace carbonate. *Chemical Geology*, 279: 40-54.
- Lindell, L., Aström, M. and Öberg, T., 2010a. Land-use change versus natural controls on stream water chemistry in the Subandean Amazon, Peru. *Applied Geochemistry*, 25(3): 485-495.
- Lindell, L., Åström, M. and Öberg, T., 2010b. Land-use versus natural controls on soil fertility in the Subandean Amazon, Peru. *Science of The Total Environment*, 408(4): 965-975.
- Lottermoser, B.G. and Ashley, P.M., 2005. Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 85(3): 119-137.
- Louvat, P., Gislason, S.R. and Allègre, C.J., 2008. Chemical and mechanical erosion rates in Iceland as deduced from river dissolved and solid material. *Am. J. Sci.* , 308: 679–726.
- Lovett, R., 2010. African dust keeps Amazon blooming. *Nature*, doi:10.1038/news.2010.396.
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering : Importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 29: 135-63.
- Lucas, Y., Luizao, F.J., Chauvel, A., Rouiller, J. and Nahon, D., 1993. The relation between biological activity of the rainforest and mineral composition of the soils. *Science*, 260: 521-523.

- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P. and Probst, J.-L., 1999. Enhanced chemical weathering of rocks during the last glacial maximum: a sink for atmospheric CO₂? *Chemical Geology*, 159(1-4): 147-161.
- Lyons, W.B. and Bird, D.A., 1995. Geochemistry of the Madeira River, Brazil: comparison of seasonal weathering reactions using a mass balance approach. *Journal of South American Earth Sciences*, 8(1): 97-101.
- Magat, P., 1981. Première évaluation de la géochimie des eaux dans les vallées de la Cordillère orientale de Bolivie., Cochabamba.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F. and Stonestrom, D.A., 2009. The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73: 2804-2831.
- Malhado, A.C.M., Whittaker, R.J., Malhi, Y., Ladle, R.J., ter Steege, H., Phillips, O., Aragão, L.E.O.C., Baker, T.R., Arroyo, L., Almeida, S., Higuchi, N., Killeen, T.J., Monteagudo, A., Pitman, N.C.A., Prieto, A., Salomão, R.P., Vásquez-Martínez, R., Laurance, W.F. and Ramírez-Angulo, H., 2010. Are compound leaves an adaptation to seasonal drought or to rapid growth? Evidence from the Amazon rain forest. *Global Ecology and Biogeography*, 19: 852-862.
- Malhi, Y. and Grace, J., 2000. Tropical forests and atmospheric carbon dioxide. *TREE* vol. 15, no. 8 August 2000, 15(8): 332-337.
- Malm, O., 1998. Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 77: 73-78.
- Mamet, B., 1996. Algues calcaires Marines du Paléozoïque supérieur (Equateur, Bolivie). *Annales de la société de Belgique T.117(fascicule 1): 155-167.*
- Marengo, J., 1992. Interannual variability of surface climate in the Amazon basin. *International Journal of Climatology*, 12: 853-863.
- Marengo, J., 2004. Interdecadal variability and trends of rainfall across the Amazon basin. *Theoretical and applied climatology*(78): 79-96.
- Marengo, J., Cornejo, A., Satyamurty, P., Nobre, C. and Sea, W., 1997. Cold Surges in Tropical and Extratropical South America : The Strong Event in June 1994. *American Meteorological Society*, 125: 2759-2786.
- Marengo, J., Nobre, C., Tomasella, J., Oyama, M., de Oliveira, G., de Oliveira, R., Camargo, H. and Alves, L., 2008. The drought in Amazonia in 2005. *Journal of Climate*, 21: 495-516.
- Markewitz, D., Davidson, E.A., Moutinho, P. and Nepstad, D.C., 2004. Nutrient loss and redistribution after forest clearing on a highly weathered soil in Amazonia. *Ecol. Appl.*, 14: 177-199.
- Markewitz, D., Resende, J., Parron, L., Bustamante, M., Klink, C. and Davidson, E., 2006. Dissolved rainfall inputs and streamwater outputs in an undisturbed watershed on highly weathered soils in the Brazilian cerrado. *Hydrological Processes*, 20: 2615-2639.
- Martinelli, L., Victoria, R.L., Dematte, J.L.I., Richey, J.E. and Devol, A.H., 1993. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil. *Applied Geochemistry*, 8: 391-402.
- Martinez, C., Tomasi, P., Dalmayrac, B., Laubacher, G. and Marocco, R., 1972. Caractères généraux des orogènes Précambriens, Hercyniens et Andins au Pérou et en Bolivie, 24 Intern. Geol. Congr., Montreal.
- Mast, M.A. and Drever, J.I., 1987. The Effect of Oxalate on the Dissolution Rates of Oligoclase and Tremolite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(2559-2568).
- Mast, M.A., Drever, J.I. and Barron, J., 1990. Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resour. Res.*, 26(12): 2971-2978.
- Maurice-Bourgoin, L., Bonnet, M.P., Martinez, J.M., Kosuth, P., Cochonneau, G., Moreira Turcq, P., Guyot, J.L., Vauchel, P., Filizola, N. and Seyler, P., 2007. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the Curuaí floodplain and the Amazon River main stream, Brazil. *J. of Hydrology*, 335: 140-156.
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros, J. and Courau, P., 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the Upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ*, 260: 73-86.
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Guyot, J.L. and Malm, O., 1999. Mercury pollution in the upper Beni River basin, Bolivia. *AMBIO*, 28(4): 302-306.
- Maurice, L., 2007. Sur les traces du mercure au fil de l'eau, des Andes à l'Amazone 149 pp.
- Mayorga, E. and Aufdenkampe, A., 2002. Processing of bioactive elements in the Amazon river system. In: I.S. Publication (Editor), *The Ecohydrology of South American Rivers and Wetlands*.

- Mayorga, E., Aufdenkampe, A.K., Masiello, C.A., Krusche, A.V., Hedges, J.I., Quay, P.D., Richey, J.E. and Brown, T.A., 2005. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, 436: 538-541.
- McClain, M.E., Richey, J.E., Brandes, J.A. and Pimentel, T.P., 1997. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. *Global Biogeochemical Cycles*, 11: 295-311.
- Meade, R.H., Dunne, T., Richey, J.E., Dos Santos, U. and Salati, E., 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science*, 228: 488-490.
- Mertes, L.A.K., Dunne, T. and Martinelli, L.A., 1996. Channel-floodplain geomorphology along the Solimões-Amazon River, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, 108(9): 1089-1107.
- Metivier, F., Gaudemer, Y., Tapponnier, P. and Klein, M., 1999. Mass accumulation rates in Asia during the Cenozoic. *Geophys. J. Int.*, 137: 280-318.
- Meunier, J.D., 2003. Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents. *Comptes Rendus Geosciences*, 335: 119-1206.
- Meunier, J.D., Colin, F. and Alarcon, C., 1999. Biogenic silica storage in soils. *Geology*, 27(9): 835-838.
- Meybeck, M., 1979. Concentration des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans - Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 21, 3, 215-246. reproduced in : LARONNE J. B. and MOSLEY M. P. (eds), 1982. *Benchmark Papers in Geology 63, Erosion and Sediment Yield*, Hutschinson ROSS.
- Meybeck, M., 1980. Pathways of major elements from land to ocean through rivers. In: J.-M. Martin, J.D. Burton and D. Eisma (Editors), *Proceedings of the review and workshop on river inputs to ocean-systems*, Rome : FAO, pp. 18-30.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substance. In: B.W. Webb (Editor). *Dissolved loads of Rivers and Surface Water Quantity / Quality Relationships*. IAHS, Hamburg, pp. 173-192.
- Meybeck, M., 1984. Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Doctorat d'état des sciences Naturelles Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris6) - Ecole Normale supérieure (ULM) - Laboratoire de Géologie, Paris.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique naturelle des ruisseaux non pollués en France. *Sci. Geol.Bull.*, 39: 3-77.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of superficial rocks estimated from river dissolved loads. *American J. Science*, 287: 401-428.
- Meybeck, M., 1996. River water quality, global ranges time and space variabilities. *Vehr. Int. Verein. Limnol.*, 26(81-96).
- Meybeck, M., 1998. Man and river interface: multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, 373: 1-20.
- Meybeck, M., 2003. Global occurrence of major elements in rivers. *Treatise on Geochemistry*, In : HD Holland, K.K Turekian (eds) *Treatise on Geochemistry*, vol 5 Surface and ground water, weathering and soils (J. Drever ed), Pergamon: 207-224.
- Meybeck, M., 2007. Global Occurrence of Major Elements in Rivers. *Treatise on Geochemistry*, Chapter 5.08: 207-223.
- Meybeck, M., Pasco, A. and Ragu, A., 1994. Evaluation des flux polluants dans les rivières : pourquoi, comment et a quel prix ? . Etude des Agences de l'eau, Cahier Techniques n°28, 23 pp.
- Meybeck, M. and Ragu, A., 1997. Presenting Gems Glori, a compendium of world river discharge to the oceans. *Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ.*, 243: 3-14.
- Mialocq, L. and Cochonneau, G., 2005. délimitation des bassins versants à l'aide d'ArcGis 8.
- Millet, A., Bariac, T., Ladouche, B., Mathieu, R., Grimaldi, C., Grimaldi, M., Hubert, P., Mollicova, H., Bruckler, L., Valles, V., Bertuzzi, P., Brunet, Y. and Boulègue, J., 1998. Influence de la déforestation sur le fonctionnement hydrologique de petits bassins versants tropicaux. *Revue des sciences de l'eau*, 1: 61-84.
- Milliman, J.D. and Meade, R.H., 1983. World-Wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology*, 91(1): 1-21.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1-2): 83-98.
- Millot, R., Gaillardet, J.é., Dupré, B. and Allègre, C.J., 2003. Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7): 1305-1329.
- Ministerio de Energia y Minas (Peru) - Dirreccion General de asuntos ambientales Preparado por ECOTEC/FLUOR DANIEL GTI, 1998. Evaluacion ambiental territorial de las cuencas de los rios Tigre-Pastaza.

- Moatar, F., Birgand, F., Meybeck, M., Faucheux, C. and Raymond, S., 2009. Incertitudes sur les métriques de qualité des cours d'eau (médianes et quantiles de concentrations, flux, cas des nutriments) évaluées à partir de suivis discrets. *La houille blanche*, 3: 68-76.
- Moncur, M.C., Jambor, J.L., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W., 2009. Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry*, 24(12): 2362-2373.
- Moon, S., Huh, Y., Qin, J. and van Pho, N., 2007. Chemical weathering in the Hong (Red) River basin: Rates of silicate weathering and their controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6): 1411-1430.
- Mora, A., Baquero, J.C., Alfonso, J.A., Pisapia, D. and Balza, L., 2010. The Apure River: geochemistry of major and selected trace elements in an Orinoco River tributary coming from the Andes, Venezuela. *Hydrological Processes*, 24: 3798-3810.
- Morales Bermudez, C. and Guyot, J.L., 2004. Le point sur la spéléologie péruvienne. *Spelunca*, 94: 10-12.
- Moreira-Turcq, P., Seyler, P., Guyot, J.L. and Etcheber, H., 2003. Exportation of organic carbon from the Amazon River and its main tributaries. *Hydrological Processes*, 17: 1329-1344.
- Moreira-Turcq, P.F., Jouanneau, B., Turcq, B., Seyler, P., Weber, O. and Guyot, J.L., 2004. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuaí, a floodplain lake in the low Amazon region: insight into sedimentation rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 214: 27-70.
- Morel, M., Thébé, B. and L'hôte, Y., 1999. Acquisition et constitution d'une information hydrologique de base. "Gestion et protection de la ressource en eau" - Office fédéral de l'éducation et de la science/Suisse. Ed. *H*G*A*, Bucarest, 205 pp.
- Mortatti, J., 1995. Erosão na Amazônia: Processos, Modelos e Balanço, Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo, São Paulo - Brazil, 150 pp.
- Mortatti, J. and Probst, J.-L., 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197(1-4): 177-196.
- Mortatti, J., Probst, J.-L. and Bortoletto Junior, M.J., 2003. Piracicaba river basin : mechanical and chemical erosions. *Geociências*, 22(1): 75-81.
- Mortatti, J., Victoria, R.L. and Tardy, Y., 1997. Balanço de Alteração e Erosão Química na Bacia Amazônica. *Geochim. Bras.*, 11(1): 2-13.
- Moulton, K., West, J. and Berner, R.A., 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am. J. Sci.*, 300: 539-570.
- Munhoven, G., 2002. Glacial-interglacial changes of continental weathering: estimates of the related CO₂ and HCO₃-flux variations and their uncertainties. *Global and Planetary Change*, 33(1-2): 155-176.
- Murnane, R.J. and Stallard, R.F., 1990. Germanium and silicon in rivers of the Orinoco drainage basin. *Nature*, 344: 749-752.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. and Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1-2): 59-76.
- Négrel, P. and Lachassagne, P., 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology*, 237(3-4): 212-233.
- Noh, H., Huh, Y., Qin, J. and Ellis, A., 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7): 1857-1877.
- Nriagu, J., 1984. Role of inland water sediments as sinks for anthropogenic sulfur. *Sci. Total Environ*, 38: 7-13.
- Oelkers, E.H., Schott, J. and Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-2024.
- Oki, T. and Kanae, S., 2006. Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science*, 313: 1068-1072.
- Oliva, P., Dupre, B., Martin, F. and Viers, J., 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 2223-2243.
- Oliva, P., Viers, J. and Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, 202(3-4): 225-256.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J.P., Martin, F., Braun, J.J., Nahon, D. and Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétéélé site, cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24): 4013-4035.

- Oliveira, P.J.C., Asner, G.P., Knapp, D.E., Almeyda, A., Galván-Gildemeister, R., Keene, S., Raybin, R.F. and Smith, R.C., 2007. Land-Use Allocation Protects the Peruvian Amazon. *scienceexpress*.
- Oltman, R.E., 1967. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the Amazon. *Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica*, Belém, pp. 163-185.
- Oltman, R.E., Sternberg, H.O., Ames, F.C. and Davis, L.C., 1964. Amazon river investigations reconnaissance measurements of July 1963. *Geological Survey Circular*, 486: 1-15.
- Orta Martinez, M.O., Napolitano, D.A., MacLennan, G.J., O'Callaghan, C., Ciborowski, S. and Fabregas, X., 2007. Impacts of petroleum activities for the Achuar people of the Peruvian Amazon: summary of existing evidence and research gaps. *Environmental Research Letters*, 2: 10.
- Pacheco Pineda, D.F., 2008. Definición de ambientes de depósito, características petrofísicas para el cálculo de reservas de la arenisca en el campo Guanta-Dureno, Universidad central de Ecuador, Quito (Ecuador), 131 pp.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M., 1993. Uranium in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4947-4955.
- Pasquini, A.I., Depetris, P.J., Gaiero, D.M. and Probst, J.-L., 2005. Material Sources, Chemical Weathering, and Physical Denudation in the Chubut River Basin (Patagonia, Argentina): Implications for Andean Rivers. *The Journal of Geology*, 113: 451-469.
- Patel-Sorrentino, N., Lucas, Y., Eyrolle, F. and Melfi, A.J., 2007. Fe, Al and Si species and organic matter leached off a ferrallitic and podzolic soil system from Central Amazonia. *Geoderma*, 137: 444-454.
- Peixoto, J.P. and Ketani, M.A., 1973. The control of the water cycle. *Sci. American*, 228: 46-61.
- Pépin, E., 2007. Erosion actuelle des Andes : contrôle tectonique et/ou climatique sur les bassins du versant Atlantique, Université Paul Sabatier - Université de Toulouse, Toulouse (France).
- Pépin, E., 2010. Interactions géomorphologiques et sédimentaires entre bassin versant et piémont alluvial. Modélisation numérique et exemples naturels dans les Andes Université Toulouse III - Paul Sabatier Toulouse, 292 pp.
- Perrin, A.-S., 2008. Rôle des fertilisants azotés dans l'érosion chimique des bassins versants carbonatés : Implication dans la consommation de CO₂ et la composition chimique des eaux de surface Université Toulouse III – Paul Sabatier Toulouse, 320 pp.
- Phillips, O., Aragao, L., Lewis, S., Fisher, J., Lloyd, J., Lopez-Gonzalez, G., Malhi, Y., Monteagudo, A., Peacock, J., Quesada, C., van der Heijden, G., Almeida, S., Amaral, I., Arroyo, L., Aymard, G., Baker, T., Banki, O., Blanc, L., Bonal, D., Brando, P., Chave, J., de Oliveira, A., Cardozo, N., Czimczik, C., Feldpausch, T., Freitas, M., Gloor, E., Higuchi, N., Jimenez, E., Lloyd, G., Meir, P., Mendoza, C., Morel, A., Neill, D., Nepstad, D., Patino, S., Penuela, M., Prieto, A., Ramirez, F., Schwarz, M., Silva, J., Silveira, M., Thomas, A., ter Steege, H., Stropp, J., Vasquez, R., Zelazowski, P., Davila, E., Andelman, S., Andrade, A., Chao, K., Erwin, T., Di Fiore, A., Honorio, E., Keeling, H., Killeen, T., Laurance, W., Cruz, A., Pitman, N., Vargas, P., Ramirez-Angulo, H., Rudas, A., Salamao, R., Silva, N., Terborgh, J. and Torres-Lezama, A., 2009. Drought Sensitivity of the Amazon Rainforest. *Science*, 323: 1344-1347.
- Phillips, O.L., Malhi, Y., Higuchi, N., Laurance, W.F., Nunez, P.V., Vasquez, R.M., Laurance, S.G., Ferreira, L.V., Stern, M., Brown, S. and Grace, J., 1998. Changes in the Carbon Balance of Tropical Forests: Evidence from Long-Term Plots. *science*, 282(439): 439-442.
- Picouet, C., 1999. Géodynamique d'un hydrosystème tropical peu anthropisé - Le Bassin supérieur du Niger et son delta intérieur, Université de Montpellier II "Sciences et Techniques du Languedoc", Montpellier, France, 469 pp.
- Picouet, C., Dupré, B., Orange, D. and Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption. *Chemical Geology*, 185(1-2): 93-124.
- Piedade, M., Worbes, M. and Junk, W., 2001. Geo-ecological controls on elemental fluxes in communities of higher plants in Amazonian floodplains. In: V.R. McClain ME, Richey JE, editors. (Editor), *The biogeochemistry of the Amazon Basin*. Oxford University Press, Oxford, pp. 209-234.
- Pilleri, G. and Gahr, 1977. Observations on the Inia. In: G. Pilleri (Editor), *Investigations on Cetacea*. Institute of Brain Anatomy, Berne, pp. 11-76.
- Pinto, L., Hérail, G., Moine, B., Fontan, F., Charrier, R., Dupré, B. and Kaiser, C., 2004. Using geochemistry to establish the igneous provenances of the Neogene continental sedimentary rocks in the Central Depression and Altiplano, Central Andes. *Sedimentary Geology*, 166: 157-183.

- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V. and Jordan, G., 2009. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 degrees C and 30 atm pCO₂. *Chemical Geology*, 265: 33-43.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Kudryavtzev, D.I. and Dupré, B., 2005. Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5659-5680.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B. and McNutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, 170: 203-219.
- Probst, J.-L., 1990. *Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanisme, bilan global et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années - Volume 1. Sciences naturelles Thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 185 pp.*
- Probst, J.L., 1985. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne Basin (France). *Journal of Hydrology*, 76(3-4): 281-305.
- Probst, J.L., Mortatti, J. and Tardy, Y., 1994. Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry*, 9(1): 1-13.
- Probst, J.L., Nkounkou, R.R., Krempp, G., Bricquet, J.P., Thiebaut, J.P. and Olivry, J.C., 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. *Journal of Hydrology*, 135: 237-257.
- Quilbé, R., Rousseau, A.N., Duchemin, M., Poulin, A., Gangbazo, G. and Villeneuve, J.-P., 2006. Selecting a calculation method to estimate sediment and nutrient loads in streams: Application to the Beaurivage River (Québec, Canada). *Journal of Hydrology*, 326(1-4): 295-310.
- Rabalais, N.N., Turner, R.E. and (Eds), 2001. *Coastal hypoxia : consequences for living resources and ecosystems. Coastal and estuarine studies, 52. American Geophysical Union, Washington, USA.*
- Rad, S., Louvat, P., Gorge, C., Gaillardet, J. and Allègre, C.J., 2006. River dissolved and solid loads in the Lesser Antilles: new insight into basalt weathering processes. *J. Geochem. Explor.*, 88: 308-312.
- Ratisbona, L., 1976. *The climate of Brazil. World survey of climatology. Elsevier Scientific Publishin Company. New York, 12: 219-293.*
- Raymo, M.E., 1991. Geochemical evidence supporting T.C. Chamberlin's theory of glaciation. *Geology*, 19: 344-347.
- Raymo, M.E., 1994. The Himalayas, Organic-Carbon Burial, and Climate in the Miocene. *Paleoceanography*, 9: 399-404.
- Raymo, M.E. and Ruddiman, W.F., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 359: 117-122.
- Raymond, P.A. and oh, N.-H., 2009. Long term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulfur budgets. *Earth and Planetary Science Letters*, 284: 50-59.
- Raymond, P.A., Oh, N.-H., Turner, R.E. and Broussard, W., 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 451(24): 449-452.
- Regard, V., Lagnous, R., Espurt, N., Darrozes, J., Baby, P., Roddaz, M., Calderon, Y. and Hermoza, W., 2009. Geomorphic evidence for recent uplift of the Fitzcarrald Arch (Peru): A response to the Nazca Ridge subduction. *Geomorphology*, 107(3-4): 107-117.
- Regard, V., Saillard, M., Martinod, J., Audin, L., Carretier, S., Pedoja, K., Riquelme, R., Paredes, P. and Hérail, G., 2010. Renewed uplift of the Central Andes Forearc revealed by coastal evolution during the Quaternary. *Earth and Planetary Science Letters*, 297: 199-210.
- Richey, J.E., Meade, R.H., Salati, E., Devol, A.H., Nordin, C.F. and Santos, M., 1986. Water discharge and suspended sediment concentrations in the Amazon River. *Water Resour. Res.*, 22: 756-764.
- Richey, J.E., Melack, J.M., Aufdenkampe, A.K., Ballester, V.M. and Hess, L.L., 2002. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 416: 617-620.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W. and Finkel, R.C., 2004. Erosional and climatic effects in long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters*, 224: 547-562.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Granger, D.E. and Finkel, R.C., 2001. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. *Geology*, 29(6): 511-514.

- Risacher, F. and Fritz, B., 1992. Mise en évidence d'une phase climatique holocène extrêmement aride dans l'Altiplano central, par la présence de la polyhalite dans le salar de Uyuni (Bolivie). *Compte Rendu Academie des Sciences Paris*, 314: 1371-1377.
- Roche, M.A., 1982. Comportements hydrologiques compares et erosion de l'écosystème forestier amazonien à ECEREX en Guyane. *Cah. ORSTOM Hydrologie*, XIX(2): 81-105.
- Roche, M.A., Abasto, N., Toleda, M., Cordier, J.P. and Pointillart, C., 1986. Mapa de concentraciones en cationes de los rios de La Cuenca Amazonica. PHICAB, La Paz.
- Roche, M.A., Aliaga, A., Campos, J., Pena, J., Cortes, J. and Rocha, N., 1990. Hétérogénéité des précipitations sur la Cordillère des Andes boliviennes. In: H. Lang and A. Musy (Editors). *Hydrology in Mountainous Regions. I - Hydrological Measurements; the Water Cycle*. IAHS, Lausanne, pp. 381-388.
- Roche, M.A. and Fernandez Jauregui, C., 1988. Water resources, salinity and salt yields of the rivers of the Bolivian Amazon. *Journal of Hydrology*, 101: 305-331.
- Roche, M.A., Fernandez Jauregui, C., Aliaga, A., Bourges, J., Cortes, J., Guyot, J.L., Pena, J. and Rocha, N., 1991. Water and salt balances of the bolivian amazon. In: B.P.F. Braga and C. Fernandez Jauregui (Editors). *Water management of the amazon basin*. UNESCO, Manaus, pp. 83-94.
- Roche, M.A., Fernandez Jáuregui, C., Aliaga, A., Peña, J., Salas, E. and Montano, J.L., 1992. Balance hídrico de Bolivia. In: O.-. UNESCO. (Editor), La Paz (Bolivie).
- Roddaz, M., Baby, P., Brusset, S., Hermoza, W. and Maria Darrozes, J., 2005a. Forebulge dynamics and environmental control in Western Amazonia: The case study of the Arch of Iquitos (Peru). *Tectonophysics*, 399(1-4): 87-108.
- Roddaz, M., Brusset, S., Baby, P. and Héral, G., 2006a. Miocene tidal-influenced sedimentation to continental Pliocene sedimentation in the forebulge-backbulge depozones of the Beni-Mamore foreland Basin (northern Bolivia). *Journal of South American Earth Sciences*, 20(4): 351-368.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Boucayrand, C. and Héral, G., 2006b. Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chemical Geology*, 226(1-2): 31-65.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P. and Héral, G., 2005b. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 239(1-2): 57-78.
- Roelandt, C., Godderis, Y., Bonnet, M.P. and Sondag, F., 2010. Coupled modelling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 24.
- Ronchail, J., 1989. Adevcciones polares en Bolivia : caracterizacion de los efectos climaticos. *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines.*, 18: 65-73.
- Ronchail, J., Cochonneau, G., Molinier, M., Guyot, J.-L., Gorette de Miranda Chaves, A., Guimaraes, V. and de Oliveira, E., 2002. Rainfall variability in the Amazon Basin and SSTs in the tropical Pacific and Atlantic oceans. *International Journal of Climatology*, 22: 1663-1686.
- Ronchail, J. and Gallaire, R., 2006. ENSO and rainfall along the Zongo valley (Bolivia) from the Altiplano to the Amazon basin. *International journal of climatology*(26): 1223-1236.
- Rosas, S., Fontboté, L. and Tankard, A., 2007. Tectonic evolution and paleogeography of the Mesozoic Pucara' Basin, central Peru. *Journal of South American Earth Sciences*, 24: 1-24.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Rheault, I., Tran, S., Gog, Y.G.D., Farella, N., do Vale, R.S., Passos, C.J.S., da Silva, E.D., Mergler, D. and Amorim, M., 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós river basin. *Brazilian Amazon. Sci. Total Environ.*, 231: 203-211.
- Roulet, M., Lucotte, M., Farella, N., Serique, G., Coelho, H., Passos, C.J.S., da Silva, E.D., de Andrade, P.S., Mergler, D., Guimaraes, J.R.D. and Amorim, M., 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Pollut.*, 112: 297-313.
- Roy, S., Gaillardet, J. and Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277-1292.
- Ryu, J.-S., Lee, K.-S., Chang, H.-W. and Shin, H.S., 2008. Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. *Chemical Geology*, 247(1-2): 66-80.
- Salati, E., Marquez, J. and Molion, L.C.B., 1978. Origem e distribuicao das chuvas na Amazonia. *Interciencia*, 3: 200-205.
- Salati, E. and Vase, P.B., 1984. Amazon Basin : a system in equilibrium. *Science*, 225: 129-138.

- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995: 5-23.
- Salvarredy-Aranguren, M.M., Probst, A., Roulet, M. and Isaure, M.-P., 2008. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23: 1299-1324.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R. and Delgado, J., 2009. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *science of The Total Environment*, 407: 2051-2062.
- Sarrailh, J.M., 1990. Mise en valeur de l'écosystème forestier guyanais. Opération ECEREX. INRA-CTFT. Paris. 273 p.
- Schott, J. and Berner, R.A., 1983. X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(12): 2233-2240.
- Seluchi, M. and Marengo, J., 2000. Tropical-midlatitude exchange of air masses during summer and winter in South America : climates aspects and examples of intense events. *International Journal of Climatology*, 20: 1167-1190.
- Sempere, T., Baby, P., Oller, J. and Hérail, G., 1991. La nappe de Calazaya : une preuve de raccourcissements majeurs gouvernés par des éléments paléostratigraphiques dans les Andes boliviennes. *Compte Rendu Academie des Sciences Paris*, 312(II): 77-83.
- SERGEOMIN and YPFB, 2000. Mapa geológico de Bolivia, Esc. 1:1.000.000. In: S.N.d.G.y. Minería-(SERGEOMIN) and Y.P.F.B. (YPFB) (Editors), La Paz.
- Seyler, P., Coynel, A., Moreira-Turcq, P., Etcheber, H., Colas, C., Orange, D., Bricquet, J.P., Laraque, A., Guyot, J.L., Olivry, J.C. and Meybeck, M., 2006. Organic Carbon Transported by the Equatorial Rivers: Example of Congo-Zaire and Amazon Basins. In: E.J. Roose, R. Lal, C. Feller, B. Barthès and B.A. Stewart (Editors), *Soil erosion and carbon dynamics. Advances in Soil Science. CRC Boca Raton*, pp. pp. 255-274
- Seyler, P.T. and Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17(7): 1345-1361.
- Shiklomanov, I.A., 1993. World freshwater resources. In: Gleick (Editor), *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*, Oxford University Press (Royaume Uni), pp. 13-24.
- Shiklomanov, I.A., 1998. World Water Ressources. A new appraisal and assessment for the 21st century. Institut hydrologique d'Etat, Saint Petersburg (Russie)/ Rapport du Programme hydrologique international, Résumé. UNESCO, Paris (France), 40 pp.
- Shiklomanov, I.A., 2000. Appraisal and Assessment of World Water Ressources. *Water Int.*: 11-32.
- Shiklomanov, I.A. and Rodda, J.C., 2003. *World water resources at the beginning of the 21st century*, Cambridge Univ. Press (Royaume Uni), 435 pp.
- Sierra, R., 2000. Dynamics and patterns of deforestation in the western Amazon: the Napo deforestation front, 1986–1996. *Applied Geography*, 20: 1-16.
- Sifeddine, A. and Wirmann, D.e.a., 2004. Lacustrine Organic Matter sedimentation used for Palaeoenvironmental Reconstruction. Examples from the Tropical Belt of South America and Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 214: 41-53.
- Singh, A.K. and Hasnain, S.I., 1998. Major ion chemistry and weathering control in a high altitude basin: Alaknanda River, Garhwal Himalaya, India *Hydrological Sciences—Journal—des Sciences Hydrologique*, 43(6): 825-843.
- Sioli, H., 1950. Das Wasser im Amazonasgebiet. *Forschungen und Fortschritte*, 26(21/22): 274-279.
- Sioli, H., 1964. General features of the limnology of Amazonia. 15: 1053-1058.
- Sioli, H., 1967. Studies in Amazonian waters. *Atas do Simposio sobre a Biota Amazônica*, Belem, pp. 9-50.
- Sioli, H., 1973. Principais biótopos de produção primária nas águas da Amazônia. *Boletim Geografico*, 32(236): 131-142.
- Sioli, H., 1975. Amazon tributaries and drainage basins, Landscapes of river basins (South America). Springer Verlag, New York, pp. 199-213.
- Sioli, H., 1984. The Amazon and its main affluents: hydrography, morphology of the river courses, and river types. In *The Amazon*, Sioli K. (ed.), Publ. Junk, Dordrecht.: 127-165.
- Smith, L.R., 1989. Regional variations in formation water salinity, Hollin and Napo formations (Cretaceous), oriente basin, Ecuador. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 73(6): 757-776.
- Sobieraj, J.A., Elsenbeer, H. and McClain, M., 2002. The cation and silica chemistry of a Subandean river basin in western Amazonia. *Hydrological Processes*, 16: 1353–1372.
- Sondag, F., 2004. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2003, IRD-HYBAM.

- Sondag, F., 2005. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2004, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., 2006. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2005, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., 2007. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2006, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., 2008. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2007, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., 2009. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2008, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., Guyot, J.L. and Cochonneau, G., 2010a. ORE-HYBAM - Rapport d'étape - Année 2009, IRD-HYBAM.
- Sondag, F., Guyot, J.L., Moquet, J.S., Laraque, A., Adele, G., Cochonneau, G., Doudou, J.C., Lagane, C. and Vauchel, P., 2010b. Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from French Guiana : Maroni and Oyapock rivers. hydrological processes, 24: 1433–1445.
- Sondergaard, J., Asmund, G., Johansen, P. and Elberling, B., 2010. Pb isotopes as tracers of mining-related Pb in lichens, seaweed and mussels near a former Pb-Zn mine in West Greenland. *Environmental Pollution*, 158(5): 1319-1326.
- Stallard, R.F., 1980. Major element geochemistry of the Amazon river system, Cambridge. Cambridge, MA, 362 pp.
- Stallard, R.F., 1985. River chemistry, geology, geomorphology, and soils in the Amazon and Orinoco Basins. In *The Chemistry of Weathering* (Ed. J.I. Drever). D. Reidel Publishing Company: 293-316.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M., 1981. Geochemistry of the Amazon 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the of peak discharge. *Journal of Geophysical Research*, 86(C10): 9844-9858.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M., 1983. Geochemistry of the Amazon. 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research*, 88(C14): 9671-9688.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M., 1987. Geochemistry of the Amazon. 3. Weathering Chemistry and Limits to Dissolved Inputs. *Journal of Geophysical Research*, 92: 8293-8302.
- Stauffer, R.E. and Wittchen, B.D., 1991. Effects of silicate weathering on water chemistry in forested, upland, felsic terrane of the USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3253-3271.
- Sullivan, A.B. and Drever, J.I., 2001. Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *Journal of Hydrology*, 252(1-4): 237-250.
- Sverdrup, H. and Warfvinge, P., 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Gac, J.Y., , 1992 Sahara dust in Amazon basin. *Tellus ser*, B44: 133-149.
- Szekely, T. and Trowbridge Gros, L., 1972. Stratigraphy of the Carbonate, Black Shale, and Phosphate of the Pucará Group (Upper Triassic—Lower Jurassic), Central Andes, Peru. *GSA Bulletin*, 83(2): 407-428.
- Tardy, Y., Bustillo, V., Roquin, C., Mortatti, J. and Victoria, R., 2005. The Amazon. Bio-geochemistry applied to river basin management: Part I. Hydro-climatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. *Applied Geochemistry*, 20(9): 1746-1829.
- Tardy, Y., Mortatti, J. and Probst, J.L., 1995. Erosion chimique dans le bassin de l'Amazone. Evaluation du ruissellement par la méthode dite des réservoirs à contribution variable mais à composition constante. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t 320(II): 853-860.
- Tardy, Y. and Nahon, D., 1985. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺ - kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation. *American Journal of Science*, 285(10): 865.
- Tardy, Y., Roquin, C., Bustillo, V., Moreira, M., Martinelli, L.A. and Victoria, R., 2009. Carbon and water cycles, Amazon River Basin, *Applied Biogeochemistry*. Atlantica, Biarritz - France.
- Tipper, E.T., Bickle, M.J., Galy, A., West, A.J., Pomiès, C. and Chapman, H.J., 2006. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11): 2737-2754.
- Townsend-Small, A., McClain, M.E., Hall, B., Noguera, J.L., Llerena, C.A. and Brandes, J.A., 2008. Suspended sediments and organic matter in mountain headwaters of the Amazon River: Results from a 1-year time series study in the central Peruvian Andes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 732-740.
- Uhl, C. and Jordon, C.F., 1984. Succession and nutrient dynamics following forest cutting and burning in Amazonia. *Ecology*, 65: 1476-1490.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P. and Frey-Klett, P., 2006. Microbial alteration of minerals. *Biofutur*, 268: 37-41.

- Uvo, C., Tolle, U. and Berndtsson, R., 2000. Forecasting discharge in Amazon using artificial neural networks. *International Journal of Climatology*, 20: 1495–1507.
- Van Damme, P.A., Hamel, C., Ayala, A. and Bervoets, L., 2008. Macroinvertebrate community response to acid mine drainage in rivers of the High Andes (Bolivia). *Environmental Pollution*, 156: 1061-1068.
- Vauchel, P., 2005. HYDRACCESS : Software for Management and processing of Hydro - meteorological data. www.mpl.ird.fr/hybam/outils/hydraccess.
- Velbel, M.A., 1993. Constancy of Silicate Mineral Weathering-Rate Ratios between Natural and Experimental Weathering - Implications for Hydrologic Control of Differences in Absolute Rates. *Chemical Geology*, 105: 89-99.
- Victoria, R.L., Martinelli, L.A., Richey, J.E., Devol, A.H., Forsberg, B.R. and Ribeiro, M.N.G., 1989. Spatial and Temporal Variations in Soil Chemistry on the Amazon Floodplain *GeoJournal*, 19.1: 45-52.
- Viers, J., 2008. Altération et transfert en milieu tropical mécanismes et bilans, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Viers, J., Barroux, G., Pinelli, M., Seyler, P., Oliva, P., Dupré, B. and Boaventura, G.R., 2005. The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil). *science of The Total Environment*, 339: 219-232.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.-J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N. and Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169(1-2): 211-241.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.-J., Freydier, R., Greenberg, S., Ndam-Ngoupayou, J. and Sigha-Nkamdjou, L., 2001. Evidence for Non-Conservative Behaviour of Chlorine in Humid Tropical Environments. *Aquatic Geochemistry*(7): 127-154.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L. and Braun, J.-J., 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(3-4): 181-206.
- Viers, J., Oliva, P., Dandurand, J.L., Dupré, B., Gaillardet, J., Heinrich, D.H. and Karl, K.T., 2007. Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers, *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1-25.
- Viers, J., Roddaz, M., Filizola, N., Guyot, J.-L., Sondag, F., Brunet, P., Zouiten, C., Boucayrand, C., Martin, F. and Boaventura, G.R., 2008. seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(511-523).
- Vinson, D.S., Bonzongo, J.C., Lyons, W.B., Lechler, P., Miller, J. and Lacerda, L.D., 1997. Gold-mining and mercury pollution in the Amazon river system, Brazil : Hg level in surface waters of the Madeira rivers from Porto Velho to the confluence with the Amazon river. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, 1997 Fall meeting, 78(46): F199
- Violette, A., 2010. Processus et bilans d'altération en milieu tropical (bassin versant de Mule Hole, Inde du sud): Sensibilité à la composition minéralogique et au climat, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, 360 pp.
- Violette, A., Goddérès, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Mohan Kumar, M.S., Sekhar, M. and Braun, J.J., 2010. Modelling the chemical weathering next term fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals *Chemical Geology*, 2010: 42-60.
- Von Blanckenburg, F., 2006. The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 242: 224-239.
- Von Blanckenburg, F., Hewawasam, T. and Kubik, P.W., 2004. Cosmogenic nuclide evidence for low weathering and denudation in the wet, tropical highlands of Sri Lanka. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface*, 109.
- Vuai, S.A.H. and Tokuyama, A., 2007. Solute generation and CO₂ consumption during silicate weathering under subtropical, humid climate, northern Okinawa Island, Japan. *Chemical Geology*, 236(3-4): 199-216.
- Walker, J.C.C., Hays, P.B. and Kasting, J.F., 1981. A negative feedback mechanism for long-term stabilization of earth's surface temperature. *Journal of Geophysical research*, 86: 9776-9782.
- Wallace, A.R. (Editor), 1853. *Amazon and Rio Negro*, London.

- Walling, D., 1977. Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Resources Research*, 13(3): 531-538.
- Walling, D.E. and Webb, B.W., 1981. The reliability of suspended sediment load data. , In : *Erosion and Sediment Transport Measurement*. IAHS Publ. , Florence, pp. 177-194.
- Walling, D.E. and Webb, B.W., 1996. Erosion and sediment yield : a global overview. In: IAHS (Editor), *Erosion and sediment Yield : global and regional perspectives*. 236, Exeter, pp. 3-19.
- Wallmann, K., 2001. Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18).
- Warren, J.K., 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews*, 98: 217-268.
- Weber, G.E., Furch, K. and Junk, W.J., 1996. A simple modelling approach towards hydrochemical seasonality of major cations in a Central Amazonian floodplain lake. *Ecological Modelling*, 91(1-3): 39-56.
- Wesselingh, F.P., Hoorn, C., Kroonenberg, S.B., Antonelli, A., Lndberg, J.G., Vonhof, H.B. and Hooghiemstra, H., 2010. On the origin of Amazonian landscapes and biodiversity: a synthesis In: C. Hoorn and F.P. Wesselingh. (Editors), *Amazonia, Landscape and Species Evolution*, 1st edition. Wiley-Blackwell.
- West, A.J., 2005. *Silicate chemical weathering from the Himalayas to models of global controls*, University of Cambridge, Cambridge.
- West, A.J., Bickle, M.J., Collins, R. and Brasington, J., 2002. Small-catchment perspective on Himalayan weathering fluxes. *Geology*, 30: 355-358.
- West, A.J., Galy, A. and Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1-2): 211-228.
- White, A.F., 2005. Natural Weathering Rates of Silicate Minerals. *Treatise on Geochemistry*, 5: 133-168.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1729-1747.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Shultz, M. and Fitzpatrick, J., 1999. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20): 3277-3291.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Stonestrom, D.A., Larsen, M., Murphy, S.F. and Eberl, D., 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62: 209-226.
- White, A.F. and Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4): 479-506.
- White, A.F., Bullen, T.D., Schulz, M.S., Blum, A.E., Huntington, T.G. and Peters, N.E., 2001. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 847-869.
- Wilcke, W., Valladarez, H., Stoyan, R., Yasina, S., Valarezo, C. and Zech, W., 2003. Soil properties on a chronosequence of landslides in montane rain forest, Ecuador. *Catena*, 53(53): 79-95.
- Wilcke, W., Yasin, S., Valarezo, C. and Zech, W., 2001. Change in water quality during the passage through a tropical montane rain forest in Ecuador. *Biogeochemistry*, 55: 45-72.
- Willenbring, J.K. and Von Blanckenburg, F., 2010. Long-term Stability of Global Erosion Rates and Weathering during late Cenozoic Cooling. *Nature*, 465: 211-214.
- Williams, M.R. and Melack, J.M., 1997. Solute export from forested and partially deforested catchments in the central Amazon. *Biogeochemistry*, 38: 67-102.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J.L., Maurice, L. and Kubik, P.W., 2009. From source to sink: Preserving the cosmogenic ¹⁰Be-derived denudation rate signal of the Bolivian Andes in sediment of the Beni and Mamoré foreland basins. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3-4): 463-474.
- Wittmann, H., Von Blanckenburg, F., Maurice, L., Guyot, J.L., Filizola, N. and Kubik, P.W., 2011. Sediment production and delivery in the Amazon River basin quantified by in situ-produced cosmogenic nuclides and recent river loads. *GSA Bulletin*, 123(5-6): 934-950.
- Wolff-Boenisch, D., Gabet, E.J., Burbank, D.W., Langner, H. and Putkonen, J., 2009. Spatial variations in chemical weathering and CO₂ consumption in Nepalese High Himalayan catchments during the monsoon season. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3148-3170.
- Wolman, M.G. and Miller, J.P., 1960. Magnitude and frequency of forces in geomorphic processes. *Journal of Geology*, 68: 54-74.

- Wright, R.F., 1988. Influence of acid rain in weathering rates. In: A. Lerman and M. Meybeck (Editors), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Kluwer Academic Publishers, pp. 181-196.
- Wu, L., Huh, Y., Qin, J., Du, G. and van Der Lee, S., 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5279-5294.
- Wu, W., Xu, S., Yang, J. and Yin, H., 2008. Silicate weathering and CO₂ consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 249(3-4): 307-320.
- Xu, Z. and Liu, C.-Q., 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China. *Chemical Geology*, 239(1-2): 83-95.
- Yoon, J.H. and Zeng, N., 2010. An Atlantic influence on Amazon rainfall. *Climate Dynamics*, 34: 249-264.
- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupré, B., Gaillardet, J. and Efimova, L.E., 2007. Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: Assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chemical Geology*, 242(1-2): 255-277.

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure 1-1. | Composition chimique relative moyenne en éléments majeurs (mmoles.l ⁻¹) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle globale (A - Meybeck, 2003) et de l'Amazone à Óbidos (B - ORE-Hybam). (valeurs dans le tableau 2)..... | 27 |
| Figure 1-2. | Contribution des différents réservoirs au flux dissous (D'après Viers et al., 2007).. | 29 |
| Figure 1-3. | Origine des eaux et contribution relative des minéraux qui les influencent en fonction de la charge cationique (en meq.l ⁻¹). ED : Eaux extrêmement diluées, VD : très diluées, MD : moyennement diluées, MM : moyennement minéralisées, HM : Très minéralisées, SS : subsalines, S : salines (Meybeck, 2003). | 31 |
| Figure 1-4. | Sensibilité à l'altération des principales lithologies et des minéraux majeurs les composant (d'après Berner et Berner, 1987 et Lasaga et al., 1994 dans Lasaga et Berner, 1998). L'ordre des silicates peut être modifié selon les conditions de milieux et la taille originelle des grains. | 37 |
| Figure 1-5. | Evolution des flux en HCO ₃ au cours des 100 dernières années sur le Mississippi (Raymond et al., 2008)..... | 43 |
| Figure 1-6. | Hydrographie et domaines structuraux du bassin de l'Amazone. | 50 |
| Figure 1-7. | Moyenne annuelle des précipitations 1975-2003 (mm/an). La ligne pointillée représente la limite à 500m des Andes (Espinoza et al., 2009)..... | 54 |
| Figure 1-8. | Hydrogramme de l'Amazone à Óbidos et de ses affluents andins (Solimões et Madeira) entre avril 2004 et décembre 2006..... | 55 |
| Figure 1-9. | Géologie et lithologie de la zone d'étude. Compilation des cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil). | 60 |
| Figure 1-10. | Deux formes d'évaporites affleurantes dans le domaine d'étude. Photo 1 : Dôme évaporitique en cours de dissolution dans le bassin du Huallaga (Pérou) (cliché : P. Baby). Photo 2 : Efflorescence saline dans le bassin du haut Grande (Bolivie) (cliché : J.-L. Guyot)..... | 61 |
| Figure 1-11. | Exploitation de sel de Maras (Urubamba-Pérou). (cliché : J.-L. Guyot)..... | 62 |
| Figure 1-12. | Photo 1 : Calcaires karstiques de la formation Pucará, Tarapoto – Amazonas – Pérou. Photo 2 : karsts de la série sédimentaire calcaro-gréseuse du Crétacé, Torotoro – Cochabamba – Bolivie. | 63 |
| Figure 1-13. | Écoulement des sous-bassins versants andin et d'avant-pays de l'Amazone et hydrogrammes moyens annuels en mm.an ⁻¹ . Le diamètre des cercles placés au niveau des stations hydrologiques est proportionnel à l'indice de saisonnalité associé. (La liste des stations est reportée dans le tableau 2-1 dans le chapitre 2). (base de données ORE-HYBAM – Les barres d'erreur correspondent à ±1σ des débits mensuels interannuels disponibles) | 67 |
| Figure 1-14. | Indice de saisonnalité ((max-min) / moy) vs écoulement moyen annuel (mm.an ⁻¹) sur les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone. (données ORE-HYBAM)..... | 68 |
| Figure 1-15. | Altitude (m) en fonction des Températures moyennes annuelles de l'air (°C) à l'échelle des bassins amazoniens des pays andins de l'aire d'étude. Les barres d'erreur représentent la variabilité interannuelle (nbre de station = 119). Source : INAMHI-Ecuador, SENAMHI-Peru et SENAMHI-Bolivia. $T = -0,00484 * alt + 27,28$ (R ² = 0.936, n=119)..... | 69 |
| Figure 1-16. | Synthèse des interactions d'altération eaux roches en milieu volcanique (Dessert et al., 2009). | 71 |
| Figure 1-17. | Carte des sols du bassin de l'Amazone au 1/50000 (Dijkshoorn et al., 2005) | 73 |
| Figure 1-18. | Carte simplifiée de la végétation du bassin de l'Amazone d'après la carte d'occupation des sols SAM2000 (Eva et al., 2002) | 75 |
| Figure 1-19. | Forêt Amazonienne – haut Marañón (500 – 1000m) | 75 |
| Figure 1-20. | Zones Andines comprises à des altitudes entre 1500 et 2500m. A) Région de Chachapoyas (Nord Pérou) B) Région de Torotoro (Centre Bolivie)..... | 76 |

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figure 2-1. | Carte des principaux tributaires de l'Amazonie et stations de suivi des réseaux de mesure PHICAB, HiBAM et ORE-HYBAM (le tableau 2-1 présente les principales caractéristiques de ces stations). | 93 |
| Figure 2-2. | Echelle limnimétrique à la station Bellavista (rio Napo)..... | 95 |
| Figure 2-3. | Jaugeage des grands fleuves au moulinet sur câble et sur bateau (clichés : Jean-Loup Guyot) | 95 |
| Figure 2-4. | Jaugeage à l'ADCP..... | 96 |
| Figure 2-5. | Profil de la section de jaugeage à la station Tamshiyacu (TAM – Rio Amazonas) et distribution des vitesses. Jaugeage du 22/08/2007, débit : $13957 \pm 194 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\pm \sigma$ sur 8 mesures), hauteur sur l'échelle limnimétrique : -66cm (Armijos et al., 2007). | 96 |
| Figure 2-6. | Courbe de tarage univoque à la station Tamshiyacu (TAM – Rio Amazonas). 56 jaugeages à l'ADCP entre mai 2003 et octobre 2009. | 97 |
| Figure 2-7. | Concentration de Ca et K et évolution hydrologique au cours de l'année à la station Tamshiyacu (Amazonas)..... | 104 |
| Figure 2-8. | Ca vs Mg ($\text{mmoles} \cdot \text{l}^{-1}$) à la station Tamshiyacu (Amazonas). Le point identifié sur la figure 2-7 paraît cohérent avec le reste des données. | 105 |
| Figure 2-9. | Concentration de K de la série d'échantillons et identification des séries de valeurs particulières. | 105 |
| Figure 2-10. | Concentration de Ca et conductivité en fonction de Q_j (débit journalier)..... | 106 |
| Figure 2-11. | Concentration en Ca, Na et Mg en fonction de la profondeur d'échantillonnage. V1, V2, V3 et V4 correspond au numéro de la verticale échantillonnées à partir de la rive droite. | 111 |
| Figure 2-12. | Présentation du bassin du Haut Marañón à la station Borja. (source du MNT : SRTM 90) | 115 |
| Figure 2-13. | Représentation de la stratégie de l'exercice présenté. Nous utilisons quatre données journalières pour évaluer le flux journalier, un échantillonnage journalier pour évaluer le flux décadaire, un échantillonnage décadaire pour évaluer le flux mensuel et un échantillonnage mensuel pour évaluer le flux annuel..... | 116 |
| Figure 2-14. | Exemple de calcul de flux de matières dissoutes selon les 2 méthodes (Fth a et b) avec $n=10$ et $j=7$ | 117 |
| Figure 2-15. | Erreur relative absolue de l'évaluation du flux annuel de HCO_3 en fonction du nombre d'échantillon j pris en compte. Sont reportés sur ce graphique les centiles 50, 75 et 95 pour chaque valeur j . La régression logarithmique de ε en fonction de j est ajustée pour chaque centile (avec $R^2 = 0,99$ dans les 3 cas). | 119 |
| Figure 2-16. | Résultats des différentes méthodes de calcul de flux mensuels et annuels de Ca et Cl à la station Tamshiyacu (Amazonas)..... | 127 |
| Figure 2-17. | Emplacement des confluences étudiées. 1 – Marañón-Ucayali vs Amazonas, 2 – Napo – Amazonas vs Solimões, 3 – Orthon-Madre de Dios-Beni vs Beni, 4 – Mamoré-Itenez vs Mamoré et 5 - Beni-Mamoré vs Madeira..... | 130 |
| Figure 2-18. | Relation entre écoulement et couverture végétale dans les bassins de la zone d'étude. | 143 |
| Figure 3-1. | Contribution relative de flux d'éléments majeurs, de flux de matières dissoutes ($10^6 \text{t} \cdot \text{an}^{-1}$), de débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de superficie par sous domaine de l'Amazonie (à Óbidos, Itaituba et Altamira). L'incertitude sur ces valeurs relatives est reportée en annexe 3. | 148 |
| Figure 3-2. | Concentrations en matières dissoutes ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ – cations + anions) de l'ensemble des rivières échantillonnées sur les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (en orange les stations de suivi temporel) et flux spécifiques de matières dissoutes ($\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) par sous-bassin. Les concentrations présentées sur cette carte ne sont pas soustraites des apports amont. | 151 |

- Figure 3-3.** Concentration en MD moyenne pondérée par le débit (somme des cations et des anions majeurs) en fonction de l'écoulement dans chaque hydrosystème dans la zone d'étude. Sous-bassin : les apports aval sont soustraits des apports amont. bassin : valeurs moyennes à l'exutoire des principaux hydrosystèmes (TAM : Marañón-Ucayali, TAB : haut Amazonas, CE : Orthon-Madre de Dios-Beni, GUA : Mamoré-Itenez ; PVE : haut Madeira, OBI : Amazone). Les domaines en pointillés représentent les groupes de sous-bassins classés en fonction de leur concentration. Les codes des stations sont reportés dans le tableau 2-1. 153
- Figure 3-4.** Boxplot (médiane ; quartile 1 et 3 ; $1,5 \times (Q3-Q1)$; valeurs extrêmes) des valeurs de minéralisation (TZ+) en fonction de la nature des eaux. N correspond au nombre d'échantillon par faciès hydrochimique (n tot = 372). 155
- Figure 3-5.** Flux spécifique de production en éléments majeurs par sous-bassin dans la zone d'étude (chaque élément en $10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, MD en $\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$; MD = somme des cations et des anions) 157
- Figure 3-6.** Flux spécifique de HCO_3 en fonction de Ca par sous-bassin (soustraction des apports amont aux apports aval). Le ratio 2:1 est le rapport caractéristique de l'altération de la calcite (CaCO_3) et de certains silicates calciques (ex : Anorthite) dont la source d'acidité serait le CO_2 atmosphérique. 158
- Figure 3-7.** Répartition des flux spécifiques de Ca ($10^3 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) dans les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie. Situation géographique des affleurements carbonatés dominants (n'inclue pas les surfaces contenant des carbonates non dominants) source : cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil). 159
- Figure 3-8.** Flux spécifique de calcium en fonction de l'écoulement par sous-bassin (échelle linéaire et échelle logarithmique). Les concentrations en Ca d'origine atmosphérique apportés aux cours d'eau andins (atm*) sont reportées à titre indicatif (v .chapitre 5.1. pour le détail des calculs). Légende v. fig. 3 -3. 159
- Figure 3-9.** Concentration de Ca ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) par sous-bassin (soustraction des apports amont aux apports aval). Les valeurs « moyenne du bassin » correspondent aux concentrations de Ca non soustraites des apports amont. Légende v. fig. 3 -3. 161
- Figure 3-10.** Flux spécifique de production de magnésium en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations en Mg d'origine atmosphérique apporté aux cours d'eau andins (atm*) (v .chapitre 5.1. pour le détail des calculs) sont reportés à titre indicatif. Légende v. fig. 3 -3..... 163
- Figure 3-11.** Concentration de Ca en fonction de Mg par sous-bassin (soustraction des apports amonts). Dans le graphique SO_4 vs Mg les valeurs de SO_4 des stations SR (Bas Marañón) et PCH (Bas Beni) sont négatives. Légende v. fig. 3 -3. 164
- Figure 3-12.** Flux spécifique de production de sulfate en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations en SO_4 d'origine atmosphérique potentiellement apportées aux cours d'eau andins (atm* estimation haute, atm** estimation basse) (v .chapitre 5.1. pour le détail des calculs). Légende v. fig. 3 -3. 166
- Figure 3-13.** Sources potentielles de SO_4 dissous dans la zone d'étude (source : DGGM en Equateur, (INGEMMET, 1999) au Pérou, (Seluchi and Marengo), 1996 en Bolivie). Les surfaces de lutites concernent toutes les lithologies dans lesquelles des lutites sont recensées. Seules les exploitations minières du Pérou sont reportées. Flux spécifique de SO_4 par sous-bassin..... 167
- Figure 3-14.** Flux spécifique de production de Cl ($10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et sources potentielles de Cl (les mines sont uniquement cartographiées pour le Pérou). Les flux spécifiques calculés sur le Haut Madeira sont à considérer avec précaution..... 169
- Figure 3-15.** Flux spécifique de production de chlore en fonction de l'écoulement par sous-bassin. Les concentrations de chlore d'origine atmosphérique potentiellement apporté aux cours d'eau andins (>2500 km de l'océan Atlantique – Stallard et Edmond, 1981) et en moyenne à la plaine amazonienne (Gaillardet et al., 1997) sont reportés. Légende v. fig. 3 -3..... 169
- Figure 3-16.** Concentrations de Cl en fonction des concentrations en Na dans les bassins du Marañón et de l'Ucayali. (v. emplacement des stations figure 3-14)..... 170

- Figure 3-17.** Exemple de l'évolution des concentrations en Cl en fonction du débit au cours de la période de suivi (2005-2008) a) à la station de piedmont Atalaya (Ucayali) et b) à la station d'avant-pays Tamshiyacu (Amazonas). Pour référence la ligne $F=cte$ correspond à la courbe de dilution totale. 170
- Figure 3-18.** Concentration de Na et de SO_4 en fonction de Cl aux stations du Napo (NL, SEB, DJI, FO, NR et BEL), du Pastaza (PUN) et du Santiago (SAN). (v. emplacement des stations figure 3-14) 172
- Figure 3-19.** Flux spécifique de Si, K et Na par sous domaine de la zone d'étude en fonction de l'écoulement. légende : v. figure 3-3..... 173
- Figure 3-20.** Carte lithologique et délimitation du bassin versant du rio El Tigre à la station Nueva York (NY), situation des stations d'échantillonnage des bassins voisins, emplacement des lots pétroliers actuellement en exploitation (San Sebastian et Hurtig, 2004 ; PetroPeru, 2010) en particulier les lots 1-AB et 8 au Pérou (en 2004 ces lots contenaient respectivement 17 et 38 puits d'extraction
PlusPetroPeru, 2004_dans_http://lima.spe.org/images/UNILima/articles/62/Charla_Seacabaraelpetroleo_verdadoutopia_Fin.pdf)..... 177
- Figure 3-21.** Evolution des débits journaliers (Qj) et des concentrations en Na et Cl au cours des années 2006-2008 à la station NY à l'exutoire du rio El Tigre..... 178
- Figure 4-1.** Représentation de l'évolution théorique des valeurs de flux et de concentration en fonction du débit selon plusieurs valeurs de b dans la relation $C = aQ^b$ 194
- Figure 4-2.** Evolution théorique des valeurs de flux, de concentration et du débit au cours du cycle hydrologique selon plusieurs valeurs de b dans la relation $C = aQ^b$ 194
- Figure 4-3.** Géologie, lithologie et hydrographie des bassins du Napo, Pastaza et Santiago. Situation des stations d'échantillonnages. (source : Compilation des cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil) 201
- Figure 4-4.** Evolution des concentrations de Ca et du débit journalier au cours du temps à la station Andine SEB et d'avant-pays NR. 202
- Figure 4-5.** Evolution des concentrations de Ca en fonction du débit journalier ($m^3.s^{-1}$) à la station Andine de SEB et la station d'avant-pays NR. La ligne de dilution totale est ajoutée pour référence. 203
- Figure 4-6.** Evolution des flux spécifiques journaliers de Ca en fonction du débit journalier ($m^3.s^{-1}$) à la station Andine de SEB et la station d'avant-pays NR. La ligne de concentration constante est ajoutée pour référence. 203
- Figure 4-7.** Géologie, lithologie et hydrographie des bassins du Marañón, de l'Ucayali et de l'Amazonas/Solimões. Situation des stations d'échantillonnages..... 204
- Figure 4-8.** Concentration de Ca en fonction de HCO_3 ($meq.l^{-1}$) sur l'Ucayali, le Marañón et l'Amazonas au cours des années de suivi. 205
- Figure 4-9.** Evolution des concentrations de Ca (période 2005-2008), du débit moyen mensuel ($Q \pm 2 \sigma$; période : 1983 – 2008) au cours de l'année à la station Tamshiyacu (Amazonas). Les flèches indiquent les deux pics de concentrations au cours du cycle hydrologique..... 206
- Figure 4-10.** Concentrations de Mg en fonction de celles de Ca à la station Tamshiyacu (Amazonas) durant la période 2005-2008..... 207
- Figure 4-11.** Evolution des concentrations de Ca, Mg, Na et Qj au cours du temps à la station Tamshiyacu (Amazonas). Evolution des rapports Ca/Mg, Ca/Na et Qj au cours du temps (période 04/2005 – 09/2008). 208
- Figure 4-12.** Evolution des concentrations en cations majeurs au cours du temps aux stations RUR (Haut Beni), PVI (Ichilo) et ABA (Haut Grande). A la station ABA est ajoutée l'évolution du débit moyen décadaire interannuel ($\pm 2 \sigma$) pour référence. Durant la période de hautes eaux, les débits peuvent cependant atteindre ponctuellement plus de $7000m^3.s^{-1}$ 210

- Figure 4-13.** Evaluation des concentrations en Cl en fonction de Qj à la station RUR et de Ca en fonction de Qj aux stations RUR (Haut Beni), PVI (Ichilo) et ABA (Haut Grande). A titre de référence, la ligne de dilution théorique totale et les valeurs de régression de puissance sont ajoutées. 211
- Figure 4-14.** Evolution des concentrations de Si en fonction du débit journalier à l'exutoire des Andes aux stations SEB (haut Napo), CHA (Huallaga-Haut Marañón), ATA (Haut Ucayali) et RUR (Haut Beni). Pour référence, les lignes de dilutions totales sont reportées sur les graphiques. ... 213
- Figure 5-1.** Fig.1. Geographical characteristics and lithological composition of the sampled Upper Amazon basins. Hydrographic network and 400 m Andes isoline from SRTM 90, the Foreland limit is modified from Roddaz et al. (2006a) and the lithology of the studied area is from 1:1000000 geological map of the DGGM (Dirección General de Geología y Minas; (Baldock, 1982) in Ecuador, (INGEMMET, 1999) in Peru, (Seluchi and Marengo) (Servicio Nacional de Geología y Minería and Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos; 1996) in Bolivia, and CPRM (Serviço geológico do Brasil) in Brazil. Gauging stations (river name). NL: Nueva Loja (Gabara), SEB: San Sebastian (Coca), DJI: DJIloculin, FO: Francisco de Orellana, NR: Nuevo Rocafuerte, BEL: Bellavista (Napo), PUN: Puente La Union (Pastaza), SAN: Santiago (Santiago), BOR: Borja (Marañón), CHA: Chazuta (Huallaga), SR: San Regis (Marañón), ATA: Atalaya, JH: Jenaro Herrera (Ucayali), TAM: Tamshiyacu (Amazonas), TAB: Tabatinga (Solimões) CAR: Caracoles (Orthon), MIR: Miraflores (Madre de Dios), RUR: Rurrenabaque, PCH: Portachuelo, CE: Cachuela Esperanza (Beni), ABA: Abapo (Grande), PVI: Puerto Villaroel (Mamoré), COOP: Cooperativa (Mamoré), CAMP: Campamento More, VG : Vuelta Grande (Itenez), GUA: Guayamerin (Mamoré) and LAB: Labrea (Purus). Runoff rates variation of the studied basins from HYBAM database (<http://www.ore-hybam.org/>). 224
- Figure 5-2.** Equivalent amount Cationic (Ca, Mg and Na+K), anionic (Cl, HCO₃ and SO₄) and HCO₃-SiO₂-SO₄+Cl ternary plots of monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas-Solimões and Upper Madeira basins. The samples are grouped by hydrosystem. The data is not corrected from the atmospheric inputs. As we showed in this study the atmospheric inputs can be considered as negligible. The names of the tributaries are given between brackets. 233
- Figure 5-3.** Mg/Na vs. Ca/Na and HCO₃/Na vs. Ca/Na (in molar units) diagrams for monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas and Solimões, Beni and Madre de Dios and Mamoré Rivers. Granite, basalt, carbonates and evaporite endmembers are defined by Gaillardet et al. (1999). 234
- Figure 5-4.** Distribution of HCO₃ vs. (Ca+Mg), (HCO₃+SO₄) vs. (Ca+Mg) and (HCO₃+SO₄) vs. (Ca+Mg+Na*+K) (in meq/l) for monthly water samples from the Napo, Upper Amazonas and Solimões, Beni, Madre de Dios and Beni and Lowland Rivers. Na* corresponds to Na corrected from halite inputs (Na*=Na-Cl). The values are corrected for atmospheric inputs. The legend is the same as the one shown in Fig. 5-3. 239
- Figure 5-5.** Relationship between the calculated and measured bicarbonate (HCO₃th. and HCO₃ mes.) concentrations (mmoles.l⁻¹) for monthly water samples from the Upper Amazon rivers. HCO₃th is calculated from the equation: HCO₃th = Na + 2Ca + 2Mg + K - 2SO₄ - Cl (mmoles.l⁻¹). The concentration values are corrected for atmospheric inputs. 245
- Figure 5-6.** Average contribution from the different sources as a % of total dissolved fluxes (t.yr⁻¹) for each river (A) and each geomorphologic zone (B). HCO₃CO₂carb and HCO₃sil correspond to bicarbonate ions derived from CO₂ uptake by carbonate and silicate weathering respectively. HCO₃ dol./calc. is the HCO₃ derived from the carbonate weathering itself. TDS evap is the salt rock input (NaCl and CaSO₄-MgSO₄). The relative contribution of each hydrographical unit (A) or zone (B) to the total dissolved load of the studied area is reported above the chart in %. 251
- Figure 5-7.** Fig. 7. CWR sil, CWR carb (t.km⁻².yr⁻¹) and total CO₂ consumption rates (10³ moles.km⁻².yr⁻¹) for the Upper Amazon Basin. 253

- Figure 5-8.** Fig. 8: (A) CWR sil ($TZ^+ \text{sil} + \text{SiO}_2$) (silicate chemical weathering rates), (B) CWR carb (carbonate chemical weathering), (C) silicate weathering CO_2 consumption rates ($\text{CO}_2 \text{ sil}$) and (D) total weathering CO_2 consumption rates ($\text{CO}_2 \text{ tot}$) for the Andean, Foreland and Lowland/Brazilian shield areas. The net contribution of each zone to the $\text{CO}_2 \text{ sil}$ and $\text{CO}_2 \text{ tot}$ consumption of the Amazon basin at the Óbidos station is reported in %. The Lowland and shield fluxes were evaluated from the difference between the whole Amazon $\text{CO}_2 \text{ sil}$ and $\text{CO}_2 \text{ tot}$ consumption (Stallard, 1980; Probst et al., 1994; Amiotte Suchet, 1995; Gaillardet et al., 1997a; Mortatti and Probst, 2003) minus the Andes and Foreland contribution (this study). 254
- Figure 5-9.** Flux et flux spécifiques de consommation de $\text{CO}_2 \text{ sil}$ dans les différents domaines amazoniens. * bilan calculé avec les données de Gaillardet et al. (1997) ; ** bilan calculé avec les données de Mortatti et Probst (2003). Andes+avant-pays Solimões à TAB, Andes+avant-pays Madeira à CE et COOP. boucliers B. : bouclier Brésilien ; bouclier G. : bouclier guyanais. 265
- Figure 5-10.** Flux et flux spécifiques d'exportation de C par les principaux tributaires de l'Amazonie. $\text{HCO}_3 \text{ sil}$: carbone dérivé de l'altération des silicates: Carbone inorganique sous forme de HCO_3 (cette étude), de CO_2 dissous (Devol et al., 1987 ; Tardy et al., 2010) ; DOC - carbone organique dissous ; COP - carbone organique particulaire (Moreira-Turcq et al., 2003 ; Seyler et al., 2006). Les valeurs de CO_2 ne sont pas reportées pour le Beni, le Mamoré, le Trombetas, le Tapajós et le Xingu. 268
- Figure 5-11.** Flux spécifiques de consommation de $\text{CO}_2 \text{ sil}$ ($10^3 \text{ moles.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) en fonction de l'écoulement (Runoff en mm.an^{-1}) pour les bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (flux aval soustraits des apports amont), de l'Orénoque à l'exutoire (Edmond et al., 1996), des régions basaltiques (Dessert et al., 2003, Pokrovsky et al., 2005), des rivières himalayennes (Galy et France Lanord, 1999 ; Dalai et al., 2002 ; Wu et al., 2005, 2008 ; Moon et al., 2007 ; Hren et al., 2007 ; Xu et al., 2007), des Alpes (Hosein et al., 2004), des Alpes australiennes (Hagedorn et Cartwright, 2009) et des rocheuses nord américaines (Gaillardet et al., 2003). Pour référence la loi de Dessert et al. (2003) est appliquée pour 13 et 26°C. ($\text{CO}_2 \text{ sil} = R_f * 323,44 \exp(0,0642 T)$ avec R_f en mm.an^{-1} et T en °C). 269
- Figure 6-1.** $TZ^+ \text{ sil}$ en fonction de l'écoulement (échelle log : A - échelle linéaire : B) et taux d'érosion en fonction de l'écoulement (C) (échelle linéaire). (Les apports aval ne sont pas soustraits des apports amont). Concernant les bassins d'avant-pays, seules les valeurs des stations directement soumises aux apports andins amont sont reportées. 280
- Figure 6-2.** Taux de production de $TZ^+ \text{ sil}$ en fonction des taux d'érosion ($\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) des bassins étudiés (Armijos et al., in prep.a, b, Armijos, 2010 ; Guyot et al. 1996, 2011) (les valeurs présentées ne sont pas soustraites des apports amonts) (échelle log et échelle linéaire). Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales pour le Napo, le Marañón et l'Ucayali et à l'application du coefficient de variation proposé par Guyot (1993) pour le Beni et la Mamoré. La relation proposée par Millot et al. (2002) pour les milieux granitiques et basaltiques est ajoutée pour référence ($TZ^+ = 0.39 \text{ Phys}^{0.66}$ où Phys est le taux d'érosion). Voir légende figure 6-1. 282
- Figure 6-3.** Flux d'érosion et d'altération des domaines andins et d'avant-pays du Napo, Marañón, Ucayali, Beni et Mamoré. Les valeurs de flux sédimentaires sont extraites de Guyot, 1993 ; Guyot et al., 1996 ; Armijos, 2010 ; Armijos et al., in prep.a, b. Les projections 3 D ne sont pas présentées aux mêmes échelles. 286
- Figure 6-4.** Flux spécifiques, flux nets et flux normalisés à l'écoulement (concentration) de matières dissoutes (MD) et d'érosion par hydrosystème et par domaine. Les flux des domaines d'avant-pays sont le résultat de la soustraction des apports amont aux apports aval. L'incertitude des bilans par sous-bassins correspond à la somme des incertitudes relatives des flux amont et des flux aval. Les flux d'érosion sont issus de Armijos et al. (in prep.a, b), Guyot (1993) et Guyot et al. (1996). 287
- Figure 6-5.** Variation de la conductivité sur le Béni (Andes : RUR ; Avant-pays : PCH ; Madre de Dios : MIR et confluence MIR-PCH : RIB ; confluence Orthon-Madre de Dios-Béni : CE)... 289

-
- Figure 7-1.** Map of the study area showing sampling locations (filled circles) as well as Si fluxes. Volcanos (Baldock, 1982), Arenosols and Podzols (ISRIC, 2000) are also mapped..... 303
- Figure 7-2.** Specific dissolved silica flux as a function of annual runoff for the various domains. The small squares indicate the instantaneous measurements and the coloured symbols the mean annual values by sub-basin. FSi are calculated by the amount inputs subtraction (upper parts) to the river fluxes. The %values correspond to relative surface-area of each zone as compared to the whole Amazon basin. 304
- Figure 7-3.** FSi as function of runoff in granitic basins (Oliva et al., 2003 ; White et al., 1999) and FSi in volcanic and non-volcanic basins of the Amazon (this study). The granitic basins are classified according to the labelled temperature ranges. FSi is calculated by subtraction of the amount inputs (upper parts) to the river fluxes. 305
- Figure 7-4.** Flux spécifique de silice en fonction de l'écoulement. Comparaison des données acquises dans le bassin de l'Amazone avec les valeurs modélisées par classe lithologique à partir de données d'Amérique du Nord (Jansen et al., 2010 ;A) et de l'archipel du Japon (Hartmann et al., 2009, 2010 ; B)..... 307
- Figure 7-5.** Flux, flux spécifiques et concentrations de Si et HCO₃ calculés pour chaque sous-domaine. 312
- Figure 7-6.** Flux de HCO₃ en fonction de l'écoulement dans les différents domaines Amazoniens. Légende : Jur – Juruà, Pur – Purus, Jap – Japurá, Jut – Jutáí (données : Mortatti et Probst, 2003). LAB (station Labrea - Purus)..... 314
- Figure 7-7.** Figure 1 : Schéma conceptuel du lien entre la mise en place d'une chaîne de montagne et les flux d'altération et d'érosion associés. Les tracés en pointillés correspondent à un scénario d'intensification d'un paramètre influençant l'altération (ex : forçage climatique plus intense en terme de température et/ou de précipitation, une lithologie plus altérable). Les échelles proposées sont qualitatives et différentes selon le paramètre considéré. 317

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Tableau 1-1. | Superficie, débits, flux de matières dissoutes et flux de matières en suspension pour l'ensemble des zones exoréiques, pour les 62 fleuves les plus importants, pour les fleuves de l'océan Atlantique et pour l'Amazone. MD (Matières dissoutes), MS (Matières solides) (d'après Shiklomanov et Rodda, 2003 dans Callède et al., 2010; Meybeck et Ragu, 1997 ; Meybeck, 2003 ; Gaillardet et al., 1999 ; Milliman et Meade, 1983 ; Walling et Webb, 1996). Les flux pour l'Amazone ont été calculés à partir des données de Callède et al. (2010) pour les flux d'eau, Filizola et Guyot (2009) pour le flux de MS et de la base de données ORE-HYBAM pour les flux de MD. | 26 |
| Tableau 1-2. | Composition chimique moyenne en éléments majeurs (concentration en $\mu\text{moles.l}^{-1}$) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle mondiale et celle de l'Amazone à la station Óbidos. (TZ^+ : charge en cations majeurs)..... | 27 |
| Tableau 1-3. | Débits et flux en éléments majeurs des l'ensemble des continents et de l'Amazone (à l'exutoire pour les débits et à Óbidos pour les flux dissous). Estimation de la contribution relative de l'Amazone aux exportations exoréiques continentales mondiales. $\text{MDSi} = \text{TZ}^+ + \text{TZ}^- + \text{SiO}_2$ (t.an^{-1}) | 28 |
| Tableau 1-4. | Origine dominante des éléments majeurs dans les rivières (d'après Berner et Berner, 1987). | 30 |
| Tableau 1-5. | Sources dominantes, puits et contrôles des éléments majeurs dans les cours d'eau. (Meybeck, 2003) | 45 |
| Tableau 2.1. | Caractéristiques géographiques et hydrologiques des stations exploitées..... | 98 |
| Tableau 2.2. | Techniques analytiques utilisées dans le réseau PHICAB, HiBAm et ORE-HYBAM et limite de détection. Légende : IIQ-UMSA-Bolivie (Institut de recherches en chimie de l'Université San Andres de La Paz), LMTG (Laboratoire de Mécanique et Transferts en Géologie) et LAGEQ-Brésil (Laboratório de Geoquímica – Universidade de Brasilia). * Partenaires des pays andins : INAMHI-Equateur (Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología de Ecuador); UNALM-Pérou (Universidad Nacional Agraria de La Molina) ; UMSA –Bolivie (Universidad Mayor de San Andres). | 100 |
| Tableau 2.3. | Reproductibilité et biais des analyses en cations majeurs sur ICP-AES et ICP-MS du LMTG et de l'UNB selon les étalons PERADE20, ION 915 et SLRS 4. La reproductibilité correspond à 1σ / moyenne et le biais correspond à la moyenne de (valeur analytique – valeur de référence) / valeur de référence..... | 101 |
| Tableau 2.4. | Reproductibilité et biais des étalons PERADE20, ION 915 et SLRS 4 DE Cl et SO_4 sur l'HPLC du LMTG et de l'UNB..... | 102 |
| Tableau 2.5. | Reproductibilité de l'échantillonnage instantané - 10 échantillons instantanés à la station Atalaya (Ucayali) (18/03/2008 hautes eaux). Mesurées au LMTG..... | 109 |
| Tableau 2.6. | Coefficient de variation moyen des concentrations de chaque élément majeur de la section ($\text{CV moy} = \text{écart type des concentrations} / \text{moyenne des concentrations}$), différence relative entre la variation des valeurs de concentration de la section et la valeur de concentration de surface ($\text{CV échantillon surface} = \text{écart type des concentrations} / \text{concentration de surface}$)..... | 111 |
| Tableau 2.7. | Ecart relatif entre la valeur de référence et la valeur de flux calculé à partir de n échantillons (voir texte pour le détail des calculs) à la station Borja (haut Marañón) selon les périodes d'intégration instantanée à journalier, journalier à décadaire (crues), décadaire à mensuelle et mensuelle à annuelle. Colonne 1 : centile 75 des valeurs ϵ . Colonne 2 : centile95 des valeurs ϵ | 121 |
| Tableau 2.8. | Relation entre l'erreur ϵ_j de calcul de flux décadaires à partir de données journalières et de flux annuels à partir de données mensuels en fonction du nombre j d'échantillon à 75% et | |

| | |
|---|-----|
| 95% de probabilité. Est aussi reporté le nombre d'échantillon nécessaire pour évaluer le flux à 20% d'erreur pour chaque élément selon des probabilités de 75% et de 95%..... | 123 |
| Tableau 2.9. Relation entre l'erreur relative ε et le nombre de mois échantillonné j pour l'évaluation d'un flux annuel à partir de données mensuels (95% de probabilité). (MD : Masse Dissoute = sommes des cations et des anions, MDSi : masse dissoute totale incluant SiO ₂)..... | 124 |
| Tableau 2.10. Nombre d'échantillons mensuels nécessaire pour évaluer le flux annuel à 20% près par élément et par station dans différents contextes selon la méthode a..... | 124 |
| Tableau 2.11. Méthodes de calcul des flux mensuels interannuels à partir des suivis de concentrations et de débits. Chaque formule M1 est appliquée pour un mois donné. Dans tous les cas le flux annuel correspond à la somme des flux mensuels et l'erreur associée est la somme des erreurs mensuelles calculées. (d'après Moatar et al., 2009)..... | 126 |
| Tableau 2.12. Exemple de calcul du flux de Cl mensuel interannuel (méthode M1C) à la station Tamshiyacu (Amazonas). Avec C_j la concentration ($\mu\text{moles.l}^{-1}$) pour l'échantillon du mois considéré, Q_m le débit mensuel ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), $F_{m_{an}}$ le flux mensuel pour l'année considérée ($10^9\text{ moles.mois}^{-1}$), F_m le flux moyen interannuel ($10^9\text{ moles.mois}^{-1}$) et σ interannuel l'écart type des valeurs $F_{m_{an}}$ | 129 |
| Tableau 2.13. Flux, coefficient de variation interannuel (CV) et différence relative entre les apports de matière dissoute et d'eau amont et aval aux confluences pour chaque élément..... | 131 |
| Tableau 2.14. Différence moyenne et différence relative des variables hydrologiques Q, Q7min, Q7max, Q30min et Q30max entre la période 1987-1989 et la période 2005-2007..... | 135 |
| Tableau 2.15. Détail des calculs des valeurs de flux de matières dissoutes par sous-bassin (flux aval soustraient des flux amont). Pour les stations d'exutoire des principaux hydrosystèmes (Amazonas : TAM ; Amazonas Solimões : TAB ; Beni : CE ; Mamoré : GUA ; Haut Madeira : PVE), nous ne soustrayons pas les flux amont afin de présenter le flux moyen de l'hydrosystème considéré..... | 136 |
| Tableau 2.16. Exemple de calcul d'aire du bassin hydrographique du haut Marañón à la station Borja suivant différents systèmes de projection..... | 137 |
| Tableau 2.17. Lithologie (et géologie pour les roches sédimentaires silico-clastiques et lutites) des sous-bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone. Source : cartes au 1/1000000 DGGM (Equateur), INGEMMET (Pérou), SERGEOMIN (Bolivie), CPRM (Brésil). Abréviations : quat. Quaternaire, cén. Cénozoïque ; pal. Paléozoïque ; prot. Protérozoïque ; évap. Evaporites ; volc. Volcanique ; plut. Plutonique. Les informations des bassins surlignés en gris correspondent à la somme des surfaces de l'ensemble du bassin concerné (v. tableau 2-15 pour le détail des sous-bassins). Ces surfaces (en %) correspondent aux premières lithologies nommées dans le champ « lithologie » des données sources. Dans la colonne « code », les sous-bassins andins sont en gras et les sous-bassins d'avant-pays et de plaine sont en italique..... | 140 |
| Tableau 2.18. Caractéristiques géographiques des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazone. Couverture végétale : POSTEL (http://postel.mediasfrance.org) ; écoulement : données PHICAB/HYBAM ; précipitation : d'après Espinoza et al., 2009a ; altitude, pentes, surfaces : SRTM90. La température T est calculée selon la relation : $T = -0,00484 \cdot \text{altitude} + 27,28$ définie dans le chapitre 1..... | 142 |
| Tableau 2.19. Matrice de corrélation entre les différentes caractéristiques géographiques..... | 143 |
| Tableau 3-1. Contribution nette et contribution relative de chaque hydrosystème étudié par rapport à l'Amazone (Amazone à Óbidos + Tapajós à Itaituba + Xingu à Altamira) en terme de flux hydrique, de flux de matières dissoutes ($\text{MDSi} = \text{TZ}^+ + \text{TZ}^- + \text{SiO}_2$) et de superficie relative. Pour les flux de MD bruts l'incertitude correspond à la somme des incertitudes des flux (méthode décrite dans le chapitre 2). Pour les flux de MD relatifs, l'incertitude est calculée selon la formule suivante : $\text{incertitude}\% = \frac{E F_{ss} - \text{bassin} F_{ss} - \text{bassin}}{E F_{Amazone} F_{Amazone}}$ avec EF l'erreur sur le flux calculé et F le flux. (v. chapitre 2 pour la valeur d'incertitude considérée)..... | 149 |

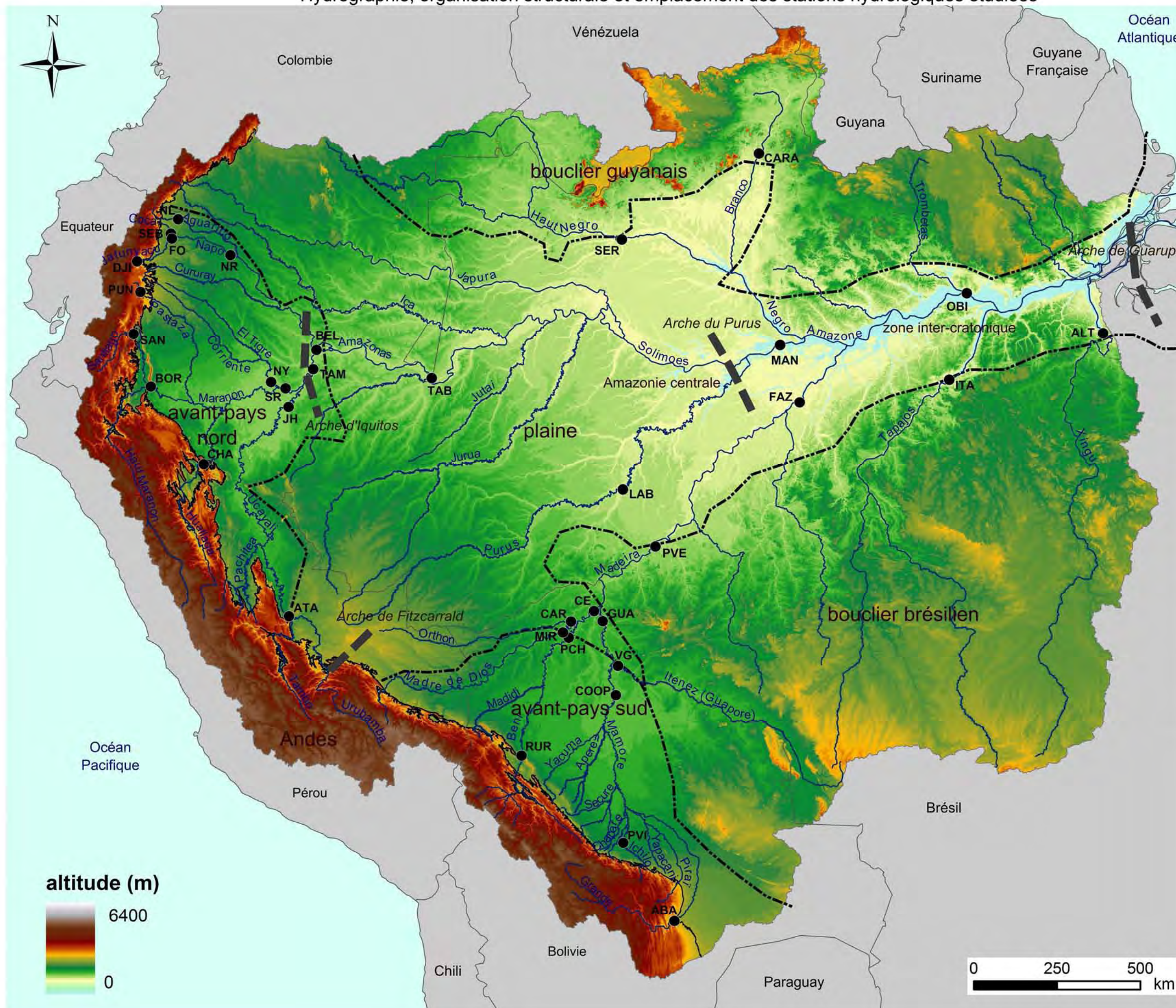
- Tableau 4-1.** Cortèges d'éléments identifiés par station à partir de matrices de corrélation de Pearson (p -value < 0.05). Le code « - » correspond à un lien entre les éléments selon le coefficient de corrélation de la colonne concernée. Lorsqu'un élément est corrélé à plusieurs autres sans que ces derniers ne le soit entre eux selon un coefficient de corrélation similaire, ces éléments sont regroupés entre parenthèse. (MD correspond à la somme des cations et des anions en mg.l^{-1})..... 189
- Tableau 4-2.** Coefficient de variation des concentrations en éléments majeurs et des valeurs de débits journaliers échantillonnés des bassins andins et d'avant-pays de l'Amazonie (moyenne arithmétique $\pm 1\sigma$). Les pourcentages surlignés en jaune, orange et rouge correspondent respectivement aux coefficients de variation supérieurs à 30%, 50% et 70%. 192
- Tableau 4-3.** Valeur du coefficient de régression b selon la relation $\text{Log}(C) = b \log(Q) + 10^a$ (ou $C=aQ^b$) lorsque le coefficient de corrélation de Pearson est supérieur à 0,6. n est le nombre minimum et maximum d'échantillons considérés (selon l'élément). n.c. correspond aux éléments dont les concentrations ou les flux journaliers sont corrélés à moins de 0,6 en fonction de Q_j . n.s. correspond aux corrélations non significatives à 0,95 (p -value <0.05). Les valeurs de b surlignées en rouge sont inférieures à -0,7 ($F \rightarrow$ constante), en orange les valeurs sont comprises entre -0,7 et -0,3 (comportement intermédiaire) et en jaune les valeurs sont supérieures à -0,3 ($C \rightarrow$ constante). 197
- Tableau 4-4.** Coefficients de corrélation entre éléments significatifs à 95% au cours des différentes périodes hydrologiques à la station Tamshiyacu (TAM - Amazonas). n.s. : non significatif 207
- Tableau 4-5.** Concentrations moyennes ($\pm 1\sigma$) en éléments majeurs à la station RUR sur le haut Beni en basses eaux ($Q < 1600 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), en hautes eaux ($Q > 1600 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et durant tout le cycle hydrologique. 209
- Tableau 5-1.** Table 1: Geographical and hydrological characteristics of gauging stations. Discharge measurements were only done during high level season for the PUN station. 227
- Tableau 5-2.** Table 2: Major elements annual discharge weighted concentrations ($\mu\text{mole.l}^{-1}$), Total Dissolved Solid concentration (TDS) (mg.l^{-1}) and $\text{Si}/(\text{Na}^*+\text{K})$ (molar units) of the studied area. $\text{TDS} = \text{TZ}^+ + \text{TZ} + \text{SiO}_2$ (mg.l^{-1}). The uncertainty associated with the values is the propagation of the 1σ on inter-annual monthly concentrations. (see appendix 1 for details calculation). The seasonal variability is not included in this value..... 231
- Tableau 5-3.** Table 3: Chemical composition of rainwater in the upper Amazon Basin ($\mu\text{moles.l}^{-1}$). 236
- Tableau 5-4.** Table 4: Estimated composition of atmospheric contribution to riverine chemistry (cyclic major elements concentration) from the three methods application (unit : $\mu\text{moles.l}^{-1}$). i) P/R approach (with P the precipitation and R the runoff in mm.yr^{-1}), ii) cyclic Cl concentration from river samples and other elements with X/Cl atm, iii) cyclic Cl was determined with the P/R approach and the other elements with X/Cl atm values. The uncertainty calculation details are given in the appendix 1. 237
- Tableau 5-5.** Results from forward model for the Upper Amazon Rivers. The results between brackets correspond to the extreme values calculated by the sensibility test (50% of error on Ca/Na and Mg/Na ratio and SO_4 sources scenarios). The "contribution" column corresponds to the relative contribution of each endmember to the dissolved load (in metric ton). "rain" is the contribution of atmospheric inputs. "HCO₃ sil" and "HCO₃ CO₂ carb" terms are the relative contribution of HCO₃ derived from CO₂ uptake by silicates and carbonates respectively. "Cl - SO₄ hs/pyr" is the relative contribution of hydrochloric and sulphuric acids inputs derived from hot springs or pyrites. "evap" is the contribution of dissolved load derived from saltrocks. "carb" is the contribution of the dissolved cation (TZ^+ carb) and the bicarbonate derived from carbonate mineral itself (HCO_3 calc./dol.). "sil (TZ^+)" is the contribution of the dissolved cations derived from silicates mineral. "SiO₂" is the SiO₂ contribution to the dissolved load (see appendix for detailed calculation). The sum of these terms is equal to 100%. "CWR" is the Chemical Weathering Rate, "TDS evap" is the Total Dissolved Solid flux from evaporite dissolution. "CO₂ consumption" is the CO₂ uptake consumption in weathering processes. The results highlighted in grey correspond to the sampling

| | |
|--|-----|
| station at the outlet of the main hydrosystems : Napo, Marañón, Ucayali, Beni, Mamoré and Purus Rivers. <i>The PUN station results should be considered with caution (see text for details), the discharge value for this station being indicative.</i> | 248 |
| Tableau 5-6. Table 6: Comparison of the CO ₂ consumption rates for the Amazon Basin calculated in this study and from the literature (entire Amazon and Upper Amazon Rivers)..... | 255 |
| Tableau 5-7. Table 7: CO ₂ consumption by weathering in the Upper Amazon Basin (this study) as compared with the Himalayan River basins and continental world basins. | 258 |
| Tableau 6-1. Estimation des flux de matières dissoutes, des flux d'érosion et des débits des tributaires andins du Mamoré (d'après Guyot, 1993). * données calculées dans cette étude. (MD = cations + anions et MDSi = MD + SiO ₂) | 285 |
| Tableau 7-1. Calcul des flux Si et de HCO ₃ pour les différents domaines considérés dans le bassin de l'Amazone (83% du bassin de l'Amazone). L'incertitude correspond à la somme de l'erreur sur le flux amont et de celle du flux aval. La légende des stations est reportée dans le tableau 2-1 du chapitre 2. | 310 |
| Tableau 7-2. Flux de Si et HCO ₃ produits par les principaux tributaires de l'Amazone et à Óbidos. | 312 |

ANNEXES

Carte du bassin de l'Amazone

Hydrographie, organisation structurale et emplacement des stations hydrologiques étudiées



| code | station | rivière | hydrosystème |
|------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| DJI | D.J. Ilocullin | Jatunyacu | |
| FO | Francisco de Orellana | Napo | |
| SEB | San Sebastian | Coca | Napo |
| NR | Nuevo Rocafuerte | Napo | |
| NL | Nueva Loja | Aguarico | |
| BEL | Bellavista | Napo | |
| SAN | Santiago | santiago | |
| BOR | Borja | Haut Marañón | |
| PUN | Puente La Unión | Pastaza | Marañón |
| CHA | Chazuta | Huallaga | |
| NY | Nueva York | El Tigre | |
| SR | San Regis | Marañón | |
| ATA | Atalaya | Ucayali | |
| JH | Jenaro Herrera / Requena | Ucayali | Ucayali |
| TAM | Tamshiyacu | Amazonas | Amazonas |
| TAB | Tabatinga | Amazonas/Solimões | Amazonas/Solimões |
| LAB | Labrea | Purus | |
| MAN | Manacapuru | Solimões | Solimões |
| VG | Vuelta Grande | Itenez | |
| ABA | Abapo | Grande | |
| PVI | Puerto Villaroel | Ichilo | Mamoré |
| COOP | Cooperativa | Mamoré | |
| GUA | Guayaramerin | Mamoré | |
| RUR | Rurrenabaque | Beni | |
| PCH | Portachuelo | Beni | |
| MIR | Miraflores | Madre de Dios | Beni |
| CAR | Caracoles | Orthon | |
| CE | Cachuela Esperanza | Beni | |
| PVE | Porto Velho | Madeira | |
| FAZ | Fazenda Vista Alegre | Madeira | Madeira |
| SER | Serrinha | Negro | Negro |
| CARA | Caracarai | Branco | |
| OBI | Óbidos | Amazone | Amazone |
| ITA | Itaituba | Tapajós | Tapajós |
| ALT | Altamira | Xingu | Xingu |

Annexe 2 : Article Sondag et al., 2010 (article publié dans hydrological processes)

HYDROLOGICAL PROCESSES

Hydrol. Process. **24**, 1433–1445 (2010)

Published online 17 February 2010 in Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/hyp.7603

Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from the Guiana Shield: Maroni River at Langa Tabiki and Oyapock River at Saut Maripa (French Guiana)

Francis Sondag,^{1*} Jean Loup Guyot,² Jean Sébastien Moquet,³ Alain Laraque,⁴ Georges Adele,⁴ Gérard Cochonneau,² Jean Claude Doudou,⁵ Christelle Lagane¹ and Philippe Vauchel³

¹ IRD-LMTG (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), 14 Avenue Edouard Belin, Toulouse, France

² IRD-LMTG (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), CP 7091, Lago Sul, 71619-970 Brasília, DF, Brazil

³ IRD-LMTG (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), Casilla 18-1209, Lima 18, Peru

⁴ IRD-OBHI, BP 8006, 97259 Fort-de-France Cedex, France

⁵ IRD-OBHI, BP 165, 97323 Cayenne Cedex, France

Abstract:

This study presents the data collected within the framework of an Observatory of Research in Environment on the Amazonian Basin—the ORE HYBAM. It relates to the dissolved and solid loads of the two main rivers of French Guiana, the Maroni and Oyapock rivers, running on the Guiana Shield and draining respectively 64 230 and 24 630 km². The low coefficient of variation of the average annual flows of the two rivers indicates an inter-annual hydrological stability probably related to the immediate vicinity of the Atlantic Ocean. The sedimentary load is mainly composed of quartz and kaolinite. The total suspended solid (TSS) concentrations are among the world's lowest values; they range from 1 to 130 mg l⁻¹ during the hydrological cycle, with averages of 22 and 12 mg l⁻¹, for the Maroni and Oyapock rivers, respectively. The seasonal variability of these values is significantly higher than that of hydrologic flows, but without simple relationship with the discharge. Water chemical composition of the two rivers indicates a very weak mineralization, very similar to that found in the Amazonian rivers running on the Brazilian and Guianese shields, and in the Congo River and its tributaries in the Central African Shield. Seasonal variations are observed in both basins; they correspond to higher concentrations during low water stage (from October to February) and to more diluted water during the flood, from April to July. A signature enriched in Cl⁻ is present at the Saut Maripa station on the Oyapock River indicating a more marked influence of the trade winds in this basin. The computation of atmospheric contributions to ions budget indicated a weak contribution for Ca²⁺ and Mg²⁺, which originates mainly from water-rock interactions in both stations, while more than half of Na⁺ is derived from atmospheric inputs. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

KEY WORDS hydrology; suspended sediment; geochemistry; French Guiana; Amazon region

Received 23 March 2009; Accepted 9 December 2009

INTRODUCTION

The yield of suspended and dissolved materials is of fundamental interest for the computation of weathering and erosion rates. As runoff varies seasonally in tropical watersheds, regular sampling over some annual hydrological cycles should provide the best basis for estimating element budgets.

In French Guiana, the existing hydrological studies, conducted primarily by IRD (ex-ORSTOM), focused on the recognition of potential sites for hydropower dam (Roche, 1978a; Fritsch, 1982, 1985), on the study of estuarine systems (Berthois and Hoorelbeck, 1964; Roche *et al.*, 1974; Lointier, 1990; Vauchel, 1998) and on the effect of the rainforest clearing on soil erosion (Roche, 1978b, 1982; Fritsch, 1983, 1987, 1992; Fritsch and

Sarrailh, 1986; Bariac *et al.*, 1996). To date, major rivers in the region have been only preliminary studied (Hiez, 1955; Hiez and Dubreuil, 1963) while the data on the dissolved and particulate flows essential for assessment erosion and weathering rates of these major tropical basins remains fragmented (Humbel, 1989; Lointier and Roche, 1989; Lointier 1995). A recent report of Monfort and Ruf (2005) assessed the main characteristics of the hydrological regimes of the rivers of French Guiana.

This article reports the results of a 4 year monthly survey in two forested tropical watersheds of French Guiana. The survey was performed in the frame of the Environment Research Observatory HYBAM (geodynamical, hydrological and biogeochemical controls of erosion/alteration and material transport in the Amazon Basin, <http://www.ore-hybam.org>). This observatory comprises 16 gauging and sampling stations distributed along the Amazon Basin and in the Andean piedmont; its main objective is the acquisition of long-term data

* Correspondence to: Francis Sondag, IRD-LMTG (Université de Toulouse, CNRS, IRD, OMP), CP 7091, Lago Sul 71635-971 Brasília DF - Brazil. E-mail: francis.sondag@ird.fr

series to evaluate the climatic and human impacts. The two stations presented here are situated in French Guiana. One is located on the Maroni River, at Langa Tabiki, and the other one is situated on the Oyapock River at Saut Maripa. Both rivers correspond to the boundaries of French Guiana with a neighbouring country: in the west, the Maroni River follows the limit of Suriname and, in the east, the Oyapock River determines the border with Brazil. Sampling started in April, 2004 in both sites and was performed monthly.

STUDIED AREA

The studied area corresponds to the drainage basins of the two main rivers of French Guiana: the Maroni and the Oyapock rivers (Figure 1; Table I).

The Maroni River is the largest river of this region. This river comes from the western Tumuc Humac hills located in Suriname, where it is locally named Itany River. Downstream the confluence with Inini River, its name changes to Lawa River, and finally downstream

Tapanahony River confluence, it becomes the Maroni River. At the Langa Tabiki gauging station (LT), the Maroni River drains a 64 230 km² area, 43% located in French Guiana and 57% in Suriname (Hiez and Dubreuil, 1963).

The Oyapock River delimits the French Guiana border with Brazil. The river comes from the eastern Tumuc Humac hills, and flows downstream to the NE, despite more than 100 'sautes' (small waterfalls). With its main tributary (the Camopi River), the Oyapock River at the Saut Maripa gauging station (SM), drains a 24 630 km² area, 49% located in French Guiana and 51% in Brazil (Hiez and Dubreuil, 1963).

The Guiana region can be divided into three distinct morphological units (Barret, 2002).

1. The low-land zone corresponds to the littoral plain with an altitude lower than 30 m a.m.s.l.; its extension varies from 5 to 40 km.
2. The 'Central Massif' extends over ± 100 km and corresponds to the Green Belt domain of the Guiana Shield. It has a general WNW/ESE orientation and

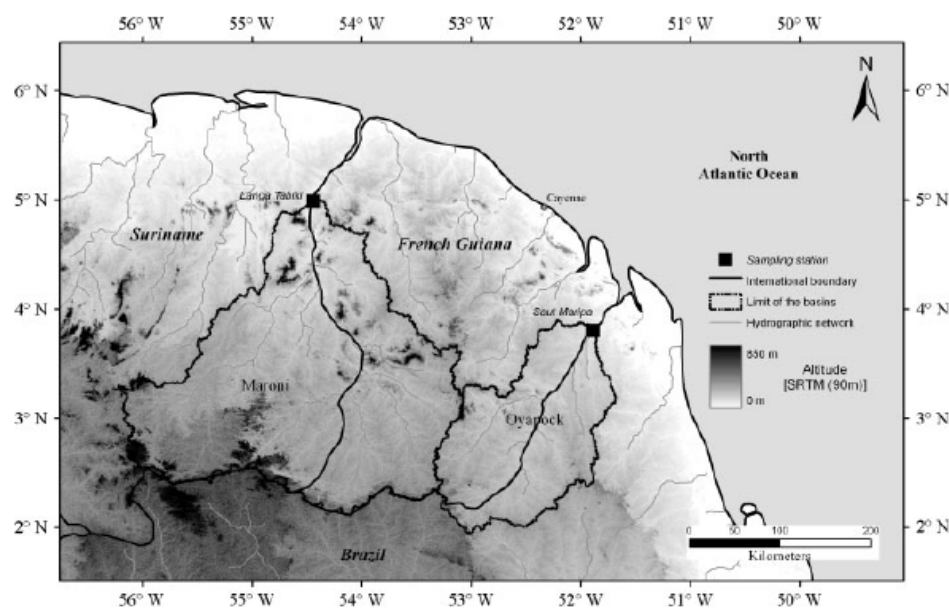


Figure 1. Maroni and Oyapock rivers' drainage basins (French Guiana)

Table I. Main characteristics of the studied basins

| Code | River | Latitude (°N) | Longitude (°W) | Drainage basin (km ²) | Rainfall (mm year ⁻¹) | Period | Discharge | | | Kc (%) |
|------|------------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------|
| | | | | | | | (m ³ s ⁻¹) | (l s ⁻¹ km ⁻²) | (mm year ⁻¹) | |
| LT | Maroni River at Langa Tabiki | 5-1401 | 54-3551 | 64 230 | 2520 | 1951–2007 | 1700 | 26.5 | 840 | 33.3 |
| SM | Oyapock River at Saut Maripa | 3-7995 | 51-8883 | 24 630 | 2680 | 1953–2007 | 830 | 33.7 | 1060 | 39.6 |

comprises deeply eroded massifs with an altitude ranging from 400 to 850 m a.m.s.l.

3. The southern peneplain consists of convex hills less than 250 m high. Many 'inselbergs' are present in this area, contrasting with the monotone landscape of the low hills.

The studied area is situated in the northern and eastern parts of the Guiana Shield, which extends over the north of the Brazilian Amazon Basin, the West of Colombia and Venezuela, and covers the French Guiana, the Surinam and the Guiana. In the Northeast of Brazil and south of French Guiana, it consists of igneous rocks (granite, gabbro and diorite) of Paleo-Proterozoic ages. These rocks are locally metamorphized and amphibolitized. The centre and north of French Guiana is composed of greenstone belts oceanic rocks and has been affected by the Trans-Amazonian tectonic and metamorphic event (Gibbs *et al.*, 1986; Gibbs and Barron, 1993).

Intense weathering of the bedrocks since the Cretaceous in this very stable area has induced the development of a thick layer of residual alterite masking the substratum (Edmond *et al.*, 1995; Négrel and Lachassagne, 2000). However, a recent (Quaternary) uplift is observed, probably associated with the peripheral bulge engendered by sediment loads of the Amazon fan (Driscoll and Karner, 1994). It could explain the drainage of unweathered materials in some parts of the basins.

The climate of this region is governed by the displacements of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) resulting from the convergence of the Trade Winds blowing from the high-pressure areas in the subtropical latitudes towards the low-pressure areas around the equator. Four seasons can be distinguished (Groussin, 2002). From mid-November to mid-February, the ITCZ moves southwards and passes over the land, giving rise to a little rain season. In March, the ITCZ reaches its maximum southern position (between 1°S and 2°N); this period corresponds to a diminution of average rainfall. From April onwards, the ITCZ moves slowly northward and consequently an intense rainy season develops until July. From August to the end of October, the ITCZ is in a more northern position and a dry season occurs. As a consequence of the direct relationship between rainfall and the displacement of the ITCZ, a clear east-west trend appears in average total annual rainfall: it ranges from 3500–4000 mm in the east to 1700–2000 mm in the west. The mean annual rainfall for Langa Tabiki and Saut Maripa drainage basins is 2520 and 2680 mm, respectively. The mean annual temperature is 26.5 °C and is relatively constant all along the year (Hiez and Dubreuil, 1963).

The studied area is mainly covered by a dense tropical forest with high ecological biodiversity. Along the coast, some areas of mangrove and swamp exist.

MATERIALS AND METHODS

The present study concerns hydrology, suspended sediment and dissolved yields of the Maroni and Oyapock rivers, French Guiana. Suspended sediment and geochemical data comes from samples collected in these two rivers between April, 2004 and January, 2008, in the frame of the ORE HYBAM observatory.

The Langa Tabiki gauging station on the Maroni River was installed by IRD (ex-ORSTOM) in 1952, and the Saut Maripa station on the Oyapock River in 1953. These two gauging stations are not influenced by oceanic tidal cycles (Hiez, 1955; Hiez and Dubreuil, 1963). In the past, water levels were monitored two times a day, and today, every half an hour by limnometric 'Cloe' type sensors. The Langa Tabiki and Saut Maripa gauging stations present good and stable rating curves, calibrated on the basis of 77 and 80 discharge measurements from 1953 to 2001 at each station, respectively. Daily discharges have been calculated using HYDRACCESS software (available by free download at <http://www.mpl.ird.fr/hybam/outils/hydraccess.htm>).

The limit and extent of the basins were obtained by extracting the topographic limits river basins from Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) map.

The total suspended solid (TSS) material was collected monthly in the centre of the river, and then measured by filtration of 1 l of water on 0.45 µm cellulose acetate filters. After weighing, the suspended sediments were separated from the filter by agitation in an ultrasonic bath. They were transferred in Teflon® containers and subjected to a total dissolution procedure using hot HF–HNO₃, after a short preliminary H₂O₂ digestion eliminating organic material. Due to the nature of the filters used (nitrocellulose), no particulate organic carbon (POC) determination was undertaken. The TSS yield computation is discharge-weighted, using mean monthly discharge and TSS values of the month.

The samples for geochemical analysis of dissolved material were collected monthly in acid-washed HD polyethylene containers, near the water surface, in the middle of the river by IRD hydrologists of Cayenne. They were filtered in the IRD laboratory at Cayenne through 0.22 µm DURAPORE® filters. Samples were stored in acid-washed HD polyethylene bottles. The samples for anion determination were not acidified, whereas those for major cations and trace element determination were acidified with ultrapure HNO₃. The samples for dissolved organic carbon (DOC) determination were stored in glass bottles previously burned in an oven at 450 °C during 2 h and they were acidified with ultrapure H₃PO₄.

The major anions (F, Cl, NO₃, PO₄, SO₄) were determined using ion chromatography, and Ca, Mg, Na, K, Fe, Si, Al, Mn, Ti and P were determined by ICP-OES. For DOC analysis, a high temperature catalytic oxidation (HTCO) method was used. The total dissolved solid (TDS) and elemental yields computation are also discharge-weighted.

The analytical precision, evaluated using repeated standard reference materials analysis, is generally better

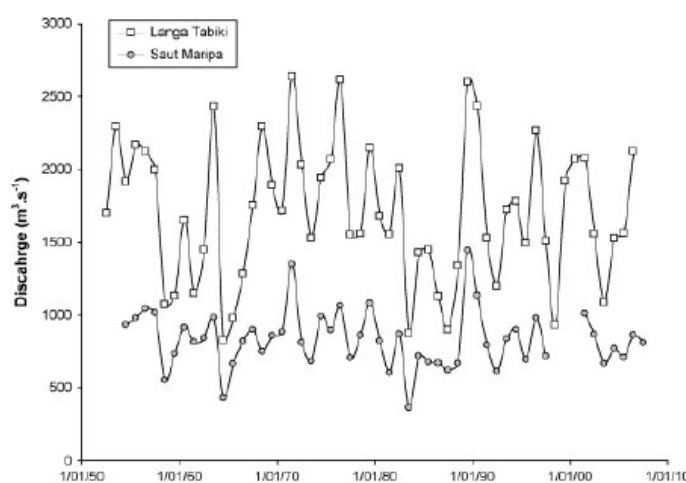


Figure 2. Mean annual discharge (1951/1953–2007) of Maroni River at Langa Tabiki and Oyapock River at Saut Maripa

Table II. Discharge, TDS and TSS yields for the 2004–2007 period

| | Unit | Maroni River | | | | Oyapock River | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------|------|------|---------------|-------|------|------|
| | | Mean | Max | Min | RSD | Mean | Max | Min | RSD |
| Daily discharge | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ | 1 840 | 6 160 | 60 | 0,69 | 790 | 3 270 | 70 | 0,77 |
| TSS | mg l^{-1} | 21,9 | 132,2 | 1,6 | 0,89 | 12,1 | 102,4 | 1,9 | 1,17 |
| Sediment yield (QS) | t day^{-1} | 3 750 | 14 730 | 24 | 0,86 | 940 | 7 140 | 13 | 1,04 |
| TDS | mg l^{-1} | 25,8 | 33,8 | 17,5 | 0,17 | 21,6 | 34,0 | 13,0 | 0,17 |
| Dissolved yield (QD) | t day^{-1} | 3 910 | 10 650 | 160 | 0,58 | 1 430 | 6 310 | 150 | 0,72 |
| QS+QD | t day^{-1} | 7 660 | | | | 2 370 | | | |
| QS/(QS+QD) | % | 49 | | | | 40 | | | |
| Solid transport yield (QS) | $\text{t km}^2 \text{ year}^{-1}$ | 21 | | | | 14 | | | |
| Dissolved transport yield (QD) | $\text{t km}^2 \text{ year}^{-1}$ | 22 | | | | 21 | | | |
| Total (QS + QD) | $\text{t km}^2 \text{ year}^{-1}$ | 44 | | | | 35 | | | |

than 10% while reproducibility was determined using replicate sample analysis and is better than 5%.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrology

For the whole dataset, from 1951 to 2007 (Table I; Figure 2), annual mean discharge data for the Maroni River is $1700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, with a minimum of $820 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (1964) and a maximum of $2640 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (1971). For this river, the variation coefficient (or RSD: standard deviation/mean value) is 0.28. At Saut Maripa, the Oyapock River presents a mean annual discharge of $830 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, a minimum of $360 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (1983) and a maximum of $1440 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (1989). The variation coefficient is 0.24, indicating a relative stability of the inter-annual hydrological regime, probably due to the proximity of the Atlantic Ocean. The extreme values present a good similitude with the Amazon River discharge at the Óbidos gauging station in Brazil, where large flooding were observed

in 1974–1976, 1989 and 1999, and low water in 1964, 1980, 1983, 1992 and 1998 (Callède *et al.*, 2004).

Mean discharge observed during the 2004–2007 period (sampling period) for Langa Tabiki and Saut Maripa (Table II) is 1840 and $790 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively; these values are very close to the mean value of the long time observation period (Table I). The seasonal variability of the discharge is similar for the two stations (Figure 3a and b), with the beginning of the hydrological cycle in November, a first flooding period from December–January to February–March, and a second larger flood from April to July–August, as observed by Hiez and Dubreuil (1963).

Suspended sediment load

On the basis of the 47 samples collected monthly at each of the two stations, an initial characterization of sedimentary flow has been achieved. The TSS concentrations ranged from 1 to 130 mg l^{-1} during the hydrological cycle, with discharge-weighted averages of 21.9 ± 1.6 and $12.1 \pm 1.2 \text{ mg l}^{-1}$, for the Maroni and Oyapock

SUSPENDED SEDIMENT AND DISSOLVED LOAD OF RIVERS FROM THE GUYANA SHIELD

1437

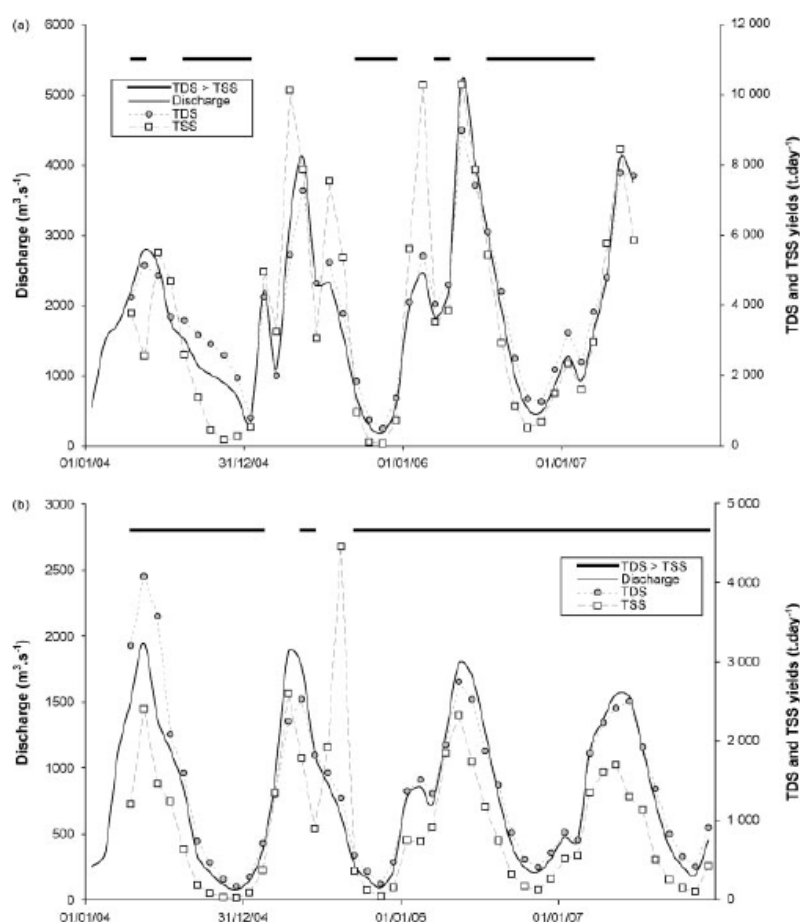


Figure 3. Monthly discharge, dissolved and suspended sediment yields for (a) the Maroni River at Langa Tabiki (2004–2008) and (b) the Oyapock River at Saut Maripa (2004–2008)

ivers, respectively (Table II). This last value is very similar to the result of Lointier (1995) at Saut Maripa who obtained a mean value of $12.7 \pm 3.4 \text{ mg l}^{-1}$, in his 1 year survey with sampling every 2 days. It should be noted that part of the TSS is organic but due to sampling conditions the POC was not determined. The seasonal variability of these values is significantly higher than that of hydrologic flows (RSD from 0.89 for LT and 1.17 for SM), but without simple relationship with the flow (Figure 4a). The solid flow obtained show a similar variability, with peaks of sediment flows quite well related with the hydrological maxima (Figure 3a and b). These flows, with inter-annual average value of 3750 t day^{-1} at Langa Tabiki and 940 t day^{-1} at Saut Maripa correspond to very low physical erosion rates for the Oyapock and the Maroni, which are 21 and $14 \text{ t km}^{-2} \text{ year}^{-1}$, respectively. These values are comparable to those observed on the rivers of Bolivia (Guyot *et al.*, 1996) and of Brazil over the Brazilian and Guiana shields (Filizola, 2003) under tropical and equatorial climates. This is also observed in

the Congo basin which is also located on an old shield and presents similar climatic conditions (Laraque *et al.*, 1998, 2009).

Mineralogical and chemical composition. X-ray diffraction was performed on some samples and indicated the presence of kaolinite as the main mineralogical component with low (less than 5%) quartz and amorphous phases. As observed on the whole Amazonian Basin, kaolinite seems to be the characteristic clay mineral of river sediments issued from Brazilian and Guianese shields (Guyot *et al.*, 2007). No noticeable variations were encountered during the hydrological cycles. Table III presents the mean, minimum and maximum values of major elements in the suspended sediments from both stations. Due to analytical procedure, SiO_2 content was not determined, and the dilution effect of quartz was not evaluated, since, as stated before, quartz concentrations are generally low. Ti and P were generally below detection limit, probably because of the low amount of material present on the filter and of the final dilution of

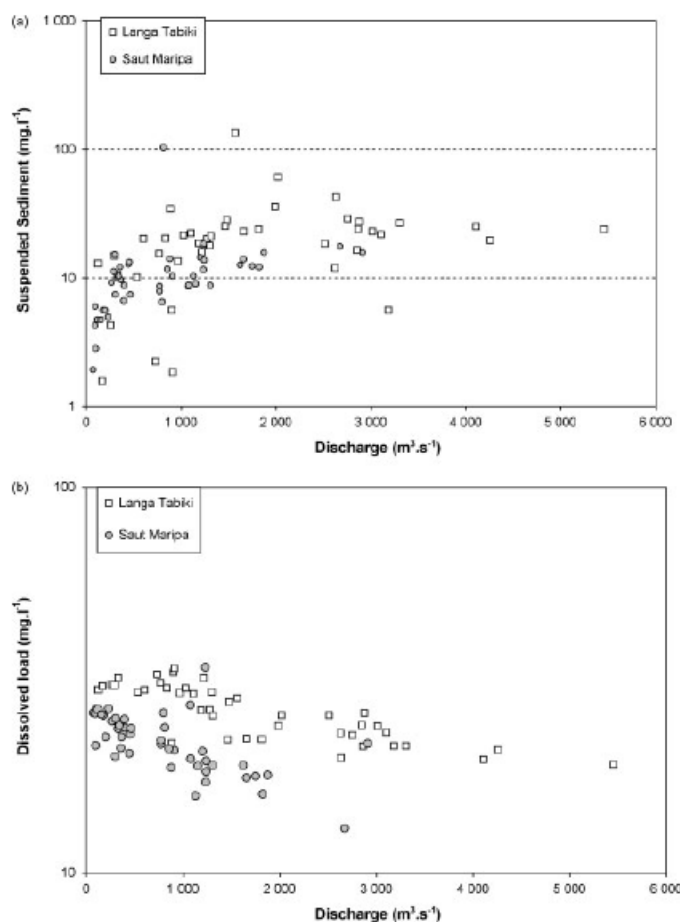


Figure 4. Relation of the suspended sediment load with discharge (a) and of the dissolved load with discharge (b)

sample before ICP-OES determination. The sediments are mainly composed of Al and Fe, which correspond to a classical weathering product in tropical areas. No obvious differences are apparent between the stations, with the exception of K which presents a threefold increase at Langa Tabiki (mean: 1.23%) with respect to Saut Maripa (0.48%).

By multiplying the relative concentrations (%) of the various elements by the sediment yield (Table II), the flow of each element of the particulate phase is obtained (Table III). The main exported element, apart from SiO_2 not determined, is the Al (507 t day^{-1} at LT and 139 t day^{-1} at SM), followed by Fe (234 t day^{-1} to LT and 68 t day^{-1} to SM).

Dissolved load

The whole geochemical database of the survey is available on the project website (<http://www.ore-hybam.org>). Table IV presents the mean values of the major elements and DOC concentrations, the pH and the conductivity during the 4 years of the survey for both rivers. This

table also gives the minimum and maximum encountered values.

Major elements. The geochemistry of the dissolved material from the rivers of Guiana has been established on the basis of the 53 samples collected monthly since April, 2004.

Both rivers are characterized by dilute waters as indicated by a mean total cationic charge (Σ^+) of $\sim 200 \mu\text{eq l}^{-1}$ (Table IV). They present slightly acid to near neutral pH, low conductivity values and molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ratio < 1 . Although very diluted with regards to the Amazon River and its main tributaries, the Solimões and the Madeira rivers (Table V), these waters are, however, more concentrated than the black water rivers found in the Amazon Basin, such as the Rio Negro River (Gaillardet *et al.*, 1997), or the Caroni River (Edmond *et al.*, 1995), in the Orinoco Basin. Their total cationic and anionic charges are more similar to those found in the Congo Basin (Dupré *et al.*, 1996) but they differ by their lower dissolved silica content.

Table III. Mean, minimum and maximum values for major elements in the suspended sediments (in %), and elemental fluxes (QS_{cl} in t km⁻² year⁻¹)

| Element | Maroni River | | | | | Oyapock River | | | | |
|---------|--------------|------|-------|------|------------------|---------------|------|-------|------|------------------|
| | Mean | Min | Max | RSD | QS _{cl} | Mean | Min | Max | RSD | QS _{cl} |
| Al | 13.51 | 5.2 | 27.81 | 0.39 | 2.88 | 14.78 | 7.54 | 24.67 | 0.37 | 2.06 |
| Fe | 6.24 | 2.45 | 11.98 | 0.43 | 1.33 | 7.25 | 2.37 | 14.86 | 0.45 | 1.01 |
| Ca | 0.63 | 0.13 | 3.58 | 1.24 | 0.13 | 0.45 | 0.18 | 1.09 | 0.55 | 0.06 |
| Mg | 0.27 | 0.1 | 0.75 | 0.54 | 0.06 | 0.22 | 0.12 | 0.49 | 0.46 | 0.03 |
| Na | 0.23 | 0.04 | 0.62 | 0.69 | 0.05 | 0.20 | 0.03 | 1.11 | 1.16 | 0.03 |
| K | 1.23 | 0.22 | 7.64 | 1.37 | 0.26 | 0.48 | 0.26 | 1.06 | 0.49 | 0.07 |
| Mn | 0.14 | 0.04 | 0.56 | 0.81 | 0.03 | 0.14 | 0.05 | 0.51 | 0.89 | 0.02 |

Table IV. Mean, maximum and minimum values for the major elements in the dissolved load, and elemental fluxes (QD_{cl} in t day⁻¹)

| Unit | Langa Tabiki | | | | | Saut Maripa | | | | | |
|------------------|---------------------|-------|-------|-------|------------------|-------------|-------|-------|-------|------------------|-------|
| | Mean | Max | Min | RSD | QD _{cl} | Mean | Max | Min | RSD | QD _{cl} | |
| pH | | 6.2 | 7.0 | 5.1 | 0.07 | | 6.2 | 6.9 | 5.5 | 0.06 | |
| Conductivity | μS cm ⁻¹ | 28.6 | 82.0 | 21.0 | 0.38 | | 23.3 | 42.0 | 17.0 | 0.24 | |
| Fe | mg l ⁻¹ | 0.13 | 1 | 0.01 | 1.48 | 18.7 | 0.1 | 0.6 | 0.01 | 1.05 | 6.8 |
| Si | mg l ⁻¹ | 4.83 | 6.22 | 3.12 | 0.16 | 730.1 | 4.36 | 6.01 | 2.73 | 0.18 | 304.4 |
| Al | mg l ⁻¹ | 0.09 | 0.59 | 0.01 | 1.16 | 16.9 | 0.12 | 0.55 | 0.02 | 1.03 | 10.8 |
| Ca | mg l ⁻¹ | 1.17 | 2.28 | 0.58 | 0.18 | 166.2 | 0.86 | 2.04 | 0.48 | 0.36 | 62.6 |
| Mg | mg l ⁻¹ | 0.64 | 0.84 | 0.36 | 0.20 | 93.4 | 0.5 | 0.67 | 0.33 | 0.18 | 33.6 |
| Na | mg l ⁻¹ | 2.08 | 3.43 | 1.27 | 0.20 | 300.0 | 1.96 | 2.43 | 1.19 | 0.18 | 134.7 |
| K | mg l ⁻¹ | 0.86 | 1.86 | 0.46 | 0.32 | 121.2 | 0.63 | 1.05 | 0.28 | 0.30 | 42.9 |
| F | mg l ⁻¹ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 2.9 | <0.01 | — | — | — | — |
| Cl | mg l ⁻¹ | 1.84 | 2.28 | 1.45 | 0.14 | 284.4 | 2.28 | 3.14 | 1.49 | 0.16 | 157.8 |
| NO ₃ | mg l ⁻¹ | 0.51 | 1.39 | 0.14 | 0.58 | 88.3 | 0.36 | 0.8 | 0.12 | 0.43 | 27.0 |
| PO ₄ | mg l ⁻¹ | <0.1 | — | — | — | — | <0.1 | — | — | — | — |
| SO ₄ | mg l ⁻¹ | 0.5 | 1.37 | 0.17 | 0.58 | 70.4 | 0.46 | 1.49 | 0.1 | 0.65 | 28.6 |
| HCO ₃ | mg l ⁻¹ | 8.82 | 14.45 | 4.25 | 0.30 | 1260.8 | 6.29 | 13.6 | 1.65 | 0.37 | 427.0 |
| DOC | mg l ⁻¹ | 6.44 | 13.87 | 2.75 | 0.40 | 1020.0 | 8.21 | 50.43 | 2.46 | 0.39 | 359.0 |
| ∑ cations | μg l ⁻¹ | 223.3 | 348 | 160.7 | 0.19 | | 184.9 | 253.6 | 122.4 | 0.18 | |
| ∑ anions | μg l ⁻¹ | 213.6 | 308.5 | 141.3 | 0.21 | | 182.0 | 302.4 | 99.0 | 0.24 | |
| Ca/Na | | 0.324 | 0.437 | 0.174 | 0.16 | | 0.254 | 0.488 | 0.134 | 0.30 | |
| NICB | | 5% | 44% | -19% | 2.14 | | 4% | 44% | -24% | 2.99 | |

Table V. Comparison of the composition of the dissolved phase at Langa Tabiki and Saut Maripa with data from other tropical shield basins

| Unit | Maroni R. ^a | Oyapock R. ^a | Negro R. ^b | Solimões R. ^b | Madeira R. ^b | Amazon R. at Obidos ^b | Caroni R. at Capaun ^c | Oubangui R. ^d | Kasai R. ^d | Congo R. ^d |
|------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| pH | | 6.2 | 6.2 | 4.9 | 7.1 | 6.7 | 6.8 | 4.63 | 6.3 | 6.4 |
| Si | mg l ⁻¹ | 4.83 | 4.36 | 1.68 | 4.21 | 3.93 | | 0.29 | 6.36 | 5.32 |
| Ca | mg l ⁻¹ | 1.17 | 0.86 | 0.36 | 7.45 | 2.65 | 3.93 | 0.11 | 2.60 | 1.76 |
| Mg | mg l ⁻¹ | 0.64 | 0.50 | 0.10 | 1.22 | 1.22 | 0.80 | 0.37 | 1.00 | 0.92 |
| Na | mg l ⁻¹ | 2.08 | 1.96 | 0.32 | 2.41 | 1.40 | 1.47 | 0.35 | | 1.22 |
| K | mg l ⁻¹ | 0.86 | 0.63 | 0.47 | 0.90 | 0.90 | | 0.27 | 1.10 | 1.29 |
| Cl | mg l ⁻¹ | 1.84 | 2.28 | 0.57 | 2.20 | 0.46 | 1.17 | | 0.77 | 0.91 |
| NO ₃ | mg l ⁻¹ | 0.51 | 0.36 | 0.31 | | | | 1.08 | | |
| HCO ₃ | mg l ⁻¹ | 8.82 | 6.29 | | 29.40 | 15.60 | 17.40 | 31 | 14.34 | 9.46 |
| ∑ cations | μg l ⁻¹ | 223 | 185 | 66 | 600 | 293 | 326 | 26 | 303 | 208 |
| ∑ anions | μg l ⁻¹ | 214 | 182 | 39 | 592 | 428 | 355 | 4.63 | 283 | 164 |
| NICB | | 5% | 4% | 41% | 1% | -16% | 9% | | 7% | 21% |

^a This study.^b Gaillardet *et al.*, 1997.^c Edmond *et al.*, 1995.^d Dupré *et al.*, 1996.

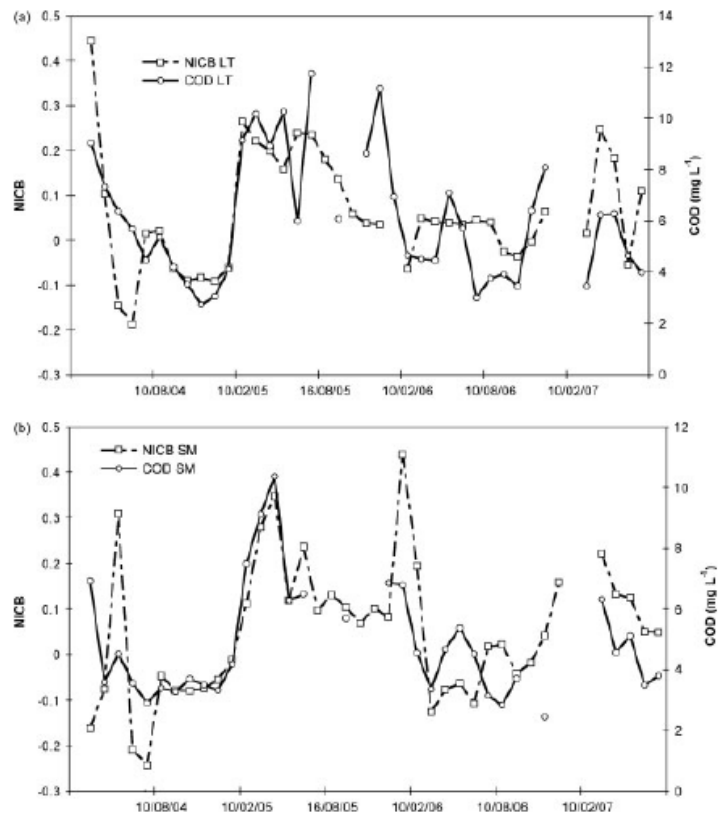


Figure 5. NICB versus dissolved organic carbon (DOC) (mg l^{-1}) content at Langa Tabiki (a) and Saut Maripa (b)

For SM, our values are very close to those found by Lointier (1995) who reported a mean conductivity of $20.9 \pm 2.3 \mu\text{S cm}^{-1}$, mean value of $0.73 \pm 0.10 \text{ mg l}^{-1}$ for Ca^{2+} , $2.47 \pm 0.30 \text{ mg l}^{-1}$ for Cl^{-} and $4.74 \pm 0.72 \text{ mg l}^{-1}$ for Si. As already observed for the suspended load, it appears thus that the monthly time scale used in our study leads to the acquisition of results very similar to those acquired with a much higher frequency (every 2 days in the case of the study of Lointier).

The mean normalized inorganic charge balance ($\text{NICB} = \frac{\sum^{+} - \sum^{-}}{\sum^{-}}$) is very low (SM = 4%, LT = 5%). However, it has a large range of variation along the hydrological cycle (SM: from +44 to -24%, LT: from +44 to -19%). Figure 5 indicates that these variations are clearly linked to the DOC concentration, as the samples with high NICB value present high DOC content and conversely. This confirms thus the observations reported by numerous other authors in tropical river basins such as the Congo Basin (Probst *et al.*, 1992; Dupré *et al.*, 1996), the Amazon Basin (Gaillardet *et al.*, 1997) and the Orinoco Basin (Edmond *et al.*, 1995), who assumed that the imbalance could be linked to the dissociation of organic acids producing H^{+} ions and organic anions. The dominant anionic species is HCO_3^{-} followed by Cl^{-} . The Maroni River has a 10% higher TDS value than the Oyapock River.

Table VI. Correlation coefficients between major ions at Langa Tabiki and Saut Maripa

| | Mg | Na | K | Si | Cl | NO_3 | SO_4 | HCO_3 |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|----------------|
| Langa Tabiki | | | | | | | | |
| Ca | 0.40 | 0.80 | 0.73 | 0.29 | 0.46 | 0.22 | 0.40 | 0.49 |
| Mg | | 0.37 | 0.16 | 0.64 | 0.13 | 0.03 | 0.11 | 0.72 |
| Na | | | 0.80 | 0.40 | 0.78 | 0.01 | 0.52 | 0.44 |
| K | | | | 0.11 | 0.67 | 0.31 | 0.83 | 0.40 |
| Si | | | | | 0.02 | 0.02 | 0.31 | 0.37 |
| Cl | | | | | | 0.28 | 0.69 | 0.26 |
| NO_3 | | | | | | | 0.49 | -0.21 |
| SO_4 | | | | | | | | 0.01 |
| Saut Maripa | | | | | | | | |
| Ca | 0.24 | 0.44 | 0.37 | 0.20 | 0.23 | 0.14 | 0.04 | 0.47 |
| Mg | | 0.55 | 0.54 | 0.74 | 0.44 | 0.06 | 0.27 | 0.34 |
| Na | | | 0.80 | 0.40 | 0.78 | 0.01 | 0.52 | 0.44 |
| K | | | | 0.23 | 0.73 | 0.05 | 0.70 | 0.22 |
| Si | | | | | 0.23 | 0.14 | 0.04 | 0.47 |
| Cl | | | | | | 0.02 | 0.75 | 0.28 |
| NO_3 | | | | | | | 0.06 | -0.22 |
| SO_4 | | | | | | | | 0.16 |

The values shown in bold are significant coefficient, $n = 41$, $p0 = 0.40$ for $t = 99.5\%$.

At Langa Tabiki, the major ions are generally inter-correlated, except NO_3^{-} which is not interconnected with

Table VII. Mean values of major elements exportation in the dissolved (QD_{cl}) and suspended (QS_{cl}) phases (in t km⁻² year⁻¹)

| | Maroni River | | | Oyapock River | | |
|----|------------------|------------------|---------|------------------|------------------|---------|
| | QS _{cl} | QD _{cl} | STI (%) | QS _{cl} | QD _{cl} | STI (%) |
| Al | 2.34 | 0.10 | 4 | 2.06 | 0.16 | 7 |
| Fe | 1.15 | 0.11 | 8 | 1.01 | 0.10 | 9 |
| Ca | 0.06 | 0.94 | 94 | 0.06 | 0.93 | 94 |
| Mg | 0.04 | 0.53 | 93 | 0.03 | 0.50 | 94 |
| Na | 0.05 | 1.70 | 97 | 0.03 | 2.00 | 99 |
| K | 0.11 | 0.69 | 86 | 0.07 | 0.64 | 90 |

$$STI = QD/(QD + QS)$$

other ions (Table VI). At Saut Maripa (Table VI), Ca²⁺ is weakly correlated only with Na⁺ and HCO₃⁻ while other cations are well inter-correlated, and correlated with Cl⁻. The very significant correlation between Na⁺, K⁺ and Cl⁻ should be emphasized and will be discussed further.

In terms of dissolved material discharge, the Maroni River has a significantly higher exportation value with more than 3910 t day⁻¹ compared to 1430 t day⁻¹ in the Oyapock River (Table II). As the drainage area

at LT is much greater (64 230 km²) than at SM (24 630 km²), the calculated weathering rate is very low, nevertheless similar for both stations (22 and 21 t km⁻² year⁻¹, respectively). Considering physical erosion rate and weathering rate, total denudation rate of these two equatorial drainage basins range from 44 (LT) to 35 (SM) t km⁻² year⁻¹. On the Maroni River, TDS and TSS yields are equivalent, whereas on the Oyapock River TDS represent 60% of the total exportation yield. Looking at the elemental composition of the total exported material, Al and Fe are the main components of the particulate phase while Na⁺ and Ca²⁺ dominate in the dissolved load (Table VII). The soluble transport index [STI = QD/(QD + QS); Martin and Meybeck, 1979] is very high for the major cations, even if their absolute concentrations are relatively low.

Seasonal variability. All the major elements show a regular seasonal pattern (Figure 6): the higher concentrations are related to the low water stage, from October to February, while more dilute waters occur during the flood from April to July. Figure 4b presents a slight negative relationship between discharge and TDS load for both gauging stations. Monthly discharge and TDS yield

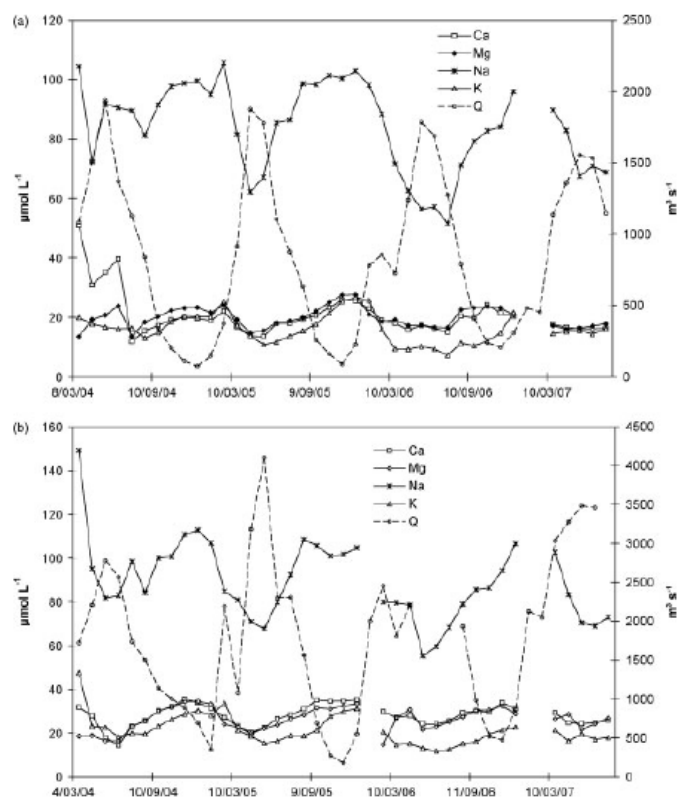


Figure 6. Major cations' content and water discharge at Saut Maripa (a) and Langa Tabiki (b)

variability are very similar for the two rivers (Figure 3a and b), but it should be noted that the TDS are higher than TSS nearly 95% of time for the Oyapock River whereas this occurs only nearly 50% for the Maroni River; this is probably due to an oceanic influence at SM (see below).

On a ternary cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) diagram (Figure 7), all the samples fall on a linear trend close to the ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) apex; a slight displacement towards Ca^{2+} appears for some samples from both rivers. This pattern was found also by Edmond *et al.* (1995). As the computed estimated chemical composition of average igneous rocks falls in the same envelope, they concluded that, in first approximation, the weathering processes go to completion without retention of the cations in secondary phases. This should thus also be the case for the rivers of French Guiana.

The ternary anion (Si , HCO_3^- , $\text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-}$) diagram (Figure 8) shows that the LT samples have a more alkaline composition than the SM samples which are richer in Cl^- (mean value: SM = $64.3 \mu\text{mol l}^{-1}$, LT = $51.9 \mu\text{mol l}^{-1}$). This higher Cl^- content probably reflects a greater contribution of sea-salt aerosol conveyed by the dominant winds blowing from east to west. On a Na–Cl

diagram (Figure 9), the SM samples are closer to the sea-salt line than the LT samples; their mean Na:Cl ratio is also lower (1.34 and 1.76, respectively). This ratio is, however, far above the value of sea-salt (0.86) indicating that Na has also a continental source. As can be seen in Figure 10, the Cl:Na ratio at SM is generally well correlated with discharge, which is not the case at LT. This pattern is thus clearly related to the greater influence of the trade winds bringing the rain to that station.

Atmospheric contribution

As atmospheric inputs can contribute significantly to the chemical composition of both rivers, we try to evaluate this impact on the dissolved load budget. The composition of the rain water has mostly an oceanic origin but can also be influenced by other sources. Na^+ and Ca^{2+} concentration can be influenced by continental inputs, the NO_3^- have a mainly continental influence and K^+ concentration can be influenced by the vegetation (Gaillardet *et al.*, 1997; Négrel *et al.*, 1997; Négrel and Lachassagne, 2000). According to Meybeck (1983), when Cl^- in river is exclusively originating from rainfall, the correction of atmospheric inputs can be estimated for any element X referring to the Cl^- concentration in the stream multiplied by the X/Cl ratios in the rainwater. In rivers, the main sources of Cl^- are the rain contribution, the halite dissolution (evaporitic rocks), the anthropogenic inputs (Stallard and Edmond, 1981; Meybeck, 1983) and the leaching of the canopy (Millet *et al.*, 1998). In the studied area, no evaporitic rocks are present (Edmond *et al.*, 1995). The vegetation impact is difficult to quantify (Chave, 2005), and we will consider this contribution as negligible compared to the great influence of sea proximity to the basins. The human impact has also been considered as negligible as the population density in both basins is less than one person per square kilometre (Guillemet, 2002). All the Cl^- exported by the Maroni and the Oyapock rivers has thus been supposed to come from atmospheric inputs.

As showed by Stallard and Edmond (1981), the Cl^- concentration in the rain decreases with the distance from the ocean. The greater influence of the Atlantic inputs on the Oyapock Basin than on the Maroni Basin induces higher Cl^- concentration at SM (mean value: $2.28 \pm 0.16 \text{ mg l}^{-1}$; Table IV) that at LT (mean value: $1.84 \pm 0.4 \text{ mg l}^{-1}$). Without fractionation of the rain composition, the X/Cl ratio is constant in space and during time. Négrel *et al.* (1997) studied the time variability of rain composition in Cayenne (French Guiana) and Négrel and Lachassagne (2000) studied the space variability of rain composition on the Maroni Basin. The X/Cl measured during those studies confirmed a spatial and time variability. The time variability of X/Cl ratio at Cayenne can be explained by the variation of the origin of air masses during the year while the spatial variability can be explained by the variation of continental inputs on rain water. To integrate these variabilities, we decided to calculate an average of X/Cl rain from the Négrel *et al.*

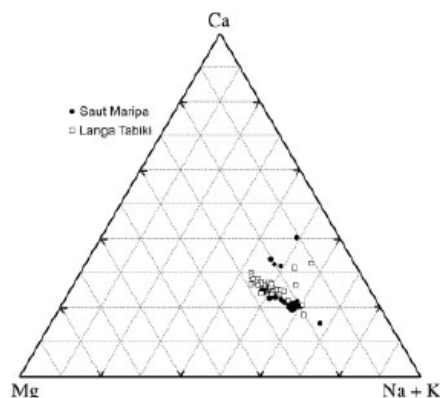


Figure 7. Ca, Mg and Na + K ternary plots

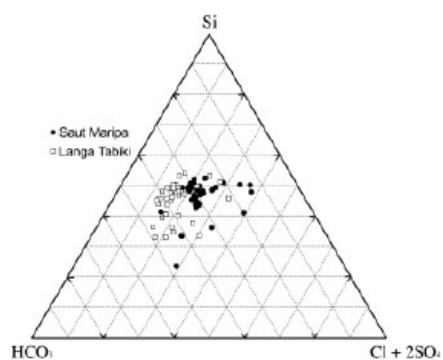


Figure 8. Ternary plot of Si, alkalinity and $\text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-}$

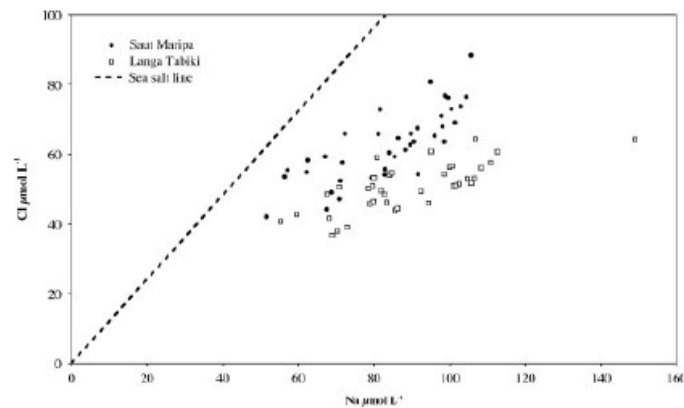


Figure 9. Na/Cl ratio

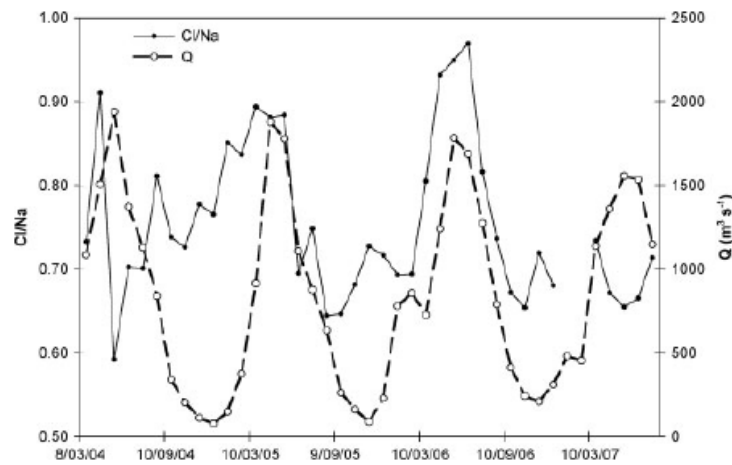


Figure 10. Cl/Na ratio versus discharge at Saut Maripa

(1997) and Négrel and Lachassagne (2000) data. On the Cayenne data, we excluded the September data because of the high influence of continental dust contamination on the sample reported by the authors. The standard deviation calculated on those values was used to evaluate the accuracy of the data. The data of Table VIII were used to calculate:

$$X_{\text{rain}} = X/\text{Cl}_{\text{rain}} - 3 \text{Cl}_{\text{riv}} \quad (1)$$

$$X\% = X_{\text{rain}}/X_{\text{riv}} \quad (2)$$

where X_{rain} is the contribution of the atmospheric inputs to the element budget; $X/\text{Cl}_{\text{rain}}$ is the ratio X/Cl of the rain; Cl_{riv} is the Cl^- concentration of the river; and $X\%$ is the relative atmospheric contribution to the element X .

Equations (1) and (2) were applied on each monthly value. Table IX presents the average of the relative atmospheric contribution, the RSD calculated on the monthly relative atmospheric contribution and the variability of the X/Cl rain applied on the monthly values.

Due to weak contributions from rain inputs, the Ca^{2+} and Mg^{2+} mean values are $15 \pm 3\%$ and $15 \pm 5\%$,

respectively, on the Maroni River, and $27 \pm 6\%$ and $23 \pm 4\%$ on the Opayock River. The source of those cations is thus mainly the water–rock interaction. Conversely, a great rainfall contribution is observed for Na^+ ($48 \pm 6\%$ and $63 \pm 8\%$ for the Maroni and for the Opayock, respectively). It should be noted that Maroni River results are consistent with the conclusions of Négrel and Lachassagne (2000) who obtained similar proportions for Ca^{2+} and Mg^{2+} rain inputs (average $10\text{--}14\% \pm 1\text{--}3\text{--}4\%$) and for Na ($48.2 \pm 3.9\%$). Similar proportions were also recorded in the Congo Basin (Négrel *et al.*, 1993). In the Amazon Basin, Gaillardet *et al.*, 1997, observed similar proportion for Na^+ and Mg^{2+} , but a lower contribution for Ca^{2+} . For K^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} , it is difficult to evaluate the atmospheric contribution because of the great X/Cl variability observed in the rain for those ions, especially at SM. Furthermore, these ions present low concentrations in the river waters and are consequently very sensitive to the application of atmospheric correction. For K^+ , the influence of the vegetation is another factor adding uncertainties in

1444

F. SONDAG *ET AL.*Table VIII. X/Cl rain data for the Maroni catchment (Négrel and Lachassagne, 2000) and for Cayenne (Négrel *et al.*, 1997)

| | | Ca/Cl | Mg/Cl | Na/Cl | K/Cl | NO ₃ /Cl | SO ₄ /Cl (%) |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------------------------|
| Maroni Basin | | | | | | | |
| Location | Apagui | 0.065 | n.d. | 0.814 | 0.215 | 0.021 | 0.014 |
| | Manbari | 0.144 | 0.08 | 1.168 | 0.222 | 0.078 | 0.09 |
| | Poligodou Soula | 0.099 | 0.041 | 1.2 | 0.354 | 0.016 | 0.041 |
| | Grand Santi | n.d. | n.d. | 1.15 | n.d. | n.d. | n.d. |
| | Antecume Pata | 0.095 | n.d. | 1.267 | 0.553 | 0.02 | 0.027 |
| | Elac | 0.148 | n.d. | 1.284 | 0.609 | n.d. | n.d. |
| Cayenne | | | | | | | |
| Month | January | 0.213 | 0.164 | 1.006 | 0.067 | 0 | 0.071 |
| | February | 0.042 | 0.143 | 0.872 | 0.149 | 0.016 | 0.009 |
| | March | 0.049 | 0.119 | 0.837 | 0.058 | 0.024 | 0.052 |
| | April | 0.081 | 0.083 | 0.547 | 0.091 | 0.017 | 0.056 |
| | May | 0.018 | 0.035 | 0.543 | 0.077 | 0.022 | 0.075 |
| | June | 0.042 | 0.069 | 0.495 | 0.051 | 0.119 | 0.091 |
| | July | 0.105 | n.d. | 0.421 | 0.337 | 0.124 | 0.074 |
| | October | 0.02 | 0.04 | 0.569 | 0.247 | 0.02 | 0.059 |
| | November | 0.085 | 0.093 | 0.648 | 0.276 | 0.044 | 0.042 |
| | December | 0.108 | 0.013 | 0.583 | 0.508 | n.d. | n.d. |
| | Mcan | 0.082 | 0.073 | 0.838 | 0.254 | 0.04 | 0.054 |
| | RSD | 0.056 | 0.051 | 0.304 | 0.186 | 0.041 | 0.027 |

Mean values are arithmetic mean (n.d.: non-determined value).

Table IX. Relative atmospheric inputs on the Maroni (LT) and Opayock (SM) rivers

| | | Ca (%) | Mg (%) | Na (%) | K (%) | NO ₃ (%) | SO ₄ (%) |
|----|-----------------------|--------|--------|--------|-------|---------------------|---------------------|
| LT | Mcan | 15 | 15 | 48 | 61 | 35 | 64 |
| | RSD of monthly values | 3 | 5 | 6 | 11 | 18 | 21 |
| | Rain composition RSD | 13 | 14 | 20 | 53 | 54 | 47 |
| SM | Mcan | 27 | 23 | 63 | 91 | 53 | 81 |
| | RSD of monthly values | 6 | 4 | 8 | 11 | 24 | 19 |
| | Rain composition RSD | 22 | 18 | 26 | 89 | 77 | 69 |

The RSD monthly values are the RSD calculated on the relative monthly contribution of rain inputs. The rain composition RSD is the integration of the variability of the X/Cl in the calculation of the atmospheric contribution.

evaluating the atmospheric input (Négrel *et al.*, 1993, Gaillardet *et al.*, 1997).

CONCLUSIONS

This study allowed to obtain for the first time continue (4 years) and reliable data on both the geochemical and sedimentary fluxes of the two main rivers of French Guiana.

Both rivers present relatively stable inter-annual hydrological regime, probably due to the proximity of the Atlantic Ocean. During the hydrological cycle, the observed variability of the suspended material as well as of the TDS is low, although it exceeds that of the water flow. As observed on other rivers flowing on the Brazilian and Guiana shields, the sedimentary fluxes are very low

and correspond to physical erosion rates ranging from 14 (LT) to 21 (SM) t km⁻² year⁻¹. The mineralogical and chemical composition of the transported sediments is also typical of the material usually found in tropical areas, with kaolinite as the main mineralogical species, and Al and Fe as the main elements exported in the suspended load.

The chemical composition of the waters reflects the geological settings of the area, characterized by the alteration of the igneous rocks of the Guiana shield. This results in very low concentrations of major elements and thus in relatively limited dissolved material discharge for both rivers. The clear relationship observed between the mean NICB and the DOC results from the dissociation of organic acids. The greater influence of trade winds at the Saut Maripa station induces a different Cl:Na pattern with respect to the one observed at Langa Tabiki.

The atmospheric inputs are higher for the Opayock River than the Maroni River. Na⁺ is most impacted by rain contribution, Ca²⁺ and Mg²⁺ in rivers are mainly related to the rock-water interaction. It is difficult to give conclusions about the atmospheric contribution on the K⁺, SO₄²⁻ and NO₃⁻ rivers contents because of the low concentrations found in the river and of the great variability observed in the rain for these ions.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the French Institute of Universe Sciences (INSU) and the French Ministry of Research (MESR) for the financial support of this research. Many thanks also to the hydrologist and chemist technicians of the IRD Center in Cayenne for the field and lab assistance and to B. Guerrero (IRD-LMTG) for extracting the SRTM map of the area.

REFERENCES

- Bariac T, Millet A, Ladouche B, Mathieu R, Grimaldi C, Grimaldi M, Sarrazin M, Hubert P, Molicova H, Bruckler L, Valles V, Bertuzzi P, Bes B, Gaudou JC, Horoyan J, Boulegue J, Jung F, Brunet Y, Bonnefond JM, Tournebize R, Granier A. 1996. Décomposition géochimique de l'hydrogramme de crue sur un petit bassin versant Guyanais (piste Saint-Elie, dispositif ECEREX, Orstom-CTFT, Guyane Française). *L'hydrologie tropicale : géosciences et outil pour le développement*. AISH: AISH Publ-238; Wallingford, UK; 249–269.
- Barret G. 2002. Relief et Hydrographie de la Guyane. In *Atlas illustré de la Guyane*, Barret J (ed). Laboratoire de Cartographie de la Guyane: Cayenne, French Guiana; 34–36.
- Berthois L, Hoorelbeck J. 1964. *Etude dynamique de la sédimentation dans trois cours d'eau de la Guyane française : Le Mahury, la rivière de Cayenne et le fleuve Maroni*. Publication ORSTOM: Cayenne; 246 p.
- Callède J, Guyot JL, Ronchail J, L'Hôte Y, Lubès-Niel H, Oliveira E. 2004. Evolution du débit de l'Amazone à Obidos de 1903 à 1999. *Hydrological Sciences Journal* **49**(1): 85–97.
- Chave J. 2005. *Ecologie des communautés en forêt tropicale*. Université Paul Sabatier: Toulouse, France.
- Driscoll GW, Kerner GD. 1994. Flexural deformation due to amazon fan loading - A feedback mechanism affecting sediment delivery to margins. *Geology* **22**(11): 1015–1018.
- Dupré B, Gaillardet J, Rousseau D, Allègre CJ. 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(8): 1301–1321.
- Edmond JM, Palmer MR, Measure CI, Grant B, Stallard RF. 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guiana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(16): 3301–3325.
- Filizola N. 2003. *Transfert sédimentaire actuel par les fleuves amazoniens*. Thèse de doctorat, Université P. Sabatier, Toulouse, 292 p.
- Fritsch JM. 1982. *Données hydrologiques pour l'aménagement de Petit Saut sur le Sinnamary*. Publication ORSTOM: Cayenne; 57 p.
- Fritsch JM. 1983. Evolution des écoulements, des transports solides à l'exutoire et de l'érosion sur les versants d'un petit bassin après défrichement mécanisé de la forêt tropicale humide. In *Hydrology of humid tropical regions*. IAHS: IAHS Publication no. 140; Wallingford, UK; 197–214.
- Fritsch JM. 1985. *Etude d'impact de l'aménagement de Petit Saut sur le Sinnamary*. Publication ORSTOM: Cayenne; 47 p.
- Fritsch JM. 1987. Ecoulements et érosion sous prairies artificielles après défrichement de la forêt tropicale humide. In *Forest hydrology and watershed management*. IAHS: IAHS Publication no. 167; Wallingford, UK; 123–129.
- Fritsch JM. 1992. *Les effets du défrichement de la forêt amazonienne et de la mise en culture sur l'hydrologie de petits bassins versants : opération ECEREX en Guyane française*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier. Publ. ORSTOM, Paris; 392 p.
- Fritsch JM, Sarraillh JM. 1986. Les transports solides dans l'écosystème forestier tropical humide Guyanais: effets du défrichement et de l'aménagement de pâturages. *Cahiers ORSTOM, Série Pédologie* **22**(2): 209–222.
- Gaillardet J, Dupré B, Allègre CJ, Négrel P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River basin. *Chemical Geology* **142**: 141–173.
- Gibbs AK, Barron CN. 1993. *The Geology of the Guiana Shield, Oxford Monography of Geology and Geophysics*, vol 22. Oxford University Press: Oxford.
- Gibbs AK, Montgomery CW, O'Day PA, Erslev EA. 1986. The Archean-Proterozoic transition: evidence from the geochemistry of metasedimentary rocks of Guyana and Montana. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**: 2125–2142.
- Groussin J. 2002. Le climat Guyanais. In *Atlas illustré de la Guyane*, Barret J (ed). Laboratoire de Cartographie de la Guyane: Cayenne, French Guiana; 46–49.
- Guyot JL, Filizola N, Quintanilla J, Cortez J. 1996. Dissolved solids and suspended sediment yields in the Rio Madeira basin, from the Bolivian Andes to the Amazon. In *Erosion and Sediment Yield: Global and Regional Perspectives*, IAHS Symposium, Exeter, UK, 07/1996. IAHS: IAHS Publication no. 236; Wallingford, UK; 55–63.
- Guyot JL, Jouanneau JM, Soares L, Boaventura G, Maillet N, Lagane C. 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena* **71**: 340–356.
- Guillemet M. 2002. Historique de la population. In *Atlas illustré de la Guyane*, Barret J (ed). Laboratoire de Cartographie de la Guyane: Cayenne, French Guiana; 144–149.
- Hiez G. 1955. *Etude préliminaire des régimes hydrologiques en Guyane*. Publication ORSTOM: Cayenne; 90 p.
- Hiez G, Dubreuil P. 1963. *Les régimes hydrologiques en Guyane Française*. Publication ORSTOM: Paris; 308 p.
- Humbel FX. 1989. *Qualité et dynamique des eaux fluviales de Guyane Française*. Publication ORSTOM: Cayenne; 67 p.
- Martin JM, Meybeck M. 1979. Elemental mass balance of material carried by world major rivers. *Marine Chemistry* **7**: 173–206.
- Laraque A, Mietton M, Olivry JC, Pandi A. 1998. Influence lithologique sur les régimes hydrologiques et la qualité des eaux des affluents congolais du fleuve Congo-Zaire. *Revue des Sciences de l'Eau* **11**: 209–224.
- Laraque A, Bricquet JP, Pandi A, Olivry JC. 2009. A review of material transport by the Congo River and its tributaries. *Hydrological Processes, Special Issue on "Flow and Sediment Dynamics of Large Rivers"* **23**: 3216–3224.
- Lointier M. 1990. *Evolution de la qualité des eaux et dynamique de l'intrusion saline dans l'estuaire de Sinnamary*. Publication ORSTOM: Cayenne; 53 p.
- Lointier M. 1995. Variations saisonnières et flux de quelques éléments majeurs dans trois rivières de Guyane Française. In *Grands bassins fluviaux périallantiques : Congo, Niger, Amazone*. Colloques et Séminaires ORSTOM: Paris; 391–410.
- Lointier M, Roche MA. 1989. Salinités et suspensions des estuaires de Guyane : méthodes et résultats. In *Quatrième journées hydrologiques de l'ORSTOM à Montpellier*. Colloques et Séminaires, Publication ORSTOM: Paris; 81–124.
- Meybeck M. 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substance. In *Dissolved loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships*, BW Webb (ed). IAHS: Hamburg; 173–192.
- Millet A, Bariac T, Ladouche B, Mathieu R, Grimaldi C, Grimaldi M, Hubert P, Molicova H, Bruckler L, Valles V, Bertuzzi P, Brunet Y, Boulegue J. 1998. Influence de la déforestation sur le fonctionnement hydrologique de petits bassins versants tropicaux. *Revue des sciences de l'eau* **1**: 61–84.
- Millet A, Bariac T, Grimaldi C, Boulegue J. 1999. Signature isotopique et chimique des précipitations (pluies et pluviocessivats) en Guyane Française. *Revue des sciences de l'eau* **12**(4): 729–751.
- Monfort M, Ruf L. 2005. *Régime hydrologique des fleuves guyanais: étude fréquentielle des débits*. DIREN: Guyane; 36 p.
- Négrel P, Allègre CJ, Dupré B, Lewin E. 1993. Erosion sources determined from inversion of major, trace element ratios and strontium isotopic ratio in riverwater: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**: 59–76.
- Négrel P, Lachassagne P, Laporte P. 1997. Caractérisation chimique et isotopique des pluies de Cayenne (Guyane française). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences—Series IIA* **324**: 379–386.
- Négrel P, Lachassagne P. 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology* **237**: 212–233.
- Probst JL, Nkounkou RR, Krempp G, Bricquet JP, Thiebaut JP, Olivry JC. 1992. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangui rivers during the period 1987–1989. *Journal of Hydrology* **135**: 237–257.
- Roche MA. 1978a. *Etude hydrologique du Sinnamary à Petit Saut et Saut Tigre en vue de l'implantation d'un barrage hydroélectrique*. Publication ORSTOM: Cayenne; 22 p.
- Roche MA. 1978b. Les bassins versants expérimentaux Ecérex en Guyane française : étude comparative des écoulements et de l'érosion sous forêt tropicale humide. *Cahiers ORSTOM, Série Hydrologie* **15**(4): 365–378.
- Roche MA. 1982. Comportements hydrologiques comparés et érosion de l'écosystème forestier amazonien à Ecérex, en Guyane. *Cahiers ORSTOM, Série Hydrologie* **19**(2): 81–114.
- Roche MA, Dubreuil P, Hoepffner M. 1974. *Dynamique des eaux, des sels et des sédiments en suspension dans les estuaires du Mahury et de l'Approuague*. Publication ORSTOM: Cayenne; 80 p.
- Stallard RF, Edmond JM. 1981. Geochemistry of the Amazon I. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the of peak discharge. *Journal of Geophysical Research* **86**(C10): 9844–9858.
- Vauchel P. 1998. *Etude de l'hydrodynamique de l'estuaire du fleuve Mahury*. DIREN Guyane/ORSTOM: Cayenne; 30 p.

Annexe 3 : Flux de matières dissoutes par bassin à chaque station. Légende : MD = matières dissoutes (somme des cations et des anions), MD-Si = MD + SiO₂, TZ⁺ : somme des cations. En gris clair les stations d'exutoire de la zone d'étude Andes + avant-pays ; en gris foncé les stations de l'Amazone.

| hydrosystème | code .. | superficie km ² | Q (m3/s) | méthode | Cl | SO ₄ | HCO ₃ | Na | Ca | Mg | K | Si |
|---------------------|---------|----------------------------|----------|---------|--|-----------------|------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| | | | | | 10 ⁹ moles.an ⁻¹ | | | | | | | |
| Napo | NL | 4593 | 499 | M1C | 0,3 ± 0,1 | 0,7 ± 0,2 | 11 ± 2,8 | 1,4 ± 0,4 | 4,8 ± 1,3 | 0,8 ± 0,2 | 0,5 ± 0,1 | 3,1 ± 0,8 |
| | DJI | 3124 | 258 | M1C | 0,2 ± 0 | 0,4 ± 0,1 | 5,7 ± 1,3 | 1 ± 0,2 | 2,3 ± 0,6 | 0,4 ± 0,1 | 0,3 ± 0,2 | 2,1 ± 0,4 |
| | FO | 12358 | 1091 | M1C | 0,6 ± 0,3 | 1 ± 0,2 | 19,3 ± 3,9 | 3,8 ± 1,1 | 6,6 ± 1,4 | 1,7 ± 0,4 | 1,2 ± 0,3 | 8,8 ± 1,6 |
| | SEB | 5291 | 448 | M1C | 0,8 ± 0,2 | 1,4 ± 0,4 | 10,5 ± 2,4 | 2,3 ± 0,6 | 4,5 ± 0,9 | 1,5 ± 0,4 | 0,5 ± 0,1 | 4 ± 1,1 |
| | NR | 27247 | 2205 | M1C | 1,7 ± 0,4 | 2,8 ± 0,7 | 35,8 ± 9 | 8,3 ± 1,5 | 13 ± 2,6 | 4,5 ± 0,9 | 2,4 ± 0,4 | 18,8 ± 3,5 |
| | BEL | 100035 | 6368 | M1C | 7,8 ± 8,3 | 5,4 ± 2,9 | 78,5 ± 13,9 | 17,4 ± 6,5 | 25,4 ± 6,2 | 9,8 ± 2,1 | 4,7 ± 0,7 | 41,1 ± 6,3 |
| Marañón | SAN | 23732 | 1385 | M1C | 1,1 ± 0,4 | 2,2 ± 0,7 | 22,7 ± 6,8 | 5 ± 1,4 | 9,3 ± 3,1 | 2,6 ± 0,7 | 1 ± 0,4 | 8,6 ± 3 |
| | BOR | 114237 | 4938 | M1C | 28,1 ± 17,4 | 20,3 ± 8,9 | 232,1 ± 74,7 | 40,5 ± 12,4 | 108,8 ± 36,4 | 17,2 ± 5,8 | 4,3 ± 1 | 28 ± 6 |
| | PUN | 12687 | 704 | M1B | 1,6 ± 0,9 | 2,2 ± 1,1 | 17,5 ± 8,7 | 6,7 ± 3,6 | 4,8 ± 2,3 | 3,9 ± 2 | 0,9 ± 0,4 | 5,7 ± 3 |
| | CHA | 68741 | 2988 | M1C | 80,3 ± 42 | 14,7 ± 3,3 | 150,8 ± 29,7 | 90,7 ± 46,2 | 75,6 ± 16 | 10,4 ± 1,8 | 3 ± 0,7 | 17,2 ± 4 |
| | NY | 42850 | 2089 | M1B | 53 ± 30 | 2,3 ± 2,5 | 28 ± 30,5 | 49 ± 24 | 12,3 ± 9,3 | 3,6 ± 2 | 1,5 ± 0,6 | 11,3 ± 4,7 |
| | SR | 357255 | 16301 | M1C | 256,9 ± 96,6 | 33,6 ± 13,7 | 545 ± 172,8 | 277,3 ± 87 | 242,7 ± 80 | 42,1 ± 10,9 | 14,8 ± 4,3 | 94,4 ± 33,8 |
| Ucayali | ATA | 190844 | 5711 | M1C | 62,5 ± 34 | 50,7 ± 18,2 | 333,6 ± 78,4 | 81 ± 31,7 | 173,9 ± 34,7 | 32,2 ± 9,1 | 7,9 ± 1,7 | 37,3 ± 7,9 |
| | JH | 352593 | 11667 | M1C | 117,1 ± 29,5 | 64,9 ± 13,3 | 662,2 ± 129,2 | 157 ± 31,5 | 319,3 ± 51,7 | 55,8 ± 10,2 | 14,1 ± 4,2 | 56,8 ± 10,6 |
| Amazonas / Solimões | TAM | 722089 | 28787 | M1C | 321,4 ± 74 | 104,4 ± 24,5 | 1215,8 ± 245,3 | 371,3 ± 63 | 580,2 ± 82,7 | 101,6 ± 15,9 | 29 ± 12,8 | 156,9 ± 21,9 |
| | TAB | 880320 | 34808 | M1C | 267,6 ± 68,3 | 92,6 ± 21,1 | 1251,6 ± 207,9 | 387,8 ± 133,8 | 583,8 ± 84,2 | 106,8 ± 19,5 | 35,5 ± 4,9 | 204,8 ± 44,1 |
| Beni | RUR | 69980 | 1829 | M1C | 5,1 ± 1,3 | 10,4 ± 2,1 | 42 ± 8,1 | 11,1 ± 2,1 | 18 ± 3,6 | 12,2 ± 2,8 | 2,3 ± 0,5 | 8,4 ± 0,8 |
| | PCH | 114379 | 3708 | M1B | 10,1 ± 8,6 | 15,1 ± 15 | 86,1 ± 47,6 | 16,5 ± 10,7 | 31,4 ± 18,9 | 20 ± 12,4 | 5 ± 3 | 18,2 ± 14,8 |
| | MIR | 124231 | 5448 | M1C | 12,4 ± 7,3 | 10,4 ± 5 | 107,7 ± 30,1 | 20 ± 9,3 | 33,2 ± 9,4 | 12,8 ± 4,3 | 6,9 ± 2,2 | 29,9 ± 9 |
| | CAR | 33485 | 475 | M1B | 0,9 ± 0,5 | 0,8 ± 0,5 | 6,7 ± 2,7 | 1,6 ± 0,6 | 1,4 ± 0,6 | 1 ± 0,4 | 0,8 ± 0,3 | 3,8 ± 1,6 |
| | CE | 276350 | 9752 | M1C | 19,3 ± 11,7 | 26,4 ± 10,8 | 177,4 ± 35 | 33,1 ± 13,8 | 55,5 ± 15,2 | 29,4 ± 10,2 | 12 ± 4,6 | 48,3 ± 16,8 |
| Mamoré | VG | 354022 | 2110 | M1C | 3,6 ± 2,9 | 1,8 ± 1,2 | 21,1 ± 8 | 5 ± 2,7 | 3,1 ± 1,4 | 2,2 ± 1,2 | 2,8 ± 1,7 | 11,4 ± 6,9 |
| | ABA | 59311 | 324 | M2A | 3,3 ± 1,5 | 11 ± 10,4 | 22 ± 3,3 | 9,2 ± 1,9 | 10,5 ± 2,5 | 8,4 ± 2,1 | 1,2 ± 0,1 | 1,3 ± 0,4 |
| | PVI | 7886 | 491 | M1C | 1,9 ± 2,2 | 2,2 ± 1,2 | 3,9 ± 2,4 | 2,5 ± 1,4 | 1,8 ± 0,5 | 1,3 ± 0,3 | 0,5 ± 0,2 | 2,6 ± 1,1 |
| | COOP | 234167 | 4223 | M1C | 14,4 ± 10,3 | 15,1 ± 7,8 | 105,6 ± 29,2 | 29,2 ± 9,3 | 30,6 ± 10 | 21,5 ± 6,1 | 7,9 ± 2,8 | 22 ± 9,1 |
| | GUA | 618220 | 8071 | M1C | 21 ± 14,9 | 22,4 ± 15,6 | 145,3 ± 32,2 | 38,1 ± 9,9 | 39,5 ± 8,1 | 28 ± 5,6 | 13 ± 4,1 | 39,3 ± 10,9 |
| Madeira | PVE | 954290 | 17359 | M1C | 10,9 ± 4,5 | 57,8 ± 11,3 | 256 ± 64 | 56 ± 18,1 | 98,5 ± 23,9 | 53,2 ± 15,9 | 21,7 ± 6,2 | 87,3 ± 25 |
| Purus | LAB | 226552 | 5564 | M1C | 2,5 ± 1,6 | 3,4 ± 1,2 | 55 ± 23,6 | 12,8 ± 5,6 | 22,2 ± 8,9 | 8 ± 3,1 | 5,2 ± 1,3 | 38,1 ± 15,4 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Solimões | MAN | 2203303 | 103783 | M1C | 350,7 ± 101,8 | 141,3 ± 32,9 | 1965,2 ± 383,4 | 478,9 ± 114,9 | 818,9 ± 129,9 | 181,6 ± 30,7 | 75,8 ± 10,9 | 504,2 ± 55,6 |
| Haut Negro Branco | SER | 290174 | 19064 | M1C | 4,9 ± 3,9 | 1,5 ± 1,5 | 18,8 ± 22,1 | 9,9 ± 6,9 | 7,7 ± 3,9 | 4,4 ± 1,8 | 6,9 ± 4,9 | 36,7 ± 7,3 |
| | CARA | 125466 | 3652 | M1C | 2,6 ± 1,1 | 0,9 ± 0,7 | 25,8 ± 7,6 | 11,9 ± 3,8 | 4,7 ± 1,6 | 3,8 ± 1,3 | 4,6 ± 1,5 | 24,8 ± 5,7 |
| Madeira | FAZ | 1312081 | 26031 | M1C | 17,6 ± 7,3 | 54,2 ± 10,5 | 288,3 ± 96,5 | 65,9 ± 28,3 | 97,1 ± 24,3 | 57,8 ± 14,9 | 30,2 ± 7,9 | 127,2 ± 23 |
| Amazon | OBI | 4669201 | 174901 | M1C | 323,4 ± 62,7 | 177 ± 34,2 | 1984,1 ± 382,9 | 499 ± 76,7 | 809,7 ± 130,4 | 235,6 ± 41,9 | 119,3 ± 19,9 | 807,3 ± 174,1 |
| Tapajós | ITA | 458072 | 12115 | M1C | 6,3 ± 3,8 | 1,1 ± 0,6 | 60,1 ± 24,5 | 12,4 ± 4 | 11,9 ± 3,9 | 7,9 ± 1,4 | 8,9 ± 2,3 | 56 ± 8,7 |
| Xingu | ALT | 457192 | 7778 | M1A | 3,6 ± 1,8 | 0,5 ± 0,2 | 44,8 ± 22 | 12,1 ± 6 | 7,7 ± 3,8 | 5,7 ± 2,8 | 5,3 ± 2,6 | 33,2 ± 16,6 |

| hydrosystème | symbol | MD | MD-SiO ₂ | TZ ⁺ | Na+K |
|---------------------|--------|---------------|---------------------|------------------------------------|--------------|
| | | | | 10 ⁶ t.an ⁻¹ | |
| Napo | NL | 1,03 ± 0,2 | 1,22 ± 0,3 | 0,27 ± 0,07 | 0,05 ± 0,01 |
| | DJI | 0,55 ± 0,1 | 0,67 ± 0,1 | 0,14 ± 0,04 | 0,03 ± 0,01 |
| | FO | 1,75 ± 0,3 | 2,28 ± 0,4 | 0,44 ± 0,1 | 0,13 ± 0,03 |
| | SEB | 1,1 ± 0,2 | 1,35 ± 0,3 | 0,29 ± 0,07 | 0,07 ± 0,02 |
| | NR | 3,44 ± 0,8 | 4,57 ± 1 | 0,92 ± 0,18 | 0,28 ± 0,05 |
| | BEL | 7,44 ± 1,9 | 9,92 ± 2,2 | 1,84 ± 0,48 | 0,58 ± 0,18 |
| Marañón | SAN | 2,23 ± 0,6 | 2,75 ± 0,8 | 0,59 ± 0,19 | 0,15 ± 0,04 |
| | BOR | 22,99 ± 7,9 | 24,68 ± 8,3 | 5,88 ± 1,93 | 1,1 ± 0,32 |
| | PUN | 1,82 ± 0,9 | 2,17 ± 1,1 | 0,47 ± 0,24 | 0,19 ± 0,1 |
| | CHA | 18,96 ± 5,4 | 19,99 ± 5,6 | 5,49 ± 1,78 | 2,2 ± 1,09 |
| | NY | 5,58 ± 4,1 | 6,26 ± 4,4 | 1,77 ± 1 | 1,18 ± 0,57 |
| | SR | 63,31 ± 20,9 | 68,99 ± 22,9 | 17,71 ± 5,64 | 6,95 ± 2,17 |
| Ucayali | ATA | 37,37 ± 10,1 | 39,62 ± 10,6 | 9,92 ± 2,41 | 2,17 ± 0,79 |
| | JH | 69,11 ± 13,4 | 72,53 ± 14 | 18,31 ± 3,21 | 4,16 ± 0,89 |
| Amazonas / Solimões | TAM | 131,02 ± 25,6 | 140,45 ± 26,9 | 35,4 ± 5,65 | 9,67 ± 1,95 |
| | TAB | 131,06 ± 24,2 | 143,37 ± 26,9 | 36,3 ± 7,12 | 10,3 ± 3,27 |
| Beni | RUR | 5,12 ± 1 | 5,62 ± 1 | 1,36 ± 0,28 | 0,34 ± 0,07 |
| | PCH | 9,4 ± 6 | 10,49 ± 6,9 | 2,32 ± 1,42 | 0,57 ± 0,36 |
| | MIR | 10,39 ± 3,3 | 12,19 ± 3,9 | 2,37 ± 0,78 | 0,73 ± 0,3 |
| | CAR | 0,68 ± 0,3 | 0,91 ± 0,4 | 0,15 ± 0,06 | 0,07 ± 0,02 |
| | CE | 18,22 ± 4,9 | 21,13 ± 5,9 | 4,17 ± 1,35 | 1,23 ± 0,49 |
| Mamoré | VG | 2,01 ± 0,9 | 2,69 ± 1,3 | 0,41 ± 0,21 | 0,22 ± 0,13 |
| | ABA | 3,41 ± 1,4 | 3,49 ± 1,5 | 0,88 ± 0,2 | 0,26 ± 0,05 |
| | PVI | 0,72 ± 0,4 | 0,88 ± 0,4 | 0,18 ± 0,07 | 0,08 ± 0,04 |
| | COOP | 11,15 ± 3,7 | 12,47 ± 4,3 | 2,73 ± 0,87 | 0,98 ± 0,32 |
| | GUA | 15,42 ± 4,8 | 17,78 ± 5,5 | 3,65 ± 0,85 | 1,38 ± 0,38 |
| Madeira | PVE | 28,94 ± 7,1 | 34,2 ± 8,6 | 7,38 ± 2 | 2,13 ± 0,66 |
| Purus | LAB | 5,36 ± 2,2 | 7,66 ± 3,1 | 1,58 ± 0,61 | 0,49 ± 0,18 |
| | | | | | |
| Solimões | MAN | 197,1 ± 39,1 | 227,4 ± 42,5 | 51,21 ± 9,02 | 13,97 ± 3,07 |
| Haut Negro | SER | 2,3 ± 2,1 | 4,6 ± 2,6 | 0,91 ± 0,55 | 0,49 ± 0,35 |
| | CARA | 2,5 ± 0,8 | 3,9 ± 1,1 | 0,74 ± 0,24 | 0,45 ± 0,15 |
| Madeira | FAZ | 31,4 ± 9,4 | 39 ± 10,8 | 8 ± 2,3 | 2,69 ± 0,96 |
| Amazon | OBI | 203,8 ± 37,6 | 252,3 ± 48,1 | 54,31 ± 8,79 | 16,13 ± 2,54 |
| Tapajós | ITA | 5,3 ± 2 | 8,6 ± 2,5 | 1,3 ± 0,38 | 0,63 ± 0,18 |
| Xingu | ALT | 3,8 ± 1,9 | 5,8 ± 2,9 | 0,94 ± 0,47 | 0,48 ± 0,24 |

Annexe 4 : Méthode d'extraction des limites de bassins versant

Après sélection du MNT (ex : SRTM90) pour la zone étudiée, l'extraction de ces informations consiste en différentes étapes :

- Remplissage des « puits » (fill). Chaque cellule doit avoir un exutoire vers une cellule voisine. C'est-à-dire que chaque cellule doit rencontrer parmi les 8 cellules qui l'entoure une cellule moins élevée ou égale en altitude. Cette étape consiste donc à élever artificiellement l'altitude des zones dans lesquels les cellules n'ont pas d'exutoire. Cette zone est élevée jusqu'à atteindre la hauteur de la cellule voisine la moins élevée. (ex. v. figure 1). Il est possible de définir une aire critique pour l'application de cette étape et ainsi préserver la possibilité de créer des zones endoréiques.

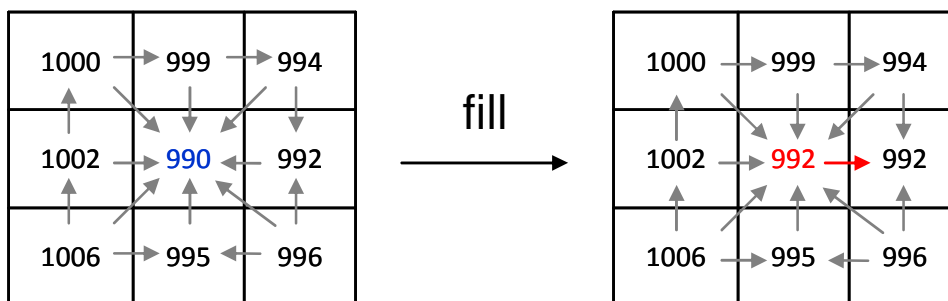


Figure 1. Illustration de l'étape « fill ».

- « Flow direction » : cette étape consiste à attribuer à chaque pixel la direction d'écoulement. Cette direction d'écoulement correspond à la direction vers la cellule voisine la plus basse en altitude (v.figure 2-17). Le code correspondant à cette direction d'écoulement est reporté sur la figure 2-17.
- « Flow accumulation » : cette étape consiste à créer une grille dans laquelle la valeur de chaque pixel correspond à la somme du nombre de cellule amont « drainée » par cette cellule.
- A partir de cette grille peut être généré un réseau de drainage pour lequel on définit une limite amont. Ex : si l'on veut extraire le linéaire de cours d'eau drainant une surface supérieure à 10km^2 pour un MNT à 90m de résolution on sélectionnera les pixels drainant plus de 1235 cellules. En transformant les pixels sélectionnés en polyligne, un réseau de drainage peut être présenté.
- En sélectionnant une cellule « exutoire » sur le linéaire du cours d'eau (emplacement d'une station hydrologique), le logiciel permet de sélectionner l'ensemble des pixels amont drainé par cette cellule à partir du raster « flow direction ». La vectorisation de cette information permet de délimiter le bassin versant et de calculer sa surface.

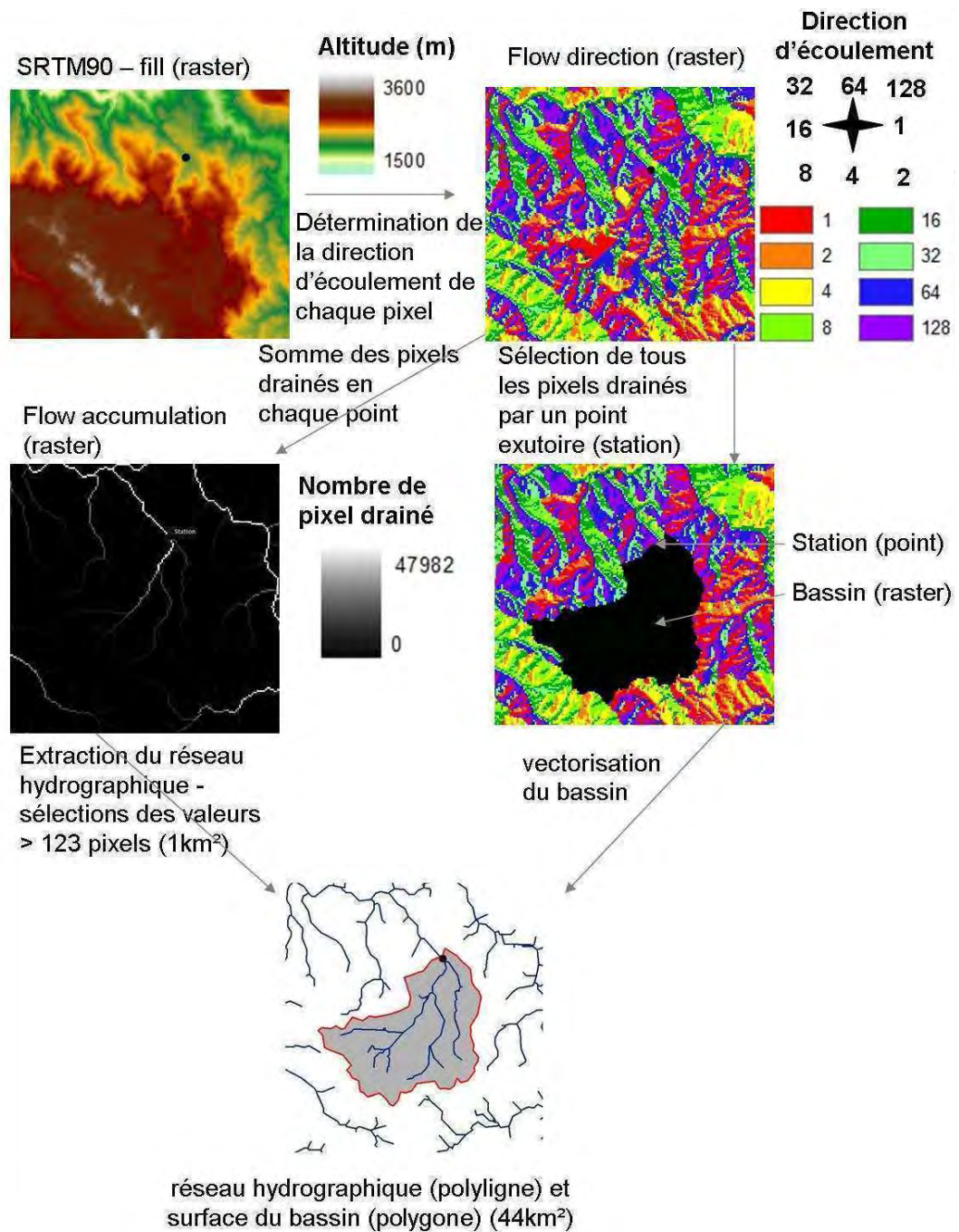


Figure 2 . Illustration des différentes étapes de traitement d'extraction d'un bassin versant à partir du SRTM.

Annexe 5 : Indices de saturation des eaux de rivière

Un des facteurs limitant la capacité d'altération des minéraux primaires et secondaires est l'état de saturation de l'eau en contact avec ces minéraux. L'indice de saturation d'une eau vis-à-vis de ce minéral permet de qualifier la capacité de la solution considérée à le dissoudre ou à le précipiter. Si cet indice est supérieur à 0, la solution est sursaturée, le minéral considéré précipite dans le cas d'un minéral secondaire ou, dans le cas d'un minéral primaire, ne se dissout pas. Si cet indice est inférieur à 0, le milieu est sous-saturé, la nature de la solution n'agit pas comme un facteur limitant à l'altération du minéral considéré.

A l'échelle des stations considérées, cet indice rend compte de l'état moyen de saturation du bassin concerné.

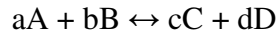
Rappel théorique :

L'évaluation de l'indice d'altération permet de quantifier l'éloignement à l'état d'équilibre d'un système chimique donné. Il est déterminé à partir du rapport du produit d'activité ionique (IAP) et de la constante d'équilibre K selon la relation suivante :

$$IS = \log(IAP/K)$$

Un système chimique tend vers un équilibre pour lequel les variables dont il dépend (température, pression, activité des réactifs et des produits) sont considérées comme homogènes et constantes au cours du temps.

Considérons la réaction suivante :



Où A et B sont les réactifs, C et D les produits et a , b , c et d les coefficients stœchiométriques.

L'IAP et K sont calculés à partir de la relation suivante :

$$IAP = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad \text{et} \quad K = \frac{(a_C^{eq})^c \times (a_D^{eq})^d}{(a_A^{eq})^a \times (a_B^{eq})^b}$$

Avec IAP le produit des activités ioniques ; K la constante d'équilibre ; a_I l'activité de l'espèce I et (a_I^{eq}) l'activité de l'espèce I à l'équilibre.

L'activité a_I est calculée à partir du coefficient d'activité γ_i et de la concentration de l'élément I selon la formule suivante : $a_I = \gamma_i \times [I]$

Le coefficient d'activité γ_i traduit les interactions entre l'espèce I et les autres constituants du système.

Dans les gammes de concentration considérées, ce coefficient d'activité est calculé à partir de l'équation de Debye-Hückel suivante :

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+B a_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 \times [I]$$

Où μ est la force ionique de la solution ; z_i est la charge de l'ion i ; A et B sont constants et ne dépendent que de la température ; a_i^0 est un paramètre représentant la taille de l'ion en solution ; b_i est une constante qui représente l'écart à la loi de Debye-Hückel.

La base de données WATEQ, adaptée aux eaux naturelles, est utilisée pour le calcul de ces indices à partir du logiciel PHREEQC (USGS). Le formatage des données d'entrée est réalisé par l'intermédiaire du programme DIAGRAMME (Roland SIMLER Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon).

Dans le cas de la zone d'étude les valeurs de pH mesurées in situ ne sont pas disponibles pour l'ensemble des échantillons. Concernant les données du haut Madeira, la variabilité des mesures in situ peut être très importante. Cette variabilité peut être liée à la précision du matériel utilisé.

Les minéraux les plus altérables sont les carbonates et les évaporites. Nous proposons de présenter les indices de saturation sur la base des valeurs caractéristiques de pH mesurées in situ. Lorsque la donnée de température n'est pas disponible in situ, nous appliquons la valeur médiane de la température mesurée à la station (la valeur du centile 10 et 90 des températures s'écarte au maximum de 7°C - station SEB).

Le tableau 1 présente ces données d'entrée de pH et de température ainsi que les indices de saturation associés aux échantillons dont l'analyse des éléments majeurs a été réalisée.

Tableau 1. Température (temp.) et pH mesurés in situ. Indice de saturation pour les échantillons analysés aux stations de l'aire d'étude. n : nombre d'échantillons.

| Rivière | code | n (temp, pH) | Temp (°C) | pH | n (IS) | Indice de saturation (IS) (médiane, min / max) | | | | | |
|-----------------------|---------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------------------|
| | | | | | | Carbonates | | | évaporites | | |
| | | | | | | calcite | dolomite | anhydrite | gypse | halite | CO ₂ (g) |
| Napo | NL | 22 - 23 | 23,4 | 7,38 | 6 | -1,23 | -3,68 | -3,77 | -3,54 | -10,54 | -2,78 |
| | | | (20,7 - 34) | (6,32 - 7,71) | | (-2,42 / -0,98) | (-5,96 / -3,25) | (-3,94 / -3,64) | (-3,71 / -3,41) | (-10,82 / -9,81) | (-3,03 / -1,78) |
| | DJI | 13 - 15 | 20,4 | 7,44 | 8 | -1,11 | -3,36 | -3,63 | -3,39 | -10,05 | -3,2 |
| | | | (17,3 - 25,2) | (7,01 - 7,89) | | (-2,05 / -0,88) | (-5,26 / -3,01) | (-3,74 / -3,39) | (-3,51 / -3,15) | (-10,25 / -9,43) | (-3,67 / -2,78) |
| | FO | 67 - 57 | 24,5 | 6,96 | 42 | -2,06 | -5,14 | -4,09 | -3,87 | -10,47 | -2,51 |
| | | | (18,3 - 28,5) | (6,04 - 7,57) | | (-2,65 / -1,23) | (-6,48 / -3,5) | (-4,57 / -3,62) | (-4,33 / -3,4) | (-11 / -9,72) | (-3,04 / -1,93) |
| | SEB | 25 - 26 | 22,2 | 7,45 | 7 | -1,1 | -3,14 | -3,4 | -3,16 | -9,71 | -3,12 |
| (20,4 - 31,9) | | | (6,95 - 7,87) | (-1,61 / -0,66) | | (-4,16 / -2,24) | (-3,71 / -3,15) | (-3,48 / -2,92) | (-10,02 / -9,48) | (-3,22 / -2,82) | |
| NR | 32 - 34 | 25,2 | 6,92 | 10 | -1,94 | -4,85 | -3,81 | -3,58 | -10,11 | -2,67 | |
| | | (18,3 - 29,9) | (5,5 - 8,33) | | (-2,86 / -1,26) | (-6,98 / -3,34) | (-4,17 / -3,6) | (-3,95 / -3,4) | (-10,44 / -9,71) | (-2,98 / -2,19) | |
| BEL | 10 - 6 | 28,15 | 6,22 | 4 | -3,07 | -6,86 | -4,27 | -4,06 | -10,35 | -2,17 | |
| | | (25,2 - 32) | (5,91 - 6,77) | | (-3,38 / -2,39) | (-7,52 / -5,51) | (-4,58 / -3,9) | (-4,37 / -3,72) | (-10,61 / -9,91) | (-2,36 / -1,22) | |
| Marañón | SAN | 26 - 29 | 22,65 | 7,34 | 8 | -1,55 | -4,13 | -3,73 | -3,51 | -10,14 | -3,23 |
| | | | (18,8 - 27,9) | (6,2 - 7,81) | | (-2,11 / -1,14) | (-5,23 / -3,39) | (-4,04 / -3,61) | (-3,82 / -3,38) | (-10,46 / -9,95) | (-3,41 / -2,46) |
| | BOR | 14 - 10 | 24,05 | 7,44 | 12 | -0,76 | -2,82 | -3,08 | -2,85 | -9,17 | -2,42 |
| | | | (22 - 26,2) | (6,7 - 8,2) | | (-1,44 / -0,08) | (-4,06 / -1,4) | (-3,64 / -2,69) | (-3,4 / -2,47) | (-9,86 / -8,44) | (-3,46 / -1,73) |
| | PUN | 11 - 14 | 23,1 | 7,36 | 7 | -1,66 | -3,75 | -3,44 | -3,2 | -9,17 | -2,72 |
| | | | (20 - 26,1) | (6,1 - 7,95) | | (-2,25 / -0,96) | (-4,99 / -2,5) | (-3,7 / -3,13) | (-3,48 / -2,91) | (-9,66 / -8,73) | (-3,55 / -2,2) |
| | CHA | 7 - 4 | 26 | 7,47 | 1 | -0,29 | -1,99 | -2,78 | -2,56 | -8,27 | -2,7 |
| | | (24 - 28,3) | (6,7 - 8,09) | | | | | | | | |
| NY | 8 - 4 | 28,9 | 6,45 | 0 | | | | | | | |
| | | (25 - 30,9) | (5,75 - 6,56) | | | | | | | | |
| SR | 16 - 10 | 27,25 | 7,19 | 8 | -1,36 | -3,84 | -3,47 | -3,27 | -8,31 | -2,33 | |
| | | (25 - 29,8) | (6,7 - 7,7) | | (-1,54 / -0,63) | (-4,13 / -2,43) | (-3,81 / -3,33) | (-3,6 / -3,11) | (-8,83 / -8,08) | (-2,83 / -1,82) | |
| Ucayali | ATA | 8 - 20 | 24,65 | 7,5 | 13 | -0,19 | -1,53 | -2,53 | -2,3 | -8,38 | -2,56 |
| | | | (22,8 - 27) | (6,48 - 8,07) | | (-1,48 / -0,17) | (-4 / -0,89) | (-2,85 / -2,4) | (-2,63 / -2,18) | (-9,17 / -8,1) | (-2,78 / -1,54) |
| JH | 8 - 5 | 29,1 | 7,3 | 2 | -0,95 | -3,04 | -2,84 | -2,63 | -8,74 | -2,61 | |
| | | | (27 - 30,5) | | (6,88 - 7,4) | (-1,36 / -0,54) | (-3,85 / -2,23) | (-2,93 / -2,74) | (-2,72 / -2,53) | (-8,74 / -8,74) | (-2,8 / -2,41) |
| Amazonas/ Solimões | TAM | 19 - 13 | 28,2 | 7,41 | 9 | -0,61 | -2,39 | -3,07 | -2,87 | -8,65 | -2,59 |
| | | | (25,8 - 30,6) | (6,78 - 8,09) | | (-1,88 / -0,12) | (-4,93 / -0,95) | (-3,47 / -2,98) | (-3,26 / -2,79) | (-8,91 / -8,15) | (-3,15 / -1,85) |
| Amazonas/ Solimões | TAB | 5 - 59 | 29,29 | 7,59 | 53 | -0,55 | -2,15 | -3,17 | -2,97 | -8,84 | -2,7 |
| | | | (27,79 - 32,2) | (6,25 - 8,14) | | (-1,51 / -0,16) | (-4,07 / -0,76) | (-3,53 / -3,06) | (-3,33 / -2,86) | (-9,28 / -8,23) | (-3,22 / -1,96) |

| Rivière | code | n (temp, pH) | Temp (°C) | pH | Indice de saturation (IS) (médiane, min / max) | | | | | | | |
|---------------|------|-----------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | | | | n (IS) | Carbonates | | | évacuaires | | | CO ₂ (g) |
| | | | | | | calcite | dolomite | anhydrite | gypse | halite | | |
| Orthon | CAR | 12 - 2 | 27,85 (24 - 32) | 7,4 (7,1 - 7,7) | 1 | -1,64 | -3,76 | -4,12 | -3,91 | -10,1 | -3,2 | |
| Madre de Dios | MIR | 38 - 3 | 26,9 (21 - 30,7) | 6,3 (5,2 - 7,3) | 3 | -2,68 (-3,95 / -1,48) | -6,27 (-8,69 / -3,76) | -3,94 (-3,96 / -3,3) | -3,72 (-3,75 / -3,09) | -9,86 (-10,23 / -9,02) | -1,72 (-2,74 / -0,69) | |
| | Beni | RUR | 34 - 42 | 23,65 (19,9 - 28) | 6,76 (4,8 - 8,45) | 38 | -2,12 (-3,84 / -0,5) | -4,85 (-8,21 / -1,47) | -3,14 (-3,82 / -2,7) | -2,91 (-3,59 / -2,47) | -9,63 (-10,18 / -9,21) | -2,18 (-4 / -0,11) |
| | PCH | 15 - 4 | 28 (24,4 - 30) | 7,4 (6,7 - 7,9) | 2 | -1,47 (-2,12 / -0,82) | -3,36 (-4,53 / -2,19) | -3,64 (-3,83 / -3,44) | -3,42 (-3,61 / -3,23) | -9,85 (-9,97 / -9,73) | -2,64 (-3,22 / -2,05) | |
| | CE | 19 - 2 | 26,6 (24 - 30,6) | 6,85 (6,3 - 7,4) | 2 | -1,91 (-2,66 / -1,16) | -4,5 (-6,03 / -2,96) | -3,48 (-3,85 / -3,11) | -3,27 (-3,63 / -2,91) | -9,84 (-9,86 / -9,81) | -2,22 (-2,72 / -1,71) | |
| Grande | ABA | 10 - 0 | 25,2 (19 - 29,6) | 0 | | | | | | | | |
| Ichilo | PVI | 7 - 0 | 26 (22 - 27,5) | 0 | | | | | | | | |
| Mamoré | COOP | 17 - 4 | 27 (24 - 29) | 7,3 (6,9 - 7,6) | 3 | -0,96 (-1,91 / -0,96) | -2,43 (-4,34 / -2,43) | -2,92 (-3,45 / -2,92) | -2,71 (-3,24 / -2,71) | -8,5 (-9,52 / -8,5) | -2,91 (-2,91 / -2,25) | |
| Itenez | VG | 10 - 1 | 27,5 (25 - 30,2) | 7,4 (7,4 - 7,4) | 1 | -1,7 | -3,88 | -4,27 | -4,08 | -9,52 | -2,87 | |
| Mamoré | GUA | 14 - 3 | 27,3 (24 - 30,8) | 6,7 (5,8 - 8,6) | 2 | -2,76 (-2,99 / -2,52) | -5,99 (-6,41 / -5,57) | -3,94 (-4,35 / -3,53) | -3,73 (-4,13 / -3,33) | -9,72 (-9,74 / -9,7) | -1,67 (-2,18 / -1,16) | |
| Madeira | PVE | 38 - 56 | 27,65 (25,1 - 30) | 7,28 (5,82 - 8,04) | 55 | -1,66 (-3,34 / -0,62) | -3,94 (-7,29 / -1,89) | -3,41 (-3,84 / -2,8) | -3,21 (-3,62 / -2,6) | -10,18 (-11,07 / -9,38) | -2,77 (-3,53 / -1,3) | |
| Purus | LAB | 24 - 32 | 29,05 (20 - 33,29) | 6,93 (5,95 - 7,64) | 30 | -2,17 (-4,53 / -0,89) | -5,18 (-9,83 / -2,64) | -4,13 (-4,93 / -3,48) | -3,94 (-4,73 / -3,28) | -10,74 (-11,63 / -9,92) | -2,63 (-3,12 / -2,21) | |
| Amazone | OBI | 45 - 29 | 28,89 (28 - 31) | 6,96 (6,19 - 7,42) | 25 | -2,37 (-3,62 / -1,35) | -5,54 (-8,12 / -3,52) | -4,3 (-4,52 / -3,68) | -4,09 (-4,32 / -3,48) | -9,88 (-10,22 / -9,47) | -2,61 (-2,96 / -2,2) | |

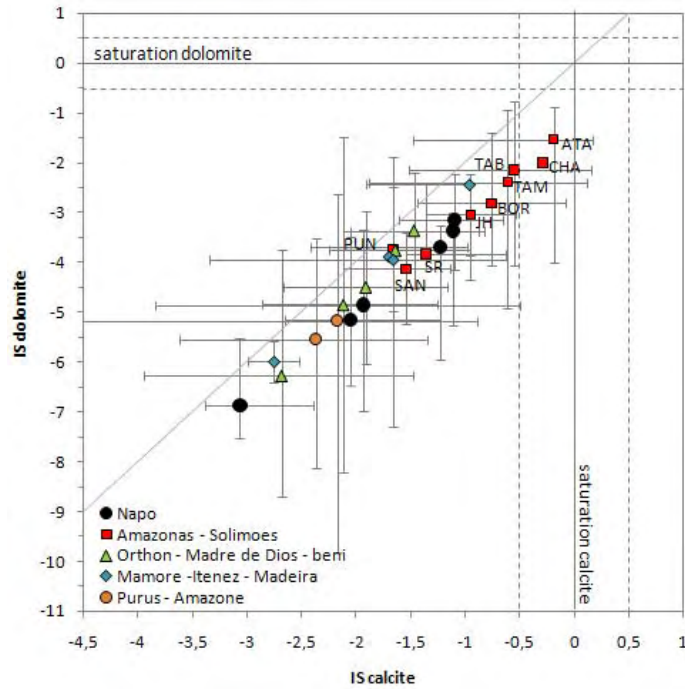


Figure 1 . Indice de saturation (IS) pour la calcite et la dolomite aux stations de la zone d'étude (légende pour les stations de l'Amazonas – Solimões). Les valeurs minimum et maximum sont reportées à travers la barre d'erreur.

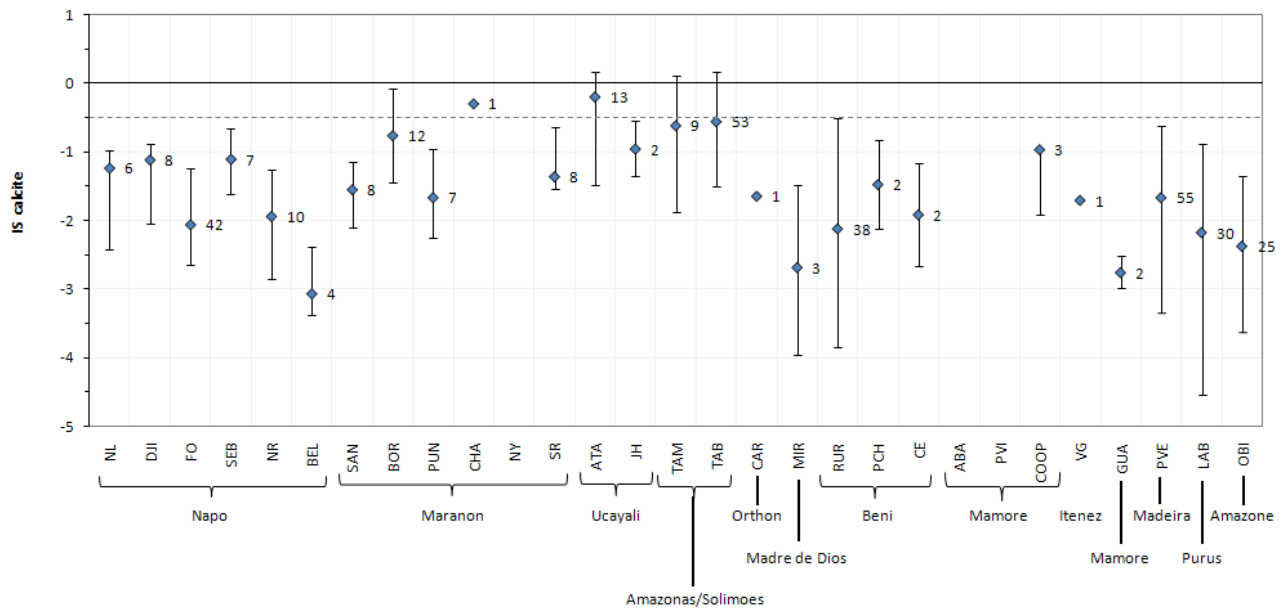


Figure 2 . Indice de saturation (médiane, minimum, maximum) vis-à-vis de la calcite aux stations de l'aire d'étude. Le nombre d'échantillons utilisé est reporté à côté du point concerné.

L'ensemble des eaux échantillonnées est sous-saturé pour les minéraux caractéristiques des évaporites (anhydrite, gypse, halite) ainsi que pour la dolomite (Tableau 1, Figure 1). A la plupart des stations les eaux sont sous-saturées vis-à-vis de la calcite. Les valeurs médianes de IS calcite calculées pour les stations sud du Marañón, de l'Ucayali et de l'Amazonas (CHA, BOR, ATA, JH, TAM, TAB) sont cependant relativement proche de la saturation. Si l'on considère la gamme de IS calcite -0,5 à 0,10 comme proche de l'équilibre ($IAP = K \pm 30\%$), les

échantillons des contextes andins du Marañón et de l'Ucayali (BOR, CHA, ATA) et ceux des stations d'avant-pays de l'Amazonas et du Solimões (TAM, TAB) sont proches de l'état d'équilibre. Cela signifie que pour les périodes correspondant à ces prélèvements, la calcite se dissout plus difficilement. Les sédiments dérivés de l'érosion physique des milieux calciques ne seraient donc pas facilement altérés au cours de leur transport dans ces zones. Concernant cette zone, nous disposons de séries temporelles des paramètres physico-chimiques in-situ associée à la chimie des eaux uniquement pour les stations ORE-HYBAM. Il s'agit des stations de Borja (Marañón), d'Atalaya (Ucayali) en sortie des Andes et de celle de Tabatinga sur l'Amazonas-Solimões.

Le faible nombre d'échantillons disposant d'une donnée de pH in situ ne nous permet cependant pas de présenter le lien de ce paramètre avec le débit, néanmoins, l'observation des hydrogrammes des stations de Borja et Atalaya (Figure 3) montre que la variabilité de cet indice ne semble pas lié au premier ordre à la variabilité hydrologique. Dans le cas de Borja (Haut Marañón) il peut être très variable. Dans le cas de Atalaya (Ucayali) il semble relativement stable dans le temps.

Sur la base d'un échantillonnage ponctuel au cours de leurs expéditions dans le contexte andin, Stallard et Edmond (1983) ont relevés une distribution relativement similaire à celle présentée sur la figure 1. Parmi ces échantillons, les eaux des tributaires du Marañón et de l'Ucayali sursaturés vis-à-vis de la calcite sont prélevées dans les bassins à lithologie carbonatée prédominante.

Le calcul de la pression partielle de CO_2 (pCO_2) indique que l'eau de rivière à ces stations est sursaturée en CO_2 par rapport à l'atmosphère. En effet, les valeurs médianes de pCO_2 ($\text{pCO}_2 = 10^{IS \text{ CO}_2}$) sont comprises entre $6 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ atm, soit près de 1,8 à 65 fois le pCO_2 de l'atmosphère (3.5×10^{-4} atm). Les eaux des sols et des nappes et les eaux riches en matière organique sont généralement enrichies en CO_2 comparativement à l'atmosphère. Stallard et Edmond (1983) montrent que la plupart des eaux de l'Amazonie sont sursaturées en CO_2 vis à vis de l'atmosphère selon un ratio $\text{pCO}_2 \text{ eaux}/\text{pCO}_2 \text{ atm}$ compris entre 5 et 100. Ils interprètent cette observation comme une faible différence entre le pH moyen des sols/nappe et des eaux du chenal principal. Parmi les échantillons andins de ces auteurs, ce rapport peut être proche de 1 ou inférieur, cette observation est interprétée comme étant liée à un pH des eaux des rivières élevées comparativement au pCO_2 des sols. Parmi les résultats présentés dans cette étude, pour un hydrosystème donné, le pCO_2 diminue d'amont vers l'aval avec des valeurs de pCO_2 dans les Andes plus proches des valeurs atmosphériques.

⇒ L'étude de ces indices montre que ces bassins du Haut Amazonas peuvent être relativement proches de la saturation vis à vis de la calcite. Des sédiments composés de calcite exportés dans cette zone seront donc plus difficiles à altérer dans ces eaux.

Notons que la géochimie des sédiments d'amont vers l'aval montre une diminution des rapports Ca/Al depuis les bassins andins (Borja et Rurrenabaque respectivement sur le Marañón et le Beni) vers les stations d'avant-pays (San Regis et Riberalta respectivement) (Bouchez, 2009). Cette observation montre que les carbonates potentiellement exportés sous forme particulière par ces bassins sont altérés dans la première zone de dépôt que constitue la

zone d'avant-pays. A cette échelle, l'état de saturation du système ne serait donc pas un facteur limitant à la dissolution des carbonates.

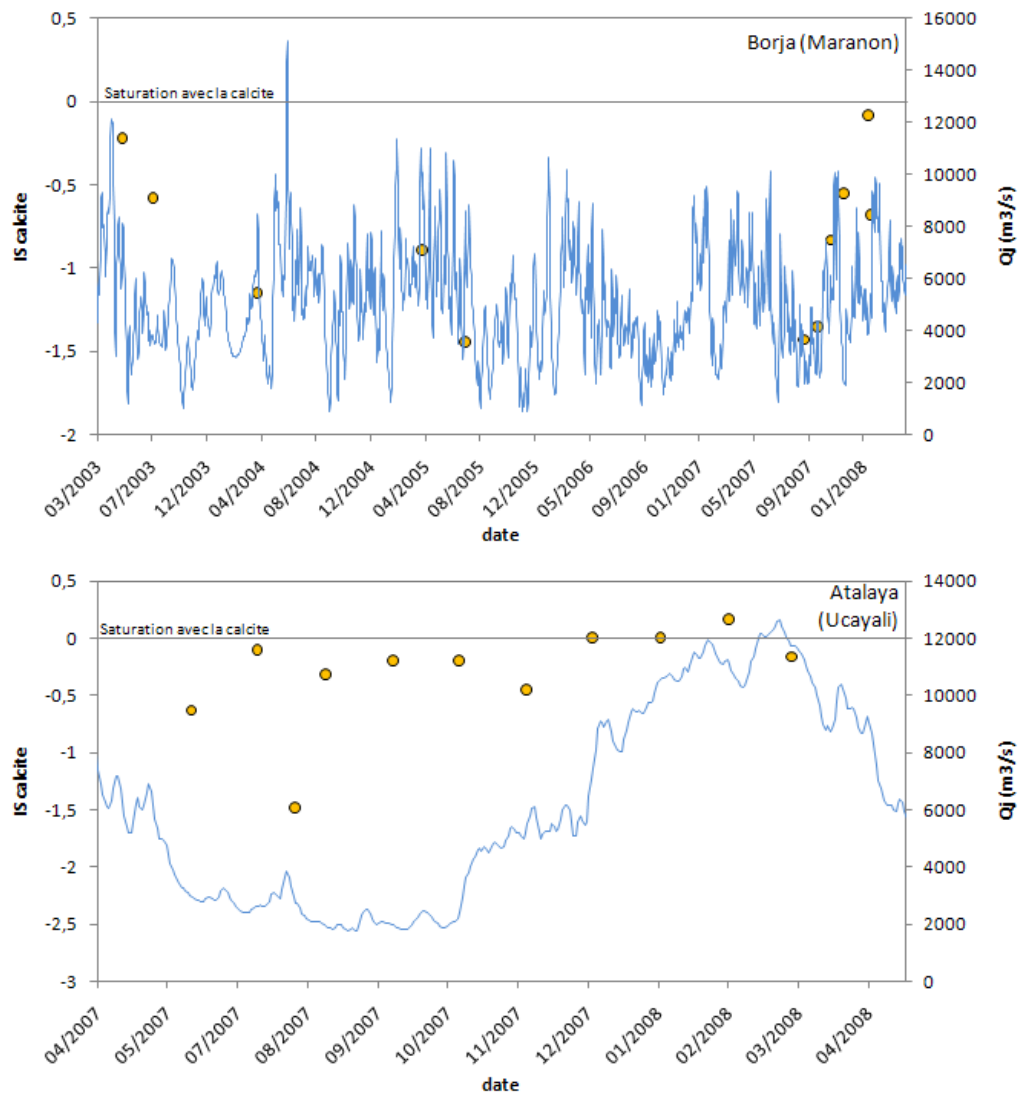


Figure 3 . Hydrogramme et indice de saturation de la calcite aux stations ORE-HYBAM de Borja (Haut Marañón) et Atalaya (Ucayali).

