

Année
2017 - 2018



Mémoire de fin d'études de master 2
Spécialité Hydrologie, Hydrogéologie et Sols

Étude de l'hydrogéochimie des systèmes karstiques dans les Andes du Pérou

« Contrôle de l'altération des carbonates en milieu orogénique
tropical le long d'un gradient altitudinal et climatique »

Étudiant :

Francesco Angelo Salvatore Ulloa Cedamanos.

Encadrants :

Jean-Sébastien Moquet (IPGP)
Jean-Loup Guyot (IRD-Pérou, GET Toulouse),
Damiens Calmels (Université Paris Sud 11, GEOPS),
Julien Bouchez (IPGP).



Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à Jean-Sébastien Moquet pour son soutien constant, sa confiance, son amitié et ses conseils pour résoudre les difficultés qui sont apparues tout au long de la réalisation de cette étude. Jean Loup Guyot qui avec son énorme expérience et sa passion pour les karts m'a encouragé à m'immerger dans ce vaste domaine et aussi à découvrir les beautés cachées de mon pays. Damiens Calmels, mon professeur au long de mes études du Master, qui m'a instruit aux bases de la géochimie et qui m'a montré qu'il y a toujours un moyen d'améliorer ce qui est déjà fait. Julien Bouchez qui a toujours trouvé un moyen de résoudre un problème qui me semblait complexe et qui m'a initié au domaine, nouveau pour moi, des isotopes.

Aussi, je remercie à Gaël Monvoisin, Aurélie Noret, Pierre Agrinier et Caroline Gorge, sans lesquels les mesures de laboratoires n'auraient pas pu être réalisées et aussi pour m'avoir expliqué le fonctionnement de chaque appareil de mesure.

Bien évidemment, mes remerciements vont aussi à Xavier Robert pour son soutien, son amitié, ses conseils et ses enseignements sur la géologie et la tectonique du Pérou pendant la campagne d'échantillonnage. Carol Romero pour les nuits tardives préparant le matériel ainsi que pour son aide constante sur le terrain, et bien-sûr, pour avoir partagé avec moi, cette belle expérience en connaissant les endroits les plus reculés et « chouettes » de notre pays.

Je n'oublie pas non plus Liz Hidalgo, qui a su trouver le temps pour discuter et me conseiller sur les possibles phénomènes hydrologiques et géochimiques que génèrent les systèmes karstiques andins péruviens.

Merci beaucoup au SNO HYBAM, au SNO KARST et à l'Infrastructure de Recherche OZCAR pour avoir permis le déroulement de cet ambitieux projet et aussi aux institutions péruviennes et françaises impliquées dans cette recherche : Institut géophysique du Pérou (IGP), Institut Géologique, Minier et Métallurgique du Pérou (INGEMMET), Université Nationale Toribio Rodríguez Mendoza (UNTRM, Chachapoyas), Institut de Recherche pour le Développement au Pérou (IRD-Pérou), Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) et Laboratoire de Géosciences de l'Université de Paris Sud (GEOPS). Je remercie également le Service National des Aires Naturelles Protégées du Pérou (SERNANP) pour avoir autorisé l'échantillonnage dans certains parcs nationaux, et en particulier toute l'équipe du Rio Abiseo pour son aide sur le terrain. Merci aux financements des programmes Émergences de la Ville de Paris et du réseau RBV pour avoir permis la réalisation de ce stage.

Merci à mes camarades du Master avec qui j'ai partagé de nombreuses expériences agréables et aux enseignants pour cette année, en particulier à Mme. Veronique Durand et Christelle Marlin.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille pour leur soutien ; même s'ils n'ont pas été physiquement là, ils m'ont toujours soutenu.

Résumé

Cette étude est une recherche sur l'hydrogéochimie des systèmes karstiques des bassins ando-Amazonien au Pérou. Ces systèmes karstiques, formés principalement de carbonates, constituent un champ d'étude idéal pour mieux comprendre les processus d'altération des carbonates en milieu tropical orogénique ainsi que leur généralisation, très peu connus actuellement. C'est ainsi que j'ai échantillonné entre le 16 février et le 06 mars 2018, 35 résurgences karstiques au nord (Cajamarca, Amazonas et San Martin) et centre (Huánuco, Junin et Lima) des Andes péruviennes, distribuées le long d'un fort gradient altitudinal/climatique/écologique (400 à >4000m ; <10 à >20°C ; <250 à >4000 mm/an).

Les objectifs de cette étude sont : (1) Etudier les contrôles environnementaux dans l'altération de carbonates en milieu tropical orogénique soumise à de forts gradients : les Andes péruviennes en Amérique du Sud. (2) Réaliser une première estimation des taux d'altération chimique de carbonates (CWR_{carb}), ainsi que des taux de consommation de CO_2 pour ces systèmes karstiques andins.

La chimie de l'eau de résurgences échantillonnées est dominée par Ca^{2+} (58,3 à 95,4 Eq% de la charge cationique) et HCO_3^- (67,1 Eq% à 99,8 Eq% de la charge anionique), reflétant l'empreinte de la dissolution de carbonates par le CO_2 atmosphérique/biogénique. Ce résultat a été confirmé par la quantification/la discrimination des différentes sources des éléments majeurs, qui révèle cependant une influence significative des évaporites pour 8 résurgences. De plus, nos résultats suggèrent la présence des phénomènes de dissolution et de précipitation de carbonate secondaire qui influencent les rapports élémentaires exportés par le système karstique.

Le paramètre de premier ordre qui contrôle les taux d'altération est la précipitation (run-off). Ensuite les paramètres de second ordre ont été identifiés à partir de la comparaison avec la somme de concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} , qui permet d'estimer directement la quantité de carbonate altéré. Trois zones altitudinales ont été définies : les basses altitudes (< 1000 m.), les moyennes altitudes (>1000 à 3000 m.) et les hautes altitudes (>3000 m.). La relation trouvée est de type boomerang inversée. Une décroissance des concentrations (de 2229 jusqu'à 238 $\mu mol.l^{-1}$) est tout d'abord observée au passage des hautes à moyennes altitudes (de 4050 à 1450 m, de 11 à 16°C) et ensuite une montée (de 1100 jusqu'à 1750 $\mu mol.l^{-1}$) au passage des moyennes à basses altitudes (de 950 à 400 m, de 17 à 23°C). L'influence potentiel de chaque paramètre environnemental (température/altitude et végétation) sur ce gradient hydrochimique a été exploré. C'est ainsi que la distribution spatiale des concentrations répond à deux processus antagonistes. D'une part, la température assez faible dans les hautes altitudes permettrait de dissoudre plus facilement le CO_2 (contrôle thermodynamique) et d'autre part, l'augmentation de la pCO_2 du sol dûe à une végétation plus abondante dans les basses altitudes accroîtrait la source d'acidité disponible pour l'altération de carbonates.

Comme la plupart de résurgences ne disposent pas de suivi hydro-climatique, j'ai utilisé le produit raster PISCO pour obtenir les précipitations et les températures de l'air moyennes annuelles. Ainsi, l'évapotranspiration de chaque sous bassin a été estimé selon 5 méthodes empiriques. Par ailleurs, le bassin topographique de chacune des résurgences a été déterminé. Il apparaît que la précipitation de la base de données PISCO est généralement sous-estimée, que l'évapotranspiration (réelle et potentielle) est généralement élevée en comparaison à la précipitation et que l'estimation des surfaces de bassin versant est très différente du bassin topographique (captation karstique) dans le cas d'au moins 18 résurgences.

Les CWR_{carb} dans les Andes péruviennes varient de 10 à 578 t / km^2 /an, ce qui correspond à 4-231 mm/ka de carbonate dissout ; en trouvant les taux les plus élevés dans la zone centrale des Andes péruviennes. De même, avec un taux de consommation moyen de CO_2 de $1,4 \pm 2,5.10^6$ mol/ km^2 /an, les résurgences andines sont particulièrement actives en termes de consommation de CO_2 atmosphérique.

Ces résultats soulignent l'importance des systèmes karstiques andins du Pérou qui, grâce à leur altération, pourraient aider à compenser l'augmentation du CO_2 atmosphérique et, en même temps, être une source importante d'éléments dissous (nutriments) dans le fleuve Amazone.

Mots-clés : Altération de carbonates, systèmes karstiques, Andes, consommation de CO_2 , facteurs environnementaux, hydrogéochimie, hydrologie.

Abstract

This study is a research on the hydrogeochemistry of the karstic systems of the Andean-Amazon basins in Peru. These karst systems, formed mainly by carbonates, constitute an ideal field of study to better understand their weathering processes, as well as their generalization in the tropical orogenic environment, little known at present. This is how samplings were carried out between February 16 and March 6, 2018 in 35 karstic resurgences in the north (Cajamarca, Amazonas and San Martín) and in the center (Huánuco, Junín and Lima) of the Peruvian Andes, distributed along a strong altitudinal/climatic/ecological gradient (400 to > 4000 m, < 10 to > 20°C, < 250 to > 4000 mm/year).

The objectives of this study are: (1) To study the environmental controls in the carbonates weathering in an orogenic tropical environment: the Peruvian Andes in South America. (2) Have a first notion of the chemical weathering rate of carbonates (CWR_{carb}), as well as the rate of consumption of CO_2 resulting from its weathering.

The water chemistry of the resurgences sampled is dominated by Ca^{2+} (58,3 to 95,4% Eq of the cationic charge) and HCO_3^- (67,1 Eq% à 99,8 Eq% of the anionic charge), which reflects the imprint of the dissolution of carbonates by the atmospheric/biogenic CO_2 . This result was confirmed by the quantification/discrimination of the different sources of the major elements, which in turn revealed a significant influence of evaporites for a total of 8 resurgences. In addition, our results suggest the presence of secondary carbonate dissolution and precipitation phenomena that influence elemental ratios exported by the karst system.

The first-order parameter that controls weathering rates is obviously precipitation. Subsequently, the second order parameters have been identified from the comparison with the sum of the Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations, which allows to directly estimate the amount of weathered carbonate. Three altitude zones were defined: low altitudes (<1000 m), medium altitudes (> 1000 to 3000 m) and high altitudes (> 3000 m). The relationship exhibited is of the inverted boomerang type. A decrease in concentrations (2229 to 238 $\mu mol.l^{-1}$) is observed in the passage from high to medium altitudes (4050 - 1450 m, from 11 to 16°C) and then an increase (from 1100 - 1750 $\mu mol.l^{-1}$) for the passage of means at low altitudes (950 to 400 m, from 17 to 23°C). The potential influence of each environmental parameter (temperature/altitude, vegetation) on this hydrochemical gradient has been explored. This is how the spatial distribution of concentrations responds to two antagonistic processes. On the one hand, the sufficiently low temperature at high altitudes would allow CO_2 to be dissolved more easily (thermodynamic control) and, on the other hand, the increase in pCO_2 of the soil due to more abundant vegetation at low altitudes would increase the source of acidity available for the carbonates weathering.

Because most resurgences do not have hydroclimatic monitoring, the PISCO raster product was used to obtain the average annual data of precipitation and air temperature. Likewise, the evapotranspiration of each sub-basin was estimated with 5 empirical methods. In addition, the topographic basins of each of the resurgences were determined. The results suggest that the precipitation of the PISCO database is generally underestimated, that the calculated evapotranspiration (actual and potential) is generally high in the face of precipitation and that the watershed areas would be different from the areas of the topographic basins (possible karstic capture), in at least 18 resurgences.

The CWR_{carb} in the Peruvian Andes vary from 10 to 578 t/km²/year, which corresponds between 4 and 231 mm/ky of carbonate removed, finding the highest rates in the central zone of the Peruvian Andes. Similarly, with an average CO_2 consumption rate of $1.4 \pm 2,5 \cdot 10^6$ mol/km²/year, Andean resurgences are particularly active in terms of atmospheric CO_2 consumption.

These results highlight the importance of the Andean karst systems of Peru that, through their weathering, could help to compensate the increase of atmospheric CO_2 and, at the same time, they would be an important source of dissolved elements (nutrients) of the Amazon River.

Keywords: Carbonates weathering, karst systems, Andes, CO_2 consumption, environmental factors, hydrogeochemistry, hydrology.

Resumen

Este estudio es una investigación sobre la hidrogeoquímica de los sistemas kársticos de las cuencas andino-amazónicas en Perú. Estos sistemas kársticos, formados principalmente por carbonatos, constituyen un campo de estudio ideal para comprender mejor sus procesos de alteración, así como su generalización en el entorno orogénico tropical, muy poco conocido en la actualidad. Así es como se realizaron muestreos entre el 16 de febrero y el 06 de marzo de 2018 en 35 resurgimientos kársticos en el norte (Cajamarca, Amazonas y San Martín) y en el centro (Huánuco, Junín y Lima) de los Andes peruanos, distribuidos a lo largo de un fuerte gradiente altitudinal/climático/ecológico (400 a > 4000 m, <10 a > 20°C, <250 a > 4000 mm/año).

Los objetivos de este estudio son: (1) Estudiar los controles medioambientales en la alteración de carbonatos en un ambiente tropical orogénico: los Andes peruanos en América del Sur. (2) Tener una primera noción de la tasa de alteración química de los carbonatos (CWR_{carb}), así como la tasa de consumo del CO_2 resultante de su alteración

La química del agua de las resurgencias muestreada está dominada por Ca^{2+} (58,3 a 95,4 %Eq de la carga catiónica) y HCO_3^- (67,1 Eq% a 99,8 Eq% Eq de la carga aniónica), lo que refleja la impronta de la disolución de carbonatos por el CO_2 atmosférico/biogénico. Este resultado fue confirmado por la cuantificación/discriminación de las diferentes fuentes de los elementos mayores, que a su vez revelaron una influencia significativa de las evaporitas para un total de 8 resurgencias. Además, nuestros resultados sugieren la presencia de fenómenos de disolución y precipitación de carbonato secundario que influyen en las proporciones elementales exportadas por el sistema kárstico.

El parámetro de primer orden que controla las tasas de alteración es, evidentemente, la precipitación. Posteriormente, los parámetros de segundo orden han sido identificados a partir de la comparación con la suma de las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} , que permite estimar directamente la cantidad de carbonato alterado. Se definieron tres zonas de altitud: las bajas altitudes (<1000 m), las altitudes medias (>1000 hasta 3000 m) y las altas altitudes (>3000 m). La relación exhibida es de tipo boomerang invertido. Una disminución de las concentraciones (2229 a 238 $\mu mol.l^{-1}$) se observa en el paso de altas a medias altitudes (4050-1450 m, de 11 a 16°C) y luego un aumento (de 1100-1750 $\mu mol.l^{-1}$) para el paso de medias a bajas altitudes (950 a 400 m, de 17 al 23°C). La influencia potencial de cada parámetro ambiental (temperatura/altitud, vegetación) sobre este gradiente hidroquímico ha sido explorado. Es así como la distribución espacial de las concentraciones responde a dos procesos antagónicos. Por un lado, la temperatura suficientemente baja en las altas altitudes permitiría que se disuelva más fácilmente el CO_2 (control termodinámico) y, por otro lado, el aumento de la pCO_2 del suelo debido a una vegetación más abundante en las bajas altitudes acrecentaría la fuente de acidez disponible para la alteración de los carbonatos.

Como la mayoría de los resurgimientos no tienen monitoreo hidroclimático, se utilizó el producto ráster PISCO para obtener los datos anuales promedios de la precipitación y la temperatura del aire. Así mismo, la evapotranspiración de cada subcuenca se estimó con 5 métodos empíricos. Además, se determinaron las cuencas topográficas de cada una de las resurgencias. Los resultados sugieren que la precipitación de la base de datos PISCO es generalmente subestimada, que la evapotranspiración calculada (real y potencial) es generalmente elevada frente a la precipitación y que las áreas de las cuencas hidrográficas serían diferentes a las áreas de las cuencas topográficas (posible captura kárstica), en al menos 18 resurgencias.

Los CWR_{carb} en los Andes peruanos varían de 10 a 578 t / $km^2/año$, lo que corresponde entre 4 y 231 mm/ka de carbonato eliminado, encontrando las tasas más altas en la zona central de los Andes peruanos. De manera similar, con una tasa de consumo promedio de CO_2 de $1,4 \pm 2,5 \cdot 10^6$ mol/ $km^2/año$, las resurgencias andinas, son particularmente activas en términos de consumo de CO_2 atmosférico.

Estos resultados resaltan la importancia de los sistemas kársticos andinos del Perú que, a través de su alteración, podrían ayudar a compensar el aumento de CO_2 atmosférico y, al mismo tiempo, serían una fuente importante de elementos disueltos (nutrientes) del río Amazonas.

Palabras claves: Alteración de carbonatos, sistemas kársticos, Andes, consumo de CO_2 , factores ambientales, hidrogeoquímica, hidrología.

Sommaire

Introduction.....	1
I. Présentation de la zone d'étude.....	2
1.1. Contexte géographique.....	2
1.2. Contexte tectonique et géologique.....	3
1.3. Contexte hydroclimatique.....	4
II. Matériels et méthodes.....	7
2.1. Campagne d'échantillonnage.....	7
2.2. Caractérisation hydrologique des résurgences.....	8
2.2.1. Délimitation des bassins versants.....	8
2.2.2. Données de précipitation, d'évapotranspiration et de température de l'air.....	10
2.3. Caractéristiques géochimiques.....	11
2.3.1. Approche Thermodynamique.....	11
2.3.2. Pression partielle de CO₂ et indice de saturation vis à vis de la calcite (IS-c).....	2
III. Résultats.....	4
3.1. Caractéristiques hydrologiques des eaux de résurgences.....	4
3.2. Caractéristiques physicochimiques des eaux de résurgences.....	8
3.3. Isotopes stables de l'eau, isotopes du carbone et isotopes du strontium.....	12
IV. Discussion.....	13
4.1. Caractéristiques hydrologiques des eaux de résurgences.....	13
4.1.1. Origine des eaux des résurgences.....	13
4.1.2. Paramètres hydrologiques dans les bassins versant des résurgences.....	17
4.2. Sources des éléments majeurs dans les eaux de résurgences.....	20
4.2.1. Apport atmosphérique.....	20
4.2.2. Apport anthropogénique.....	20
4.2.3. Apport de l'altération.....	21
4.2.4. Synthèse de la discrimination des sources.....	22
4.3. Phénomène de dissolution et précipitation secondaire.....	24
4.4. Gradient d'altération de carbonates : Contrôle sur les flux spécifiques.....	25
4.5. Gradient d'altération de carbonates : contrôle sur les concentrations.....	28

4.4.1.	<i>Rôle de la température et de l'altitude</i>	28
4.4.2.	<i>Rôle de la pCO_2 et de la végétation</i>	29
4.4.3.	<i>Autres facteurs qui influencent les concentrations des carbonates</i>	33
4.6.	Calcul du taux de consommation de CO_2	35
V.	Conclusions	37
VI.	Références bibliographiques	38
	Annexes	43
	<i>Annexe 1 : Détail de la géologie de la zone d'étude par groupe/formation</i>	44
	<i>Annexe 2 : Bassins versant topographiques des résurgences échantillonnées calculées par ArcGIS</i>	47
	<i>Annexe 3 : Calculs et résultats des différentes méthodes d'estimation de l'évapotranspiration (réelle et potentielle ou de référence)</i>	48
	<i>Annexe 4 : Description des méthodes utilisées dans les analyses géochimiques</i>	50
	<i>Annexe 5 : Résultats des mesures in-situ de la campagne d'échantillonnage</i>	53

Table des Matières

Listes de Figures :

Figure 1. Régions naturelles du Pérou : La côte, la montagne et la forêt. La montagne est composée par les Andes dont l'altitude et les caractéristiques varient selon leur emplacement sur le Pérou (latitude): septentrional, central et méridional. La forêt est composée par l'haute forêt (secteur incliné à droite des andes) et la basse forêt (secteur plate autour de la rivière). Acquis et modifié du SINIA (Système Nationale d'Information Environnementale du Pérou).....	2
Figure 2. Localisation géographique des résurgences échantillonnées (points bleus) avec la carte des formations géologiques karstiques, les sous bassin versants et le réseau hydrographique. En haut : zoom sur la partie nord de la zone d'étude. En bas : zoom sur la partie sud de la zone d'étude. La cordillère des Andes est incluse dans la surface blanche au long de l'aire centrale du Pérou. Localisation des lithologies carbonatées (INGEMMET). Légende : Kis-m = Crétacé inférieur supérieure marine ; Ts-Ji-m = Trias supérieur Jurassique inférieur marin.	5
Figure 3. Réseau hydrographique (lignes bleus) et bassins versants (surfaces colorées) du Pérou. À gauche : Bassins versants du Pérou. À droite : Sous-bassins versants du bassin versant du Marañón. Acquis et modifié du SINIA (Système Nationale d'Information Environnementale du Pérou).	6
Figure 4. À gauche : Mesure du débit de la rivière Olia avec un étudiant de l'Université Toribio Rodríguez de Mendoza. À droite : Détermination de l'alcalinité de l'échantillon de la résurgence d'Agua Claras	7
Figure 5. À gauche : Début de l'échantillonnage de la résurgence de Ojo de Mullo, avec les habitants de la région. À droite : Filtration des échantillons de résurgence de Río Negro.	8
Figure 6. Relation entre l'altitude et la température : Les lignes jaune et verte montrent la corrélation de l'altitude mesurée sur le terrain et l'altitude moyenne du bassin topographique vs la température de l'eau respectivement. Les lignes bleu et orange montrent la corrélation de l'altitude mesurée sur le terrain et l'altitude moyenne du bassin topographique vs la température de l'air respectivement.....	7
Figure 7. Diagrammes ternaires représentant la quantité équivalente des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} et $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) et anions (Cl^- , HCO_3^- et SO_4^{2-}) dans les eaux de résurgences. Les échantillons sont regroupés par altitude. Les données ne sont pas corrigées des apports atmosphériques.	11
Figure 8. Distribution de la précipitation moyenne journalière (variation de couleur) en Amérique du sud, direction des vents (flèches) et position des Andes (lignes pointillées noires). (Modifiée de Bershaw et al., 2016)	13
Figure 9. Caractéristiques isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ vs. δD) des précipitations sur les résurgences échantillonnées à différentes altitudes (N=35). Relation $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD (LMLW) pour les différents bassins de l'Amazonie : Alto Mayo (Nord-est du Pérou (Ampuero, 2016), Manaus (Brésil) (Victoria et al., 1991) et Plateau Andin (Sud-est du Pérou) (Lamb et al., 2012).....	14
Figure 10. Comportement de $\delta^{18}\text{O}$ en face de paramètres environnementales. (a) Relation avec la température, (b) Relation avec l'altitude – effet d'altitude liée à la température (Température vs Altitude, $r^2 = 0,96$, figure 4) (c) Relation avec la précipitation – effet de masse. Les symboles jaunes correspondent à hautes altitudes, les verts correspondent à moyennes altitudes et les oranges correspondent à basses altitudes.	16

Figure 11. Relation entre la précipitation moyenne annuelle et l'altitude des différentes résurgences échantillonnées. Les triangles jaunes, verts et oranges représentent les hautes, moyennes et basses altitudes, respectivement. Les nuages de points carrés bleus et marrons représentent l'ensemble des précipitations obtenues de PISCO de la zone nord et sud d'étude respectivement. Les points noirs représentent 391 stations localisées dans les pays du bassin amazonien (Bolivie, Pérou, Equateur et Colombie) étudiés par Espinoza et al. (2009).	18
Figure 12. Relation entre le Cl et le Na ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) après avoir retiré l'apport atmosphérique à différentes altitudes. Trois zones sont mises en évidence, suggérant des apports différents de ceux de la dissolution du carbonate.	21
Figure 13. Contribution moyenne des différentes sources en % du teneur en Calcium et du teneur total des cations ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) pour chaque résurgence échantillonnée.	23
Figure 14. Evolution de la variation de la composition isotopique en Sr des eaux de résurgence en fonction du ratio Ca/Sr et une suggestion des processus secondaires de précipitation/dissolution de carbonates (ligne bleue en pointillé)	25
Figure 15. Comportement des taux d'altération de carbonates en face de la précipitation. Les symboles jaunes correspondent à hautes altitudes, les verts correspondent à moyennes altitudes et les oranges correspondent à basses altitudes.	27
Figure 16. Altération de carbonates indiquée par les concentrations de $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) en fonction de la température. En plus des résurgences échantillonnées, les données de la base de données mondiale GLORICH des rivières et résurgences carbonatées, est ajoutée pour référence (extraite de Gaillardet et al., 2018).	28
Figure 17. Relation entre la pCO_2 et le ^{13}C . Les symboles jaunes correspondent à hautes altitudes, les verts correspondent à moyennes altitudes et les oranges correspondent à basses altitudes.	32
Figure 18. Altération de carbonates indiquée par les concentrations de $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) et l'indice de saturation vis-à-vis à la calcite en fonction des paramètres environnementales : (a) la température (liée à l'altitude, $r^2=0,96$) avec lignes pointillés qui représentent la pCO_2 thermodynamique en variant de $10^{-3,5}$ et $10^{-1,5}$ (variation de $10^{-0,5}$ entre chaque ligne pointillé), (b) la pCO_2 avec 2 lignes pointillés qui représentent l'équilibre thermodynamique vis-à-vis à la calcite à températures de 10 et 25°C et (3) la précipitation.	31
Figure 19. Flux et taux de consommation de CO_2 par les de carbonates des 35 résurgences échantillonnées. Les barreaux d'erreurs indiquent la possible variation de $\pm 50\%$ de la précipitation.	36
Figure 20. Bassins versant topographiques de chacune de résurgences calculées avec l'outil ArcToolsHydro d'ArcGIS.	47
Figure 21. Spectromètre d'absorption atomique 240 FS Varian.	50
Figure 22. À gauche : Mesure des anions au laboratoire GEOPS. À droite : le chromatographe Dionex ICS-1000.	51
Figure 23. Spectromètre d'absorption laser conventionnel DLT-100.	51
Figure 24. À gauche : Collecteur de fraction Ultimate 3000 DIONEX avec le passeur des échantillons Dionex AS DV. À droite : Neptune Plus™ High Resolution Multicollector ICP-MS.	52

Liste des tableaux :

Tableau 1. Valeurs des paramètres physicochimiques, hydrologiques et géologiques des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes. La géologie est représentée par les affleurements carbonatés Trias supérieur et du Jurassique inférieur marin (TsJi-m) et Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m).	5
Tableau 2. Concentrations en éléments majeurs, Sr et compositions isotopiques en Sr, CID, COD et compositions isotopiques en C, et isotopes stables de l'eau des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes.	9
Tableau 3. Comparaison des taux de consommation de CO ₂ pour le bassin andin amazonien calculés dans cette étude et de la littérature	36
Tableau 4. Résultats de l'échantillonnage effectué dans les systèmes karstiques andins du Pérou	53
Tableau 5. Résultats de l'estimation de l'évapotranspiration (réelle et potentielle) dans les résurgences des systèmes karstiques andins du Pérou.	48
Tableau 6. Modèles empiriques de calcul d'évapotranspiration réelle et potentielle	49

Introduction

Bien que les carbonates n'affleurent que sur 10-14% des surfaces continentales (*Chen et al., 2017*), leur altération chimique joue un rôle majeur à la fois dans les flux de transferts de CO₂ entre l'atmosphère et la zone critique (*Gaillardet et al., 1999 ; Hartmann et al., 2009*), dans la détermination des conditions de vie (conditions physico-chimiques et sources de nutriments) des milieux aquatiques (*De Montety et al., 2011*) et dans l'exportation de 45-60% des éléments dissous apportés à l'océan (*Gaillardet et al., 1999*). L'impact de l'altération des formations carbonatées sur les cycles court-terme et long-terme du carbone n'a cependant reçu qu'une attention limitée, comparativement aux formations silicatées. Les particularités de ces formations sont : (1) leur cinétique d'altération bien plus élevées que celles des roches silicatées ; (2) la précipitation potentiellement importante de carbonates secondaires (comme le cas emblématique des "travertins") à partir des produits de dissolution transportés par les hydrosystèmes.

La température de la surface terrestre est un paramètre de contrôle majeur de ces processus d'altération mais dans le cas de carbonates il agit dans deux sens antagonistes. D'une part, thermodynamiquement (dans un « monde minéral ») la capacité de dissolution des carbonates diminue avec l'augmentation de la température (*Zeebe and Wolf-Gladrow, 1997*) ; d'autre part, de plus fortes températures favorisent l'activité biologique qui elle augmente la pression partielle de CO₂ (pCO₂) et les teneurs en acides organiques dans la zone critique (*), favorisant ainsi l'altération. Récemment, *Calmels et al. (2014)* ont montré l'importance de ces contrôles le long d'un transect altitudinal/climatique/écologique (Température : 5 – 11°C et Précipitations : 1000 – 2200 mm/an) et écologiques (végétation et épaisseur de sol) en milieu tempéré (Jura, France). Afin d'évaluer la pertinence de ce contrôle à une échelle mondiale, *Gaillardet et al. (2018)* ont exploré la relation température vs l'intensité d'altération des carbonates sous différents climats. Ces auteurs soulignent notamment le manque crucial de données en milieu tropical alors que ces régions dominent pourtant les flux exportés aux océans.

Dans ce cadre, les Andes péruviennes, la deuxième chaîne de montagnes la plus importante du globe, constituent un domaine d'étude privilégié pour mieux contraindre ces processus et leur généralisation. Cette région concentre près de 90% des formations karstiques du bassin de l'Amazone, et a donc un rôle de premier plan sur les bilans d'exportation de matières dissoutes par l'Amazone. De même, le fleuve Amazone apporte près de 20% de l'eau douce ($\approx 200\,000\text{ m}^3/\text{s}$; *Callède et al., 2010*) à l'océan et représente 12% de l'altération chimique globale des carbonates (*Moquet et al., 2011 ; 2016a*). Par ailleurs, ces formations karstiques sont distribuées le long d'un fort gradient altitudinal (380 m à >4000 m), offrant ainsi l'opportunité d'explorer l'influence de paramètres environnementaux clés tels que le régime des précipitations, la température (<10 à >20°C), le relief et la végétation sur les flux et processus d'altération des carbonates.

Ainsi, ce stage s'est appuyé sur l'échantillonnage de 35 résurgences karstiques essentiellement situées dans les bassins versants des rivières Utcubamba (affluent du fleuve Marañón) et Alto-Mayo (affluent du fleuve Huallaga) dans les régions Amazonas et San Martin (Andes du nord du Pérou, versant Amazonien). Des échantillons supplémentaires ont aussi été prélevés dans le bassin de la rivière Chancay-Lambayeque (versant du Pacifique), le bassin de la rivière Perene affluent du fleuve Ucayali (versant Amazonien) et dans le bassin de l'Alto Cañete (versant du Pacifique) pour intégrer un extrême d'altitude (>4000 m). Ensuite, ces résurgences ont été analysées en utilisant une diversité de méthodes de laboratoire, pour ensuite interpréter ces résultats vis-à-vis des questionnements scientifiques clés pour la compréhension de l'altération des carbonates, tels que les phénomènes de dissolution et précipitation de carbonates secondaires, importants car ils peuvent influencer les rapports des éléments chimiques exportés par les systèmes karstiques lesquels permettent de tracer la contribution de l'altération des carbonates aux grands fleuves (comme l'Amazone).

Enfin, le présent travail s'attache à (1) estimer le rôle des massifs karstiques des Andes péruviennes dans les flux d'altération chimique des roches carbonatées et la consommation de CO₂ atmosphérique associée et (2) évaluer le contrôle des paramètres climatiques (précipitation et température ; directement ou via les types d'écosystème s'étageant depuis la forêt tropicale humide jusqu'aux prairies de haute altitude (les páramos) sur ces taux d'altération.

(*) La Zone Critique s'étend du sommet de la lithosphère à la base de l'atmosphère. C'est notre milieu de vie. Elle est le lieu d'échanges et de transformation de la matière et de l'énergie.

I. Présentation de la zone d'étude

Le Pérou, situé au sud de la ligne équatoriale, occupe la partie centrale et occidentale de l'Amérique du Sud. La cordillère des Andes le divise en trois régions : la côte (« costa »), la montagne (« sierra ») et la forêt (« selva ») ; ces deux dernières régions étant incluses dans notre zone d'étude.

La montagne est composée d'un système de cordillères. Elles sont alignées en chaînes parallèles : trois au nord, trois au centre et deux au sud du pays. Les Andes septentrionales sont plus basses et plus humides que la moyenne. Les Andes centrales sont les plus hautes et les plus abruptes, c'est là que se trouve le plus haut sommet du Pérou (Huascarán, 6768 m). Les Andes méridionales sont plus larges que les Andes centrales et septentrionales.

La forêt, située à l'est du pays, est une vaste région plane recouverte de végétation. Elle constitue près de 60% de la surface du Pérou. Elle peut être séparée en deux sous-domaines : la haute forêt et la basse forêt. La haute forêt ou « Rupa-Rupa » est située sur le flanc est des Andes. Elle se distribue sur des altitudes variant de 800 à 3500 m d'altitude. La cordillère des Andes pénètre ce domaine en formant des zones de fortes pentes. La basse forêt ou « Omagua » est située entre 780 et 80 m d'altitude avec une forme du relief principalement plate (*Dirección de Castrato Minero, 2016*). (*Figure 1*)



Figure 1. Régions naturelles du Pérou : La côte, la montagne et la forêt. La montagne est composée par les Andes dont l'altitude et les caractéristiques varient selon leur emplacement sur le Pérou (latitude) : septentrional, central et méridional. La forêt est composée par la haute forêt (secteur incliné à droite des andes) et la basse forêt (secteur plat autour de la rivière). Acquis et modifié du SINIA (Système Nationale d'Information Environnementale du Pérou).

1.1. Contexte géographique

La zone d'étude est séparée en deux sous-groupes : la partie nord et la partie sud (*Figure 2*). La zone d'échantillonnage de résurgences karstiques couvre essentiellement la partie nord du Pérou, en particulier les Andes septentrionales et la forêt amazonienne (27 échantillons sur 35) ; cependant quelques échantillons (8 échantillons) ont été prélevés dans la partie centrale du Pérou, notamment dans

les Andes du centre dans le but d'élargir le gradient d'altitude à étudier (l'altitude d'échantillonnage des résurgences karstiques varie entre 400 m et 4050 m).

Du point de vue des activités économiques, le Pérou est à la fois un pays agricole et minier depuis longtemps avant sa création en tant que république (XIX^{ème} siècle), puisqu'il possède une culture agricole provenant des Incas (XIII^{ème} siècle), et une richesse polymétallique encore aujourd'hui reconnue mondialement. Ces deux activités sont menées dans notre zone d'étude : une très forte activité minière dans la sierra et une activité agricole croissante dans la forêt.

1.2. Contexte tectonique et géologique

Du point de vue tectonique, le Pérou est soumis aux contraintes de la subduction selon un axe ouest-est de la plaque de Nazca sous la plaque continentale sud-américaine à une vitesse moyenne de 7-8 cm/an. Ce processus de subduction a formé la cordillère des Andes au cours du Jurassique quand ses premiers reliefs, modérés et sporadiques, émergent sur la marge occidentale du continent sud-américain (*Baby et al., 2009*). La cordillère des Andes a subi d'importants processus internes (tectonique) et de surface (altération, érosion, sédimentation) créant de fortes pentes et des surfaces très abruptes. A l'est de la cordillère, les sédiments produits par l'érosion andine ont été déposés là où il y avait auparavant une vaste portion de la mer, appelé Pebas. Cette zone correspond aujourd'hui à la plaine amazonienne (*Hoorn et al., 2010*).

La géologie de la zone d'étude présente des affleurements carbonatés karstiques de l'ère du Mésozoïque, l'un du Trias supérieur et du Jurassique inférieur marin (TsJi-m) et un second du Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m) (*Figure 2*). Chaque période présente des groupes/formations avec des caractéristiques inhérentes à l'étape de sa formation qui sont décrites en détail dans l'*Annexe 1*.

La première période du Trias supérieur et Jurassique inférieur (TsJi-m) est formée principalement par le groupe Pucará, s'étendant dans la cordillère orientale et dans la cordillère centrale, constituant une bande allongée et continue du sud au nord. Ce groupe est constitué de 3 formations : (1) la formation de Chambará avec des calcaires bitumineux et dolomitiques, (2) la formation d'Aramachay composée de calcaires et de niveaux de grès bitumineux, et (3) formation de Condorsinga, la séquence supérieure du groupe Pucará, composée par des calcaires foncés entrecoupés de niveaux de marnes de faible épaisseur, avec des fossiles abondants (*Cruzado et al., 2009 ; Castro, 2010 ; Dirección de Castrato Minero, 2016*). La seconde période du Crétacé inférieur à supérieur marin (Kis-m) est composée par plusieurs formations présentes actuellement dans la montagne et la forêt péruvienne. Pendant le crétacé moyen Plusieurs formations datent du Crétacé moyen. Dans la forêt péruvienne, la formation Chonta s'est développée de manière continue et est présente sous forme de bandes allongées. Elle est formée par des calcaires gris et des séquences de lutites avec des reliefs modérément abrupts, exploités pour l'agriculture (*Kummel, 1948 ; Gobierno Regional de Huánuco, 2016*). Dans la montagne, des formations comme Chulec (calcaires jaunâtres avec séquences sableux et marneux), Pulluicana (calcaires argileux grisâtres principalement), Pariatambo (calcaires bitumineux noirâtres avec alternance de lutites et restes de

mollusques) et Inca (intercalation de grès calcaires et lutites ferrugineux) peuvent être observées (Cruzado et al., 2009). Durant le crétacé supérieur deux formations et un groupe sont représentatifs : la formation Celendín (marnes entrecoupées de limons, de calcaires et gypses secondaires avec présence abondante de fossiles), la formation Cajamarca (calcaires micritiques et biomicritiques entrecoupés de calcaires arcillitiques) et le groupe Quiliquiñan (divisé en formations Coñor et Romirón et composé de limo-arcillites entrecoupées de lutites, de calcaires nodulaires et de marnes) (Tafur 1950 ; Benavides, 1956 ; Wilson 1984 ; INGEMMET, 1995 ; Cruzado et al., 2009 ; Castro, 2010).

Enfin, à la suite d'une étude géospatiale de l'information acquise des affleurements géologiques de l'INGEMMET. J'ai déterminé que parmi les 35 résurgences, 24 bassins drainent les formations TsJi-m et seulement 11 drainent celles Kis-m.

1.3. Contexte hydroclimatique

Le Pérou ne possède pas un climat exclusivement tropical ; l'influence des Andes et du courant de Humboldt dans le Pacifique entraînent une grande diversité climatique. La distribution et l'intensité des précipitations dépend de deux processus principaux de contrôle : l'effet orographique, dans les Andes, et la circulation de masses d'air du bassin amazonien depuis l'Océan Atlantique (Espinoza et al., 2005).

La partie « montagne » de la zone d'étude, est soumise à deux types de climats. Dans les zones situées entre 1000 et 3000 m d'altitude, le climat subhumide tempéré correspond à des températures moyennes d'environ 20°C et des précipitations de 500 à 1200 mm.an⁻¹. Les zones situées entre 3000 et 4000 mètres d'altitude sont soumises à un climat plus froid, avec des températures annuelles moyennes de 12 °C et, l'occurrence de gelées en hiver, et des précipitations annuelles de 700 mm en moyenne.

La partie « forêt » de la zone d'étude est soumise à deux types de climat. Le climat semi-tropical est très humide dans la haute forêt, avec des précipitations supérieures à 2000 mm.an⁻¹ et des températures moyennes d'environ 22°C qui varient peu au cours de l'année (la température maximale varie entre 33 et 36°C et la température minimale varie entre 8 et 15°C). Le climat tropical humide dans la basse forêt est caractérisé par des précipitations moyennes d'environ 2000 mm.an⁻¹ et des températures moyennes de 27°C (la température maximale varie entre 34 et 40°C et la température minimale varie entre 18 et 20°C) (Dirección de Castrato Minero, 2016).

La zone d'étude présente un régime de précipitations bimodal avec la période de précipitations la plus intense entre mars et mai et la deuxième période, moins intense, entre octobre et décembre. (Espinoza et al., 2009a). Le long des Andes, les précipitations ont tendance à décroître avec l'altitude : les zones situées entre ~800 et 900 m sont plus humides (~1600 mm.an⁻¹) que celles situées entre ~1300 et 2500 m (~855 mm.an⁻¹). Cependant, la topographie andine génère une distribution de pluies complexe et, en fonction de l'exposition des vallées à l'humidité transportée depuis le bassin de l'Amazone, des zones plus sèches ou plus humides peuvent exister à proximité selon l'exposition des versants à la circulation des masses d'air (Espinoza et al., 2009b ; Bustamante et al., 2016).

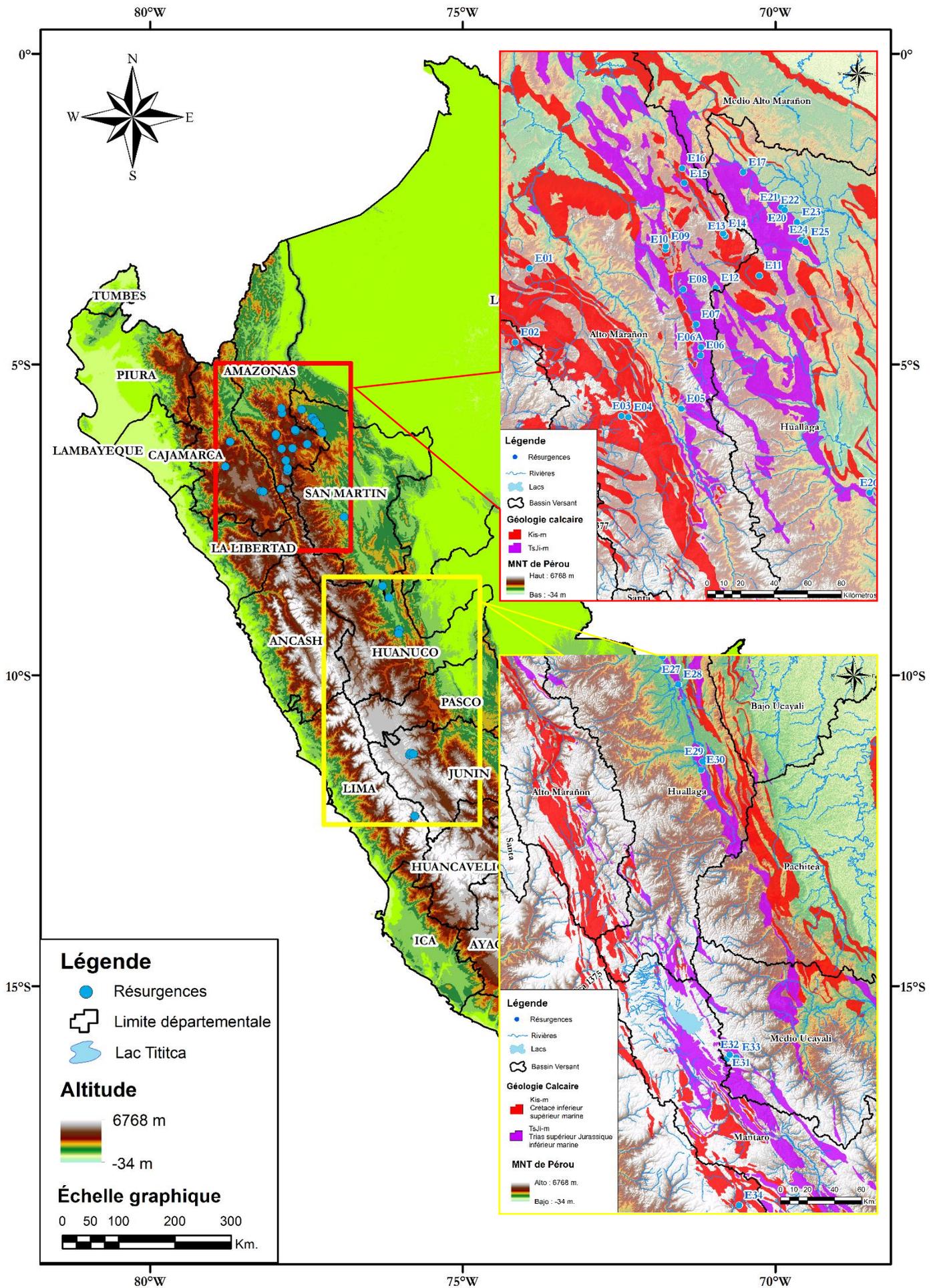


Figure 2. Localisation géographique des résurgences échantillonnées (points bleus) avec la carte des formations géologiques karstiques, les sous bassins versants et le réseau hydrographique. En haut : zoom sur la partie nord de la zone d'étude. En bas : zoom sur la partie sud de la zone d'étude. La cordillère des Andes est incluse dans la surface blanche au long de l'aire centrale du Pérou. Localisation des lithologies carbonatées (INGEMMET). Légende : Kis-m = Crétacé inférieur supérieure marine ; Ts-Ji-m = Trias supérieur Jurassique inférieur marin.

Sur le plan hydrologique, les plus grands volumes d'eau s'écoulent des Andes vers le versant Amazonien (oriental), l'un des trois grands bassins hydrographiques du Pérou (les deux autres sont le versant Pacifique et le bassin endoréique du lac Titicaca). Le présent travail se concentre sur l'étude des résurgences karstiques situées dans le versant amazonien, dans les bassins versants de l'Alto Marañón (15 résurgences) et du Huallaga (15 résurgences), affluents du Marañón (*Figure 3*), avec également deux résurgences (E02 et E35) qui appartiennent au versant Pacifique (*Figure 2*).

En ce qui concerne les caractéristiques hydrologiques, les rivières qui se jettent dans l'océan Pacifique sont courtes, abruptes et soumises à une forte saisonnalité pluviométrique et donc hydrologique (*Lavado et al., 2012*) ; tandis que les affluents du fleuve Amazone sont plus longs, beaucoup plus abondants et leur cours présentent une pente faible après leur exutoire dans les montagnes.

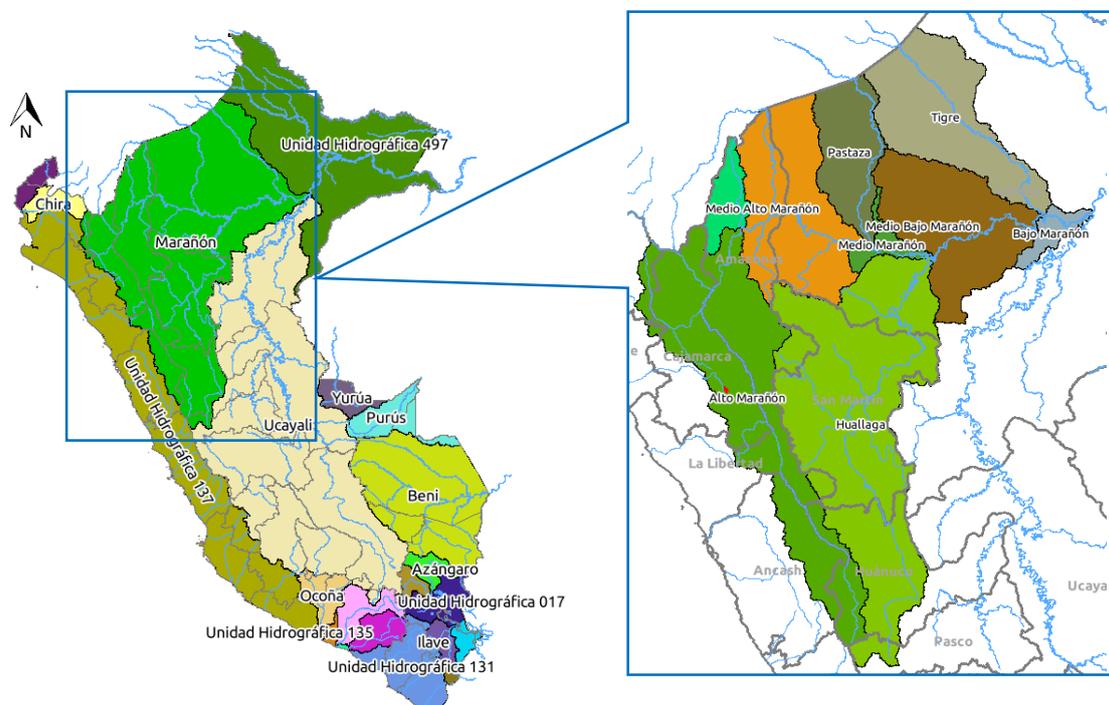


Figure 3. Réseau hydrographique (lignes bleues) et bassins versants (surfaces colorées) du Pérou. À gauche : Bassins versants du Pérou. À droite : Sous-bassins versants du bassin versant du Marañón. Acquis et modifié du SINIA (Système Nationale d'Information Environnementale du Pérou).

II. Matériels et méthodes

2.1. Campagne d'échantillonnage

La campagne d'échantillonnage de 35 résurgences a été réalisée entre le 16 février et 06 mars 2018 dans les parties nord et centre des Andes péruviennes. Les eaux de résurgences qui ont été prélevées sont situées principalement dans les bassins versants des rivières Utcubamba (affluent du fleuve Marañón) et Alto-Mayo (affluent du fleuve Huallaga) ainsi que dans le bassin de la rivière Chancay-Lambayeque (E02), dans le bassin de la rivière Perene (affluent du fleuve Ucayali, E32-E34) et dans le bassin de l'Alto Cañete (E35). Trente-cinq résurgences couvrant un gradient altitudinal de 399 m à 4052 m ont ainsi été échantillonnées avec l'appui d'une équipe de recherche formée par J. L. Guyot (IRD-Pérou ; GET-Toulouse), F. Ulloa (Univ. Paris-Sud – IPG Paris), X. Robert (IRD-Pérou ; ISTerre Grenoble) et C. Romero (IGP-Lima).



Figure 4. À gauche : Mesure du débit de la rivière Olia avec un étudiant de l'Université Toribio Rodríguez de Mendoza. À droite : Détermination de l'alcalinité de l'échantillon de la résurgence d'Aguas Claras

Les mesures acquises sur le terrain comprenaient : les coordonnées géographiques et l'altitude du point d'échantillonnage (GPS Garmin 64S), les paramètres physico-chimiques (pH, conductivité électrique, oxygène dissous et température de l'eau - multi-paramètres marque Hatch), l'alcalinité qui a été déterminée en utilisant un kit d'alcalinité composé d'un titrateur digital, d'acide sulfurique 1,6 N et d'un agent Permachem comme indicateur, et finalement la mesure du débit en utilisant soit un courantomètre électromagnétique (deux résurgences), soit un pistolet laser pour la mesure des vitesses de surface (SVR) et un ruban à mesurer (onze résurgences) (Figure 4, Figure 5)

J'ai filtré et séparé en 7 aliquotes chaque échantillon pour les analyses suivantes : cations et traces (1), anions (1), carbone organique dissous COD (1), isotopes de l'eau (1) et ^{13}C (3), à l'aide d'un système de microfiltration composé d'un porte-filtre, un filtre de $0,22\ \mu\text{m}$ et une seringue. A la fin de chaque résurgence, le filtre utilisé a été conservé dans une boîte de Petri. En plus, un échantillon non-filtré a été prélevé pour mesurer la signature isotopique du ^{14}C . Les aliquotes de COD et des cations ont été acidifiées à l'acide sulfurique et acide nitrique, respectivement.

De plus, sur une sélection de 9 résurgences, un échantillon filtré pour analyses ^{14}C (pour comparaison avec les résultats de l'échantillon non filtré) et un échantillon d'environ 8 l d'eau ont été prélevés. Les échantillons de 8 l. ont été filtrés dans le laboratoire de l'Université Agraire La Molina (UNALM) à Lima afin de récupérer les matières particulaires retenues par les filtres.



Figure 5. À gauche : Début de l'échantillonnage de la résurgence de Ojo de Mullo, avec les habitants de la région. À droite : Filtration des échantillons de la résurgence de Río Negro.

2.2. Caractérisation hydrologique des résurgences

2.2.1. Délimitation des bassins versants

La synthèse des données géospatiales a été réalisée avec le logiciel SIG ArcGIS 10.4 qui permet de traiter et de mettre en forme une base de données géographiques de vecteurs et de rasters. Pour cette partie de l'étude, j'ai utilisé le Modèle Numérique de Terrain (MNT) SRTM30 (Shuttle Radar Topography Mission) d'une résolution par cellule de 30 m x 30 m et téléchargeable gratuitement à partir du site EarthExplorer du U.S. Geological Survey (USGS) ainsi que des données vecteurs du site web GEOCATMIN (Système d'information Géologique et Cadastre Minier, geocatmin.ingemmetgob.pe) de l'Institut de Géologie, Minier et Métallurgique (INGEMMET). Il faut noter que tous les fichiers de formes ont été travaillés dans la projection UTM zone 18S avec la géoréférence spatiale WGS84.

Bien que la limite topographique d'un bassin versant karstique ne corresponde pas toujours au bassin versant hydrogéologique, la première démarche a été de délimiter ces bassins topographiques afin d'en estimer la cohérence vis-à-vis de nos connaissances du bassin.

Du point de vue méthodologique, d'abord sur le module ArcCatalog d'ArcGIS, le raster a été projeté à UTM zone 18S (projection cylindrique) associée au référentiel géodésique WGS84. On utilisera ce système de géoréférencement dans toutes nos cartes. Ensuite, sur le module ArcMap d'ArcGIS, j'ai utilisé la barre d'outils « Arc Hydro Tools/ Terrain Preprocessing » et « Arc Hydro Tools / Watershed Processing » ont été utilisé pour caractériser les écoulements de surface. D'abord on doit préparer l'information contenue dans le raster avec l'outil « Arc Hydro Tools/ Terrain Preprocessing » :

La première étape est de vérifier la qualité du MNT, en recherchant puis corrigeant la présence de puits ou pertes dans le raster. Pour ce faire, j'ai utilisé l'outil « DEM manipulation / Sink Evaluation » et sa correction avec l'outil « DEM Manipulation / Fill sinks ».

La deuxième étape est d'élaborer le raster représentatif des directions de flux « Flow Direction » et le raster représentatif des accumulations de flux « Flow Accumulation ». Ceux-ci calculent la direction d'écoulement théorique de l'eau pour chaque cellule et le nombre de cellules situées en amont (c'est à dire contribuant potentiellement de l'eau à la cellule considérée) de chaque cellule, respectivement.

La troisième étape est d'extraire les cours d'eau, avec l'outil « Stream Definition ». J'ai considéré un seuil de 100 et 50 cellules (chaque cellule étant formée par une surface de 30 par 30 m). Ce seuil représente le nombre minimum de cellules nécessaires en amont d'une cellule pour pouvoir la désigner comme faisant partie d'un cours d'eau. Ensuite, j'ai distingué les cours d'eau individuels définis par leurs confluences via l'outil « Stream Segmentation ». Enfin, j'ai déterminé chaque zone hydrographique (sous-bassin versant) en version raster via l'outil « Catchment Grid Delineation ».

La quatrième étape est de transformer le réseau hydrographique et les zones hydrographiques de version raster en version vecteur avec les outils « Drainage Line Processing » et « Catchment Polygon Processing », respectivement. Ainsi, j'ai obtenu les exutoires et les confluences liées aux bassins versants via « Drainage Point Processing ».

Une fois le raster travaillé, je continue avec la délimitation des bassins versants des résurgences avec l'outil « Arc Hydro Tools / Watershed Processing » :

La cinquième étape est de sélectionner comme exutoire chacune des résurgences à l'aide de l'outil "croix jaune" de la barre d'outils et générer les bassins versants associés avec « Subwatershed Delineation » ainsi que le centre de gravité des polygones de bassins versants modélisés avec « Drainage Area Centroid ».

En plus, avec l'outil « Arc Hydro Tools / Terrain Morphology / Drainage Area Characterization », j'ai obtenu les altitudes maximale, minimale et moyenne ainsi que la surface du bassin versant. Aussi pour calculer une deuxième altitude moyenne pour chaque bassin versant, j'ai interpolé chaque point qui représente le centre de gravité de chaque bassin versant à l'aide de l'outil « Spatial Analyst Extraction / Extract Values to Points »

Pour conclure, j'ai pu identifier 35 bassins versants (*Annexe 2*) dans la zone d'étude avec de surfaces très variables (entre 0,05 et 194,27 km²). Néanmoins, comme nous le verrons à posteriori, seulement 17 bassins versants ont été validés sur la base d'un débit spécifique cohérent avec les valeurs moyennes régionales, qui s'étalent entre 40 et 60 l/s/km² (*Guyot et al., 2007, Lavado et al., 2012, Santini et al. 2014, Grandjouan et al., 2017,*).

2.2.2. Données de précipitation, d'évapotranspiration et de température de l'air

Pour cette partie de l'étude, j'ai utilisé un raster de précipitations et un autre de température minimale et maximale fournis par le SENAMHI (Service National de Météorologie et d'Hydrologie du Pérou) à travers le site web PISCO (www.senamhi.gob.pe/?p=observacion-de-inundaciones), dont la résolution spatiale par cellule est de 5,5 km x 5,5 km et représentant une moyenne mensuelle et une moyenne annuelle, respectivement, pour la période comprise entre 01/01/1981 et 01/12/2016. Ce raster a été élaboré avec le suivi météorologique de 434 stations distribuées sur une extension de 1 285 000 km².

Pour calculer la précipitation et la température correspondantes au bassin versant de chaque résurgence, j'ai testé deux méthodes :

La première méthode consistait à réaliser l'extraction des valeurs du raster de précipitation à chaque point correspondant au centroïde de chaque bassin versant, à l'aide de l'outil « Spatial Analyst Extraction / Extract Values to Points » et de cette manière obtenir l'information de précipitation.

La deuxième méthode a été d'extraire l'information de la précipitation correspondant à chaque surface avec l'outil « statistiques zonales (table) », qui créé un tableau de statistiques de l'information de précipitation du raster de chaque polygone (bassin versant topographique théorique ici). Puis, avec l'outil de jointure attributaire, on a lié le tableau de statistiques à la table des bassins versants.

Finalement, j'ai aussi extrait le raster d'altitude avec les rasters de précipitations et température dans le but d'obtenir deux nuages de points qui présentent les potentielles relations entre ces variables. J'ai utilisé ces résultats pour étudier la distribution altitudinale de la précipitation (*section 4.1.2*) et recalculer l'altitude moyenne du bassin versant avec la corrélation linéaire ($r^2 = 0,96$) entre la température de l'air et l'altitude (*section 3.1*).

Ces opérations SIG nous permettent d'obtenir : 1) la précipitation moyenne mensuelle, les températures minimale, moyenne et maximale annuelle théorique correspondant à chaque résurgence échantillonnée ; 2) les tendances de la distribution altitudinale de la précipitation et température à l'échelle régionale.

De plus l'évapotranspiration réelle a été calculée à partir des méthodes de *Turc (1961)* et *Coutagne (1954)*. De même, l'évapotranspiration potentielle a été aussi calculée à partir des méthodes de *Thorntwaite (1948)*, *García & López (1970)* et *Hargreaves & Samani (1985)*. *Lavado et al. (2015)* ont montré que cette dernière méthode est la plus adaptée au bassin andin amazonien péruvien en appliquant une recalibration pour une utilisation régionale, sur la base du modèle Penman_Monteith FAO_56 (*Allen et al., 1998*) comme standard. Ce dernier est considéré comme un modèle plus physique, précis et est souvent utilisé comme référence pour vérifier d'autres modèles empiriques (*Chen et al., 2005*). (*Annexe 3*).

Cependant, ces méthodes sont, d'un côté, théoriques (elles ne reflètent pas toujours ce qui se passe dans l'environnement) ou empiriques (elles ne sont pas forcément applicables à tous les écosystèmes) et de l'autre côté, celles-ci sont simplifiées parce qu'elles utilisent seulement quelques un des paramètres

influençant dans l'évapotranspiration (*tableau 6 de l'Annexe 3*) comme la température (toutes les méthodes), l'humidité relative (García & López) ou la radiation solaire avec l'altitude (Hargreaves & Samani modifiée par Lavado et al., 2015) et elles ne considèrent d'autres paramètres comme la vitesse du vent, le type de végétation ou le stress hydrique, auxquels le terrain est soumis. Donc, les évapotranspirations estimées seront prises comme ordres de grandeur qui nous permettront de travailler au premier ordre.

2.3. Caractéristiques géochimiques

J'ai analysé les échantillons collectés, filtrés et conditionnés sur place, pour les paramètres géochimiques suivants : éléments majeurs et traces (bilan géochimique des résurgences), $\delta^{13}\text{C}$ du DIC et isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{88}\text{Sr}$) (étude des phénomènes de dissolution/reprécipitation et origine de la matière dissoute), isotopes stables de l'eau (identification de l'origine des eaux et fonctionnement hydrologique des systèmes karstiques en combinaison avec les traceurs isotopiques cités ci-dessus). J'ai réalisé les analyses à l'IPG (Plateau Analytique Haute-Résolution "PARI") et au laboratoire GEOPS de l'Université Paris Sud. Les méthodes utilisées et la procédure suivie pour la mesure de éléments majeurs et traces, $\delta^{13}\text{C}$, isotopes stables du strontium ainsi que les isotopes stables de l'eau sont décrites dans l'Annexe 4.

La première partie décrit tout d'abord les principes thermodynamiques sur lesquels la chimie des carbonates repose.

2.3.1. Approche Thermodynamique

La dissolution de carbonates est caractérisée par une cinétique rapide. Les données de la cinétique de dissolution de carbonates indiquent que les conditions d'équilibre sont atteintes entre la calcite et l'eau après quelques heures (Eisenlohr et al., 1999). En supposant la dissolution de calcite pure (sans Mg^{2+}), la dissolution du carbonate dépend des réactions suivantes :



Ensuite, pour chacune de ces équations, une loi d'action de masse peut être écrite :

$$K_s = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) \quad (6) \quad K_1 = \frac{(\text{HCO}_3^{-}) \cdot (\text{H}^{+})}{(\text{CO}_2^*)} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}^{+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^{-})} \quad (7) \quad K_H = \frac{(\text{CO}_2^*)}{(p\text{CO}_2)} \quad (9)$$

Où les parenthèses autour de chaque ion indiquent une activité ; K_s est le produit de solubilité de CaCO_3 ; K_2 , K_1 et K_H représentent les constantes d'équilibre des équations (2), (3) et (4) - K_H est aussi appelée la

constante de Henry. Les parenthèses indiquent les activités chimiques et pCO_2 est la pression partielle du CO_2 en équilibre avec la solution.

Afin de prédire la concentration de Ca^{2+} dans une solution en interaction avec un minéral de carbonate, deux situations idéales peuvent être distinguées (Michard, 2002). Le premier scénario, dit de *système ouvert*, suppose que la solution atteint l'équilibre avec la calcite tout en s'équilibrant avec une pCO_2 ambiante constante. En supposant que la solution ne contient que les espèces ioniques Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ et OH^- , la concentration en calcium peut être prédite comme suit :

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{K_1 K_H K_S}{4 K_2 \gamma_1^2 \gamma_2} pCO_2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Nous notons γ_1 et γ_2 les coefficients d'activité pour les espèces à charge unique et à charge double respectivement. La seconde hypothèse consiste en un scénario de dissolution en *système fermé*, dans lequel la solution s'équilibre d'abord avec une pCO_2 donnée et par la suite s'isole de la source de CO_2 , et initie la dissolution de la calcite. La prédiction de la concentration en Ca^{2+} peut être résolue numériquement en utilisant l'équation suivante :

$$[Ca^{2+}]^3 + \frac{K_1 K_S}{4 K_2 \gamma_1^2 \gamma_2} [Ca^{2+}] - \frac{K_1 K_H K_S}{4 K_2 \gamma_1^2 \gamma_2} (pCO_2)_0 = 0 \quad (11)$$

Où l'indice 0 indique les conditions initiales avant la dissolution de la calcite. Dans les deux cas, le CO_2 est consommé par la réaction d'altération en fonction des équations chimiques du système carbonaté jusqu'à ce que la saturation par rapport à la calcite soit atteinte. Bien que les deux cas peuvent exister dans la réalité, le système d'altération des roches du sol-carbonate fonctionne plus probablement comme un système ouvert parce que (1) la présence d'un apport continu de CO_2 , dû à la respiration et à l'activité microbienne de l'écosystème, est attendu ; (2) la dissolution du carbonate de calcium ($CaCO_3$) est un processus relativement rapide ; (3) Le modèle de système fermé aurait besoin de pCO_2 irréaliste pour expliquer les concentrations les plus élevées observées dans les résurgences (Romero-Mujalli et al., 2018). C'est pour ces raisons que dans ce travail la pression partielle de CO_2 et l'indice de saturation vis à vis de la calcite ont été calculés en suivant le modèle de système ouvert.

2.3.2. Pression partielle de CO_2 et indice de saturation vis à vis de la calcite (IS-c)

La pression partielle de CO_2 ainsi que l'indice de saturation vis à vis de la calcite ont été calculés à l'aide du logiciel PhreeqC Interactive 3.4 et la database "phreeqc.dat" (Parkhurst and Appelo, 1999), en utilisant la concentration en éléments majeurs des échantillons ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés durant la campagne d'échantillonnage au Pérou. Théoriquement, l'indice de saturation de la calcite est mesuré de la manière suivante :

$$SIc = \log \left(\frac{(Ca^{2+}) * (CO_3^{2-})}{(K_S)} \right) \quad (12)$$

De plus, pour chaque échantillon, la pression partielle de CO₂ à l'équilibre peut être calculée à partir de l'équation (9), de la manière suivante :

$$pCO_2 = \frac{(H_2CO_3)}{K_H} \quad (13)$$

J'ai réalisé tous les calculs de pCO₂ et de l'indice de saturation vis-à-vis à la calcite en utilisant l'équation de dissolution de la calcite et la constante d'équilibre. Cependant, la présence de Mg (et autres impuretés) dans presque tous les carbonates sédimentaires naturels peut conduire à des valeurs de produit de solubilité des carbonates (K_s) différentes (Gaillardet et al., 2018). En effet, le K_s dépend étroitement de la composition chimique des roches, de la cristallinité et aussi du pourcentage d'impuretés (Plummer et Busenberg, 1982). Il faut donc garder à l'esprit qu'en comparant les résultats du modèle thermodynamique avec les données, on fait l'hypothèse que les calcaires naturels se comportent comme la calcite pure.

III. Résultats

3.1. Caractéristiques hydrologiques des eaux de résurgences

Le débit estimé ou mesuré sur le terrain varie entre 0,003 (Cacaguta, E15) et 16,5 m³/s (Río Negro, E24). (*Tableau 1*). Ce dernier correspond au débit mesuré de la résurgence karstique le plus élevé en Amérique du Sud. (*Grandjouan et al., 2017*).

Les bassins topographiques théoriques délimités en prenant comme exutoire les points d'échantillonnage des résurgences sont présentés dans l'*Annexe 2*. Pour chaque bassin, j'ai calculé un flux spécifique (q_s) qui correspond au rapport entre le débit mesuré sur le terrain et la superficie du bassin :

$$q_s (L/s.Km^2) = \text{Débit}/\text{Surface} \quad (14)$$

Les valeurs varient entre 7 et 4259 l/s.km², mais la moitié de ces valeurs varient entre 34 et 96 l/s.km² (*Tableau 1*). Même si le débit utilisé pour calculer le débit spécifique (utilisé ici pour des calculs de flux d'altération) devait idéalement être le débit moyen annuel, j'ai utilisé le débit ponctuel mesuré sur le terrain ; donc les résultats obtenus doivent être considérés avec prudence et seulement de manière indicative. La raison principale de ce choix est que la plupart de résurgences ne possèdent pas de chroniques de débit et les chroniques existantes se concentrent sur les résurgences de moyennes altitudes de la zone nord (notamment E17, E21-E24).

Un des objectifs de cette étude est d'étudier le rôle des paramètres environnementaux sur l'altération des carbonates. Il était donc nécessaire de calculer l'altitude moyenne de recharge de ces systèmes karstiques, en d'autres mots, l'altitude moyenne de chaque bassin versant. J'ai utilisé comme référence 17 bassins versants (dont le débit spécifique estimé est considéré comme robuste) pour calibrer d'autres méthodes d'estimation :

(1) La première méthode consiste à interpoler le raster d'altitude avec chaque surface du bassin topographique afin d'obtenir une altitude moyenne du bassin. La droite de régression entre la température de l'eau mesurée sur le terrain et l'altitude moyenne du bassin précédemment calculé présente une excellente corrélation ($r^2 = 0,92$) (*Figure 6*). A partir de la valeur de température de l'eau mesurée pour chaque résurgence, l'altitude moyenne de recharge de chaque bassin a été estimée en appliquant la régression linéaire.

(2) La seconde méthode consiste à calculer l'altitude en supposant que la température de l'eau correspond à la température moyenne de l'air du bassin topographique, ensuite avec la régression linéaire régionale déterminée entre la température de l'air et l'altitude ($r^2 = 0,96$), on peut estimer l'altitude moyenne de nos résurgences (*Figure 6*) Une meilleure corrélation est donc observée avec la deuxième méthode.

Tableau 1. Valeurs des paramètres physicochimiques, hydrologiques et géologiques des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes. La géologie est représentée par les affleurements carbonatés Trias supérieur et du Jurassique inférieur marin (TsJi-m) et Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m).

Nom de résurgence	Code	pH	T °C	Conductivité µS/cm	O ₂ dissous mg/L	Altitude m.a.s.l.	Débit m ³ /s	Surface du BV km ²	Altitude moyenne BV m.a.s.l.	Précipitation moyenne BV (mm.an ⁻¹)	qs L/s/Km ²	Coefficient de ruissellement	Géologie	Affleurement sédimentaire (%)
Ojo de Mullo	E01	7.4	13.7	254	6.6	2071	1.05 ^(M)	14.2	2705	276	74	9.4	Kis-m	93.9
Chancay	E02	8.0	16.0	104	8.3	1859	10	122.6	2972	422	82	6.1	Kis-m	34.3
Lluñez	E03	7.1	11.2	375	6.2	3578	0.15	0.8*	3674	867	178*	6.5	Kis-m	100.0*
Peña Saturno	E04	7.1	12.3	422	6.6	3636	0.1	0.8*	3618	813	121*	4.7	Kis-m	100.0*
Pusac	E05	7.8	15.2	234	8.4	1460	12 ^(M)	194.3	3161	684	62	2.8	TsJli-m	98.2
Leymebamba	E06	7.6	12.5	199	8.1	2240	1.5 ^(M)	52.7	3000	517	28	1.7	TsJli-m	78.1
Leymebamba Salida	E06A	7.7	13.0	161	8.2	2085	0.5	0.1*	2187	691	4259 [‡]	194.35	TsJli-m	100.0*
Timbuj	E07	7.8	13.2	179	7.9	1972	5 ^(M)	2.2*	2380	619	2243 [‡]	114.3	TsJli-m	100.0*
Condechaca	E08	7.5	15.5	160	7.4	1791	3 ^(M)	84.6	2670	525	35	2.1	TsJli-m	100.0
Huacangral	E09	8.3	15.0	226	6.8	2850	0.025	0.6	2940	422	40	3.0	Kis-m	88.3
Quiocta	E10	7.6	15.3	460	7.2	2773	0.225	0.3*	2804	422	712 [‡]	53.3	Kis-m	100.0*
Río Seco - Soloco	E11	7.5	13.1	179	7.1	2626	3.25 ^(M)	54.0	2988	432	60	4.4	Kis-m	80.9
Río Olia	E12	7.9	12.3	182	8.1	2542	2.05 ^(M)	17.1*	3074	563	120*	6.7	TsJli-m	100.0*
Pitufina	E13	8.2	13.0	126	7.7	2798	0.08	0.6*	3004	455	143*	9.9	Kis-m	100.0*
Lindero	E14	8.0	12.5	161	7.5	2894	0.035	0.1*	2876	455	660 [‡]	46.2	Kis-m	100.0*
Cacaguta	E15	7.8	18.3	393	7.6	1841	0.003	0.1	1822	455	52	3.6	TsJli-m	100.0
Shatuca	E16	7.4	16.0	398	7.0	1911	1	0.5*	2118	924	2015 [‡]	68.7	Kis-m	72.1*
Aguas Claras	E17	7.7	18.0	315	5.4	964	3 ^(M)	107	1514	932	73	2.3**	TsJli-m	100.0

^(M) Débits mesurés, les débits restants ont été estimés sur le terrain.

^(*) Les résultats de délimitation des bassins versants obtenues pour ces résurgences ne sont pas cohérents avec la tendance régionale.

^(**) Les coefficients de ruissellement pour ces résurgences ont été calculés en utilisant les chroniques de débit disponibles, les autres ont été calculés avec le débit ponctuel mesuré sur le terrain.

^(‡) Les valeurs du coefficient de ruissellement et du débit spécifique barrées indiquent qu'elles sont trop élevées par rapport aux valeurs attendues.

Suite du tableau 1. Valeurs des paramètres physicochimiques, hydrologiques et géologiques des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes. La géologie est représentée par les affleurements carbonatés Trias supérieur et du Jurassique inférieur marin (TsJli-m) et Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m).

Nom de résurgence	Code	pH	T °C	Conductivité µS/cm	O ₂ dissous mg/L	Altitude m.a.s.l.	Débit m ³ /s	Surface du BV km ²	Altitude moyenne BV m.a.s.l.	Précipitation moyenne BV (mm/an)	qs L/s/Km ²	Coefficient de ruissellement	Géologie	Affleurement sédimentaire (%)
Tigre Perdido	E18	7.9	20.0	298	8.3	929	0.1	1.4	1266	1318	69	1.7	TsJli-m	100.0
Peña Blanca	E19	7.5	20.3	346	5.8	856	1.2	10.7*	1252	1443	113*	2.5	TsJli-m	95.9*
Piedra Brillante	E20	7.7	20.5	285	8.2	910	0.1	0.9*	1102	1177	110*	2.9	TsJli-m	92.9*
Soritor	E21	7.7	19.2	263	8.2	780	0.9	10.7	1474	1051	84	2.5**	TsJli-m	100.0
Palestina	E22	7.9	19.8	284	8.4	819	0.1 ^(M)	3.0	1089	1042	34	1.0**	TsJli-m	100.0
Tioyacu	E23	7.7	18.5	249	8.0	825	3.4 ^(M)	40	1210	799	73	2.4**	TsJli-m	86.8
Río Negro	E24	7.6	16.8	304	7.3	855	16.5 ^(M)	448	1872	685	53	1.6**	TsJli-m	97.4
Cascayunga	E25	7.4	21.1	347	7.9	880	0.1	13.9*	1434	746	7*	0.3	TsJli-m	100.0*
Resurgencia de Churos	E26	8.4	22.9	253	8.8	399	1.75 ^(M)	18.2	872	994	96	3.0	TsJli-m	100
Manantial de Santa Cruz	E27	7.5	21.4	321	8.0	502	0.04	0.6	879	2093	63	0.9	TsJli-m	99.3
Alcantarillado	E28	7.5	22.1	315	8.3	538	0.8 ^(M)	9.2	905	2228	87	1.2	TsJli-m	94.4
Remanso Azul	E29	7.4	22.2	234	8.2	645	3	14.0*	989	3983	215*	1.7	TsJli-m	99.9*
Ojo de agua – Parque Nacional de Tingo Maria	E30	7.3	21.6	338	7.7	674	0.02	0.4	1018	3309	53	0.5	TsJli-m	100.0
Antipa Yarguna	E31	8.1	10.7	354	7.1	4052	0.01	0.2	4266	864	52	1.9	TsJli-m	100.0
Pacu Huayen	E32	7.8	11.2	486	7.1	3838	0.005	0.1	3896	992	52	1.7	TsJli-m	100.0
Huagapo	E33	8.0	11.5	489	7.5	3558	0.1	0.1*	3705	863	1361 [‡]	49.7	TsJli-m	100.0*
Alis	E34	7.3	13.2	611	4.5	3307	1	16.0	4206	1481	62	1.3	Kis-m	100.0

^(M) Débits mesurés, les débits restants ont été estimés sur le terrain.

^(*) Les résultats de délimitation des bassins versants obtenues pour ces résurgences ne sont pas cohérents avec la tendance régionale.

^(**) Les coefficients de ruissellement pour ces résurgences ont été calculés en utilisant les chroniques de débit disponibles, les autres ont été calculés avec le débit ponctuel mesuré sur le terrain.

^(‡) Les valeurs du coefficient de ruissellement et du débit spécifique barrées indiquent qu'elles sont trop élevées par rapport aux valeurs attendues.

J'ai également estimé le coefficient de ruissellement pour chaque bassin topographique en fonction du rapport des débits et des précipitations moyennes :

$$\text{Coef. de ruissellement} = q/P \quad (15)$$

Où « q » représente le débit moyen annuel (mm/an) et « P » la moyenne des précipitations annuelles dans le bassin en mm/an. Ce coefficient est défini comme la proportion entre le ruissellement direct et les précipitations tombées dans le bassin. En théorie, sa valeur varie entre 0 et 1 selon le climat et la surface du sol (Gottschalk & Weingartner, 1998).

Les coefficients de ruissellement calculés à partir des bassins topographiques sont incohérents dans la plupart de résurgences. Ils varient de 0,3 pour Cascayunga (E25) à 194,3 pour Leymebamba Salida (E06A) (Tableau 1). Des valeurs supérieures à 1 indiqueraient une plus grande quantité de ruissellement directe dans le bassin par rapport à la quantité de précipitation, ce qui est complètement contradictoire au calcul du bilan hydrique d'un bassin versant.

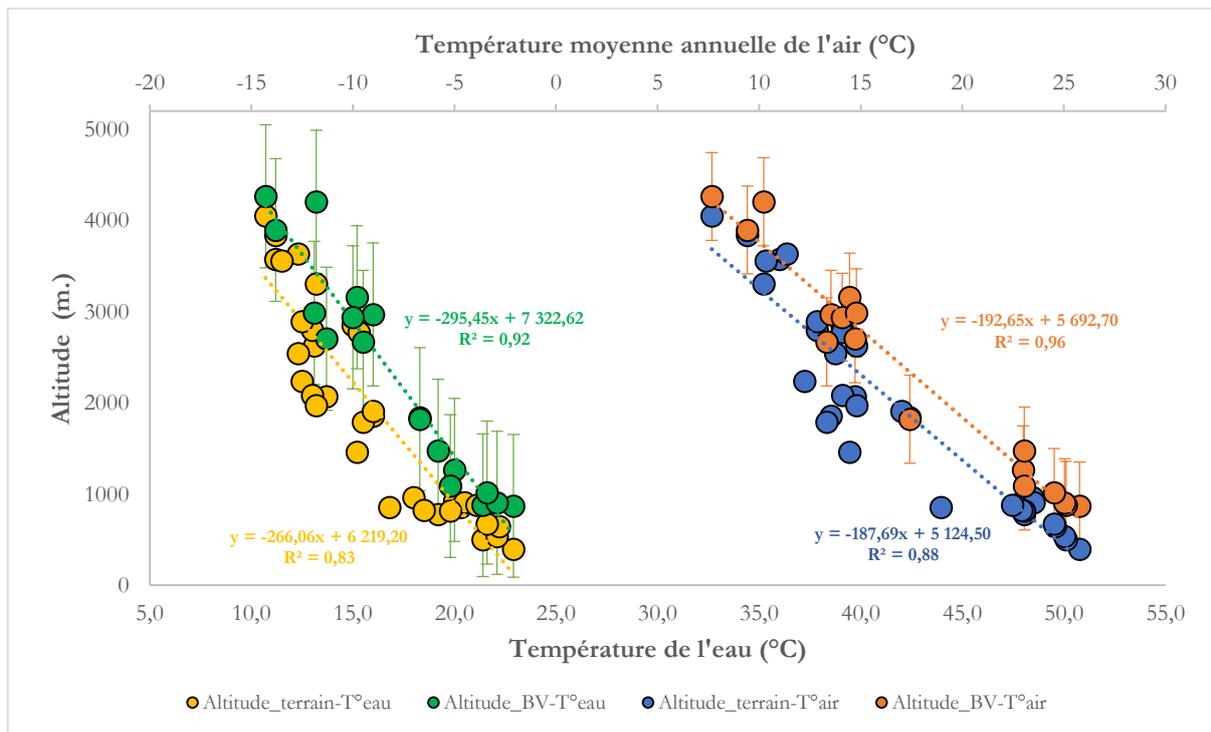


Figure 6. Relation entre l'altitude et la température : Les lignes jaune et verte montrent la relation entre l'altitude mesurée sur le terrain et l'altitude moyenne du bassin topographique vs la température de l'eau, respectivement. Les lignes bleue et orange montrent la relation entre l'altitude mesurée sur le terrain et l'altitude moyenne du bassin topographique vs la température de l'air, respectivement.

J'ai calculé l'évapotranspiration en suivant différentes méthodes (Annexe 3). D'un côté, l'évapotranspiration réelle qui prend en compte les conditions météorologiques réelles montrent des valeurs maximales d'évapotranspiration d'environ 100% de la précipitation et des valeurs moyennes de 77% (méthode de Turc) et 71% (méthode de Coutagne) de la précipitation. De l'autre côté, l'évapotranspiration potentielle qui est l'évapotranspiration (qui se produirait si l'humidité du sol et la

couverture végétale étaient dans des conditions optimales) est toujours supérieure à la précipitation ($P_{\text{moyenne}} = 1016 \text{ mm/an}$) pour la méthode de Hargreaves & Samani adaptée au bassin andin amazonien péruvien ($ETP_{\text{moyenne}} = 1522 \text{ mm/an}$). En plus les méthodes de Thornthwaite et Garcia & Lopez présentent des évapotranspirations supérieures à la précipitation calculée dans les basses (1187 et 1486 mm/an, respectivement) et moyennes (683 et 551 mm/an, respectivement) altitudes.

Les échantillons sont séparés en trois groupes : ceux des basses altitudes, pour des altitudes d'échantillonnage inférieurs à 1000 m, ceux des moyennes altitudes, échantillonnés entre 1000 et 3000 m et ceux de hautes altitudes échantillonnées au-dessus de 3000 m.

A l'aide de la carte géologique du Pérou au 1/50 000 disponible sur le site web GEOCATMIN, on observe que plusieurs formations calcaires constituent partiellement ou totalement la surface du bassin topographique des résurgences (*Figure 2*). Un pourcentage d'affleurements sédimentaire pour chaque bassin est présenté dans le *Tableau 1*. Ils varient entre 72,1 – 100 % (excluant la résurgence E02 d'une valeur de 34,3%) en montrant que la lithologie des bassins versants des résurgences est principalement sédimentaire, le type de roche sédimentaire sera identifié via les résultats des analyses géochimiques.

3.2. Caractéristiques physicochimiques des eaux de résurgences

L'hydrochimie des résurgences échantillonnées (*Tableau 2*) dans les Andes péruviennes est majoritairement influencée par la dissolution de carbonates. Elle est donc dominée par le Ca^{2+} et le HCO_3^- représentant de 58,3 Eq% à 95,4 Eq% de la charge cationique et de 67,1 Eq% à 99,8 Eq% de la charge anionique, respectivement (*Figure 7*). L'influence du sulfate (SO_4^{2-}) et du chlorure (Cl^-) est observée dans les eaux de certaines résurgences (E16, E17, E32-E34), ce qui est aussi révélé par la corrélation entre la conductivité et l'alcalinité plus significative lorsque ces 5 résurgences sont exclues ($r^2 = 0,98$) que lorsque toutes les résurgences sont prises en compte ($r^2 = 0,76$). L'excès de sulfate (SO_4^{2-}) et chlorure (Cl^-) dans certaines résurgences pourrait être expliqué par la dissolution de roches évaporitiques tels que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la halite (NaCl) respectivement.

Le rapport molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ moyen pour les basses, moyennes et hautes altitudes est de $0,44 \pm 0,04$, $0,43 \pm 0,11$ et $0,53 \pm 0,14$ respectivement et le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ est de 8,0, 7,3 et 10,5 respectivement. La présence du Mg^{2+} dans les eaux de résurgences de basses et moyennes altitudes, indique une possible présence de dolomite.

Les variations spatiales de la concentration de solutés sont significatives le long du transect climatique (*Tableau 2*). La concentration en calcium [Ca^{2+}] varie d'un facteur 7 (de 353 à 2448 $\mu\text{mol.l}^{-1}$). Les concentrations les plus élevées sont recensées à basses altitudes (moyenne de 1278.2 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) et à hautes altitudes (moyenne de 1970.6 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) tandis que les concentrations les plus faibles sont enregistrées à altitudes moyennes (moyenne de 982.3 $\mu\text{mol.l}^{-1}$).

Tableau 2. Concentrations en éléments majeurs, Sr et compositions isotopiques en Sr, CID, COD et compositions isotopiques en C, et isotopes stables de l'eau des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes.

Code	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NICB (%)	Sr ²⁺ μmol.l ⁻¹	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ⁸⁸ Sr	δ ¹³ C	CID mg/L	COD mg/L	Delta D	Delta ¹⁸ O	Excès de D (Dxs)	SIc Calcite	Log pCO ₂
	μmol.l ⁻¹																			
E01	13.6	30.4	1206.7	95.1	10.9	0.0	23.6	2594.1	-0.2	1.6	0.707930	0.226	-12.8	168.5	4.0	-57.2	-8.8	13.40	-0.28	-2.27
E02	26.5	128.7	352.8	59.0	26.6	1.0	51.0	834.2	1.5	1.0	0.705803	0.307	-6.7	56.2	2.2	-65.6	-9.5	10.58	-0.62	-3.34
E03	5.7	8.9	1905.0	85.0	7.9	0.0	10.7	4109.6	-3.6	0.9	0.708056	0.435	-14.3	289.6	2.2	-80.1	-11.5	11.77	-0.25	-1.79
E04	13.0	35.4	2157.0	104.1	36.0	0.0	31.6	4451.3	0.4	2.2	0.707851	0.208	-14.1	313.5	2.1	-76.1	-10.9	11.37	-0.16	-1.75
E05	4.4	11.6	852.2	368.9	3.5	0.0	21.0	2489.9	-3.1	0.6	0.708249	0.498	-9.1	171.4	2.1	-84.3	-11.8	10.47	-0.03	-2.68
E06	4.6	10.3	841.0	177.5	2.6	0.0	15.0	2053.5	-1.7	0.9	0.708002	0.237	-10.7	135.5	2.6	-76.2	-11.0	11.64	-0.34	-2.57
E06A	4.6	7.8	658.8	166.4	2.6	0.0	8.9	1713.0	-4.3	0.5	0.708141	0.480	-9.7	107.8	2.8	-71.5	-10.5	12.46	-0.41	-2.75
E07	4.8	7.6	689.0	214.0	12.5	6.0	16.3	1879.2	-6.2	0.6	0.708355	0.468	-8.1	122.3	1.6	-68.3	-10.0	12.05	-0.25	-2.81
E08	15.6	21.3	716.3	97.2	13.8	0.0	6.8	1703.3	-4.0	0.8	0.708385	0.483	-10.9	110.2	2.7	-67.0	-9.7	10.28	-0.53	-2.53
E09	41.2	15.2	1023.5	124.7	45.0	31.1	15.3	2270.5	-1.0	0.8	0.710535	0.524	-9.7	149.7	7.1	-60.2	-8.9	10.79	0.50	-3.23
E10	36.7	29.2	2183.1	260.2	103.2	17.5	69.8	4617.5	1.5	1.4	0.709947	0.411	-11.0	310.0	3.2	-63.4	-8.9	7.60	0.39	-2.22
E11	13.8	18.0	771.0	122.7	5.1	0.0	12.2	1896.3	-5.9	0.8	0.708339	0.483	-11.1	128.8	1.8	-68.1	-10.0	11.64	-0.50	-2.50
E12	7.8	14.5	718.1	191.1	2.7	0.0	17.9	1839.5	-2.0	0.5	0.708311	0.529	-10.1	119.6	1.5	-63.7	-9.6	12.83	-0.16	-2.92
E13	23.3	32.7	530.4	35.1	8.9	0.0	30.5	1185.3	-5.8	0.4	0.712266	0.450	-8.5	80.3	4.1	-68.9	-9.8	9.60	-0.15	-3.41
E14	34.7	18.3	717.2	56.9	5.1	0.0	32.6	1477.3	3.4	1.5	0.708427	0.142	-9.9	97.6	2.5	-63.8	-9.3	10.30	-0.14	-3.12
E15	34.6	69.2	1796.8	188.9	9.9	2.5	60.1	3799.0	3.5	1.6	0.709845	0.250	-11.0	262.9	3.4	-48.8	-7.2	8.80	0.48	-2.49
E16	21.5	80.9	1677.9	286.5	20.8	0.0	616.2	2859.6	-2.0	23.0	0.707560	0.165	-11.6	193.5	3.5	-50.9	-8.0	12.99	-0.12	-2.22
E17	11.0	207.0	1195.7	237.9	180.5	0.0	303.0	2442.6	-4.7	6.7	0.707907	0.242	-11.8	153.9	2.0	-47.6	-7.7	13.66	0.03	-2.58

Suite du tableau 2. Concentrations en éléments majeurs, Sr et compositions isotopiques en Sr, CID, COD et compositions isotopiques en C, et isotopes stables de l'eau des résurgences échantillonnées dans les systèmes karstiques des Andes péruviennes.

Nom	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NICB (%)	Sr ²⁺ μmol.l ⁻¹	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ⁸⁸ Sr	δ ¹³ C	CID mg/L	COD mg/L	Delta D	Delta ¹⁸ O	Excès de D (Dxs)	SIc Calcite	Log pCO ₂
	μmol.l ⁻¹																			
E18	15.3	30.0	1217.2	284.9	13.6	38.4	53.2	2958.3	-2.2	1.9	0.707924	0.260	-11.8	188.8	0.8	-48.4	-7.5	11.32	0.35	-2.68
E19	19.6	56.1	1399.8	348.7	33.4	29.4	66.4	3359.1	0.5	2.6	0.707949	0.275	-11.7	230.4	1.8	-46.2	-7.3	12.04	0.07	-2.23
E20	16.0	35.8	1263.2	143.4	17.1	52.2	33.8	2877.6	-5.2	2.1	0.707738	0.349	-13.1	163.6	1.0	-48.0	-7.2	9.76	0.17	-2.49
E21	12.4	29.0	1116.0	176.2	11.1	30.9	55.4	2553.7	-3.1	2.1	0.707869	0.295	-12.1	168.1	1.2	-49.2	-7.7	12.24	0.05	-2.55
E22	12.8	7.7	1199.0	217.9	8.6	58.6	10.9	2861.1	-3.4	1.0	0.707851	0.329	-13.4	186.4	1.2	-47.4	-7.3	11.09	0.33	-2.70
E23	7.2	13.7	1085.4	137.4	4.3	15.8	40.2	2516.1	-6.1	5.3	0.707971	0.334	-12.3	161.1	1.0	-51.2	-8.0	12.49	0.03	-2.56
E24	10.9	120.9	1259.9	194.4	102.6	0.0	152.6	2814.8	-6.0	4.6	0.707957	0.340	-11.3	180.8	1.1	-56.7	-8.7	12.59	0.00	-2.42
E25	12.4	37.0	1553.8	178.2	29.6	30.7	40.1	3470.1	-2.8	4.4	0.707997	0.309	-13.1	242.0	0.9	-46.9	-7.4	12.22	0.04	-2.11
E26	16.6	64.5	1146.2	70.0	13.8	5.9	18.9	2533.9	-3.1	1.3	0.708137	0.349	-13.4	163.8	2.9	-40.0	-6.3	10.40	0.79	-3.25
E27	5.5	6.4	1351.2	254.0	5.3	42.5	15.1	3199.1	-1.7	3.1	0.707766	0.432	-12.8	222.7	0.8	-46.8	-7.3	11.76	0.05	-2.24
E28	10.0	6.1	1391.2	187.8	5.8	28.0	15.7	3223.8	-3.6	1.1	0.707982	0.412	-13.8	215.2	1.0	-45.4	-7.0	10.57	0.08	-2.23
E29	11.2	8.6	1027.7	201.7	5.7	31.9	15.5	2384.6	1.0	2.3	0.707761	0.400	-14.0	142.2	3.0	-53.3	-8.1	11.80	-0.16	-2.36
E30	2.9	3.5	1688.1	80.6	2.5	22.3	9.7	3576.7	-2.2	2.6	0.708063	0.349	-16.2	235.4	1.6	-55.9	-8.3	10.53	0.00	-1.99
E31	9.8	16.6	1505.6	388.2	9.5	30.3	150.4	3486.2	-0.3	2.1	0.707876	0.266	-9.8	216.5	1.9	-117.6	-15.4	5.81	0.55	-2.87
E32	17.5	116.3	2200.0	294.0	103.8	47.4	741.6	3539.6	-1.0	6.0	0.707687	0.375	-10.9	226.0	2.1	-113.1	-14.9	6.30	0.40	-2.56
E33	17.6	662.1	1608.1	479.2	690.8	18.7	693.0	2811.2	-1.1	17.0	0.708127	0.185	-7.2	183.3	2.1	-112.3	-14.6	4.68	0.37	-2.86
E34	56.0	482.9	2447.8	480.5	403.0	4.8	964.3	4185.9	-2.0	6.2	0.707752	0.402	-3.9	287.0	1.5	-123.7	-16.5	8.29	0.03	-1.98

Les concentrations de Na^+ et Cl^- varient de 2,5 à 691 $\mu\text{mol.l}^{-1}$; les valeurs les plus élevées (plus de 100 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) indiquent probablement la dissolution d'évaporites (ex. halites). Dans certaines résurgences, après avoir corrigé l'apport atmosphérique, le rapport Na^+/Cl^- est très supérieur à 1 lequel suggère un apport silicaté, notamment pour l'échantillon E02. Par ailleurs, le K^+ et NO_3^- présentent de faibles concentrations, toujours inférieur à 56 et 59 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ respectivement.

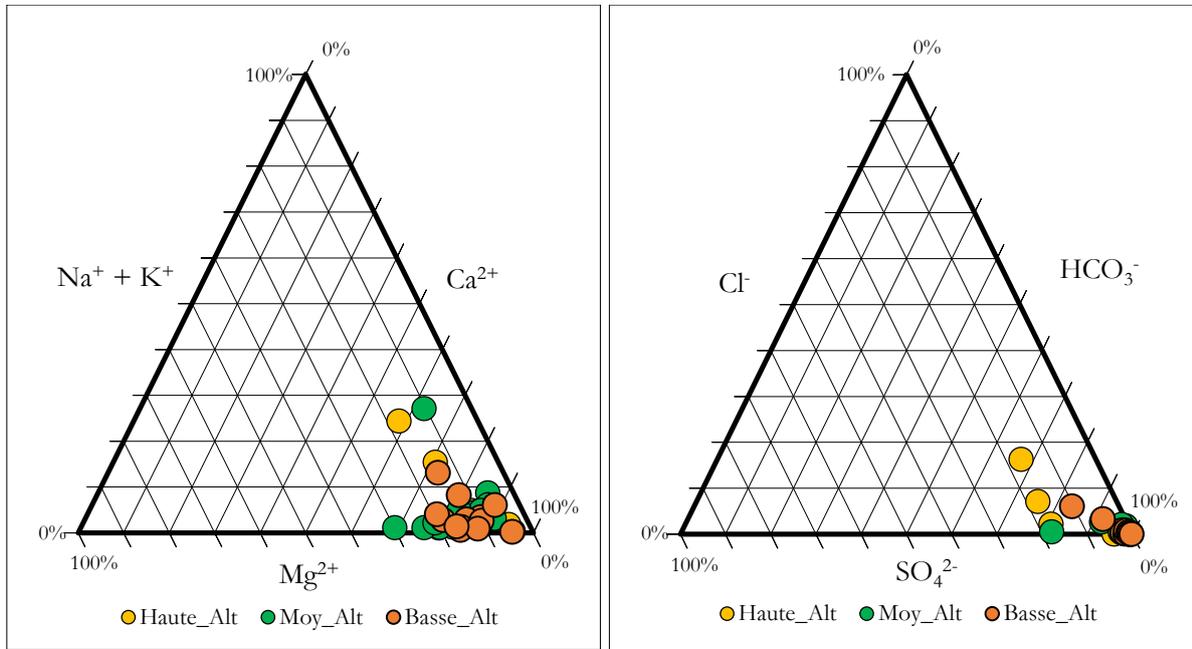


Figure 7. Diagrammes ternaires représentant la quantité équivalente des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} et $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) et anions (Cl^- , HCO_3^- et SO_4^{2-}) dans les eaux de résurgences. Les échantillons sont regroupés par altitude. Les données ne sont pas corrigées des apports atmosphériques.

Le pH des eaux de résurgences varie de 7,1 à 8,4, ce qui implique que l'espèce carbonatée prédominante est le bicarbonate (HCO_3^-). La variation de la température de l'eau (10.7 – 22.9°C) reflète le gradient d'altitude de la zone d'échantillonnage (339 – 4052 m) selon un gradient d'augmentation de 3,8°C/km ($r^2 = 0,83$, Figure 6). Le balance ionique ($\text{NICB} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+$) est inférieure à 6,2 % pour tous les échantillons, indiquant que la charge cationique TZ^+ ($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}$) est équilibrée par la charge anionique TZ^- ($\text{TZ}^- = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-$) et donc que d'autres espèces, telles que celles liées à la matière organique, n'influencent pas la chimie des eaux.

Tous les échantillons de basse altitude ainsi que la plupart de ceux de hautes altitudes sont sursaturés vis-à-vis de la calcite ; les SIc moyennes des échantillons de basses, moyennes et hautes altitudes sont $0,13 \pm 0,44$, $-0,14 \pm 0,68$ et $0,16 \pm 0,60$ respectivement. La pCO_2 calculée à l'équilibre avec l'eau des échantillons est plus élevée que la valeur atmosphérique allant de $10^{-3,41}$ à $10^{-1,75}$ atm (Tableau 2). Ainsi, mécaniquement, la pCO_2 calculée suit la même tendance qu'indiquée précédemment pour la concentration de Ca^{2+} : de fortes concentrations sont calculées à basses altitudes (moyenne de $10^{-2,46}$ atm) et à hautes altitudes (moyenne de $10^{-2,30}$ atm) tandis que de faibles concentrations sont calculées à altitudes moyennes (moyenne de $10^{-2,74}$ atm) (Figure 17).

3.3. Isotopes stables de l'eau, isotopes du carbone et isotopes du strontium

Les isotopes stables de l'eau (δD et $\delta^{18}O$) sont très fortement corrélés ($r^2 = 0,99$) avec une pente positive de 8,5 ‰ (δD vs. $\delta^{18}O$) ainsi qu'un excès en deutérium moyen de $10,7 \pm 4,2$ ‰. L'excès en deutérium, lié au recyclage d'humidité ou à la perte d'eau des masses d'air due à l'évaporation, varie entre 4,7 et 13,7 ‰. Les valeurs les plus élevées sont recensées pour les résurgences de basses et moyennes altitudes (valeur moyenne de 11,6 et 11,0 ‰ respectivement) en comparaison avec celles de haute altitude (valeur moyenne de 6,27 ‰).

La variabilité spatiale des valeurs de $\delta^{18}O$ montre une variation marquée par deux processus de fractionnement isotopiques. Le premier est lié à l'effet de l'altitude (orographique)/de température, les valeurs de $\delta^{18}O$ diminuent de -6,3 ‰ (400m) à -16,5 ‰ (4000m), selon une pente de -0,18‰/100m. Le second est lié à l'effet de continentalité qui appauvrit les eaux de précipitation en ^{18}O avec la distance à la source (l'océan Atlantique dans la région d'étude). Ce second effet est visible en comparant les résurgences de hautes altitudes de la zone sud (E31-E34) plus appauvrit en ^{18}O (moyenne $\delta^{18}O = -15,4 \pm 1,4$ ‰ ; N = 4) avec celles de la zone nord (E03-E04) ($\delta^{18}O = -11,48$ et $-10,94$, respectivement).

Le carbone dissous des eaux de résurgences est principalement d'origine inorganique : le CID varie de 56 à 314 mg.l⁻¹ tandis que le COD varie seulement de 0,8 jusqu'à 7,1 mg.l⁻¹. Enfin, le $\delta^{13}C$ varie de -16,22 à -3,9 ‰ PDB et tend à augmenter avec l'altitude.

La concentration en Sr^{2+} dans les eaux de résurgences varie de 0,36 à 23 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Les concentrations moyennes dans les échantillons de basses, moyennes et hautes altitudes sont 2,9, 0,9 (en excluant la valeur atypique du point E16 de 23 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ et 5,7 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ respectivement). La composition isotopique du Sr montre une large gamme de variation : entre 0,70580 et 0,71227 ($^{87}Sr/^{86}Sr$) et de 0,142 jusqu'à 0,529 ($\delta^{88}Sr$).

IV. Discussion

4.1. Caractéristiques hydrologiques des eaux de résurgences

4.1.1. Origine des eaux des résurgences

La circulation de masses d'air sur le bassin de l'Amazonie est affectée par : (1) la zone de convergence intertropicale (ITCZ) qui génère l'humidité alimentant les précipitations dans le bassin de l'Amazonie depuis l'Océan atlantique via les vents alizés du nord-est (*Lambs et al., 2012*), (2) la cordillère des Andes qui joue le rôle de barrière orographique en déviant les vents alizés vers le sud-est et en générant un Jet Low Level (LLJ) qui transporte l'humidité de l'Amazonie vers le bassin de La Plata en Bolivie (*Bustamante et al., 2016*) (*Figure 8*).

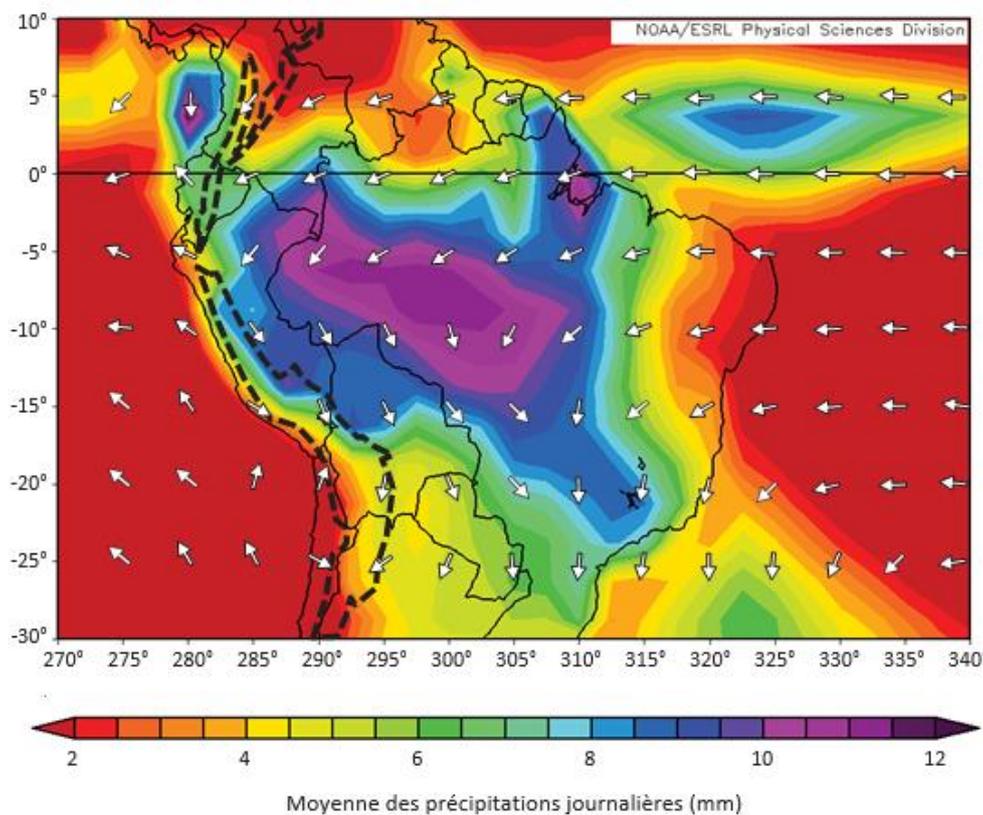


Figure 8. Distribution de la précipitation moyenne journalière (variation de couleur) en Amérique du sud, direction des vents (flèches) et position des Andes (lignes pointillées noires). (Modifiée de Bershaw et al., 2016)

L'étroite relation entre le δD et le $\delta^{18}O$ dans les eaux douces (y compris la précipitation) a notamment été définie par *Craig, 1961*. Il propose une droite d'ajustement globale à partir des données issues de 95 stations de mesure possède comme équation : $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$ (Global Meteoric Water Line, GMWL) (*Rozanski et al., 1993*).

Nos données suivent la tendance de la droite GMWL avec une pente de 8,5, indiquant qu'aucun processus significatif d'évaporation ou condensation majeur n'est observé (*Figure 9*). Nos données confirment ainsi la classification faite par *Dansgaard et al. (1964)*, qui a compilé les données des stations

des continents sud-américain et asiatique affectés par l'influence de la Mousson. Bien que la valeur de l'ordonnée à l'origine soit différente dans ces différentes régions, chaque région présente une pente d'environ 8 ‰ (δD vs. $\delta^{18}O$). Ampuero (2016), dans son étude sur l'isotopie des eaux de pluie du bassin de l'Alto Mayo (partie nord de notre zone d'étude) a obtenu une régression linéaire similaire de $\delta D = 8,62 \delta^{18}O + 19,27$ (N = 45). D'autres études ont été aussi réalisées dans le bassin versant de l'Amazone avec des résultats proches : $\delta D = 7,9 \delta^{18}O + 10$ à Manaus (bassin central de l'Amazone au Brésil – saison humide) (Victoria et al., 1991) et $\delta D = 7,92 \delta^{18}O + 15,45$ dans le plateau andin du sud de Pérou (bassin supérieur de l'Amazone – saison sèche) (Lambs et al., 2012, Gibson et al., 2002) (Figure 9).

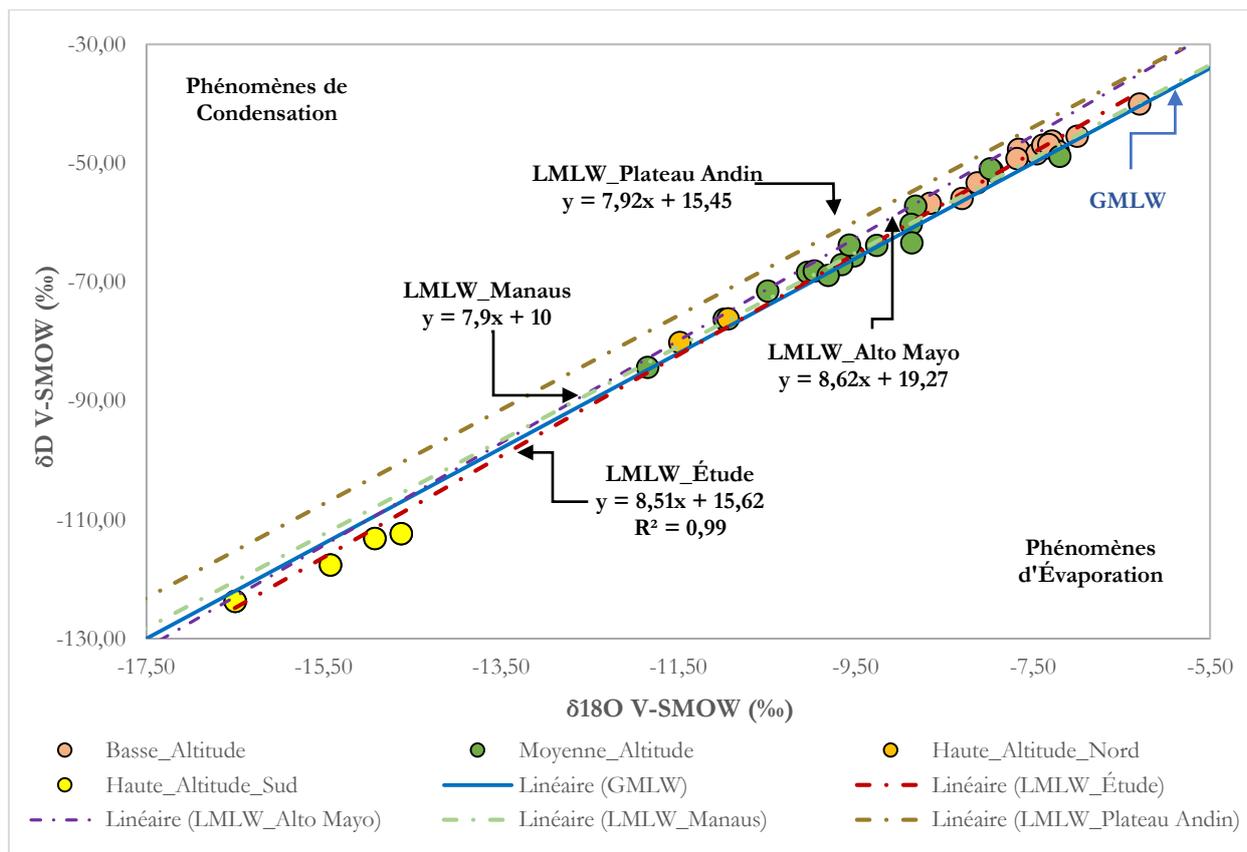


Figure 9. Caractéristiques isotopiques ($\delta^{18}O$ vs. δD) des précipitations sur les résurgences échantillonnées à différentes altitudes (N=35). Relation $\delta^{18}O$ vs. δD (LMLW) pour les différents bassins de l'Amazone : Alto Mayo (Nord-est du Pérou (Ampuero, 2016), Manaus (Brésil) (Victoria et al., 1991) et Plateau Andin (Sud-est du Pérou) (Lambs et al., 2012).

W. Dansgaard en 1964 a introduit le concept de "excès de deutérium", défini comme $d = \delta D - 8 \delta^{18}O$ et qui possède une valeur moyenne globale de 10 ‰. L'excès de deutérium (Dxs) est un paramètre de second ordre, particulièrement sensible aux conditions d'évaporation de la source d'humidité. Le Dxs pour les basses et moyennes altitudes est supérieure à 10‰, ce qui est cohérent avec les hautes valeurs caractéristiques de la région amazonienne péruvienne (nord de la zone d'étude) qui sont liées au recyclage d'humidité par la forêt (Salati et al., 1979, Ampuero, 2016). Le cas contraire se déroule dans les hautes altitudes de la zone sud d'étude avec une valeur moyenne de 6,27 ‰. Ceci est liée à la perte en eau des masses d'air (taux d'évaporation élevé) dûe aux conditions sèches de ces régions de haute altitude (Lambs et al., 2012 ; Huyghe et al., 2018).

Les effets du fractionnement isotopiques dans l'eau ont été largement étudiés (Rozanski et al., 1993 ; Gibson et al., 2002 ; Bershaw et al., 2016). Rozanski (1993) propose une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ de 0,58 ‰ pour chaque degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) dans une gamme de température de 0 à 20 $^{\circ}\text{C}$. En même temps, il met en évidence le manque de corrélation pour les hautes températures (20 à 30 $^{\circ}\text{C}$) en raison de l'effet de quantité de pluie (*amount effect*) sous les tropiques (le gradient diminue jusqu'à 0,17 ‰/ $^{\circ}\text{C}$, $r^2=0,14$). Nos résultats (Figure 10.a) montrent un gradient de 0,34 ‰/ $^{\circ}\text{C}$ lequel est cohérent avec le gradient précédemment documenté pour un intervalle de température d'environ 10 à 25 $^{\circ}\text{C}$, et dont la gamme de température 20-25 $^{\circ}\text{C}$ fait diminuer la pente.

Par ailleurs, les valeurs isotopiques de l'eau décroissent avec l'altitude : basses altitudes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -7,6 \pm 1,1$ ‰ ; N=14), moyennes altitudes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -9,5 \pm 2,2$ ‰ ; N=15) et hautes altitudes ($\delta^{18}\text{O}_{\text{moy}} = -14,0 \pm 4,1$ ‰ ; N=6). Les études précédentes montrent une forte diminution du $\delta^{18}\text{O}$ avec l'augmentation d'altitude dans la Cordillère Est des Andes ou encore dans les Pyrénées françaises (Bershaw et al., 2016 ; Huyghe et al., 2018) avec un gradient moyen de $-0,28$ ‰/100m. Ce gradient est conforme pour les hautes altitudes au sud de notre zone d'étude mais on montre un gradient plus faible pour les moyennes et basses altitudes ($-0,16$ ‰/100m) (Figure 10.b). Il faut ajouter que les résurgences de hautes altitudes échantillonnées au sud sont affectées aussi par l'effet de continentalité. Ceci est visible quand on compare la zone Nord (E03, E04) et la zone Sud (E31-E34) à une altitude donnée, avec un appauvrissement plus sévère au Sud qu'au Nord (Figure 10.b).

Enfin, il a été reporté que les processus de fractionnement des isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) dans les précipitations en Amérique du Sud sont en partie liés à la quantité de précipitation (entre $-0,4$ et $-0,8$ ‰ par 100 mm d'augmentation des précipitations annuelles moyennes) (Apaéstegui et al., 2014 ; Moquet et al., 2016b). Ceci est observé dans notre zone d'étude sauf pour les basses altitudes (variation de la précipitation de ≈ 1000 à 4000 mm/an et appauvrissement en $\delta^{18}\text{O}$ d'environ 2 ‰) (Figure 10.c).

Ainsi, la composition isotopique des eaux de résurgences échantillonnées est le résultat combiné de l'effet orogénique, effet de masse (importante pour les moyennes et hautes altitudes) et l'effet de continentalité (visible pour les hautes altitudes). Enfin, bien que l'excès de deutérium montrent le faible recyclage d'humidité locale pour les basses et moyennes altitudes. Le bon ajustement des données de cette étude avec la Local Meteoric Water Line (LMWL) montre que l'eau des résurgences est soumise à un faible effet d'évaporation.

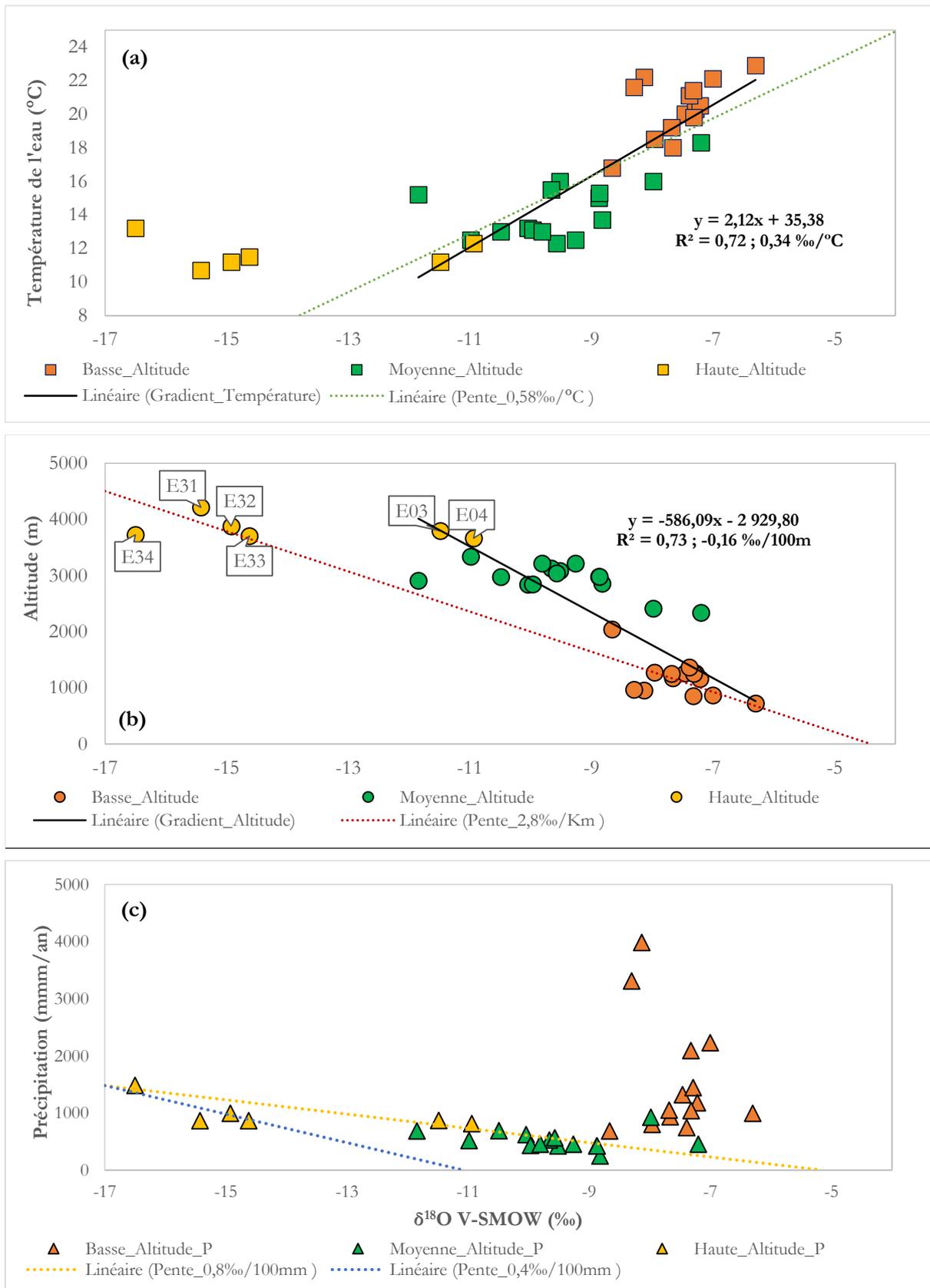


Figure 10. Comportement du $\delta^{18}O$ de l'eau des résurgences en fonction de paramètres environnementaux. (a) Relation avec la température, la régression linéaire ne prend pas en compte les 4 points de hautes altitudes du sud de la zone d'étude (E31-E34) (b) Relation avec l'altitude – effet d'altitude liée à la température (Température vs Altitude, $r^2 = 0,96$, figure 4) (c) Relation avec la précipitation – effet de masse. Les symboles jaunes correspondent aux hautes altitudes, les verts correspondent aux moyennes altitudes et les oranges correspondent aux basses altitudes.

4.1.2. Paramètres hydrologiques dans les bassins versant des résurgences

Les surfaces estimées des bassins topographiques varient entre 0,1 et 194.3 km². Afin de vérifier la pertinence des surfaces calculées, j'ai estimé le débit spécifique ponctuel de chaque bassin topographique (les résurgences avec de chroniques du débit (E17, E21-E24) montrent une sous-estimation du débit ponctuel maximale de 60%). *Grandjouan et al. (2017)*, suggèrent des tendances régionales de débits spécifiques annuels variant de 40 à 60 l/s/km². Seules 17 résurgences montrent des valeurs calculées proches de cette gamme (les autres résurgences ont eu de valeurs totalement différents) suggérant ainsi que le bassin topographique ne correspond pas au réel bassin de drainage, ce qui est une caractéristique propre aux milieux karstiques. Une meilleure délimitation nécessiterait l'utilisation des cartes géologiques et de coupes géologiques de la zone d'étude celles-ci ne sont pas encore disponibles pour la plupart de résurgences. *Grandjouan et al. (2017)*, dans son étude hydrologique du massif karstique dans le bassin de l'Alto Mayo (nord de notre zone d'étude) souligne cette complexité à délimiter les bassins versants des zones karstiques dans les Andes en raison du manque important d'information géologique (pendage, épaisseur des strates, etc.). De plus, il faudrait aussi de suivis temporels de mesure du débit afin de calculer les débits spécifiques réelles des résurgences.

L'autre facteur calculé a été le coefficient de ruissellement. *Guyot (2006)* estime un coefficient de ruissellement de 0,6 comme valeur moyenne régionale. D'après le *Tableau 1*, il apparaît que les coefficients de ruissellement calculés sur la base des bassins topographiques sont incohérents avec celles de *Guyot (2006)*. En effet, nos calculs révèlent des coefficients de ruissellement variant entre 0,5 et 194.3 et dont la plupart (32 résurgences) sont supérieur à 1. Ces résultats s'expliquent par différentes raisons : (1) Tout d'abord, comme précédemment souligné, la surface du bassin versant topographique ne correspond pas à celle du bassin hydrogéologique. Ainsi, la surface réelle de contribution à l'écoulement est sous-estimée pour la plupart de résurgences (au moins 18). (2) Les valeurs de débits instantanés utilisées correspondent à des mesures ponctuelles (jours échantillonnés et non à des valeurs moyennes annuelles de débit). (3) *Grandjouan (2017)* ainsi que les résultats d'évapotranspiration révèlent une possible sous-estimation de la précipitation dans le raster PISCO ce qui expliquerait les hauts coefficients de ruissellement. (4) En plus, les bassins qui présentent des débits spécifiques et des coefficients de ruissellement très élevés dans les moyennes et hautes altitudes correspondent à ceux qui ont très probablement un pourcentage élevé d'affleurements calcaires (affleurements sédimentaires comparés aux résultats des éléments majeurs). Ces résultats illustrent l'existence du phénomène de captation karstique dans la zone d'étude. Ce phénomène est bien connu et a notamment été recensé dans plusieurs formations karstiques du Pérou (*Grandjouan et al., 2017*), en France (la Moselle ou le Doubs) et au Brésil (São Domingos). (*Gamez et al., 1995 ; Guyot et al., 1997*). Les facteurs principaux de ces phénomènes seraient la lithologie calcaire fracturée et la distribution géologique qui conduisent à la formation de réseaux karstiques et à la capture ou la perte de réseaux hydrologiques.

A travers l'étude de la variabilité spatiale et temporelle de la précipitation dans le bassin versant de l'Amazone, *Espinoza et al. (2009)* mettent en évidence que le long des pentes orientales des Andes, les précipitations diminuent avec l'altitude. Ainsi les zones situées entre ~ 800 et 900 m sont plus humides (~1600 mm/an) que les régions situées entre ~1300 et 2500 m (~855 mm/an). Cette tendance est vérifiée localement, pour notre région d'étude (*Figure 11*) : les basses altitudes (≤ 1000 m) sont les plus humides, suivi des hautes altitudes (≥ 3500 m) et finalement les moyennes altitudes. Ceci est expliqué principalement par la topographie andine qui génère une distribution de pluies complexe notamment dépendante de l'exposition des vallées à la circulation des masses d'humidité transportées depuis l'Amazone. Ainsi, des conditions de précipitation particulièrement sèches (Paucartambo, 2030 m, 530 mm.an⁻¹) et humides (San Gabán, 820 m, 6000 mm.an⁻¹) peuvent être recensés sur de faibles distance entre deux vallées (ex : <110 km).

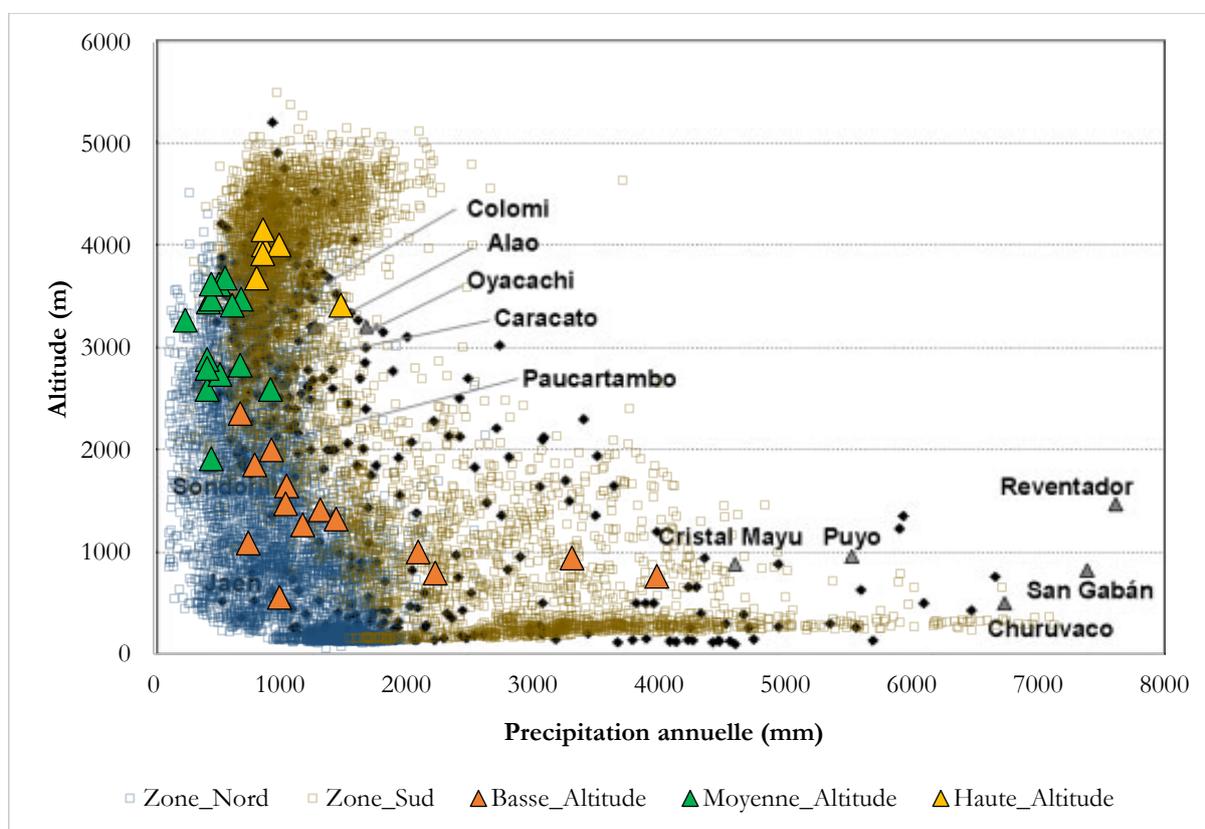


Figure 11. Relation entre la précipitation moyenne annuelle et l'altitude des différentes résurgences échantillonnées. Les triangles jaunes, verts et oranges représentent les hautes, moyennes et basses altitudes, respectivement. Les nuages de points carrés bleus et marrons représentent l'ensemble des précipitations obtenues de PISCO de la zone nord et sud d'étude respectivement. Les points noirs représentent 391 stations localisées dans les pays du bassin amazonien (Bolivie, Pérou, Equateur et Colombie) étudiés par Espinoza et al. (2009).

Les résultats d'évapotranspiration réelle montrent des valeurs extrêmes de 100% de la précipitation et des valeurs moyennes de 77% (méthode de Turc) et 71% (méthode de Coutagne) de la précipitation calculée. Ces résultats sont contraires aux valeurs d'évapotranspiration proposées d'entre 30% et 50% de la précipitation dans la région d'étude (*Salati, 1987 ; Guyot, 2006*). De plus, d'après de nombreux

travaux réalisés avec les dernières techniques d'estimation de l'évapotranspiration, *Marengo (2006)* propose un taux moyen d'évapotranspiration pour le bassin de l'Amazone autour de 3,8 mm/j. Cette valeur est similaire à celle calculée par la méthode de Hargreaves & Samani adaptée au bassin andin de l'Amazonie péruvienne ($ETP_{\text{moyenne}} = 4,2 \text{ mm/j} \pm 0,5 \text{ mm/j}$, $N=35$) et très différentes des résultats obtenus avec les méthodes de Thornthwaite ($ETP_{\text{moyenne}} = 2,4 \pm 1,5 \text{ mm/j}$, $N=35$) et García & López ($ETP_{\text{moyenne}} = 2,6 \pm 2,8 \text{ mm/j}$, $N=35$). Cependant, l'évapotranspiration potentielle calculée par la méthode de Hargreaves & Samani ($ETP_{\text{moyenne}} = 1522 \text{ mm/an}$) est presque toujours supérieure aux valeurs de précipitation déterminées pour les bassins versants étudiés ($P_{\text{moyenne}} = 1016 \text{ mm/an}$). De plus, les méthodes de Thornthwaite et Garcia & Lopez présentent des valeurs d'évapotranspirations supérieures à la précipitation calculée dans les basses (1187 et 1486 mm/an, respectivement) et moyennes (683 et 551 mm/an, respectivement) altitudes. Ceci renforce l'hypothèse de *Grandjouan (2017)* d'une sous-estimation de la précipitation dans le raster PISCO. Enfin, *Manz et al. (2016)* montrent une sous-estimation systématique de la précipitation des données satellitaires (en partie utilisées pour élaborer PISCO) dans les Andes tropicales (entre Equateur, Pérou et Bolivie).

4.2. Sources des éléments majeurs dans les eaux de résurgences

La présence des éléments dissous dans les eaux de résurgences résulte de l'altération chimique et biologique des roches et des sédiments et des apports anthropiques et atmosphériques (Viers *et al.*, 2007). Les sous parties suivantes décrivent pas à pas la méthode adoptée pour discriminer les sources.

4.2.1. Apports atmosphériques

Afin de séparer la partie des éléments dissous provenant de l'altération, dans un premier temps, il est nécessaire de soustraire les apports atmosphériques et anthropiques à la chimie des eaux.

L'anion Cl^- est utilisé ici comme un traceur de l'influence des apports atmosphériques aux eaux des résurgences (Moquet *et al.*, 2011). La méthode a été établie à partir de la signature $[X]/[Cl^-]$ de la précipitation où $[X]$ est la teneur en ion à traiter :

$$[X]_{atm} = [Cl^-]_{min} * \left(\frac{[X]}{[Cl^-]} \right)_{pluie} \quad (16)$$

Etant donné qu'il n'existe pas de base de données adaptée des concentrations de la précipitation spécifique à notre zone d'étude, la teneur en Cl^- la plus faible de chaque altitude est considérée comme la valeur de référence et comme étant totalement liée à l'apport de la précipitation ($[Cl^-]_{min}$). Ainsi, les résurgences E03 ($8 \mu mol.l^{-1}$ – hautes altitudes), E06 ($2,6 \mu mol.l^{-1}$ – moyennes altitudes) et E30 ($2,5 \mu mol.l^{-1}$ – basses altitudes) ont été choisies comme références pour la pluie. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs proposées pour le bassin versant de l'Amazone par Moquet (2011) lesquelles sont d'environ $3,4 \mu mol.l^{-1}$ et $10 \mu mol.l^{-1}$ pour la zone nord et sud des fleuves Marañón-Ucayali respectivement. Dans tous les cas l'apport atmosphérique, variant de 0,1 à 0,3% de la charge dissoute (Cations + anions) est négligeable face de l'apport des autres sources et en particulier des carbonates.

4.2.2. Apports anthropiques

Les bassins étudiés sont peu impactés par les activités humaines (densité de population faible dans ces régions = 15 hab./km², INEI - www.inei.gob.pe) Afin d'estimer ces potentiels apports, (1) j'ai considéré les teneurs obtenues après la soustraction des apports atmosphériques et de la dissolution des évaporites (halite) de mes résultats (Section 4.2.3.A) et (2) j'ai considéré le Cl^- en excès comme provenant des engrais seulement s'il y a aussi présence de nitrates dans les eaux et dans certains cas, lorsque pendant la campagne d'échantillonnage nous avons remarqué la présence de champs de culture en amont de la résurgence. Ainsi, parmi les 35 résurgences, seules les sources de Huacangral (E09) et de Quiocta (E10) répondent à ces deux conditions et, avec une contribution à la somme des cations inférieurs à 1,5 %, l'impact anthropique aurait une contribution négligeable.

4.2.3. Apports de l'altération

De manière qualitative, la *Figure 12* présente les concentrations de Na en fonction de Cl ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) corrigé de l'apport atmosphérique. Ces résultats indiquent qualitativement la possible provenance de ces éléments : (1) Les échantillons (E02, E15, E16, E19 et E26) situés au-dessus de la ligne noire présentent une teneur en Na plus élevée qu'en Cl et, par conséquent, la possibilité d'une origine partielle silicatée. (2) Les échantillons (E17, E24, E32, E33 et E34) situés sur la ligne noire ont un rapport Na/Cl unitaire et donc ces ions proviennent très probablement de la dissolution de halite (NaCl). (3) La région en dessous de la ligne noire (E09 et E10) présente une teneur en Cl plus élevée que la teneur en Na, cet excès de Cl est associé à la présence de nitrate et de potassium, ce qui suggère une provenance d'engrais (Calmels *et.al*, 2014).

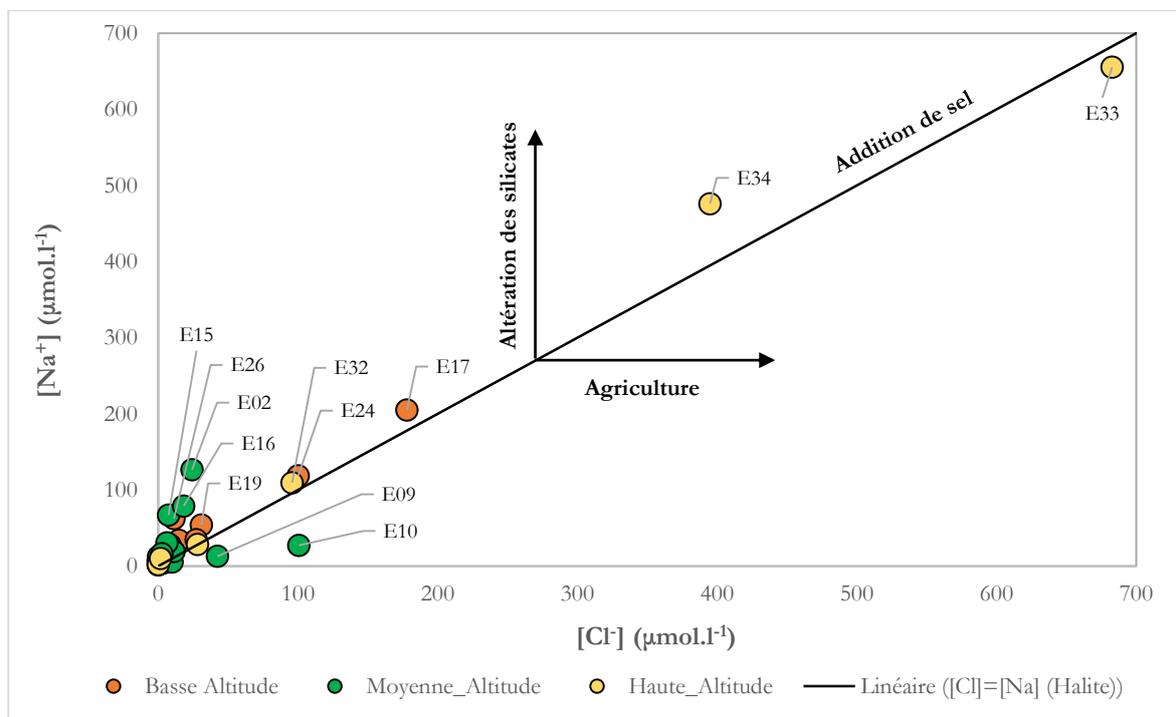


Figure 12. Relation entre le Cl et le Na ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) après avoir corrigé de l'apport atmosphérique à différentes altitudes. Trois zones sont mises en évidence, suggérant des apports différents de ceux de la dissolution du carbonate.

A. Dissolution des évaporites :

Le premier apport calculé provenant de l'altération correspond à celui de la dissolution des évaporites, roches présentant une cinétique de dissolution plus élevée. Dans cette section on a considéré la halite (NaCl) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/anhydrite (CaSO_4), comme les évaporites les plus courantes pouvant affecter la composition des hydrosystèmes étudiés (Moquet *et al.*, 2011).

D'abord, pour calculer la présence de halite, j'ai identifié la valeur la plus faible des teneurs de sodium et chlorure (après soustraction des apports atmosphériques) et ensuite j'ai fait l'hypothèse que tout ce teneur (chlorure ou sodium) était représentatif de la dissolution de la halite.

Dans le cas du gypse, j'ai considéré que la présence de sulfates dans les eaux de résurgences provient totalement de la dissolution de roches évaporitiques sulfatées en considérant l'absence d'influence des sulfures dans la zone d'étude. Ainsi, par stœchiométrie, j'estime l'apport des évaporites en calcium : à chaque mole de sulfate correspond une mole de calcium.

Enfin, pour calculer l'apport total de cations par la dissolution des évaporites, j'ai considéré la teneur en calcium provenant du gypse et la teneur en sodium provenant de la halite. Les cations restants après cette correction ont été attribués à l'altération des carbonates et des silicates, et une partie négligeable à l'apport anthropique (*section 4.2.2*).

B. Dissolution des silicates :

Les cations sodium (Na^*) et potassiums (K^*) restants sont considérés comme étant totalement dérivés des silicates. Dans cette partie, la principale difficulté est de quantifier les teneurs en calcium et magnésium provenant de l'altération de silicates. *Moquet et al. (2011)* proposent de rapports Ca/Na et Mg/Na empiriques pour le bassin de l'Amazone, afin de calculer la contribution relative des silicates à la production de ces deux cations. Par rapport à la localisation de zone d'étude, j'ai considéré la valeur empirique de 0,41 (Ca/Na) et 0,79 (Mg/Na) correspondant au bassin entier du fleuve Marañón déterminées par *Moquet et al. (2011)* :

$$[TZ^+]_{sil} = [Na^+]^* + [K^+]^* + 0,41 * [Na^+]^* + 0,79 * [Na^+]^* \quad (17)$$

C. Dissolution des carbonates :

Finalement, le calcium et le magnésium qui n'ont pas été attribué aux apports précédents sont considérés comme provenant de l'altération des carbonates :

$$[TZ^+]_{carbonates} = [TZ^+]_{total} - [TZ^+]_{atm} - [TZ^+]_{évap} - [TZ^+]_{sil} - [TZ^+]_{anthro} \quad (18)$$

4.2.4. Synthèse de la discrimination des sources

Les résultats de cette quantification des sources d'éléments confirment que les éléments dissous dans les eaux de résurgences proviennent principalement de la dissolution de carbonate par l'action du CO_2 (*Figure 13*).

Le deuxième apport important correspond à celui des roches évaporitiques en particulier pour 7 résurgences situées dans les hautes altitudes du sud de la zone d'étude (E32-E34 ; supérieur à 30%), dans les moyennes altitudes du nord de la zone d'étude (E16-E17 ; supérieur à 25%) et en plus petite quantité dans les résurgences E02 et E24 (13%).

L'apport de silicates atteint généralement des valeurs inférieures à 9% dans la somme totale de cations, sauf pour la résurgence de Chancay (E02) qui présente une valeur de 38%. Cette résurgence est alimentée par une grosse perte : la rivière Chancay qui resurgit après un parcours souterrain de 2 km

dans le réseau karstique, donc l'essentiel du bassin de drainage est situé en amont du massif calcaire. En effet, le bassin topographique est couvert par plus de la moitié (62%) d'affleurements volcaniques ce qui est cohérent avec le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativement bas de cette résurgence (0.705).

Enfin, avec des valeurs respectives inférieures à 1,5 et 0,3 %, au total de cations dissous, les apports anthropogéniques et atmosphériques sont négligeables.

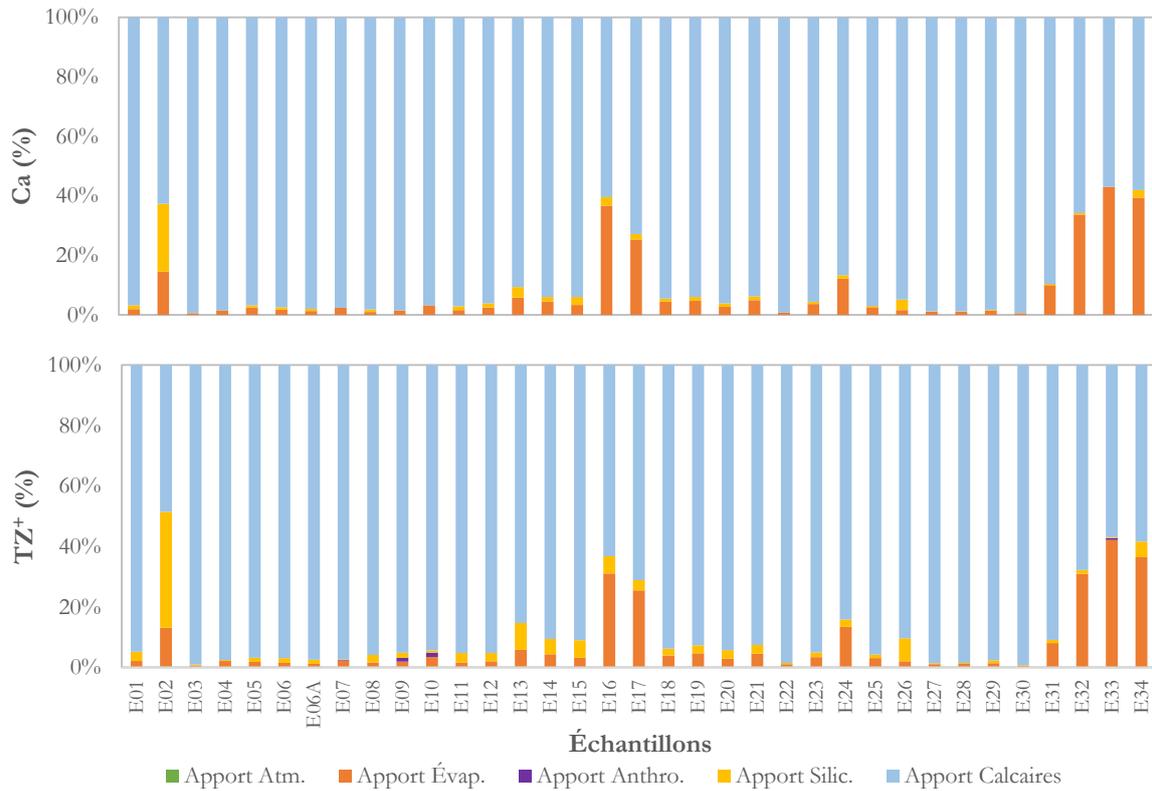


Figure 13. Contribution des différentes sources en % du teneurs en Calcium et en total des cations ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) pour chaque résurgence échantillonnée.

4.3. Phénomène de dissolution et précipitation secondaire

Dans cette section les processus de dissolution et précipitation secondaire des carbonates de la zone d'étude sont discutés. Il est donc nécessaire de considérer ici uniquement les résurgences dont l'hydrochimie est influencée principalement par les carbonates. Dans la section précédente, la contribution des différentes sources en éléments majeurs de chaque résurgence a été estimée : atmosphérique, évaporitique, anthropique, calcaire et silicatée. Une autre approche pour différencier les sources silicatées de celles carbonatées est d'utiliser le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: d'un côté, les rapports très élevés représentent le pôle felsique (comme par exemple la dissolution d'un granite), et de l'autre côté, les rapports plutôt faibles représentent le pôle mafique (comme par exemple la dissolution d'un basalte) (Faure & Mensing, 2005).

Sur la *Figure 14a*, sont reportés, à titre indicatif, les deux pôles cités au-dessus. Les résurgences dont l'apport non-calcaire est estimé à plus de 15% (7 résurgences) de l'apport totale ont été exclues de l'analyse (*Figure 13*). De plus, les valeurs hautes de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui sont près du pôle felsique suggèrent une influence silicatée importante, non identifiée précédemment et par conséquent les résurgences correspondantes ont elles aussi été retirées. De plus, les résurgences de hautes altitudes restantes ont été enlevées en raison de leur forte dispersion de valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (N=3). La *Figure 14b* montre donc les résurgences restantes, c'est-à-dire avec une influence de silicates très faible. Le pôle carbonaté "local" se trouverait en-dessous du rapport isotopique 0,7075, valeur compatible avec la courbe de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologique proposé par Veizer *et al.* (1999).

Par ailleurs, les différents processus d'altération sur cette roche entraînent ces éléments en solution dans l'eau. A ce stade, on peut supposer que ces éléments sont en proportion identique dans l'eau et dans la roche car ils proviennent d'une dissolution congruente de la roche mère. L'évolution isotopique du Sr des résurgences en fonction du ratio Ca/Sr devrait suivre une tendance s'alignant entre un pôle silicaté et un pôle carbonaté selon l'hypothèse de que la chimie de l'eau révèle d'abord la nature des roches altérées (Gaillardet *et al.* 1999). Ces pôles seraient caractérisés par des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevés pour les silicates et bas pour les carbonates (Millot *et al.*, 2003 ; Liu *et al.*, 2013) tandis que les rapports Ca/Sr sont élevés pour les carbonates et bas pour les silicates. Cependant, la *Figure 14b* nous montre que la tendance observée n'est pas celle attendue. Ces résultats indiquent que la composition chimique de l'eau de ces sources n'est pas simplement issue d'un mélange d'eaux ayant altéré des types de roches différents et que des processus comme la dissolution et précipitation secondaire pourraient être à l'origine de cette chimie des eaux.

En effet, la dissolution de calcaire peut mener à une sursaturation de l'eau par rapport à la calcite et ainsi potentiellement à une reprécipitation de calcite secondaire. Néanmoins, lors de la reprécipitation, les proportions entre ces éléments vont varier : l'incorporation de Ca^{2+} va être favorisé dans le carbonate secondaire par rapport à Sr^{2+} en raison du rayon ionique ($\text{Sr} = 0,113 \text{ nm}$ et $\text{Ca} = 0,099 \text{ nm}$). C'est ainsi

que le rapport Ca/Sr diminue de manière importante dans l'eau lors des processus de précipitation secondaires. Quand la sous-saturation en calcite est atteinte, la précipitation s'arrête et à nouveau le calcaire peut être dissous par l'eau. Ces phénomènes peuvent ainsi se répéter. En conclusion, la concentration d'une résurgence karstique en Ca^{2+} et Sr^{2+} est le résultat d'une succession d'étapes de dissolution et de reprécipitation depuis une roche mère initiale.

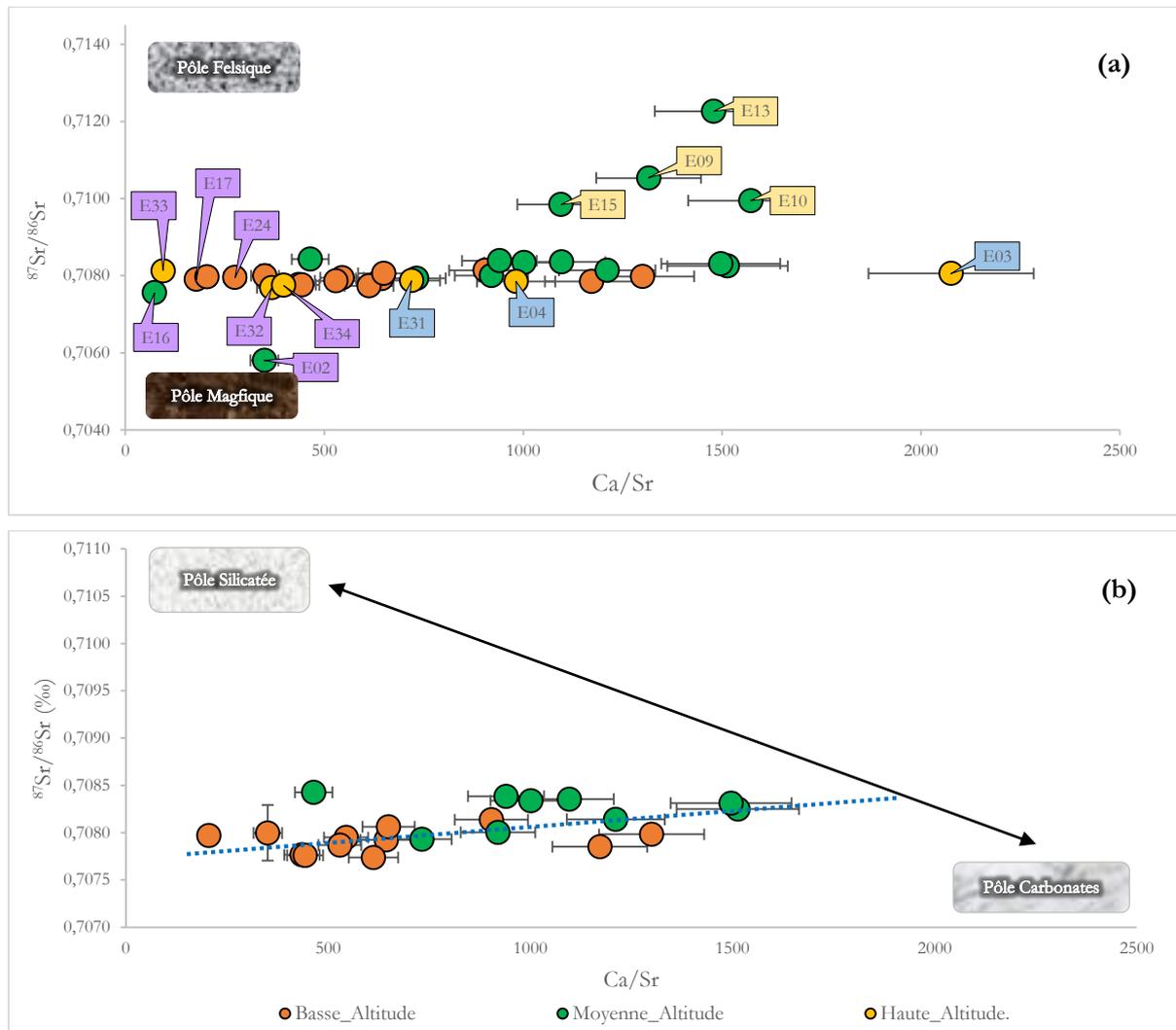


Figure 14. Evolution de la variation de la composition isotopique en Sr des eaux de résurgence en fonction du ratio Ca/Sr et une suggestion de ses processus secondaires de précipitation/dissolution de carbonates (ligne bleue en pointillé)

On peut interpréter, de manière simple, que les résurgences de basses et moyennes altitudes seraient issues de la précipitation et de la dissolution de carbonates en plusieurs étapes. Une meilleure contrainte de ces interprétations nécessitera, dans une future étude, de connaître d'abord le point de départ (composition isotopique de la roche mère) mais aussi l'évolution du Ca/Sr et du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à chacune des étapes de dissolution et de reprécipitation des carbonates.

Il est important de contraindre ces processus parce que (1) les processus de précipitation secondaire modifient les rapports élémentaires, tels que Ca/Sr ou Ca/Mg, lesquels sont utilisés, par exemple dans les grands fleuves, pour essayer de quantifier les contributions relatives de l'altération des carbonates et des

silicates, (2) les processus de dissolution des carbonates secondaires permettent de maintenir un certain équilibre dans le système karstique: si on ne prend pas en compte leur dissolution, les quantités de carbonates secondaires seraient énormes.

4.4. Gradient d'altération des carbonates : Contrôle sur les flux spécifiques

Les flux spécifiques ou taux d'altération des carbonates (CWC_{carb}) peuvent être calculés en multipliant la concentration des produits dérivés de l'altération des carbonate en mol.l^{-1} (c'est-à-dire Ca^{2+} , Mg^{2+} et la moitié de HCO_3^-) par la valeur du débit spécifique (runoff) comme exprimé dans l'équation (19) (Calmels et al., 2014, Moquet et al., 2011).

$$CWR_{carb}(t/Km^2/an) = ([Ca^{2+}]_{carb} \times M_{CaCO_3} + [Mg^{2+}]_{carb} \times M_{MgCO_3}) \times runoff \quad (19)$$

$$Run - off (mm/an) = Précipitation - Evapotranspiration = \frac{\text{Débit moyen annuel}}{\text{Surface du bassin versant}} \quad (20)$$

Les deux méthodes théoriques de calcul du run-off sont correctes parce qu'à long terme (échelle annuelle dans notre cas), l'infiltration est incluse dans l'écoulement et l'équation du bilan hydrologique reste équivalente à celle de la formule (20) en supposant que la variation de ressources (ΔS) de la période hydrologique précédente est négligeable.

Pour le calcul du run-off, d'un côté la mesure d'un débit moyen annuel nécessaire n'est pas disponible pour la plupart de sources (30 résurgences) et la surface du bassin versant hydrogéologique est très différente du bassin topographique calculé par SIG (dans le cas au moins de 18 résurgences – *section 3.1*). D'autre part, une valeur de précipitation approximative est disponible pour chaque source même si les résultats suggèrent qu'elle est sous-estimée ; de plus l'évapotranspiration (réelle et potentielle) a été estimée comme différente des valeurs régionales proposées i.e., entre 30% et 50% dans la région d'étude (Salati, 1987 ; Guyot, 2006). Nous choisissons ici d'utiliser le total de la précipitation, laquelle est déjà possiblement sous-estimée, comme valeur indicative de la variabilité du run-off, car la variation relative des débits sera fortement liée à celle des précipitations. Pour cette raison, les calculs suivants seront effectués dans le but d'avoir accès à un ordre de grandeur de la variabilité relative des taux d'altérations ainsi que sur la consommation du CO_2 de ces résurgences selon un gradient de précipitation.

D'après les données de suivis hydrochimiques auxquelles nous avons accès sur 3 résurgence, les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- varie peu dans le temps (variabilité temporelle (rapport entre l'écart-type et le moyen mensuel) de 10%, 6%, 5% pour les résurgences de E17, E23 E24, respectivement) comparativement au débits (variabilité temporelle de 20%, 32%, 12% pour les résurgences de E17, E23 E24, respectivement) (Hidalgo et al., *in prep.*). Nous estimons qu'il est donc pertinent de considérer notre échantillonnage ponctuel comme représentatif de la chimie moyenne des résurgences pour estimer les bilans d'altération annuels.

Les taux annuels d'altération des carbonates varient de 10 ± 4 (E02) à 578 ± 195 t/km²/an (E30), avec une valeur moyenne de 140 t/km²/an et une médiane de 106 [51 (25^e centile) ; 165 (75^e centile)] t/km²/an, ce qui correspond à environ 56,1 mm/an de carbonate érodé chimiquement par altération (en considérant une densité moyenne de 2,5) (Figure 15).

Moquet et al. (2011) ont calculé les taux d'altération pour les têtes de bassin de l'Amazonie. Pour les fleuves andins Marañón, Huallaga et Ucayali, ils ont estimé des valeurs moyennes de $84 \pm 10,5$, $100,3 \pm 10,5$ et $86,9 \pm 6,2$ t/km²/an. Nos résultats pour les résurgences qui alimentent ces fleuves sont très dispersés mais en général plus élevées : $73,8 \pm 46,7$ (E01, E03-E10, E16), $206,8 \pm 150,0$ (E11, E17-E30), $142,1 \pm 22,0$ t/km²/an (E31-E33), respectivement. Cependant nos résultats sont inférieurs à ceux obtenues par Calmels et al. (2014) dans les montagnes du Jura, France (milieu tempéré) : 251 t/km²/an (152 - 375). Ceci peut être expliqué par les conditions environnementales différentes du Jura, particulièrement favorables à l'altération des carbonates : ruissellement important (entre 750 et 2000 mm/an) et température moyenne plus faible (7,5 et 11,3°C).

La Figure 15 montre une très forte corrélation entre le taux d'altération de carbonates et la précipitation ($r^2 = 0,91$). Cette relation exprime le contrôle de premier ordre du flux d'eau sur les flux spécifiques d'altération. Il est connu que la variabilité spatiale du taux d'altération dépend principalement de la variabilité des précipitations (Amiotte suchet and Probst, 1993 ; Yan et al., 2011, Calmels et al., 2014) parce que la variabilité spatiale des concentrations (variation maximale de 4,6 dans notre cas) est plus faible que celle des précipitations (variation maximale de 16,1 dans notre cas).

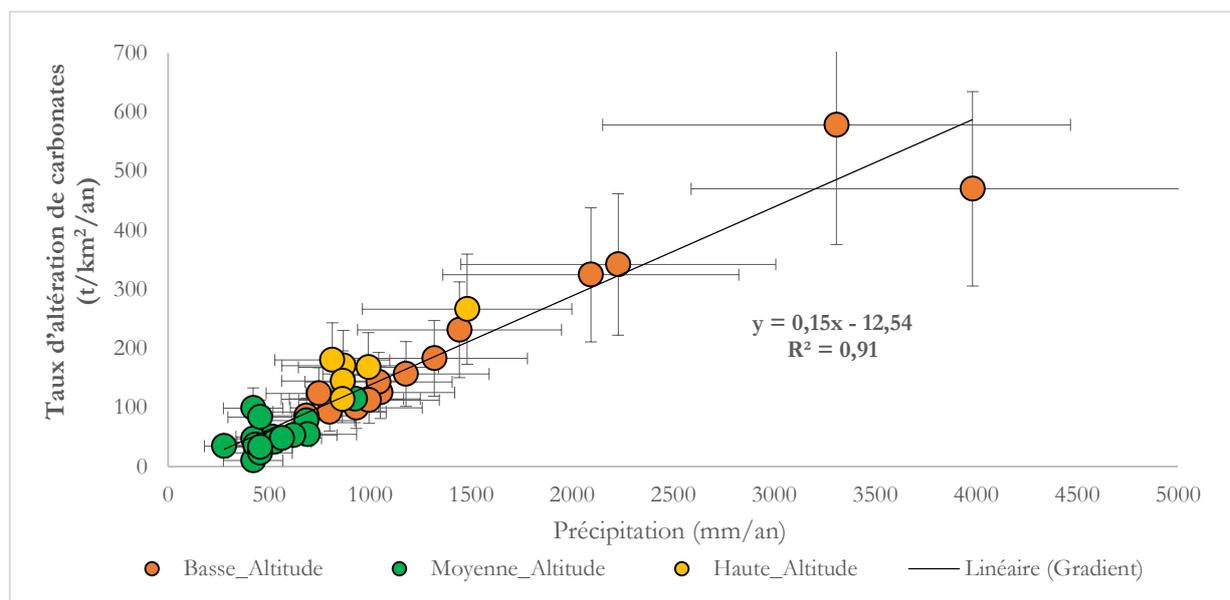


Figure 15. Comportement des taux d'altération de carbonates en fonction de la précipitation. Les symboles jaunes correspondent aux hautes altitudes, les verts correspondent aux moyennes altitudes et les oranges correspondent aux basses altitudes.

En revanche, comme discuté dans la section suivante, si on normalise ces taux d'altération au débit spécifique (en autres mots, si on analyse les concentrations) afin de s'affranchir de ce paramètre de premier ordre, ce sont la température et la pCO₂ qui contrôle les flux d'altération au second ordre.

4.5. Gradient d'altération des carbonates : contrôle sur les concentrations

4.5.1. Rôle de la température et de l'altitude

La température est un paramètre important dans la dissolution de carbonates parce qu'elle contrôle les constantes d'équilibre thermodynamique (en particulier la constante de Henry qui montre une forte dépendance avec la température) impliquées dans le système des carbonates (Plummer et Busenberg, 1982). De plus, comme observé dans cette étude, la température a une influence indirecte sur les autres paramètres discutés ci-dessous.

Gaillardet *et al.* (2018) montrent que l'altération des carbonates, enregistrée par la somme des concentrations de calcium et magnésium des rivières et les résurgences reposant sur des lithologies carbonatées pures, suivent une relation de type boomerang avec la température. A l'échelle globale, une intensité maximale d'altération des carbonates est observée dans des conditions tempérées (entre 5°C et 15°C) (Figure 16).

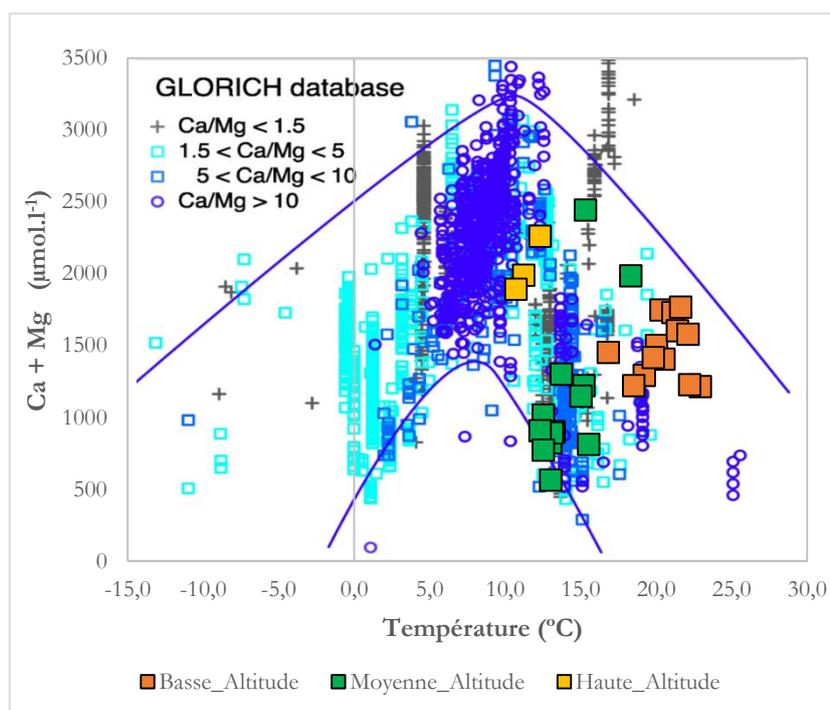


Figure 16. Altération de carbonates indiquée par les concentrations de $[Ca+Mg]$ ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) en fonction de la température. En plus des résurgences échantillonnées, les données de la base de données mondiale GLORICH des rivières et résurgences carbonatées est ajoutée pour référence (extraite de Gaillardet *et al.*, 2018).

Les valeurs mesurées dans le cadre de la présente étude (entre $\sim 10^\circ\text{C}$ et 25°C , milieu tropical) confirment la tendance observée à l'échelle globale en fonction de la température (Gaillardet *et al.*, 2018). Cependant cette tendance de premier ordre peut être affinée à l'échelle de notre zone d'étude.

La température de l'eau et l'altitude moyenne du bassin versant des résurgences qui montrent une corrélation négative significative ($r^2=0,92$, $p\text{-value}<0,01$) ont été comparées avec la teneur en calcium

qui provient de l'altération de carbonates ainsi que l'indice de saturation vis-à-vis la calcite (*Figure 17.a, Figure 17b*).

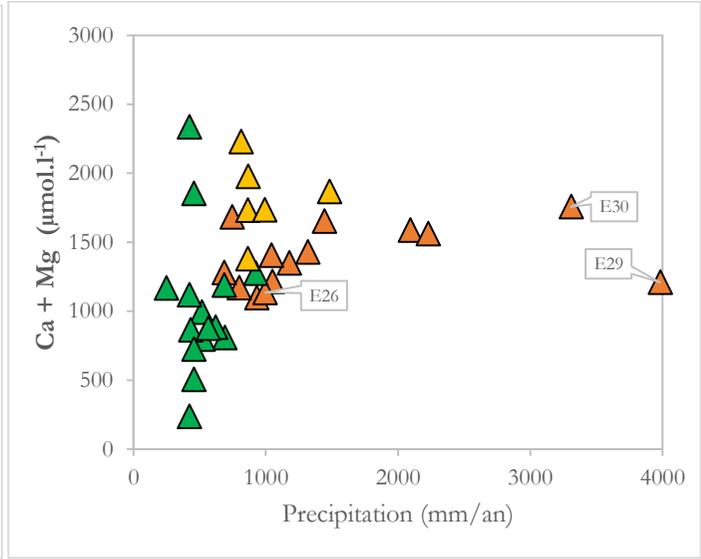
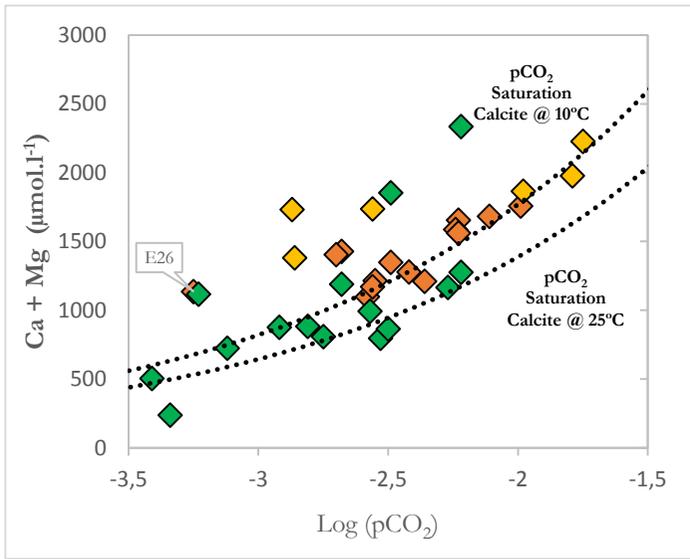
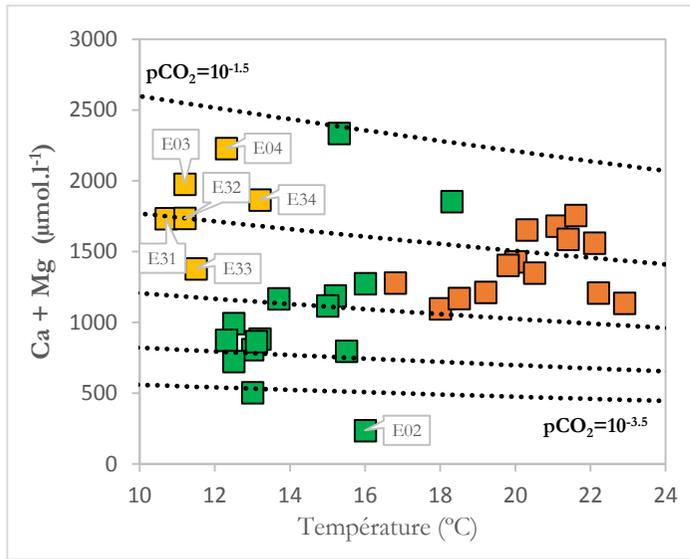
Dans les hautes altitudes (températures inférieures à 13°C), la concentration des carbonates moyenne est la plus élevée ($1821 \pm 517 \mu\text{mol.l}^{-1}$, N=6). Ces concentrations élevées peuvent être expliquées par la diminution de la température, qui favorise la capacité de dissolution de carbonates (*Drever, 1997*). Cet argument est pris d'un point de vue minéralogique, c'est-à-dire sans l'intervention d'autres facteurs importants, tels que l'activité biologique, qui est justement très faible en haute altitude. De plus, on remarque une sursaturation vis-à-vis de la calcite dans les échantillons de hautes altitudes de la zone sud (E31 - E33) même si ces teneurs sont les moins élevés des hautes altitudes. Ces résultats suggèrent l'intervention d'un taux d'évaporation élevé dans ces latitudes (phénomène démontré par un excès Dxs faible, *section 4.1.1*) qui provoquerait un effet de concentration de carbonates dans l'eau et par conséquent de sursaturation.

Par ailleurs, la température augmente inversement à l'altitude ($-0,34^\circ\text{C}/100\text{m}$; $r^2 = 0,92$) et par conséquent la dissolution de carbonates devrait être moins intense, et la saturation vis-à-vis à la calcite devrait diminuer. Cependant cette tendance est suivie dans les moyennes altitudes ($1043 \pm 989 \mu\text{mol.l}^{-1}$, N=15) mais inversée dans les basses altitudes ($1396 \pm 426 \mu\text{mol.l}^{-1}$, N=14). D'après la *Figure 17.b*, aux teneurs de carbonates de basses altitudes correspondraient un sol avec une valeur de $p\text{CO}_2$ élevée variant entre $10^{-1.5}$ et $10^{-2.5}$ atm qui serait atteinte grâce à l'influence d'un deuxième facteur de contrôle : la végétation, dont l'activité est justement favorisée par les températures plus élevées.

4.5.2. Rôle de la $p\text{CO}_2$ et de la végétation

Le CO_2 est le principal agent d'altération dans les systèmes naturels (*Schlesinger, 1997*). La $p\text{CO}_2$ dans les sols est généralement de 10 à 100 fois plus élevée que dans l'atmosphère et elle est très variable spatialement et temporellement, selon les saisons, le climat (sec/humide, chaud/froid), les caractéristiques du sol (profondeur, texture, humidité, température) et le type de végétation (*Jassal et al., 2005*).

Si on suppose que l'altération a essentiellement lieu dans les sols où la $p\text{CO}_2$ est élevée en raison de la production biologique (*Drake, 1980*), le calcul de la dissolution de carbonates en fonction de la température ne dépend pas d'un simple effet de la température basé sur les constantes thermodynamiques. *Calmels et al. (2014)* dans leur étude sur la région karstique du Jura en France montrent le rôle prépondérant de la végétation sur l'altération de carbonates pour les raisons suivantes : (1) elle permet la stabilisation des sols grâce à la propagation racinaire, (2) le système racinaire fracture les roches sous-jacentes en augmentant la surface spécifique disponible pour l'altération et (3) elle-même représente une source primordiale de CO_2 dans les sols.



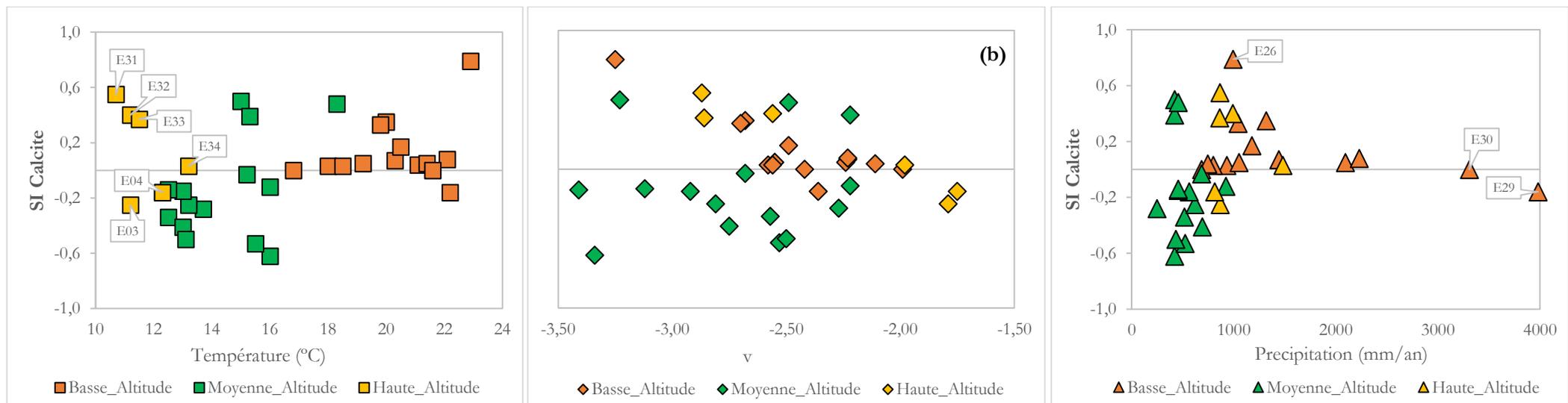


Figure 17. Altération de carbonates indiquée par les concentrations de $[Ca+Mg]$ ($\mu mol.l^{-1}$) et l'indice de saturation vis-à-vis à la calcite en fonction des paramètres environnementaux : (a) la température (liée à l'altitude, $r^2=0,96$) avec lignes pointillées qui représentent la pCO_2 thermodynamique en variant de $10^{-3,5}$ et $10^{-1,5}$ (variation de $10^{-0,5}$ entre chaque ligne pointillé), (b) la pCO_2 avec 2 lignes pointillées qui représentent l'équilibre thermodynamique vis-à-vis à la calcite à températures de 10 et 25°C et (c) la précipitation.

De plus, la température a un effet positif sur la production de biomasse végétale ainsi que sur la dégradation de la matière organique qui produit du CO₂ dans les sols. Ce phénomène est notamment favorisé dans les zones de basses altitudes qui montrent une intensité d'altération élevée pour des températures supérieures à 17°C. Dans ce biotope, la végétation abondante augmenterait la pression partielle de CO₂ ($\log(p\text{CO}_2)[\text{atm}] = -2,46 \pm 0,6$, N=14) ainsi que les teneurs en acides organiques dans la zone critique, favorisant ainsi l'altération. L'hypothèse de la présence d'une pCO₂ élevée et d'origine biogénique dans les basses altitudes est renforcée par des valeurs plus appauvries en $\delta^{13}\text{C}$ ($-12,9 \pm 2,5$ ‰ PDB) par rapport aux autres régions (moyennes altitudes = $-10,07 \pm 3,0$ ‰ PDB et hautes altitudes du sud (E31-E34) = $-7,95 \pm 5,4$ ‰ PDB, N=4) (Figure 18). Cela peut impliquer que la composition isotopique du CO₂ du sol a été influencée par la respiration biologique et l'oxydation microbienne de la matière organique ($\delta^{13}\text{C}$ environ -25 ‰ pour les plantes C3, -15 ‰ pour les plantes C4 et entre -9 et -8 ‰ pour le CO₂ atmosphérique ; Cerling *et al.* (1991)).

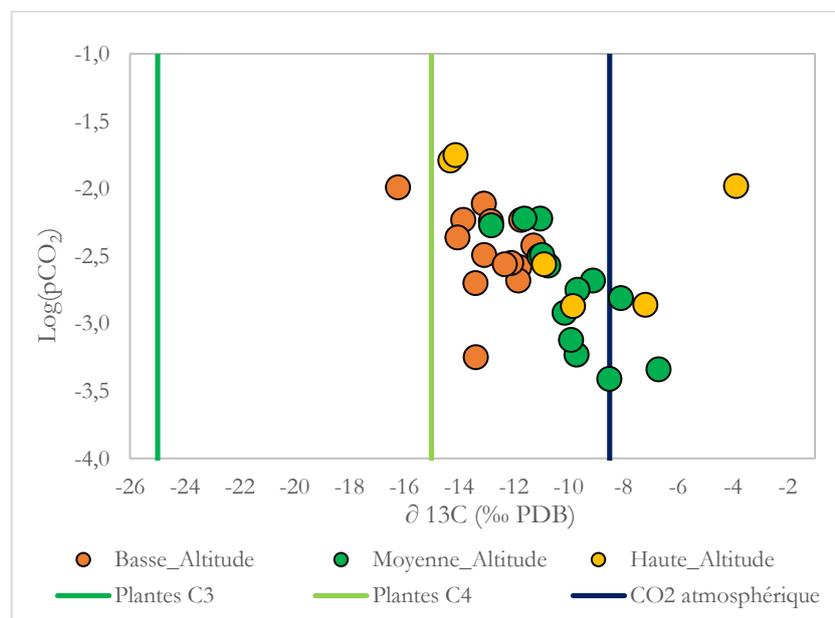


Figure 18. Relation entre la pCO₂ et le $\delta^{13}\text{C}$ du CID. Les symboles jaunes correspondent aux hautes altitudes, les vertes correspondent aux moyennes altitudes et les oranges correspondent aux basses altitudes.

De plus on observe sur les Figure 17.b et Figure 18, une forte pCO₂ dans les échantillons E03 et E04 qui pourrait être enrichie par l'activité biologique ($\delta^{13}\text{C} = -14,3$ et $14,1$ ‰ PDB respectivement). Par ailleurs, l'échantillon E26 a la pCO₂ plus faible des basses latitudes, à $10^{-3,25}$ atm. Cette résurgence est alimentée par une grosse perte : la rivière Churos, cette caractéristique (perte importante d'une rivière superficielle) pourrait expliquer une valeur de pCO₂ très proche de la pCO₂ atmosphérique ($10^{-3,5}$ atm) enregistrée à cette résurgence. C'est dans cette partie qu'une compréhension plus approfondie de l'influence du type de couverture végétale sur la pCO₂ serait nécessaire.

La zone de moyennes altitudes présente des valeurs plus faibles d'altération ($[\text{Ca}+\text{Mg}] = 1043 \pm 989$ $\mu\text{mol/l}^{-1}$, N=15). Une hypothèse d'explication de ce phénomène provient de l'effet combiné du contrôle thermodynamique et du contrôle de la pCO₂ lié à la végétation dans cette région : d'une part les

températures ne sont "pas assez basses" (entre 12 et 18 °C) pour dissoudre assez de CO₂ (faible source d'acidité et par conséquent faible altération de carbonates) et d'autre part la végétation est moins abondante qu'en basses altitude limitant ainsi les teneurs de CO₂ dans les sols ($\log(p\text{CO}_2)[\text{atm}] = -2,74 \pm 0,76$ atm). Ainsi, une faible altération et une sous-saturation des eaux vis-à-vis de la calcite sont enregistrés.

Enfin, les lignes pointillées sur la *Figure 17.b* montrent, selon une relation exponentielle, que pour qu'un échantillon présentant une pCO₂ élevée atteigne la saturation vis-à-vis à la calcite, la teneur en éléments dissous doit elle aussi être élevée. C'est ainsi que les échantillons E03 et E04, même s'ils ont une concentration de Ca+Mg très élevée, ne sont pas sursaturés vis-à-vis à la calcite

4.5.3. Autres facteurs qui influencent les concentrations des carbonates

A. Rôle de la précipitation

Le facteur hydrologique est également potentiellement important, car les conditions hydrologiques peuvent créer un écart par rapport à l'équilibre thermodynamique, par exemple en diluant les exportations de Ca et Mg et diminuant ainsi, les concentrations. Ce phénomène serait illustré par les résurgences E26 et E29 qui possèdent des concentrations de Ca+Mg similaires (1136,12 et 1210,14 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, respectivement), mais des indices de saturation vis-à-vis à la calcite très différents (0,79 et -0,16, respectivement) qui pourraient être expliqués, en partie, par l'effet de la dilution (précipitation moyenne annuelle de 994 et 3983 mm/an, respectivement).

Comme le montre la *Figure 17.c*, bien que la précipitation soit très variable (de 685 à 3983 mm/an), les concentrations de Ca+Mg dans les basses altitudes de la zone sud ne varient pas fortement (1396 ± 426 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, N=14). Cette faible variabilité des concentrations pour des conditions hydroclimatiques contrastées illustre la cinétique élevée de la dissolution du carbonate. Cependant, en cas de fortes précipitations, les valeurs de concentration tendent à être légèrement inférieures, potentiellement du fait du mélange des eaux souterraines avec des eaux d'infiltration rapide (effet de dilution) ou de la diminution du temps de résidence de l'eau dans le système karstique et par conséquent d'un temps de contact eau-roche trop court pour permettre une intensité maximale d'altération des carbonates (effet de limite cinétique).

Le calcul du SI-calcite pour chaque échantillon indique une sursaturation pour la plupart des échantillons de basses altitudes mais l'équilibre ou sont sous-saturé pour les résurgences qui ont de valeurs de précipitation les plus élevées (3309 mm/an pour E30 et 3983 mm/an pour E29 ; *Figure 17.c*).

Ainsi, la précipitation peut jouer un rôle sur l'altération selon deux sens contraires : d'une part, elle intervient dans la formation de l'acidité qui altérera les carbonates et dans l'augmentation de la teneur en pCO₂ des sols liée à une humidité du sol accrue favorisant la prolifération de la végétation (phénomène intimement liée à la température); mais d'autre part l'excès de précipitation pourrait

provoquer un effet de dilution ou par exemple un temps de résidence plus faible qui conduirait à une baisse de l'altération des carbonates.

B. Rôle de l'érosion mécanique

L'érosion mécanique peut jouer sur l'altération dans deux sens contraires : d'un côté l'érosion provoque une réduction de l'épaisseur des sols et ainsi, inhibe partiellement la concentration de $p\text{CO}_2$. De l'autre côté, elle favorise l'affleurement de la roche mère et son exposition aux pluies et donc à l'altération et à la formation d'eaux de drainage plus riches en éléments dissous.

Ce second phénomène est suggéré dans les zones de hautes altitudes du sud (E31-E34) qui présentent de fortes valeurs d'altération de carbonates avec une couverture végétale très faible. Sur des terrains qui sont presque dépourvus de végétation, une altération quasi-directe sur la roche mère serait possible grâce à une action constante de l'érosion sur le relief montagneux. Cette hypothèse peut être appuyée par des valeurs fortes de $\delta^{13}\text{C}$ par rapport aux autres échantillons ($-7,95 \pm 5,4 \text{ ‰ PDB}$, $N=4$) qui suggèrent une plus forte influence de l'altération de carbonates de la roche mère (carbonate marin = $0 \pm 2 \text{ ‰ PDB}$).

4.6. Calcul du taux de consommation de CO₂

Le cycle du carbone a une influence fondamentale sur l'évolution du climat et de la biosphère. Les carbonates ont une place très importante dans ce cycle parce qu'ils représentent le plus grand réservoir de carbone de la surface continentale (la taille estimée varie entre 50,106 et 120,106 PgC) et en comparaison avec les réservoirs de l'atmosphère et de l'océan, le carbone stocké dans le continent est, au moins, 70000 et 130 fois plus grand, que les autres réservoirs respectivement (Berner & Berner, 2012, Gaillardet et al., 2018).

Depuis le début de l'ère industrielle, ce cycle a subi une perturbation majeure provoquée par la combustion massive de combustible fossile et la déforestation (Quay et al., 1992). L'un des effets alarmants est l'augmentation drastique de la teneur en dioxyde de carbone (CO₂) dont les valeurs actuelles sont les plus élevées depuis au moins 650000 ans (Spahni et al., 2005). En raison de sa structure polyatomique, ce gaz participe au renforcement de l'effet de serre, et son augmentation a des conséquences importantes sur le climat (IPCC, 2014). En plus, une autre conséquence majeure de l'augmentation du CO₂ est l'acidification de l'océan (Feely et al., 2004) qui impliquerait une perturbation de la dynamique des carbonates de la surface continentale. Il est donc important de calculer les taux de consommation de CO₂, surtout dans des contextes très peu connus actuellement.

Le taux et flux de consommation du CO₂ basé sur l'altération du carbonate (CO₂carb) peuvent être estimés d'après les équations (21 et 22) (Moon et al., 2007) :

$$CO_2F_{carb}(10^6 mol/an) = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])_{carb} \times Débit \quad (21)$$

$$CO_2R_{carb}(10^3 mol/Km^2/an) = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])_{carb} \times runoff \quad (22)$$

Les taux de consommation de CO₂ atmosphérique/biosphérique par les réactions d'altération de carbonates varient de 100 ± 35 (E02) à 5816 ± 872 kmol/km²/an (E30) avec une valeur moyenne de 1435 kmol/km²/an et une médiane de 1130 [531 ; 1719] kmol/km²/an. En outre, les flux de CO₂carb varient de 0,0002 ± 0,0001 (E15) à 0,67 ± 0,54 Gmol/an (E24) avec une valeur moyenne de 67 Mmol/an et une médiane de 64 [4 ; 68] Mmol/an (Figure 17). Ces résultats sont comparés avec des études similaires qui ont été menées dans la zone étudiée ainsi que dans le monde (tableau 3).

On peut tout d'abord voir que les flux de consommation du CO₂ de la zone d'étude sont très faibles par rapport à d'autres contextes ; cela correspond au fait qu'on étudie ici des résurgences avec des débits relativement faibles tandis que les autres études prennent en compte fleuves de débits importants comme l'Amazone ou l'Himalaya.

En outre, les taux de consommation de CO₂carb calculés dans la zone d'étude sont environ 20 fois plus élevés que le taux consommation de CO₂carb moyenne mondiale. A titre de comparaison, les taux de consommation de CO₂carb de l'Himalaya et du plateau de Qinghai-Tibet sont environ 2,3 fois plus élevés que la moyenne mondiale (Tableau 3). Ces deux régions s'étendent sur environ 3% de la zone continentale. Ils contribuent à environ 14% du flux mondial de CO₂carb (Moquet et al., 2011).

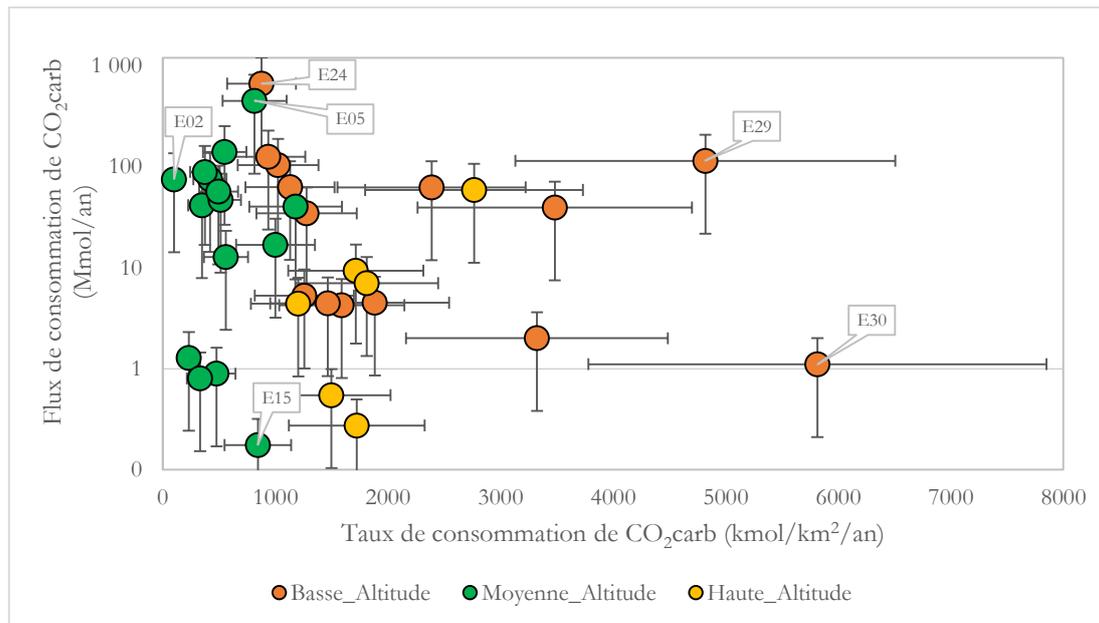


Figure 19. Flux et taux de consommation de CO₂ par les de carbonates des 35 résurgences échantillonnées. Les barreaux d'erreurs indiquent la possible variation de ± 50% de la précipitation. Les ordonnées sont exprimés en échelle logarithmique.

Ces taux élevés de consommation de CO₂ dans le bassin andin de l'Amazonie sont principalement liés à un fort ruissellement dû aux masses d'air humide piégées par les reliefs (lié à la précipitation). D'après le présent travail, la température est identifiée comme étant le deuxième paramètre déterminant les taux de consommation de CO₂ (contrôle thermodynamique) suivi de la végétation.

Tableau 3. Comparaison des taux de consommation de CO₂ pour le bassin andin amazonien calculés dans cette étude et de la littérature

Zone d'étude	Référence	CO ₂ carbonates	
		Gmol/an	Kmol/km ² /an
Andes and sub-Andes	Edmond et al., 1996	1562	910
	Moquet et al., 2011	601 (486 – 658) *	444 (375 – 486) *
	Zone d'étude	0,07 ± 0,26	1435 (230 – 5816)
Monde (continent total)	Amiotte Suchet et al., 2003	8667	65
	Hartmann et al., 2009	6750 – 7333 **	60,6 – 63,2
Himalaya–Qinghai–Tibet Plateau***	Wu et al., 2008	474 (454–494) *	182 (174–190) *

* Gamme de valeurs avec 50% d'incertitude sur les rapports Ca/Na et Mg/Na sil des silicates, ** Gamme de valeurs pour plusieurs scénarios, *** Inclue sept rivières chinoises, Ganges, Brahmaputra et Indus.

Donc, on observe que les bassins versants drainant des carbonates, même d'une petite taille et sous un climat orogénique tropical, possèdent des taux de consommation de CO₂ élevés. Ce flux de consommation de CO₂ pourrait devenir encore plus fort en raison de l'augmentation des températures et des niveaux de CO₂ atmosphérique (effet à serre) qui amélioreraient la fertilisation des sols (plus de végétation) et la minéralisation des matières organiques (Beaulieu et al., 2012 ; Calmels et al., 2014). En réponse aux changements climatique l'altération des carbonates pourrait compenser l'augmentation dans le CO₂ atmosphérique, parce qu'elle peut réagir à la même échelle de temps que les écosystèmes ou les perturbations anthropogéniques. L'enjeu est aujourd'hui de quantifier cet effet et des lois paramétriques, tels que celles abordées par la présente étude, permettrait d'en estimer l'importance.

V. Conclusions

La chimie de l'eau de résurgences échantillonnées reflète l'empreinte de la dissolution de carbonates par le CO₂ atmosphérique/biogénique. Ce résultat a été confirmé par la quantification/la discrimination des différentes sources des éléments majeurs, qui révèle cependant une influence significative des évaporites pour 8 résurgences et ainsi qu'une influence silicatée significative seulement pour la résurgence E02.

La composition en isotopes stable de l'eau (δD et $\delta^{18}O$) des résurgences échantillonnées est liée à la fois à l'effet orogénique, l'effet de masse (quantité de précipitation - importante pour les moyennes et hautes altitudes) et l'effet de continentalité (visible pour les hautes altitudes). De plus, la bonne cohérence des données avec la LMWL montre que l'eau des résurgences est soumise à un faible effet d'évaporation.

Les résultats entre l'isotope du strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ et le rapport élémentaire Ca/Sr suggèrent l'importance des phénomènes de dissolution et précipitation de carbonates secondaires. Cependant pour mieux les comprendre, il faudra déterminer les facteurs de fractionnement lié à la précipitation, et la composition isotopique de la roche mère, entre autres. L'identification et compréhension de ces processus sont importants car ils influencent les rapports des éléments exportés par nos systèmes karstiques vers l'Amazone.

L'estimation des paramètres hydrologiques des bassins versant des résurgences présente de fortes incertitudes dû aux difficultés propres à un travail exploratoire et qui limitent les interprétations: (1) La pluviométrie en montagne est mal connue, et très souvent largement sous-estimée, tel que démontré pour les données du raster PISCO ; (2) la délimitation des bassins versants est très complexe en région karstique, et dans notre zone d'étude elle est compliquée par une cartographie de la couverture forestière et de la géologie encore peu précise ; (3) De plus, certains systèmes sont alimentés par des grosses pertes dont les bassins versants sont bien plus étendus que les massifs calcaires traversés par la suite (E02, E26). Dans le futur, l'enjeu sera de quantifier les flux d'entrée nets dans le karst ainsi que la superficie réelle de la zone karstique. Malgré ces limites, un ordre de grandeur de la variabilité relative des taux d'altérations ainsi que de la consommation du CO₂ de ces résurgences ont été estimés selon un gradient de précipitation.

Les paramètres qui contrôleraient les processus d'altération de carbonates et par conséquent sa consommation de CO₂ sont, au premier ordre, la précipitation et, en second ordre, la température suivie de la végétation. Le contrôle par la précipitation est lié à la faible variabilité spatiale des concentrations comparée à celle des précipitations. La température exercerait un contrôle sur les constantes d'équilibre thermodynamique lesquelles contrôlent l'altération dans les systèmes carbonatés. L'activité biologique (influencée par la température), augmenterait la pression partielle de CO₂ ainsi que les teneurs en acides organiques dans la zone critique, favorisant ainsi l'altération.

Dans les bassins andins amazoniens échantillonnées, les taux d'altération de carbonates et de consommation de CO₂ associée sont élevés pour un milieu tropical : 140 t/km²/an de carbonates altérés et de 1435 kmol/km²/an de CO₂ atmosphérique/biosphérique consommé. Ceci correspondrait à environ 56,1 mm/kan de carbonate éliminé par l'altération chimique.

Enfin, les Andes constituent la principale source d'altération de carbonates de l'Amazone et impact donc directement la composition chimique du fleuve et par conséquent influence sa biodiversité. De plus, les hauts taux de consommation de CO₂ atmosphérique pourraient aider à atténuer l'augmentation actuelle de celui-ci. Mais pour pouvoir déterminer les flux et taux d'altération et consommation nettes, il faudra une étude plus approfondie avec de données hydrogéochimiques en suivi temporelle afin de mieux contraindre les phénomènes étudiés. Cependant cette recherche nous a fourni une première idée des paramètres qui régissent l'altération dans les Andes et qui permettra de guider les futures recherches.

VI. Références bibliographiques

- Allen, G.R., Pereira, L. S., Raes, D. & Smith, M. (1998). Crop evapotranspiration: Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper 56. Food and Agricultural Organization of the United Nations.
- Amiotte Suchet, P., Probst, J. L., & Ludwig, W. (2003). Worldwide 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.
- Ampuero, A. (2016). Evaluación de los indicadores isotópicos en las precipitaciones de la cuenca del alto mayo para su aplicación en la hidrología (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Agraria La Molina, Facultad de Ingeniería Agrícola, Lima-Perú.
- Apaestegui, J., Cruz, F. W., Sifeddine, A., Espinoza, J. C., Guyot, J. L., Khodri, M., Santini, W. (2014). Hydroclimate variability of the north-western Amazon Basin near the Andean foothills of Peru related to the South American Monsoon System during the last 1600 years. *Climate of the Past*, 10, 533–561. <https://doi.org/10.5194/cp-10-1967-2014>
- Assayag, N., Rive, K., Ader, M., Jézéquel, D. Agrinier, P. (2006). Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Communications in Mass spectrometry*, 20, 2243–2251. <https://doi.org/10.1002/rcm.2585>
- Benavides, V. (1956). Cretaceous System in Northern Peru. Columbia University. New Cork, American Museum of Natural History.
- Baby, P., Guyot, J.L., Herail, G. (2009) Tectonic control of erosion and sedimentation in the Amazon Basin of Bolivia. *Hydrol. Processes*. DOI : 10.1002/hyp.7391.
- Beaulieu, E., Goddérís, Y., Donnadiou, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* 2, 346–349.
- Berner, E.K., Berner, R.A. (2012). *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles*. Princeton University Press.
- Bershaw, J., Saylor, J.E., Garziona, C.N., Leier, A., Sundell, K.E. (2016). Stable Isotope Variations ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) in Modern Waters across the Andean Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.011>
- Bustamante, M. G., Cruz, F. W., Vuille, M., Apaéstegui, J., Strikis, N., Panizo, G., Edwards, R. L. (2016). Holocene changes in monsoon precipitation in the Andes of NE Peru based on $\delta^{18}\text{O}$ speleothem records. *Quaternary Science Reviews*, 146 (Supplement C), 274–287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.05.023>
- Callède, J., Cochonneau, G., Vieira F., Guyot, J.-L., Santos Guimaraes, V., De Oliveira, E. (2010), The River Amazon water contribution to the Atlantic Ocean, *J. Water Sci.*, 23(3), 247–273.
- Calmels, D., Gaillardet, J., & François, L. (2014). Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chemical Geology*, 390 (Supplement C), 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.010>
- Castro, W. (2010). Zonificación Ecológica y Económica del departamento de Amazonas: Geología. Iquitos, Perú: Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana (IIAP), pp. 22-52. Disponible sur : <http://www.iiap.org.pe/upload/publicacion/PUBL521.pdf>
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R. (1991). On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3403-3405.
- Chen, Z., Auler, A. S., Bakalowicz, M., Drew, D., Griger, F., Hartmann, J., Goldscheider, N. (2017). The World Karst Aquifer Mapping project: concept, mapping procedure and map of Europe. *Hydrogeology Journal*, 25(3), 771–785. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1519-3>

- Chen, D. L., Gao, G., Xu, C. Y., Guo, J. & Ren, G.Y. (2005). Comparison of the Thornthwaite method and pan data with the standard Penman-Monteith estimates of reference evapotranspiration in China. *Climate Research*, 28(2), 123-132.
- Coutagne, A. (1954). Quelques considérations sur le pouvoir évaporant de l'atmosphère, le déficit d'écoulement effectif et le déficit d'écoulement maximum. *La Houille Blanche*, 360-369
- Cruzado, G., Crisólogo, M. (2009). Estudio de Geología. Cajamarca, Perú: Gobierno Regional de Cajamarca: Gerencia Regional de planeamiento, presupuesto y acondicionamiento territorial, pp. 13 et 22-27. Disponible sur : <http://zeeot.regioncajamarca.gob.pe/sites/default/files/GEOLOGIA.pdf>
- Dansgaard W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Phys. Lab. II, H. C. Orsted Institute, University of Copenhagen*, 462-463
- De Montety, V., Martin, J. B., Cohen, M. J., Foster, C., & Kurz, M. J. (2011). Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river. *Diel Biogeochemical Processes in Terrestrial Waters*, 283(1), 31-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.025>
- Deines, P., Langmuir, D., Harmon, R.S. (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1147-1164.
- Dirección de Castrato Minero (2016). Atlas Catastral Minero y Geológico 2016. Lima, Perú: Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico del Perú (INGEMET), pp. 8-9. Disponible sur : <http://www.ingemmetgob.pe/atlas-catastral-minero>
- Drake, J. J. (1980). The effect of soil activity on the chemistry of carbonate groundwaters. *Water Resources Research*, 16(2), 381-386.
- Drever, J.I., 1997. *The geochemistry of natural waters, Surface and Groundwater Environments*, Third edition Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ (436 pp.).
- Eisenlohr, L., Meteva, K., Gabrovšek, F., Dreybrodt, W., 1999. The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H₂O-CO₂ solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (7), 989-1001.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Brown, E.T., 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.
- Espinoza Villar, J. C., Chavez, S., Ronchail, J., Junquas, C., Takahashi, K., Lavado, W. (2005). Rainfall hotspots over the southern tropical Andes: Spatial distribution, rainfall intensity, and relations with large-scale atmospheric circulation. *Water Resources Research*, 51 (5), 3459-3475. <https://doi.org/10.1002/2014WR016273>
- Espinoza Villar, J. C., Guyot, J. L., Ronchail, J., Cochoneau, G., Filizola, N., Fraizy, P., Vauchel, P. (2009a). Contrasting regional discharge evolution in the Amazon Basin. *Journal of Hydrology*, 375, 297-311.
- Espinoza Villar, J.-C., Ronchail, J., Guyot, J.-L., Filizola, N., Noriega, L., Lavado, W., Romero, R. (2009b). Spatio - Temporal rainfall variability in the Amazon basin countries (Brazil, Peru, Bolivia, and Ecuador). *International Journal of Climatology*, 29, 1574-1594.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V. J., Millero, F. (2004). Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science*, 305 (5682), 362-366. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1097329>
- Faure, G., Mensing, T.M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. John Wiley & Sons Inc.
- Gamez, P., Wehrei, A., Fizaine, J-P., Scapoli, J., 1995. L'implication du karst dans la capture de la Moselle. *Revu Géographique de l'Est*, v. 35, p. 297-308.

- Gaillardet, J., Calmels, D., Romero-Mujalli, G., Sakarova, E., Hartmann, J. (2018). Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chemical Geology* (In Press). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.009>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., & Allègre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159 (1–4), 3–30.
- García, J., & López, J. (1970). Fórmula para el cálculo de la evapotranspiración potencial adaptada al trópico (15°N-15°S). *Agronomía Tropical*, 20 (5), 335-345.
- Gibson, J. J., Aggarwal, P., Hogan, J., Kendall, C., Martinelli, L. A., Stichler, W. (2002). Isotope Studies in Large River Basins: A New Global Research Focus. *Eos*, Vol. 83, No. 52; Vienna, Austria, pp. 613-617.
- Gobierno Regional de Huánuco (2016). Zonificación Ecológica y Económica: Estudio geológico de la provincia de Leoncio Prado. Huánuco, Perú: Gobierno Regional de Huánuco, pp. 20-25. Disponible sur: http://zee.regionhuanuco.gob.pe/wpcontent/uploads/2016/09/memGeologia_Leoncio_Prado.pdf.
- Gottshalk, L., Weingartner, R., (1998). Distribution of peak flow derived from a distribution of rainfall volume and runoff coefficient, and a unit hydrograph. *Journal of hydrology*, v. 208 (3-4), 148-162.
- Grandjouan, O., Hidalgo, L., Apaéstegui, J., Baby, P., Cochonneau, G., Condori, E., Espinoza, J. C., Fraizy, P., Huaman, D., Jourde, H., Mazzilli, N., Morera, S., Peña, F., Renou, F., Robert X., Santini, W., Sifeddine, A., Guyot J. L. (2017). Las resurgencias del Alto Mayo (San Martín, Perú): estudio hidrológico sobre un karst tropical andino-amazónico. *Sociedad Geológica del Perú*, 8, 83-96.
- Guyot, J.L., Bazan, H., Fraizy P., Ordonez, J.J., Armijos, E., Laraque, A. (2007). 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 Publ. 314.
- Guyot, J.L. (2006) Hydro-climatologie du massif de Soloco. *Bulletin hors-série du GSBM spécial Chachapoyas'2004 & Soloco'2005*, 86-89.
- Guyot, J.L., Filho, L.M., Auler, A. (1997). Régime hydrologique et flux de matières dissoutes du karst de Sao Domingos, Goiás, Brésil, 271-274.
- Hargreaves, G. H. & Samani, Z. A. (1985). Reference crop evapotranspiration from temperature. *Applied Engineering in Agriculture*, 1(2), 96-99.
- Hartmann, J., Jansen, N., Dürr, H. H., Kempe, S., & 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.
- Hidalgo, L. S., Moquet, J.-S., Renou, F., Apaestegui, J., Santini, W., & Guyot, J. L. (in prep.). Hydrogeological and hydrochemical functioning of two Andean-Amazonian Peruvian karst springs.
- Hoorn, C., Wesselingh, F.P., Ter Steege, H. Bermudez, M., Mora, A., Sevink, J., Sanmartín, I., Sanchez-Meseguer, A., Anderson, C., Figueiredo, J., Jaramillo, C., Riff, D., Negri, F., Hooghiemstra, H., Lundberg, J., Stadler, T., Särkinen, T., Antonelli, A. (2010). Amazonia through time: andean uplift, climate change, landscape evolution, and biodiversity. *Science*, 330, 927-931. DOI: 10.1126/science.1194585
- Huyghe, D., Mouthereau, F., Sébiloc, M., Vacherata, A., Ségalend, L., Richard, P., Biron, P., Bariacc, T. (2018). Impact of topography, climate and moisture sources on isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ & δD) of rivers in the Pyrenees: Implications for topographic reconstructions in small orogens. *Earth and Planetary Science Letters* 484, 370–384.
- INGEMMET, 1995; Geología de los cuadrángulos de Río Santa Argueda, San Ignacio y Aramango; Boletín N° 57, Serie A: Carta Geológica Nacional; Sector Energía y Minas, pp. 144.
- IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1132.

- Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nestic, Z., Gaumont-Guay, D. (2005). Relationship between soil CO₂ concentrations and forest-floor CO₂ effluxes. *Agric. For. Meteorol.* 130 (3–4), 176–192.
- Jenks, W. F. (1951). Triassic to Tertiary stratigraphy near Cerro of Pasco, Perú. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 62(2), 203-220.
- Kummel, B. (1948). Geological reconnaissance of the Contamana Region, Perú. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 59(12), 1217-1266
- Lambs, L., Horwath, A., Otto, T., Julien, F., Antoine P. O. (2012). Isotopic values of the Amazon headwaters in Peru: comparison of the wet upper Río Madre de Dios watershed with the dry Urubamba-Apurimac river system. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 26, 775–784. DOI : [10.1002/rcm.6157](https://doi.org/10.1002/rcm.6157)
- Lavado, W., Ronchail, J., Labat, D., Espinoza ; J. C., Guyot, J. L. (2012). Basin-scale analysis of rainfall and runoff in Peru (1969–2004): Pacific, Titicaca and Amazonas drainages. *Hydrological Sciences Journal* 57 (4), 625-642. <https://doi.org/10.1080/02626667.2012.672985>
- Lavado, W., L'homme, J., Labat, D., Guyot, J. L. & Boulet, G. (2015). Estimating reference evapotranspiration (FAO-56 Penman-Monteith) with limited climatic data in the Peruvian amazon-andes basin. *Revista Peruana Geo-Atmosférica RPGA* (4), 31-43.
- Liu, W.J., Liu, C.Q., Zhao, Z.Q., Xu, Z.F., Liang, C.S., Li, L., Feng J.Y. (2013). Elemental and strontium isotopic geochemistry of the soil profiles developed on limestone and sandstone in karstic terrain on Yunnan-Guizhou Plateau, China: Implications for chemical weathering and parent materials. *Journal of Asian Earth Sciences*, 67 – 68, 138 - 152
- Manz, B., Buytaert, W., Zulkafli, Z., Lavado, W., Willems, B., Robles, L., Rodríguez- Sánchez, J. P. (2016). High- resolution satellite- gauge merged precipitation climatologies of the Tropical Andes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121 (3), 1190-1207. <https://doi.org/10.1002/2015JD023788>
- Marengo, J. (2006). On the hydrological cycle of the amazon basin: A historical review and current state of the art. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 21(3), 1-19.
- Megard, F. (1974). Etude géologique d'une transversale au niveau du Pérou central. Thèse Doct. Sci. Nat., Montpellier.
- Michard, G., 2002. Chimie des eaux naturelles. Principe de Géochimie des Eaux. Editions. PUBLISUD.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupre, B. and Allegre, C.J. (2003). Northern latitude chemical weathering rates; clues from the Mackenzie River basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1305 – 1329
- MINAM (2015). Carte nationale de la couverture végétale : mémoire descriptive (en espagnol). Ministerio del Ambiente, Dirección General de Evaluación, Valoración y Financiamiento del Patrimonio Natural. Lima, Perú.
- Moon, S., Huh, Y., Qin, J., 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.
- Moquet, J.-S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Guyot, J.-L. (2011). Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287(1–2), 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.005>
- Moquet, J.-S., Guyot, J.-L., Crave, A., Viers, J., Filizola, N., Martinez, J.-M., Oliveira, T., Hidalgo, L., Lagane, C., Lavado, W., Noriega, L., Pombosa, R. (2016). Amazon River dissolved load: temporal dynamics and annual budget from the Andes to the ocean. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-015-5503-6.
- Moquet, J.S., Cruz, F., Novello, V., Strikis, N., Deininger, M., Karmann, I., Ventura Santos, R., Millo, C., Apaestegui, J., Guyot, J.L., Siffedine, A., Vuille, M., Cheng, H., Edwards, R., Santini, W. (2016b). Calibration of speleothem δ¹⁸O records against hydroclimate instrumental records in Central Brazil. *Global and Planetary Change*, 139, 51–164

- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999). User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.
- Plummer, L. & Busenberg, E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica*, 46, 1011-1040.
- Quay, P. D., Tilbrook, B., Wong., C. S. (1992). Ocean uptake of fossil fuel CO₂: carbon-13 evidence. *Science*, 256, 74-79.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini R. (1993). Isotopic patters in modern global precipitation. Intemational Atomic Energy Agency, P.O. Box 100, 1400-Vienna, Austria.
- Romero-Mujalli, G., Hartmann, J., Börker, J., Gaillardet, J., Calmels, D. (2018). Ecosystem controlled soil-rock pCO₂ and carbonate weathering – Constraints by temperature and soil water content. *Chemical Geology* (In Press). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.030>
- Salati, E. (1987). The forest and the hydrological cycle. In Dickenson, R. (Ed.), *The Geophysiology of Amazonia* (pp. 273-294). New York, New York, U.S.A.: John Wiley and Sons.
- Salati, E., Dall'Olio, A., Matsui, E., Gat, J.R. (1979). Recycling of Water in the Amazon Basin: An Isotopic Study. *Water Resources Research* 15 (5), 1250–1258.
- Santini, W., Martinez, J. M., Espinoza, R., Cochoneau, G., Vauchel, P., Moquet, J.S., Baby, P., Espinoza, J.C., Lavado, W., Carranza, J., Guyot, J.L. (2014). Sediment Budget in the Ucayali River basin, an Andean tributary of the Amazon River. *Sediment Dynamics from the Summit to the Sea*. IAHS Publ. 367.
- Schlesinger, W.H. (1997). *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, 2nd ed. Academic Press, San Diego.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T. F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Fluckiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J. (2005). Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the Late Pleistocene from Antarctic Ice Cores. *Science*, 310 (5752), 1317-1321.
- Tafur, I. (1950). *Geomorfología de la cuenca Septentrional del Alto Marañón: Valles del Cenepa, Comaina y Santiago*.
- Thornthwaite, C. W. (1948). An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review*, 38(1), 55-94.
- Turc, L. (1961). Evaluation des besoins en eau d'irrigation, évapotranspiration potentielle, formule climatique simplifiée et mise à jour. *Annales Agronomiques*, 12(1), 13-49.
- Victoria, R. L., Martinelli, L. A., Mortatti, J., Richey, J. (1991). Mechanism of water recycling in the Amazon Basin: isotopic insights. *Ambio*, 20, 384.
- Viers, J., Oliva, P., Dandurand, J.L., Dupré, B., Gaillardet, J., Heinrich, D.H., Karl, K.T. (2007). Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers, *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, 1–25.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Ebneith, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H. (1999). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, d¹³C and d¹⁸O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161 1999 59–88
- Wilson, J. (1984). *Geología de los Cuadrángulos de Jayanca, Incahuasi, Cutervo, Chiclayo, Chongoyapa, Chota, Celendín, Pacasmayo y Chepén*. INGEMMET, Bol. N° 38. Serie A.
- Yan, J., Wang, Y.P., Zhou, G., Li, S., Yu, G., Li, K. (2011). Carbon uptake by karsts in the Houzhai Basin, southwest China. *J. Geophys. Res.* 116, G04012.
- Wu, W., Xu, S., Yang, J., 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.
- Zeebe, R. and Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. First Edition: Elsevier Oceanography Series (Elsevier Science B.V.). Amsterdam, The Netherlands.

Annexes

Annexe 1 : Détail de la géologie de la zone d'étude par groupe/formation

La géologie de la zone d'étude présente des affleurements carbonatés karstiques de l'ère du Mésozoïque, l'un du Trias supérieur et du Jurassique inférieur marin (TsJi-m) et un second du Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m) (*Figure 2*) dont la description est donnée ci-dessous.

1. Trias supérieur et Jurassique inférieur (TsJi-m)

Groupe Pucará (Sierra et Forêt)

Pendant la fin du paléozoïque, une transgression marine a provoqué le début du dépôt d'une série carbonatée sur le continent (*Castro, 2010*). D'après *Megard (1974)*, la mer occupait une large bande qui s'étendait sur la Cordillère Orientale et les hautes plaines. *Jenks (1951)* définit ces séquences comme le groupe Pucará.

L'INGEMMET sépare ces séquences en 3 formations : a) Formation de Chambará, séquence carbonatée constituée de calcaires gris foncé entrecoupés de calcaires bitumineux et de calcaires dolomitiques. b) Formation d'Aramachay ; composée de calcaires et de niveaux de grès bitumineux entrecoupés de schistes argileux, ce segment est riche en fossiles. c) Formation de Condorsinga ; séquence supérieure du groupe Pucará, composée principalement de niveaux carbonatés, c'est-à-dire des calcaires foncés entrecoupés de niveaux de marnes de faible épaisseur, avec des fossiles abondants (*Dirección de Castrato Minero, 2016*).

Le groupe de Pucará dans le département de Cajamarca est constitué de calcaires de couleur grise, brun jaunâtre avec des tons rougeâtres dus à l'altération, il est constitué de strates moyennes à fines, de texture microcristalline, de forme ondulée et d'aspect bréchoïde (*Cruzado et al., 2009*). Tandis que, dans le département de Huánuco, sa lithologie est composée de schistes et de calcaires bitumineux à fine stratification de couleurs grises à noires, bien stratifiés en couches minces.

Le Groupe de Pucará est l'une des formations géologiques les mieux étudiées du territoire péruvien en raison de sa grande distribution et abondance. On la trouve à la fois dans la cordillère orientale et dans la cordillère centrale, constituant une bande allongée et continue du sud au nord.

2. Crétacé inférieur supérieur marin (Kis-m)

Formation Chonta. (Forêt - Crétacé moyen)

Cette formation est notamment constituée des calcaires de couleur blanchâtre. *Kummel (1948)* décrit cette séquence avec lutites grises foncées et quelques niveaux de calcaire dans la région de Contamaná. Il est distribué dans toute la cordillère centrale en forme continue et en bandes allongées. Ses reliefs sont modérément abrupts, de sorte que les habitants l'utilisent pour des activités agricoles. Cette formation a été formée il y a 25 M.a., une période où une faune marine abondante s'est développée et qui a donné lieu à des accumulations de niveaux calcaires de coloration grise. C'est l'une des unités géologiques les plus représentatives de la région de l'Amazonas, en raison de sa continuité et de sa meilleure exposition de surface (*Gobierno Regional de Huánuco, 2016*).

Formation Chulec. (Sierra - Crétacé moyen)

Cette formation consiste dans une séquence fossilifère de calcaires sableux, de lutites calcaires et de marnes qui, par altération, acquièrent une couleur crème jaunâtre. En général, les bancs de marne sont très nodulaires et les calcaires frais présentent des couleurs gris-brun légèrement bleutées. Son épaisseur varie de 200 à 250 m dans le département de Cajamarca. Cette formation s'étend à travers les Andes centrales du Pérou (Cruzado et al., 2009).

Dans le département de Cajamarca, il est situé au sud-ouest de San Ignacio, au nord-ouest et au sud-est de Cutervo, à l'est à Hualgayoc et à l'est à Celendín, ainsi que dans presque toute la province de Cajamarca (Cruzado et al., 2009). Certains auteurs, comme Wilson (1984), ont identifié cette formation dans la rivière Utcubamba, dans le prolongement du bassin de Cajamarca (Castro, 2010).

Groupe Pulluicana (Sierra - Crétacé moyen)

La lithologie prédominante est un calcaire argileux, grisâtre, de couleur crème qui se trouve dans des couches médianes, nodulaires et irrégulièrement stratifiées. Incrusté avec les calcaires, il y a des couches de marnes brunes et de lutites grises ou verdâtres, ainsi que quelques couches de limonites et de grès. Son développement se produit dans la zone adjacente de la vallée Bagua-Utcubamba, en particulier à proximité de la confluence des rivières Chinchipe et Utcubamba, où les séquences calcaires ont leur meilleure exposition. Dans la zone de Cutervo (Cajamarca), le groupe Pulluicana atteint en moyenne 600 m d'épaisseur avec un âge de 90 M.a. (Cruzado et al., 2009).

Formation Pariatambo (Sierra)

La formation de Pariatambo consiste en une alternance de lutites avec de couches minces de calcaires bitumineux noirâtres, de strates calcaires avec des nodules siliceux et dolomitiques, avec une odeur fétide, caractéristique quand ils sont fracturés, cette formation géologique contient des restes de mollusques. Elle s'étend largement dans les Andes centrales du Pérou. Son épaisseur varie entre 150 et 200 m dans le département de Cajamarca (Cruzado et al., 2009).

Formation Inca (Sierra)

Elle consiste dans une intercalation de grès calcaires, lutites ferrugineux donnant une surface jaunâtre. Dans les environs de Cajamarca, il est de couleur rougeâtre. Son épaisseur approximative est de 100 m dans le département de Cajamarca (Cruzado et al., 2009).

Formation Celendín (Sierra- Crétacé supérieur)

Il a été défini par Benavides (1956), dans la ville de Celendín, où il l'a décrit comme une séquence de marnes gris jaunâtre à ocre entrecoupées de limons grises et de calcaires nodulaires gris à beige dans strates minces avec une présence abondante de fossiles des bivalves, des gastéropodes, des ostrées et des échinides (Castro, 2010). On observe d'abondantes feuilles de gypse secondaire réparties dans le matériau argileux, formant des croûtes dans les strates calcaires ou remplissant également des cavités. Son épaisseur approximative est de 300 m dans le département de Cajamarca et s'étend jusqu'à la région centrale du Pérou (Cruzado et al.,

2009). C'est une des unités les plus représentatives du bassin inter-andin, en raison de sa grande représentation stratigraphique et paléontologique (*Castro, 2010*)

Formation Cajamarca (Sierra - Crétacé supérieur)

Les premiers travaux qui ont été faits pour identifier cette unité lithostratigraphique se réfèrent à *Benavides (1956)* et *Wilson (1984)* qui définissent dans leurs investigations comme des séquences essentiellement calcaires, telles que les calcaires micritiques et biomicritiques entrecoupés de calcaires arcillitiques. Sa distribution est également limitée à la chaîne inter-andine, principalement dans le bassin Utcubamba-Bagua. Dans le département de Cajamarca, les affleurements sont situés dans le secteur de la Pampa de la Culebra et hacienda Sangal, avec une épaisseur variante entre 600 et 700 m (*Cruzado et al., 2009*).

Groupe Quiliquiñan (Sierra - Crétacé supérieur)

Unité géologique décrite par *Tafur (1950)*, dans la vallée de Cajamarca et divisée en deux formations (Coñor et Romirón) par *Benavides (1956)*. D'après les rapports d'*INGEMMET (1995)*, dans les quadrilatères de Bagua Grande, Lonya Grande et Bolivar, cette séquence lithostratigraphique est composée de limo-arcillites entrecoupées de lutites grises et de minces strates de calcaires nodulaires et de marnes. Sur la base de l'interprétation des images satellites, il a été déterminé que ces formations ont été développées dans le bassin inter-andin. Il est observé dans le flanc droit de la vallée synclinale de Bagua-Utcubamba, province d'Utcubamba (*Castro, 2010*).

Annexe 2 : Bassins versant topographiques des résurgences échantillonnées calculées par ArcGIS

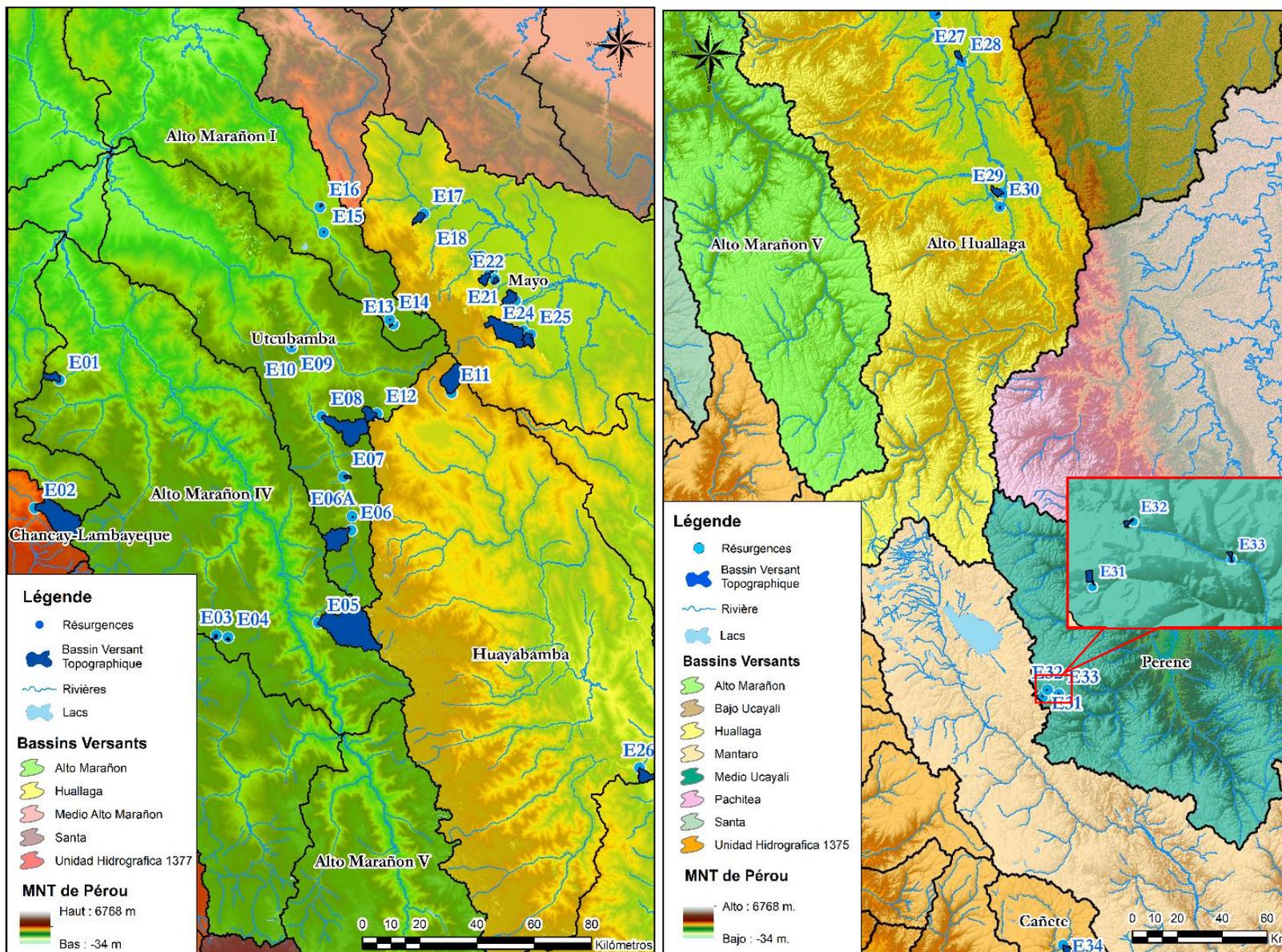


Figure 20. Bassins versant topographiques de chacune de résurgences calculées avec l'outil ArcToolsHydro d'ArcGIS.

Annexe 3 : Calculs et résultats des différents méthodes d'estimation de l'évapotranspiration (réelle et potentielle ou de référence)

Tableau 4. Résultats de l'estimation de l'évapotranspiration (réelle et potentielle) dans les résurgences des systèmes karstiques andins du Pérou.

N°	Précipitation (mm/an)	Evapotranspiration Réelle (mm/an)		Evapotranspiration Potentielle (mm/an)		
		Coutagne	Turc	Thornthwaite	Hargreaves & Samani modifiée CAP	García & López
E01	276	276	275	692	1495	593
E02	422	356	384	662	1457	480
E03	867	546	525	610	1449	242
E04	813	537	522	616	1449	276
E05	684	518	539	685	1529	568
E06	517	410	429	634	1451	356
E06A	691	519	536	676	1501	534
E07	619	486	513	694	1507	601
E08	525	421	445	657	1445	459
E09	422	357	388	675	1453	532
E10	422	357	388	675	1453	532
E11	432	367	399	693	1498	600
E12	563	447	471	668	1458	501
E13	455	375	401	647	1445	415
E14	455	375	401	647	1445	415
E15	455	391	433	775	1570	857
E16	924	656	688	761	1572	817
E17	932	719	827	1162	1659	1484
E18	1318	886	1014	1116	1636	1435
E19	1443	925	1062	1116	1636	1435
E20	1177	839	966	1170	1637	1492
E21	1051	777	889	1121	1628	1440
E22	1042	773	884	1121	1628	1440
E23	799	640	732	1109	1616	1426
E24	685	549	606	839	1556	1010
E25	746	605	689	1067	1582	1377
E26	994	770	906	1477	1725	1739
E27	2093	1078	1356	1370	1611	1664
E28	2228	1076	1383	1360	1627	1657
E29	3983	1060	1541	1295	1538	1606
E30	3309	1058	1492	1288	1526	1600
E31	864	466	448	554	1311	---
E32	992	528	505	581	1370	---
E33	863	532	509	597	1398	---
E34	1481	558	567	595	1417	---

Tableau 5. Modèles empiriques de calcul d'évapotranspiration réelle et potentielle

N°	Modèles (Référence)	Equation (E)
1	Coutagne (1954) « Equation basée sur les conditions météorologiques du bassin »	$ETR = P - (\lambda) * P^2 \text{ avec } \lambda = \frac{1}{0,8 + 0,14 * t_{an}}; \text{ si } (8\lambda)^{-1} < P < (2\lambda)^{-1}$ $ETR = P; \text{ si } P < (8\lambda)^{-1}$ $ETR = 0,2 + 0,035 * t_{an}; \text{ si } P > (2\lambda)^{-1}$
2	Turc (1961) « Equation basée sur un bilan de masse hydrique »	$ETR = \frac{P}{\sqrt{0,9 + \frac{P^2}{L^2}}} \text{ avec } L = 300 + 25 * t_{an} + 0,05 * t_{an}^3; \text{ si } \frac{P}{L} \geq 0,316$ $ETR = P; \text{ si } P/L < 0,316$
3	Thornthwaite (1948) « Equation basée sur les nombreuses expériences réalisées avec les lysimètres »	$i = \left(\frac{t}{5}\right)^{1,514}$ $I = \Sigma i$ $ETP = 16 * \left(\frac{10 * t_{mois}}{I}\right)^a * \frac{N}{12} * \frac{d}{30}$ $a = 675 * 10^{-9} * I^3 - 771 * 10^{-7} * I^2 + 1792 * 10^{-5} * I + 0,49239$
4	Hargreaves & Samani (1985) modifiée par Lavado et al. (2015) « Equation qui utilise la radiation solaire et la température et corrigée avec l'altitude »	$ETP_0 = 0,0023 * (t_{jour} + 17,78) * R_0 * (t_{max} - t_{min})^{0,5}$ $ETP = (0,0622 * alt + 0,88196) * ETP_0$
5	García & López (1970) « Equation basée sur les corrélations faites dans stations tropicales entre latitudes de 15°N et 15°S »	$ETP = 1,21 * 10^n (1 - H_R) + 0,21 t_{jour} - 2,3 \text{ avec}$ $n = \frac{7,45 * t_{jour}}{234,7 + t_{jour}}; \text{ si } 10^\circ\text{C} \leq t_{jour}$

Notations et unités :

ETR = Evapotranspiration réelle (mm/j), ETP = Evapotranspiration potentielle (mm/j), P = Précipitation moyenne annuelle, i = indice de chaleur mensuel, I = indice de chaleur annuel, N = nombre maximal d'heures du sol qui dépend du mois et de la latitude, d = nombre de jours du mois, t_{an} = température moyenne annuelle (°C), t_{mois} = température moyenne mensuelle (°C), t_{jour} = température moyenne journalière (°C), t_{max} = température journalière maximale (°C), t_{min} = température journalière minimale (°C), R₀ = Radiation solaire extraterrestre (mm/jour), H_R = humidité relative moyenne diurne.

Annexe 4 : Description des méthodes utilisées dans les analyses géochimiques

A continuation, on expliquera les principes sur lesquels les méthodes utilisées reposent ainsi que la procédure suivie pour les différentes analyses des échantillons :

1. Méthode de mesure des cations majeurs

« Spectromètre d'absorption atomique séquentielle rapide - flamme »

Le principe de cette méthode repose sur l'excitation d'un atome qui après quelque temps, retourne à son état fondamental en émettant une énergie lumineuse laquelle est alors analysée et quantifiée selon la loi de Beer Lambert. Ensuite l'absorbance obtenu à une longueur d'onde fixé est liée à la concentration d'un élément donné. Ces mesures ont été réalisées sur le spectromètre d'absorption atomique 240 FS Varian au laboratoire GEOPS. Comme échantillon de référence standard, on a utilisé le T-143 et T-167.



Figure 21. Spectromètre d'absorption atomique 240 FS Varian.

2. Méthode de mesure des traces *« Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif »*

Cette méthode est capable de détecter les métaux et quelques non-métaux à des concentrations très faibles. Celui-ci repose sur l'ionisation de l'échantillon grâce à une torche à plasma, ensuite l'outil analyse le plasma pour obtenir une spectrométrie de masse qui permet de séparer et quantifier les ions. Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) grâce à l'appareil Agilent Technologies ICP-MS 7900. Comme standard, on a utilisé le SLRS-6 (matériau de référence certifié pour l'eau de rivière, pour les métaux traces et autres constituants).

3. Méthode de mesure des anions majeurs *« Système de chromatographie ionique »*

Cette méthode repose sur l'action d'une résine échangeuse située dans une colonne, permettant une fixation sélective et progressive des ions selon leur charge ; les ions sont ensuite décrochés par un éluant circulant dans le système. A la sortie de la colonne, les ions sont séparés selon leur temps d'arrivée, et la conductivité mesurée permet de connaître la concentration en ions dans la solution. Ces mesures ont été fait au laboratoire GEOPS grâce à l'appareil Dionex ICS-1000.



Figure 22. À gauche : Mesure des anions au laboratoire GEOPS. À droite : le chromatographe Dionex ICS-1000.

4. Isotopes stables de l'eau (Deutérium et ^{18}O) « Spectromètre d'absorption laser conventionnel »

Cette méthode permet de mesurer la composition isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène dans des échantillons d'eau liquide. Le principe repose sur l'émission d'un faisceau laser lequel est dirigé à travers un échantillon. Le rapport de mélange (ou fraction molaire) est déterminé à partir de l'adsorption mesurée en utilisant la loi de Beer-Lambert. Ces mesures ont été exécuté sur l'analyseur d'isotope liquide de l'eau LGR DLT-100 au laboratoire GEOPS.



Figure 23. Spectromètre d'absorption laser conventionnel DLT-100.

5. Méthode de mesure du DIC et $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

« Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (GCIRMS) »

Cette méthode est divisée en deux parties : la première étape consiste à préparer l'échantillon en injectant une aliquote de l'échantillon dans un tube en verre de 12 ml contenant de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont la phase gazeuse est entièrement remplacée par de l'Hélium, gaz inerte. De cette manière, l'acide phosphorique réagit avec l'échantillon et le carbone inorganique dissous (DIC) est converti en CO_2 gazeux et aqueux. Dans la deuxième étape, une partie de cette CO_2 est introduite dans le GCIRMS pour mesurer le rapport isotopique du CO_2 libéré, à partir duquel le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est déterminé par une procédure

d'étalonnage. (Assayag *et al.*, 2006). Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris à l'aide d'un spectromètre de masse à Thermo-Fisher Delta + XP couplé à un gasbench.

6. Isotopes stables et radiogéniques du Sr : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{88}\text{Sr}$

« NEPTUNE couplé à un système de chromatographie ionique »

Cette méthode est divisée en deux parties : La première étape repose sur le même principe d'analyse des anions majeurs avec la seule différence que la colonne utilisée contient une résine cations au lieu d'une résine anion. Par rapport au processus, d'abord on doit mettre les échantillons dans le passeur pour qu'ils soient après prélevés et injectés dans le chromatographe ; précédemment, on doit programmer le logiciel pour récupérer une fraction de l'échantillon à un certain moment de sorte qu'on prendra seulement le strontium.

La deuxième étape est de passer les échantillons précédents à travers d'un traitement thermique et d'acidification, afin d'éliminer les possibles impuretés restantes. Ensuite, les échantillons sont menés pour être analysés dans le NEPTUNE qui fait la mesure des concentrations de strontium ainsi que ses isotopes à partir d'un système de spectrométrie de masse à plasma inductif. Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP).



Figure 24. À gauche : Collecteur de fraction Ultimate 3000 DIONEX avec le passeur des échantillons Dionex AS DV. À droite : Neptune Plus™ High Resolution Multicollector ICP-MS.

Annexe 5 : Résultats des mesures in-situ de la campagne d'échantillonnage

Tableau 6. Résultats de l'échantillonnage effectué dans les systèmes karstiques andins du Pérou

N°	Nom de la Résurgence	Degrée décimales			Date	pH	T (°C)	Oxygène dissous (mg/L)	Conductivité (mS/cm)	Alcalinité (ppm HCO ₃ ⁻)	Débit (m ³ /s)
		Lat.	Long.	Altitude							
E01	Ojo de Mullo	6.2410	78.7194	2071	16/02/2018 16:00	7.4	13.7	6.6	254	158	1.05
E02	Chancay	6.6403	78.7971	1859	18/02/2018 10:00	8.0	16.0	8.3	104	51	10
E03	Lluñez	7.0374	78.2272	3578	19/02/2018 11:10	7.1	11.2	6.2	375	251	0.15
E04	Peña Saturno	7.0437	78.1901	3636	19/02/2018 13:00	7.1	12.3	6.6	422	272	0.1
E05	Pusac	6.9984	77.9065	1460	20/02/2018 11:50	7.8	15.2	8.4	234	152	12
E06	Leymebamba	6.7099	77.8039	2240	20/02/2018 17:50	7.6	12.5	8.1	199	125	1.5
E06A	Leymebamba Salida	6.6665	77.8006	2085	21/02/2018 9:00	7.7	13.0	8.2	161	105	0.5
E07	Timbuj	6.5433	77.8272	1972	21/02/2018 9:50	7.8	13.2	7.9	179	115	5
E08	Condechaca	6.3545	77.8961	1791	21/02/2018 11:22	7.5	15.5	7.4	160	104	3
E10	Quiocta	6.1391	77.9906	2773	21/02/2018 18:50	7.6	15.3	6.8	460	282	0.025
E09	Huacangral	6.1228	77.9896	2850	21/02/2018 17:30	8.3	15.0	7.2	226	139	0.225
E11	Río Seco - Soloco	6.2807	77.4886	2626	22/02/2018 13:30	7.5	13.1	7.1	179	116	3.25
E12	Río Olia	6.3465	77.7224	2542	23/02/2018 14:30	7.9	12.3	8.1	182	112	2.05
E13	Pitufina	6.0675	77.6715	2798	24/02/2018 9:55	8.2	13.0	7.7	126	72	0.08
E14	Lindero	6.0534	77.6824	2894	24/02/2018 13:55	8.0	12.5	7.5	161	90	0.035
E15	Cacaguta	5.7803	77.8903	1841	25/02/2018 11:00	7.8	18.3	7.6	393	232	0.003
E16	Shatuca	5.7013	77.9016	1911	25/02/2018 13:48	7.4	16.0	7.0	398	174	1
E17	Aguas Claras	5.7225	77.5750	964	25/02/2018 17:00	7.7	18.0	5.4	315	149	3
E18	Tigre Perdido	5.8540	77.4165	929	26/02/2018 9:30	7.9	20.0	8.3	298	181	0.1
E19	Peña Blanca	5.8539	77.3945	856	26/02/2018 10:45	7.5	20.3	5.8	346	205	1.2
E20	Piedra Brillante	5.8996	77.3603	910	26/02/2018 12:30	7.7	20.5	8.2	285	176	0.1
E21	Soritor	5.9124	77.3706	780	26/02/2018 16:30	7.7	19.2	8.2	263	156	0.9
E22	Palestina	5.9270	77.3522	819	26/02/2018 17:50	7.9	19.8	8.4	284	175	0.1
E23	Tioyacu	5.9923	77.2872	825	27/02/2018 11:45	7.7	18.5	8.0	249	154	3.4
E24	Río Negro	6.0876	77.2628	855	27/02/2018 14:15	7.6	16.8	7.3	304	172	16.5
E25	Cascayunga	6.0995	77.2402	880	27/02/2018 16:45	7.4	21.1	7.9	347	212	0.1
E26	Resurgencia de Churos	7.4511	76.8979	399	02/03/2018 16:45	8.4	22.9	8.8	253	155	1.75
E27	Manantial de Santa Cruz	8.5628	76.2798	502	03/03/2018 10:00	7.5	21.4	8.0	321	195	0.04
E28	Alcantarillado	8.7511	76.1773	538	03/03/2018 12:00	7.5	22.1	8.3	315	197	0.8
E29	Remanso Azul	9.2729	76.0150	645	03/03/2018 15:00	7.4	22.2	8.2	234	145	3
E30	Ojo de agua - PN Tingo María	9.3286	76.0243	674	03/03/2018 17:40	7.3	21.6	7.7	338	218	0.02
E31	Antipa Yarguna	11.2810	75.8518	4052	04/03/2018 13:20	8.1	10.7	7.1	354	213	0.01
E32	Pacu Huayen	11.2509	75.8328	3838	04/03/2018 15:00	7.8	11.2	7.1	486	216	0.005
E33	Huagapo	11.2683	75.7867	3558	04/03/2018 16:00	8.0	11.5	7.5	489	172	0.1
E34	Alis	12.2670	75.7699	3307	05/03/2018 12:00	7.3	13.2	4.5	611	255	1