



Sciences et Génie de
l'Environnement

<http://www.yacine-darmoul.com> - yacine.darmoul@gmail.com

SAGE

systèmes aquatiques et gestion
de l'eau

PARCOURS RECHERCHE

JUIN 2008

MEMOIRE DE STAGE DE MASTER

DARMOUL YACINE

**Détermination des thiomolybdates dans les systèmes aquatiques
par couplage HPLC-ICP-MS
A la recherche d'une famille d'espèces « clés » dans l'environnement**

*Stage effectué au Laboratoire de Géochimie des Eaux
Institut de Physique du Globe de Paris – Université Paris Diderot*

Présentation du mémoire le 24 juin 2008

Maîtres de stage : Eric Viollier et Didier Jézéquel



Master « Sciences et Génie de l'Environnement » Spécialité SAGE, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
F 77455 Marne la Vallée cedex 2 – Tél : 01 64 15 36 40 - Fax 01 64 15 37 64 - mail : sage@cereve.enpc.fr

Yacine DARMOUL
IPGP-SPC Equipe Géochimie des Eaux
Sept. 2012

INTRODUCTION.....	7
I. INTERETS ET ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX.....	8
I. 1. DOMAINES D'APPLICATIONS	8
I. 2. NUTRIMENTS ET MOLYBDOENZYMES	8
I. 3. ANTAGONISME MOLYBDENE - CUIVRE	8
I. 4. ISOTOPES RADIOACTIFS DU MOLYBDENE.....	8
II. GEOCHIMIE DU MOLYBDENE	9
II. 1. EN MILIEU OXIQUE	9
II. 2. EN MILIEU ANOXIQUE	10
II.2.1. Caractéristiques de la transformation molybdate/thiomolybdates	10
II. 2. 2. Implication pour la spéciation du molybdène dans les environnements euxiniques.....	12
II. 3. IMMOBILISATION DANS LES SEDIMENTS.....	12
II. 4. MODELISATION DE LA SPECIATION DU MOLYBDENE DANS LE LAC PAVIN	14
II. 5. LE MOLYBDENE, PROXY DES CONDITIONS PALEO-ENVIRONNEMENTALE	15
III. MATERIEL ET METHODE	16
III. 1. METHODES ANALYTIQUES.....	16
III. 1. 1. Chromatographie ionique par formation de « paire-d'ions »	16
III. 1. 2. Couplage HPLC – ICP-MS	18
III. 2. MODELISATION	19
III. 2. 1. Caractéristiques du lac Pavin.....	19
III. 2. 2. Le molybdène dans le lac Pavin	20
III. 2. 3. Le modèle.....	21
III. 2. 3. a. Paramètres de la modélisation.....	21
III. 2. 3. b. Intégration des données isotopiques	22
IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....	23
IV. 1. SEPARATION MOLYBDATE / TETRATHIOMOLYBDATE.....	23
IV. 2. COUPLAGE HPLC-ICP-MS	25
IV. 3. MODELISATION	25
IV. 3. 1. Sources seules.....	25
IV. 3. 2. Individualisation des processus	27
IV. 3. 2. a. Adsorption sur les oxydes de manganèse.....	27
IV. 3. 2. b. Précipitation via la transformation en thiomolybdates.....	29
IV. 3. 3. Réunion des processus	30
IV. 3. 4. Conclusions et discussion	32
V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	33
V. 1. LE MOLYBDENE DANS LE LAC PAVIN	33
V. 2. DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE	33
V. 3. MODELISATION.....	34
V. 5. PERSPECTIVES	34
VI. REFERENCES	35
VII. ANNEXES.....	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma majeur de la dispersion du molybdate en milieu oxygène (Adelson et al. 2001).....	10
Figure 2 : Equilibrations successives des thiomolybdates (Erickson et al. 2000)	11
Figure 3 : Modélisation de la spéciation du molybdène dans des conditions anoxiques saisonnières à des pH différents (Erickson et al., 2000)	11
constante d'équilibre associée	12
Figure 4 : Modélisation de la spéciation à l'équilibre du molybdène dans la colonne d'eau de la mer Noire (Erickson et al., 2000).....	12
Figure 5 : Cluster Fe-Mo-S (Bostick et al. 2003)	13
Figure 6 : Mécanismes de réduction intramoléculaire du molybdène (Vorlicek et al., 2004).....	13
Figure 7 : Spéciation du molybdène dans le lac Pavin avec le logiciel MINEQL (Esnault et al., 2007).....	14
Figure 8 : Spéciation du Mo en fonction de la concentration en H ₂ S (Esnault et al., 2007).....	14
Figure 9 : Spéciation du molybdène en fonction du pH (Esnault et al. 2007).....	14
Figure 10 : Diagramme schématisant l'enrichissement relatif en éléments traces en fonction de la quantité de carbone organique total (Tribouillard et al. 2006).....	15
Figure 11 : Images illustrant les polyframboides (flèches blanches) et les concrétions (Tribouillard et al., 2008).....	16
Figure 12 : Schéma général de l'HPLC.....	16
Figure 13 : Mode de fonctionnement de la suppression en mode MPIC (Product Manual ASRSII Dionex) 17	
Figure 14 : Mécanismes de la chromatographie par paire-d'ions (modifié de Product Manual IonPac NS1 Dionex).....	17
Figure 15 : Augmentation du facteur de capacité ln (k') avec le nombre d'atomes de soufre n _s (Weiss et al., 1988).....	17
Figure 16 : Schéma général de l'ICP-MS	19
Figure 17 : Quantité de manganèse dissoute par m ³ et par jour en fonction de la profondeur.....	22
Figure 18 : Valeurs de $\delta^{98/95}Mo$ dans le lac Pavin (Collaboration Nägler, 2008)	22
Figure 19 : Chromatogramme molybdate (2,07.10 ⁻⁴).....	24
Figure 20 : Chromatogramme tétrathiomolybdate (7.10 ⁻⁴ M)	24
Figure 21 : Mélange molybdate (2,07.10 ⁻⁴) / tétrathiomolybdate (7.10 ⁻⁴) 50 : 50 (v/v) . Débit 0,5ml/min ..	25
Figure 22 : Modélisation ⁹⁸ Mo et ⁹⁵ Mo, dissous et particulaire – Aucun processus actif	26
Figure 23 : $\delta^{98/95}Mo$ en fonction de la profondeur - Aucun processus actif.....	26
Figure 24 : ⁹⁸ Mo et ⁹⁵ Mo, dissous et particulaire vs Profondeur – Processus actif : adsorption/dissolution sur les oxydes de manganèse.....	27
Figure 25 : $\delta^{98/95}Mo$ en fonction de la profondeur - Processus actif : adsorption/dissolution sur les oxydes de manganèse	28
Figure 26 : Différence $\delta^{98/95}Mo_{SansProcessus} - \delta^{98/95}Mo_{ProcessusMnOx}$ en fonction de la profondeur	28
Figure 27 : ⁹⁸ Mo et ⁹⁵ Mo, dissous et particulaire vs Profondeur – Processus actif : formation des thiomolybdates	29
Figure 28 : $\delta^{98/95}Mo$ en fonction de la profondeur – Processus actif : formation de thiomolybdates.....	30
Figure 29 : Différence $\delta^{98/95}Mo_{SansProcessus} - \delta^{98/95}Mo_{FormationThiomolybdates}$ en fonction de la profondeur	30
Figure 30 : ⁹⁸ Mo et ⁹⁵ Mo, dissous et particulaire vs Profondeur – Tous les processus sont actifs.....	31
Figure 31 : $\delta^{98/95}Mo$ en fonction de la profondeur — Tous les processus sont actifs	31
Figure 32 : Différence $\delta^{98/95}Mo_{SansProcessus} - \delta^{98/95}Mo_{Processus}$ en fonction de la profondeur	32
Figure 33 : Schéma général de la composition isotopique et des processus réactionnels dans le lac Pavin	33

LISTE DES EQUATIONS :

Equation 1 : Réaction générale de formation des thiomolybdates.....	10
Equation 2 : Transformation directe molybdate/tétrathiomolybdate au niveau du point d'activation et la constante d'équilibre associée.....	12
Equation 3 : Formation de MoS ₂ à partir du molybdate (Bostick et al., 2003).....	13
Equation 4 : Formation du cluster cubique Fe-Mo-S (Bostick et al. 2003).....	13
Equation 5 : Equation de conservation de la matière (AqueSim User Manual)	21

LISTE DES ABREVIATIONS :

Mo : Molybdène

MC-ICP-MS : MultiCollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

ICP-MS : Coupled Plasma - Mass Spectrometry

Mo-Cu : Molybdène - Cuivre

U-Mo : Uranium - Molybdène

RJH : Réacteur Jules Horowitz

MoO_4^{2-} : Molybdate

MoOS_3^{2-} : Monothiomolybdate

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: Dithiomolybdates

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$: Trithiomolybdate

MoS_4^{2-} : Tétrathiomolybdate

MBq : Mega Becquerel

MoS_2 : Bisulfure de molybdène

Fe-Mo-S : Cluster cubique Fer – Molybdène – Soufre

METANOX : OXidation Anaérobie du MEthane dans le lac Pavin

TOC : Carbone Organique Total

TBAOH : TertraButylAmmonium Hydroxide

Kz : Coefficient de diffusion turbulente

Résumé

Le molybdène (Mo) suscite de plus en plus d'intérêts environnementaux. C'est un métal de transition requis par la plupart des organismes vivant. De plus, sa présence dans les effluents de retraitement du combustible irradié sous la forme de ^{93}Mo , (isotope à vie longue), incite le monde scientifique et la sûreté nucléaire à mieux comprendre les réactions en milieu réducteur avant son stockage comme déchet ultime. Mo métal trace, sensible aux conditions oxydoréductrices, s'accumule dans les colonnes d'eau ou les sédiments euxiniques. L'enrichissement en molybdène des sédiments est un indicateur de conditions réductrices de dépôt. Cependant, les mécanismes conduisant à son prélèvement de la colonne d'eau restent mal compris. Dans un milieu riche en sulfures, le molybdate subit une réaction de sulfuration en quatre étapes donnant naissance au tétrathiomolybdate :

$\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-} + \text{H}_2\text{S} \longleftrightarrow \text{MoO}_{x-1}\text{S}_{5-x}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $1 \leq x \leq 4$, espèce réactive, supposée être à l'origine de la séquestration du Mo dans les sédiments. Cependant, cette transformation a été proposée et étudiée uniquement en laboratoire à des concentrations millimolaires. Ainsi, l'originalité du travail consiste à mettre en place une méthodologie adaptée à la détermination des ces espèces dans un environnement naturel, le lac Payin (Puy de Dôme, France). Le molybdate et le tétrathiomolybdate ont été séparés grâce à la colonne IonPac NS1 (Dionex) en combinant la chromatographie par formation de paires-d'ions et une détection de conductivité supprimée. Des temps de rétention ont été mis en évidence pour un débit d'éluant de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$: $6,39 \pm 0,06$ min et $28,31 \pm 0,05$ min pour le molybdate et le tétrathiomolybdate respectivement. Le couplage HPLC-ICP-MS sera effectué le 16 et 17 juin au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de Pau. De récents résultats ont montré de larges différences du rapport $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ dans les différents compartiments du lac, induisant un fort fractionnement isotopique du molybdène. A l'aide du logiciel de modélisation AQUASIM, nous avons montré que la composition isotopique de ses eaux profondes semble être expliquée par l'apport en molybdène des différentes sources du lac (présentant déjà un fort fractionnement) ainsi qu'à la (supposée) formation des thiomolybdates. Cependant il ne permet pas d'expliquer la composition isotopique de la zone oxygénée de la colonne d'eau.

Abstract

Molybdenum (Mo) is subject more and more an environmental interest. Mo is a transition metal that is required by most living organism. In addition, its presence in the effluents of fuel irradiated through the ^{93}Mo (long life isotope), encourages the scientific world and nuclear safety agencies to a better understanding of reactions in anoxic environment before its storage as ultimate waste. Mo is a redox-sensitive trace metal and becomes enriched in reducing, sulfidic sediment. Mo enrichment in sediments is an accepted indicator of reducing depositional conditions. However, the mechanisms of scavenging still badly understood. In a sulfidic solution, molybdate undergoes sulfidation in four steps leading to tetrathiomolybdate: $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-} + \text{H}_2\text{S} \longleftrightarrow \text{MoO}_{x-1}\text{S}_{5-x}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $1 \leq x \leq 4$, reactive species, supposed leading to fixed Mo in anoxic sediments. However, this transformation was proposed and carried out only in laboratory experiments with concentrations of 10^{-3}M . Thus, the originality of this study is to set up a methodology able to measure the presence of this species in a natural environment, the Pavin lake (Puy de Dôme, France). The molybdate and the tétrathiomolybdate have been separated efficiently with the IonPac NS1 column (Dionex) using an ion-pairing chromatography and a suppressed conductivity detection. Retention times have been highlighted with an eluant flow rate equal to $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$: $6,39 \pm 0,06$ min et $28,31 \pm 0,05$ min for the molybdate and the tetrathiomolybdate respectively. The coupling HPLC-ICP-MS will be perform the 16th and the 17th of June in the Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) located in Pau city. Recent results showed wide differences of the ratio $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ in the different compartments of the Pavin lake, induce a strong isotopic fractionation of molybdenum. By means of the modelling software AQUASIM, we showed that isotopic composition of the deep waters of the lake seems to be explained by the input flow of molybdenum (already presenting a strong fractionation) as well as the (supposed) formation of thiomolybdates. However, the model does not explain the isotopic composition of the oxygenated column water.

INTRODUCTION

Le molybdène (Mo), métal de transition essentiel à de nombreux processus biologiques, suscite de plus en plus d'intérêts environnementaux. Mo, sous sa forme chimique majeure (ion molybdate MoO_4^{2-}), a des propriétés fertilisantes. En conséquence, on le retrouve en quantité de plus en plus importante dans les sols agricoles ou d'élevage entraînant une carence en cuivre chez les bovins (molybdénose). D'autre part sa présence dans les effluents de retraitement du combustible irradié via l'isotope à vie longue ^{93}Mo incite aussi le monde scientifique et la sûreté nucléaire à mieux comprendre ses réactions en milieu réducteur avant son stockage comme déchet ultime (Calas et al. 2003).

Du point de vue isotopique, Mo a initialement intéressé le monde scientifique car il possède sept isotopes stables couvrant une gamme de masse d'environ 8%. Ainsi, il offre une distribution isotopique diversifiée permettant de nombreuses options dans le choix des rapports isotopiques à utiliser (Anbar et al., 2004). Le développement de la méthode MC-ICP-MS a permis de mettre en évidence un fractionnement des isotopes du molybdène interprétables par un nombre limité de processus (de fractionnement). Cette mesure a permis une fine caractérisation des conditions paléo-environnementales de dépôt dans les sédiments aquatiques continentaux ou marins (McManus et al. 2006). L'enrichissement en molybdène des sédiments est en effet un indicateur de milieu réducteur (Emerson et al, 1991). Par contre, les mécanismes conduisant à sa soustraction de la phase dissoute demeurent mal connus.

Des expériences thermodynamiques et cinétiques ont permis de mettre en évidence une famille d'espèces clés dans la compréhension de ces mécanismes : les thiomolybdates. Parmi celles-ci, le tétrathiomolybdate, décrit comme la plus stable, serait un intermédiaire réactif vis-à-vis des surfaces minérales et de la matière organique naturelle. Ce processus serait à l'origine de la précipitation et de la séquestration du molybdène dans les sédiments des systèmes aquatiques euxiniques¹. Cependant, les thiomolybdates n'ont jamais été déterminés aux teneurs naturelles (~nM attendue d'après les calculs d'équilibre, Thiam et al en préparation) et leur existence dans les milieux aquatiques n'est pour l'instant qu'une hypothèse, validée en laboratoire à des concentrations de l'ordre de la millimole (Erickson et al., 2000).

Une corrélation entre la diminution de la concentration en molybdène total et la quantité de thiomolybdates ayant réagi (avec les surfaces minérales et la matière organique naturelle) appuierait l'hypothèse de la précipitation du molybdène dans les milieux naturels euxiniques par la voie réactive des thiomolybdates. La quantité de molybdène disparue sera mesurée analytiquement. La quantité de thiomolybdates réactifs correspond à une simple différence entre la quantité que l'on peut former (valeur théorique obtenue par les calculs d'équilibre) et la quantité qui n'a pas réagi, donc encore présente dans le milieu (mesuré analytiquement) (Esnault et al., 2007).

L'originalité du travail de recherche proposé est de mettre en place une méthodologie adaptée à la détermination simultanée de la concentration du molybdate et des thiomolybdates dans le milieu aquatique.

Ce travail de recherche poursuit plusieurs objectifs. Tout d'abord, la mise au point d'une méthode analytique résidant dans le couplage HPLC-ICP-MS permettant de séparer les espèces du molybdène (molybdate et thiomolybdates) par chromatographie ionique suivie d'une détection très sensible grâce à l'ICP-MS. Avant de pouvoir évaluer les conséquences d'une mesure environnementale, il faut d'abord comprendre les mécanismes du système auquel elle s'applique. A cet effet, le second volet du travail est consacré à de la modélisation. De récents résultats ont montré de larges différences du rapport $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ dans les différents compartiments du lac Pavin (Puy de Dôme, France) (Collaboration Thomas F. Nägler, 2008, Université de Bern-Suisse), induisant un fort fractionnement isotopique du molybdène. Cette partie s'attachera à déterminer la spéciation isotopique du molybdène (à travers les isotopes ^{95}Mo et ^{98}Mo) et à mettre ainsi en relation les fractionnements isotopiques observés dans le lac avec deux processus géochimiques identifiés : l'adsorption sur les oxydes de manganèse et la supposée formation des thiomolybdates.

1 Anoxie et accumulation des sulfures (H_2S)

I. INTERETS ET ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX

I. 1. Domaines d'applications

Le haut point de fusion du métal, son module d'élasticité élevée, sa faible chaleur spécifique, son faible coefficient de dilatation et son excellente résistance à la corrosion sont les principales propriétés physiques sur lesquelles reposent ses applications. Aujourd'hui la plus importante application du molybdène est son introduction comme élément d'alliage dans les aciers. Cependant, son utilisation s'est diversifiée dans de nombreux domaines : électrodes, catalyseurs, lubrifiants, engrais, industrie électronique, nucléaire et pétrolière.

I. 2. Nutriments et molybdoenzymes

Le molybdène est considéré comme un élément essentiel pour les microorganismes. C'est un agent catalyseur constitutif de plusieurs métallo-enzymes intervenant au niveau hépatique² : l'aldéhyde-oxydase, détoxifiant un grand nombre de molécules organiques, la sulfite-oxydase réduisant les sulfates en sulfites et la xanthine-oxydase assurant la conversion de la xanthine et de l'hypoxanthine en acide urique. (Friebert et al., 1979). Le molybdène entre aussi dans la composition des enzymes fixatrices d'azote dans les sols et les milieux aquatiques. D'une part la nitrogénase, catalysant la réduction biologique de l'azote atmosphérique en vue de son assimilation et d'autre part, la nitrate réductase réduisant les nitrates en nitrites (William et al., 2002). Le molybdène est donc directement impliqué dans la synthèse des protéines et la fixation de l'azote par les légumineuses.

I. 3. Antagonisme Molybdène - Cuivre

De part ses propriétés fertilisantes et son utilisation croissante dans les engrais agricoles, certains sols sont exceptionnellement riches en Mo. Les fourrages produits contiennent alors du molybdène jusqu'au-delà de 20 ppm. Les bovins les consommant manifestent une carence en cuivre, bien que la teneur en cet élément y soit normale. En cas d'apport excessif chez les animaux, le molybdène empêche l'assimilation du cuivre (Arthington et al. 1996). Cette maladie peut entraîner de l'anémie, des troubles gastro-intestinaux et un retard de croissance. Ces troubles regroupés sous le terme de « molybdénose » sont traités par des ajouts de cuivre à la ration ou directement par injection.

Le fourrage commence à être dangereux à partir d'une concentration en molybdène de 3 ppm alors qu'une herbe normale en contient à hauteur d'environ 1ppm. C'est le rapport Mo/Cu qui est important. Si l'herbe contient 3 à 5 ppm de Mo, il faut augmenter parallèlement la quantité de Cu administrée entre 10 et 20 ppm (Coïc et al., 1989). Il a été montré que plusieurs aspects des interactions Mo peuvent être expliqués par la formation des thiomolybdates dans l'animal, réduisant l'assimilation au niveau intestinal. (Shlegel et al., 2006).

I. 4. Isotopes radioactifs du molybdène

Les isotopes radioactifs du molybdène sont d'origine artificielle. Les installations du cycle du combustible nucléaire produisent des déchets qu'il convient de séparer, de recycler ou de stocker. Parmi les radioéléments à vie longue, on trouve le ⁹³Mo (temps de demi-vie : 4000 ans) dont l'activité cumulée sur 30 ans de fonctionnement du parc électronucléaire français est estimé à 108 MBq. ⁹³Mo est un produit d'activation du molybdène présent en impuretés dans les éléments de structure des assemblages combustibles. En France, il est présent dans les effluents de retraitement du combustible irradié (60%) et dans les structures (40%). Une autre source de ⁹³Mo, plus spécifique à l'échelle internationale, provient du combustible UMo (alliage Uranium-Molybdène à 7-8%) destiné aux réacteurs de recherche (Proye, 2002). Sa production se poursuit pour répondre aux exigences du traité de non-prolifération nucléaire limitant l'enrichissement en ²³⁵U à 20% pour le combustible des

2 Au niveau du foi

réacteurs expérimentaux. C'est dans ce contexte qu'UMo serait susceptible d'être utilisé comme le combustible de référence du Réacteur Jules Horowitz (RJH) en cours de construction à Cadarache (France). D'autre part, en raison de la faible solubilité des oxydes de molybdène dans les silicates fondus, son colisage³ ultime reste encore un problème car il provoque l'accélération de la corrosion des verres (Calas, Le Grand et al. 2003).

II. GEOCHIMIE DU MOLYBDENE

Le molybdène (Mo) est l'élément atomique du numéro $Z=42$ et de masse molaire $M=95,94\text{g.mol}^{-1}$. Le métal est blanc argenté et d'une densité de 10,22. Carl Wilhelm Scheele en détermine la nature en 1778 et Peter Jacob Hjelm l'isole quatre années plus tard. Il appartient comme le tungstène et le chrome, au groupe VI A de la classification périodique. En tant que métal de transition, il peut prendre tous les degrés de valence de 2 à 6, les plus importants étant les degrés 3, 5 et 6 ; 6 étant le plus stable (Maratray, 1992).

Le molybdène, métal rare dans l'écorce terrestre (0,001%, le trente-sixième élément par ordre d'abondance) est présent sous forme d'un mélange de plusieurs isotopes stables, dont les proportions respectives sont les suivantes : ^{92}Mo (14,84%), ^{94}Mo (9,25%), ^{95}Mo (15,92%), ^{96}Mo (16,68%), ^{97}Mo (9,55%), ^{98}Mo (24,13%), ^{100}Mo (9,63%) (Tuli 1995).

Les isotopes ^{90}Mo , ^{91}Mo , ^{93}Mo , ^{99}Mo , ^{101}Mo , ^{102}Mo , ^{105}Mo sont radioactifs et d'origine artificielle. Ils ont été produits par les anciens essais de tirs d'armes atomiques et sont toujours rejetés dans l'environnement par les centrales nucléaires et les usines de retraitement des combustibles nucléaires usés. La plupart de ces isotopes sont radioactifs β^- et de périodes radioactives courtes, entre 65 secondes et 66 heures (^{99}Mo) (Pannetier, 1980).

Il est retrouvé dans l'environnement naturel dans des minerais soufrés (molybdénite MoS_2), de plomb (wulfénite PbMoO_4) mais aussi dans la molybdite (MoO_3 , H_2O) et la powellite ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$).

L'érosion physique ou chimique de la roche mère peut entraîner le molybdène sous forme ionique dans les eaux de surface et dans les océans. Il représente dans ces derniers un réservoir significatif ($\sim 1,5 \cdot 10^{16}\text{g}$), bien qu'il soit petit comparé à la croûte continentale ($\sim 2 \cdot 10^{19}\text{g}$) (Siebert et al., 2003).

II. 1. En milieu oxygène

Dans les eaux naturelles oxygénées, le molybdène est présent sous forme d'ion molybdate $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$. Comme l'indique son long temps de résidence dans l'océan (0,8 million d'années), le molybdate, forme tétraédrique très stable, présente une forte inertie chimique résultant des liaisons covalentes entre le molybdène et l'oxygène ainsi qu'une forte solubilité (Siebert et al., 2003). Malgré son comportement analogue aux ions sulfates (SO_4^{2-}), MoO_4^{2-} possède une faible affinité vis-à-vis des minéraux silicatés, carbonatés, argileux et des oxydes minéraux au pH marin (~ 8) (Goldberg, 1998).

Les oxydes de manganèse sont une exception. Le molybdate peut s'adsorber sur ces oxydes authigènes⁴. Ces phases porteuses précipitent et sont réduites dans les milieux dépourvus d'oxygène, redistribuant Mo, libéré en solution, sur toute la colonne d'eau (Figure1). Elles peuvent aussi se retrouver à l'interface eau/sédiment concentrant le molybdate à la surface du sédiment (lorsque la disparition de l'oxygène se fait au niveau du sédiment). Cependant, cette réaction ne peut expliquer la fixation du molybdène dans ce dernier (Adelson, al. 2001 ; Barling et al., 2004 ; Elbaz-Poulichet et al., 2005).

³ Ensemble des opérations consistant à mettre les déchets radioactifs sous une forme convenant à leur transport, leur entreposage ou leur stockage.

⁴ Formés sur place

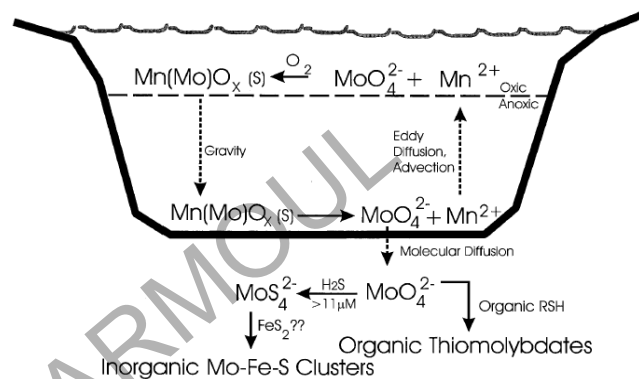


Figure 1 : Schéma majeur de la dispersion du molybdate en milieu oxygène (Adelson et al. 2001)

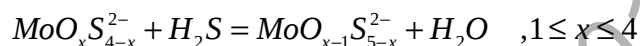
Le molybdate peut aussi être complexé par la matière organique naturelle (Kawakubo et al., 2001).

L'ion molybdate n'est pas l'unique espèce de molybdène présente dans les milieux oxygénés. Il peut se présenter sous la forme $\text{Mo}(\text{OH})_6$ ou sous forme d'acide molybdique (H_2MoO_4) dans des conditions de pH inférieures à 5. Des espèces polynucléaires comme $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sont observés à des pH inférieur à 6 mais seulement à des concentrations en molybdène trop importante (10^{-3}M) pour les retrouver dans le milieu naturel.

II. 2. En milieu anoxique

En conditions anoxiques, le molybdène est fortement associé à la matière organique naturelle colloïdale (Alberic et al., 2000).

En présence de sulfures, la transformation du molybdate en thiomolybdates ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$) a été proposée et validé au laboratoire mais jamais démontré sur des échantillons naturels (Erickson et al., 2000). MoO_4^{2-} , en présence de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, subit une réaction de sulfuration en plusieurs étapes donnant naissance au tétrathiomolybdate (MoS_4^{2-}) (Equation 1). Durant la réaction, le molybdène conserve son état d'oxydation le plus stable (Mo^{VI}) et des ions thiomolybdates intermédiaires sont formés (mono-, di- et trithiomolybdate ; $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} respectivement) selon la réaction :



Equation 1 : Réaction générale de formation des thiomolybdates

II.2.1. Caractéristiques de la transformation molybdate/thiomolybdates

Les constantes d'équilibre de chaque réaction ont été déterminées par l'étude de l'absorbance des différentes espèces en fonction du temps (Figure 2). Elles permettent de mettre en évidence le temps de conversion de ces dernières ainsi que leur stabilité. Le tétrathiomolybdate est le plus stable en milieu anoxique (Erickson et al., 2000).

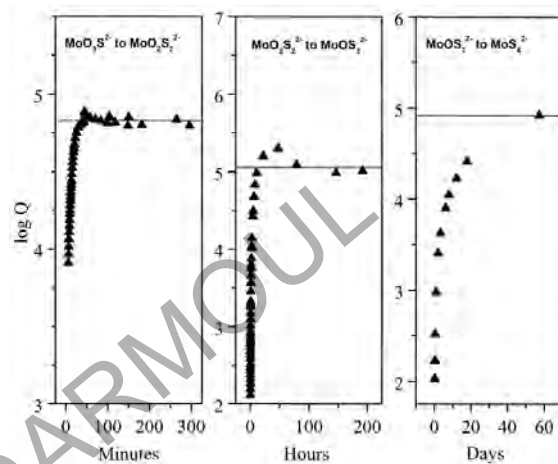


Figure 2 : Equilibrations successives des thiomolybdates (Erickson et al, 2000)

Les constantes de formation des thiomolybdates étant relativement différentes (un ordre de grandeur par réaction élémentaire, la suivante étant plus lente que la précédente), chaque étape de sulfuration est considérée comme une simple réaction réversible et étudiée dans une fenêtre temporelle donnée.

En vue de la cinétique des réactions, la formation de tétrathiomolybdate ne peut être réalisée lorsque les conditions euxiniques sont intermittentes ou saisonnières (Erickson et al., 2000). La spéciation du molybdène dans un système estuarien présentant une anoxie saisonnière a été modélisée par les mêmes auteurs (Figure 3).

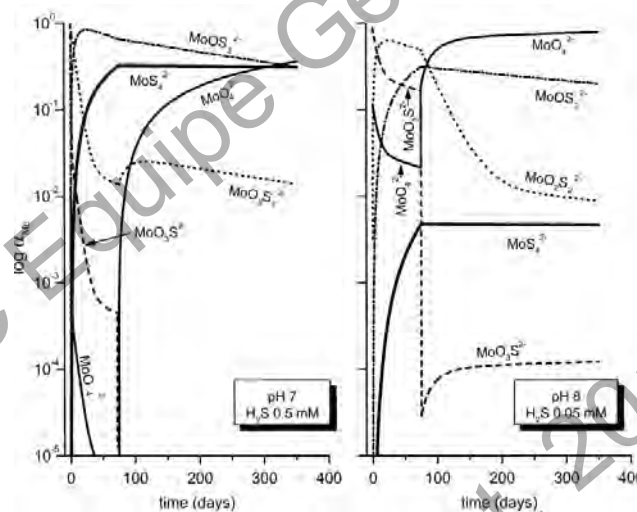


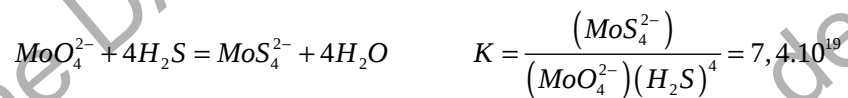
Figure 3 : Modélisation de la spéciation du molybdène dans des conditions anoxiques saisonnières à des pH différents (Erickson et al., 2000)

A l'instant initial, la concentration en MoO_4^{2-} est égale à 10^{-7}M . Pour les 75 premiers jours, la concentration en sulfures libres totaux est fixée à 10^{-3}M , elle devient ensuite quasi nulle (10^{-14}M). α_{Mo} représente une fraction du molybdène total calculée à partir des espèces présentes. Globalement, durant la période sulfurée (75 premiers jours), le tétrathiomolybdate est la forme la plus stable thermodynamiquement. Durant la période non sulfurée c'est le molybdate qui est le plus stable. A pH 7, la réaction de sulfuration est complète entre le di- et le trithiomolybdate. Elle n'est que de 2/3 entre le tri- et le tétrathiomolybdate pendant la période sulfurée. A pH 8, la réaction de sulfuration n'est réalisée qu'entre le di- et le trithiomolybdate. Ce modèle montre donc la dépendance des réactions de sulfuration aux conditions d'acidité du milieu. Les résultats de cette modélisation doivent être pris avec précaution car plusieurs catalyseurs des réactions, présents dans le milieu naturel (acide carbonique, surfaces minérales protonnées comme la kaolinite), n'ont pas été pris en compte.

De plus, chaque réaction est considérée par plusieurs auteurs de premier ordre en H_2S (Harmer and Sykes 1980, Clarke et al. 1987 ; Brule et al. 1988).

II. 2. 2. Implication pour la spéciation du molybdène dans les environnements euxiniques

Erickson et Helz (2000) ont utilisé les constantes d'équilibre afin de modéliser la spéciation du molybdène dans la mer Noire. Ils ont montré l'existence d'une zone euxinique où toutes les espèces de molybdène sont présentes (~400m de profondeur) (Figure 4). Au niveau de ce point, dénommé « geochemical switch » (point d'activation des changements géochimiques), il existe une conversion rapide et brutale du molybdate en tétrathiomolybdate (Equation 2). Cette zone est charnière, délimitant un horizon plus profond où les tétrathiomolybdates sont prédominants. Ce déclenchement se fait pour $[H_2S]=11\pm3\mu M$.

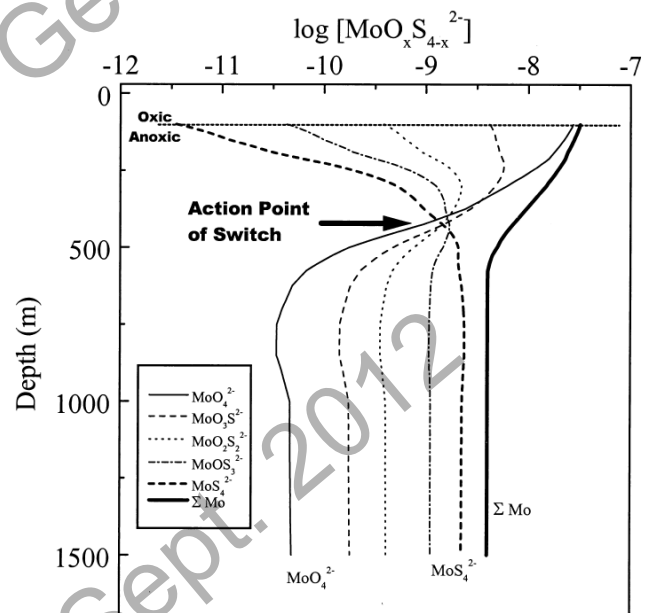


Equation 2 : Transformation directe molybdate/tétrathiomolybdate au niveau du point d'activation et la constante d'équilibre associée

D'après la loi d'action des masses, cette transformation est fortement dépendante de la quantité de sulfures en présence. Ainsi, un changement d'un facteur trois de la concentration en $H_{2S(aq)}$ provoque un changement de facteur 100 du rapport MoS_4^{2-} / MoO_4^{2-} .

Figure 4 : Modélisation de la spéciation à l'équilibre du molybdène dans la colonne d'eau de la mer Noire (Erickson et al., 2000)

Une échelle logarithmique est utilisée sur l'axe des abscisses dans le but d'inclure tous les espèces de thiomolybdates sur le graphique. Les concentrations en sulfures proviennent de Luther, Church et al. 1991, les concentrations en molybdène de Emerson et Huested et le pH de Goyet et Bradshaw, 1991.

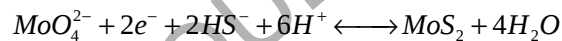


II. 3. Immobilisation dans les sédiments

Une fois les étapes de sulfuration réalisées, le tétrathiomolybdate, espèce dite « plus réactive » est un préalable à l'adsorption du molybdène dissous sur des surfaces solides (Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, Vorlicek et al., 2002; Pyrite FeS_2 , Bostick et al. 2003; Oxyhydroxide de Fer $FeOOH$, Xu et al. 2006) dans les environnements anoxiques.

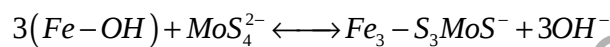
En conditions anoxiques, le molybdène est aussi fortement associé à la matière organique naturelle colloïdale (Alberic et al., 2000) ou bien directement complexé par celle-ci (Kawakubo et al. 2001).

L'enrichissement en molybdène dans les environnements euxiniques peut-être expliqué par plusieurs phénomènes : sa précipitation via la formation de MoS_2 (Equation 3), sa co-précipitation avec les sulfures de fer et son adsorption sur les molécules organiques soufrées. L'immobilisation à long terme du molybdène dans les sols, sédiments ou les colonnes d'eau anoxiques est sans doute due à la combinaison des ces différents facteurs (Helz et al., 1996 ; Bostick et al., 2003 ; Tribovillard et al., 2004).



Equation 3 : Formation de MoS_2 à partir du molybdate (Bostick et al., 2003)

Dans les roches sédimentaires présentant un enrichissement en cet élément, il est souvent contenu dans la pyrite (FeS_2). Cependant, les résultats indiquent que la transformation du molybdate en tétrathiomolybdate joue un rôle central dans l'adsorption du molybdène sur cette dernière. En effet, le tétrathiomolybdate se fixe lors d'un processus irréversible conduisant à la formation d'une structure cubique Fe-Mo-S (Figure 5) à la surface de la pyrite (Equation 4).



Equation 4 : Formation du cluster cubique Fe-Mo-S (Bostick et al, 2003)

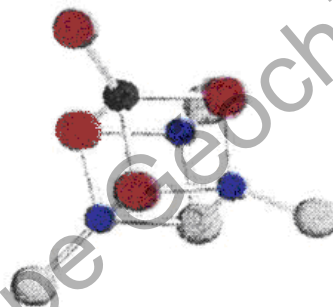


Figure 5 : Cluster Fe-Mo-S (Bostick et al, 2003)

Ces structures seraient stables à la condition que le Mo^{VI} soit sous forme plus réduite. En présence de sulfures et de donneurs d'électron S^0 - sous la forme de polysulfures (S_n^{2-}), de soufre moléculaire octaédrique (S_8) ou de molécules organiques soufrées -, le trithiomolybdate (Mo^{VI}) peut être réduit par des réactions intramoléculaires en Mo^{IV} ou Mo_2^{V} dans des polysulfures ou des anions soufrés.

Les donneurs S^0 oxydent une paire de ligands S^{2-} dans les thiomolybdates pour former un ligand bidendate S_2^{2-} , réduisant du même coup le Mo^{VI} en Mo^{IV} (Figure 6). La nouvelle espèce contenant le Mo^{IV} peut se combiner avec un tétrathiomolybdate (Mo^{VI}) pour former un dimère Mo_2^{V} , complexe stabilisé par la liaison Mo-Mo. Cette réduction intramoléculaire semble paradoxale car la réduction du Mo^{VI} est réalisée par un agent oxydant (S^0), plutôt que par un réducteur. (Weiss, 1988 ; Volicek et al., 2004).

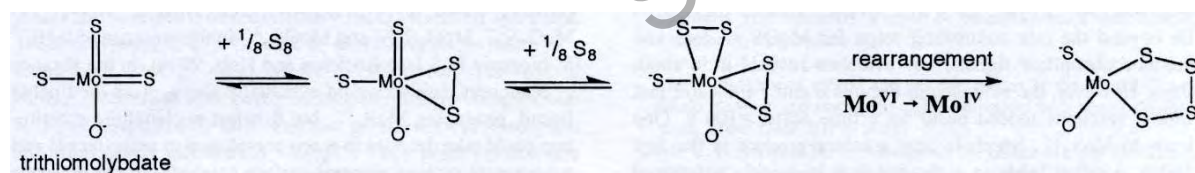


Figure 6 : Mécanismes de réduction intramoléculaire du molybdène (Vorlicek et al., 2004)

II. 4. Modélisation de la spéciation du molybdène dans le lac Pavin

Une des caractéristiques principales du lac réside dans la présence permanente d'une couche profonde anoxique lui donnant son caractère méromictique (voir section III. 2. 1). Il présente de plus les conditions idéales pour la formation et la présence pérenne de thiomolybdates (présence de sulfures libres dissous, de soufre élémentaire dans la zone anoxique), espèces intermédiaires jouant un rôle essentiel dans le scénario proposé de précipitation du molybdène. Les constantes d'équilibres de formation des thiomolybdates calculées par Erickson et Helz (2000) dans la mer Noire ne sont pas utilisables dans un milieu de force ionique faible inférieure à 0,1 comme dans le lac Pavin. Ainsi, Esnault L. (2007), a recalculé ces constantes pour un milieu de dilution infinie afin de modéliser la spéciation à l'équilibre du molybdène dans le lac Pavin :

$$K_{01} = 12,4 \pm 0,2$$

$$K_{02} = 24,5 \pm 0,2$$

$$K_{03} = 36,5 \pm 0,4$$

$$K_{04} = 48,6 \pm 0,6$$

Le basculement des espèces, avec une prédominance du tétrathiomolybdate ne se produit pas comme dans la modélisation de la mer Noire (Figure 7). La forme prédominante du molybdène dans la zone anoxique est partagée entre deux espèces : le molybdate (MoO_4^{2-}) et le monothiomolybdate ($\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$).

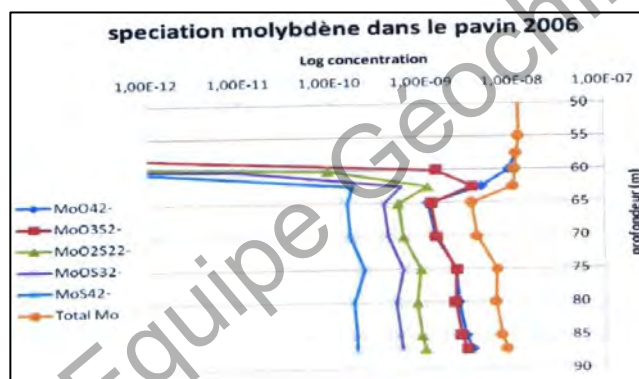


Figure 7 : Spéciation du molybdène dans le lac Pavin avec le logiciel MINEQL (Esnault et al., 2007)

Les concentrations en molybdène, en H_2S et les profils de pH et de température proviennent de la campagne de juillet 2006 (projet METANOX).

La présence de thiomolybdates est dépendante de la quantité de sulfures présente dans le milieu ainsi que des conditions de pH.

D'après le modèle, le $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ devient majoritaire vers $8\mu\text{M}$ d' H_2S . Le basculement total du molybdate en tétrathiomolybdate est observé vers $16\text{-}17\mu\text{M}$ d' H_2S .

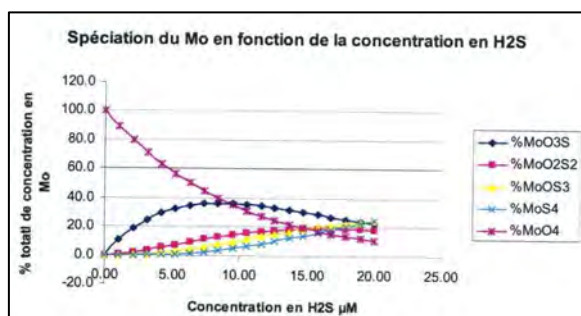


Figure 8 : Spéciation du Mo en fonction de la concentration en H_2S (Esnault et al., 2007)

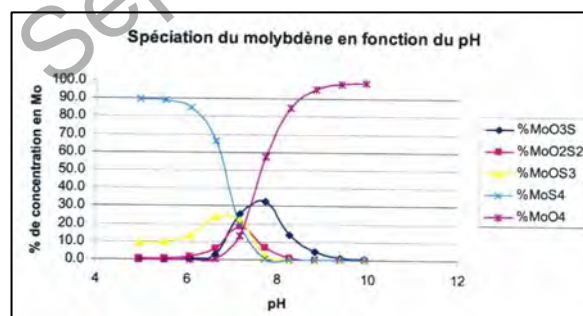


Figure 9 : Spéciation du molybdène en fonction du pH (Esnault et al., 2007)

Les conditions optimales de pH à la formation des thiomolybdates apparaissent pour une valeur de pH comprise entre 6 et 8. L'apparition du tétrathiomolybdate est observée pour un pH de 7,7 et le basculement du molybdate en tétrathiomolybdate pour un pH inférieur à 7,19.

La concentration maximale d'H₂S retrouvée dans le lac Pavin est de 15μM et le pH à 70 mètres est de 6,1. Ainsi, les paramètres clés dans la spéciation du molybdène en milieu anoxique : une concentration en sulfures supérieure à 16μM et un pH inférieur à 7,19, ainsi que la diminution de H₂S après 70 mètres, permettent d'expliquer le non basculement de la forme molybdate en tétrathiomolybdate dans le lac Pavin, contrairement à ce qui est observé dans la mer Noire.

Les conditions du milieu, et notamment une concentration en H₂S dissous qui n'est pas suffisamment élevée (15μM au maximum), ne favorisent pas la transformation totale en tétrathiomolybdate.

II. 5. Le molybdène, proxy des conditions paléo-environnementale

Le molybdène est utilisé par les géochimistes comme proxy des paléo-environnements euxiniques. Une utilisation combinée de l'enrichissement des sédiments en uranium, vanadium et molybdène permet de distinguer les zones anoxiques des zones euxiniques (Mc Manus et al., 2006). Cette distinction est facilitée par le fait que cet enrichissement peut être significativement différent selon que l'on se trouve au dessus ou en dessous d'une certaine valeur de carbone organique total (TOC) (Figure 10). Cette valeur limite dépend de plusieurs facteurs, en particulier du taux de sédimentation et de la nature de la matière organique. En dessous et au dessus de cette valeur charnière, on observe une corrélation entre le TOC et l'enrichissement en ces éléments traces, permettant de dire que le métal est présent sous forme de complexes organiques. Au niveau de cette valeur limite de TOC, on observe une augmentation soudaine de l'enrichissement du sédiment. Cependant, ces éléments traces ne peuvent pas toujours aider à la détermination des conditions réductrices de dépôt (Tribovillard et al., 2006).

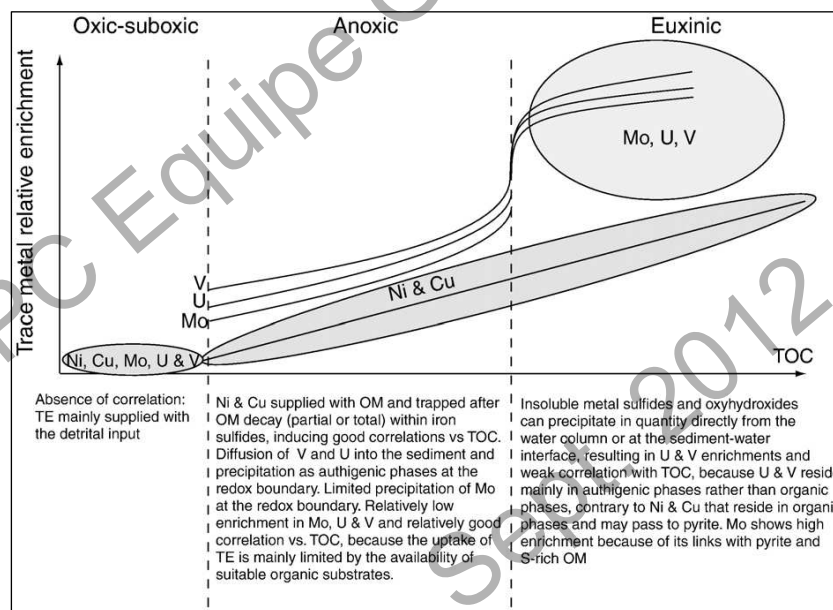


Figure 10 : Diagramme schématisant l'enrichissement relatif en éléments traces en fonction de la quantité de carbone organique total (Tribovillard et al, 2006)

L'étude de deux morphotypes de pyrite (polyframboïdes et concrétions) peut apporter une réponse à ce problème. En effet, les polyframboïdes de pyrite présentent un enrichissement en molybdène mais pas en autres éléments métalliques, par rapport aux concrétions (Figure 11). Cette différence serait imputable à une formation séparée dans le temps pour les deux morphotypes : très précoce pour les polyframboïdes, plus tardive (mais toujours au cours de la diagenèse précoce) pour les concrétions. Les polyframboïdes seraient apparus dans des microenvironnements réducteurs au sein de sédiments simplement dysoxygènes, les concrétions se seraient formées à un moment où le sédiment était

globalement réducteur mais sans que les transferts de molybdène aient pu se produire à partir de la colonne d'eau (Tribovillard et al., 2008).

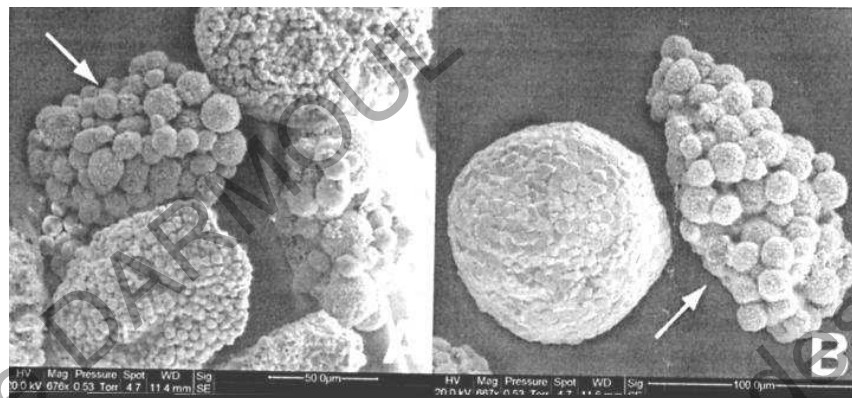


Figure 11 : Images illustrant les polyframboïdes (flèches blanches) et les concrétions (Tribovillard et al., 2008)

III. MATERIEL ET METHODE

III. 1. Méthodes analytiques

III. 1. 1. Chromatographie ionique par formation de « paire-d'ions »

La chromatographie liquide utilisée est le modèle Dionex 2000i, associé à un conductimètre Shimadzu CDD-6A et à un supresseur électrolytique ASRS II (Figure 12). La colonne IonPac NS1 (10µm) (Dionex), est utilisée pour ses propriétés de séparation à haute performance pour la chromatographie ionique en phase mobile (MPIC), en combinant la chromatographie par formation de paires-d'ions et une détection de conductivité supprimée. Cette combinaison est efficace pour déterminer des espèces ioniques inorganiques de haut poids moléculaire, difficile à séparer par échange d'ions. (Dionex Product Manual IonPac NS1).

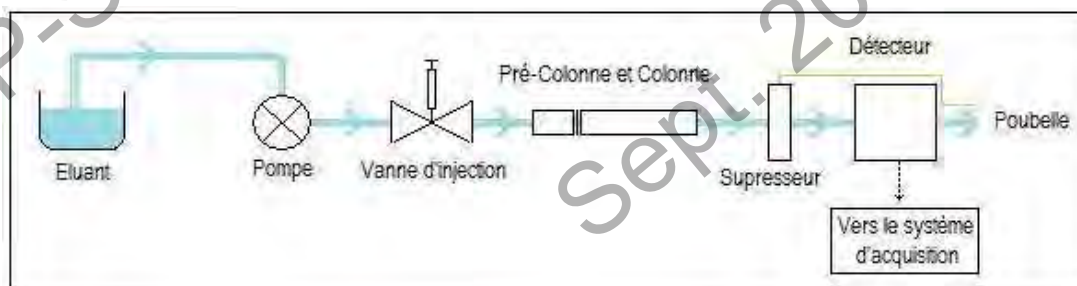


Figure 12 : Schéma général de l'HPLC

La suppression permet, en sortie de colonne, de faire passer les solutés dans une matrice aqueuse, limitant ainsi les interférences dues à l'éluant. La suppression en mode MPIC combine une suppression par électrolyse de l'eau augmentée d'une suppression chimique (H_2SO_4) (Figure 12).

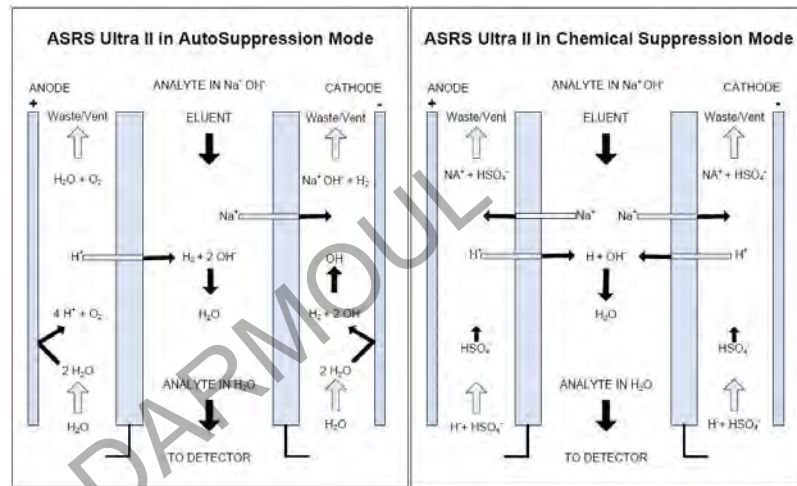


Figure 13 : Mode de fonctionnement de la suppression en mode MPIC (Product Manual ASRSII Dionex)

La phase stationnaire est composée d'un copolymère (polystyrene – divinylbenzène) fortement réticulé et macroporeux avec une surface hydrophobe très élevée. Les cations tetrabutylammonium (TBA^+), contenus dans l'éluant se fixent sur l'échangeur. Ils possèdent une partie hydrophobe ayant une affinité avec la phase stationnaire apolaire de la colonne et une partie chargée positivement permettant la fixation du soluté analysé (Figure 14). Les ions carbonates présents dans l'éluant permettent de chasser par plateau les sites occupés par le molybdate puis ceux pris par les différentes espèces de thiomolybdates.

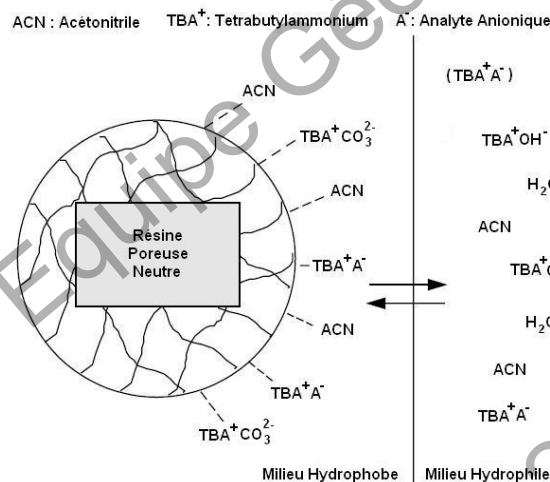


Figure 14 : Mécanismes de la chromatographie par paire-d'ions (modifié de Product Manual IonPac NS1 Dionex).

Plus le degré de remplacement de l'oxygène par le soufre est important plus les composés sont retenus par la colonne (Weiss et al., 1988). Un modèle de rétention proposé par Bidlingmeyer et al. (1979) permet d'expliquer l'augmentation parabolique de $\ln(k')$ en fonction du nombre d'atomes de soufre présent dans les différents thiomolybdates (Figure 15).

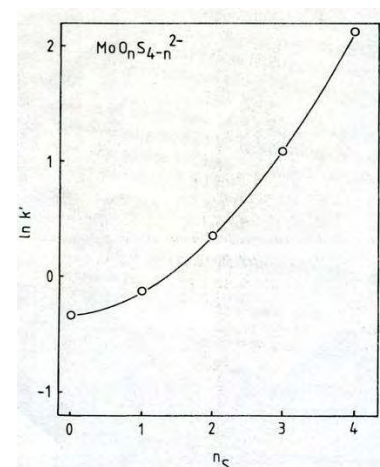


Figure 15 : Augmentation du facteur de capacité $\ln(k')$ avec le nombres d'atomes de soufre n_s (Weiss et al., 1988)

Ce facteur de capacité k' représente le rapport des quantités, d'un même soluté, dans la phase stationnaire et dans la phase mobile. Il s'apparente au coefficient de partage. Ce facteur, sans dimension, peut aussi être traduit par le rapport du temps passé par une espèce dans la phase stationnaire par rapport au temps passé, par cette même espèce, dans la phase mobile. Il peut être déterminé expérimentalement par $k'=(t_r-t_m)/t_m$ avec t_r le temps de rétention de l'espèce considéré et t_m le temps mort de la colonne (temps passé dans la colonne par une espèce non retenue)

Deux sels, un de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) et un autre de tétrathiomolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, Sigma-Aldrich), sont utilisés pour les essais de spéciation du molybdène. Ils sont dissous dans une solution de soude ($\text{pH}=11$), préalablement dégazée par un bullage d'azote à des concentrations de $2,07 \cdot 10^{-4}\text{M}$ en molybdate et $7,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ en tétrathiomolybdate. L'éluant est composé de $0,002\text{M}$ TBAOH (Fluka), $0,001\text{M}$ Na_2CO_3 (dans un mélange acétonitrile-eau 25/75 (v/v)). (Weiss et al. 1988). L'élution se fait isocratiquement avec des débits variant de $0,5$ à 1mL/min . Le volume d'injection est de $50\mu\text{L}$. La solution régénérante pour le supresseur de conductivité est une solution de H_2SO_4 à 10mN .

Les essais sont effectués en passant la solution de molybdate seule, celle de tétrathiomolybdate seule puis un mélange des deux (50/50 v/v). Des ajouts dosés ainsi que des gammes d'étalonnage ont été effectués pour permettre l'identification certaine des différents pics obtenus.

Remarque : Le sel de molybdate se dissout bien, contrairement au sel de tétrathiomolybdate pour lequel il reste en solution de petites particules même après plusieurs heures d'agitation et passage dans un bain à ultrason. Les concentrations en tétrathiomolybdate sont donc surestimées par rapport aux concentrations réelles.

III. 1. 2. Couplage HPLC – ICP-MS

Le couplage de la chromatographie ionique à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse alliant le haut pouvoir de séparation de l'HPLC à la grande spécificité du détecteur de masse. Le couplage de ces deux méthodes, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces.

L'ICP-MS est composé de trois parties distinctes. La source (torche à plasma) où a lieu l'ionisation, le système dispersif assurant la séparation des ions moléculaires selon leur rapport masse/charge et enfin le détecteur, mesurant l'abondance relative de chaque ion. Une interface, située entre la torche et le spectromètre de masse, permet de passer de la pression atmosphérique à la pression de fonctionnement du spectromètre de masse (inférieure à 10^{-3}Pa) (Figure 16).

En sortie de colonne, l'échantillon est introduit dans la chambre de nébulisation à l'aide d'une pompe péristaltique où il est transformé en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre $6\,000$ et $10\,000\text{ }^\circ\text{C}$), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser l'échantillon. Les ions moléculaires formés sont ensuite introduits dans le système de détection (quadripôle). Il est constitué de quatre barres parallèles associées électriquement deux par deux. Les champs électriques appliqués communiquent un mouvement oscillatoire complexe aux ions. Ce mouvement est décrit par des équations dites de Mathieu et décrivent que seul les ions ayant une valeur du rapport masse/charge précise (choisie par l'utilisateur) gardent une trajectoire stable et sont transmis par le quadripôle au détecteur. Les autres ions ont une oscillation instable, entrent en collision avec les barres du quadripôle et sont perdus. Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique très faible arrivant du système dispersif, en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes. Le spectre de masse est présenté sous la forme d'un histogramme, représentant l'abondance (intensité verticale du pic), en fonction du rapport masse/charge (m/z). La hauteur des pics est proportionnelle à la quantité d'ions de chaque masse.

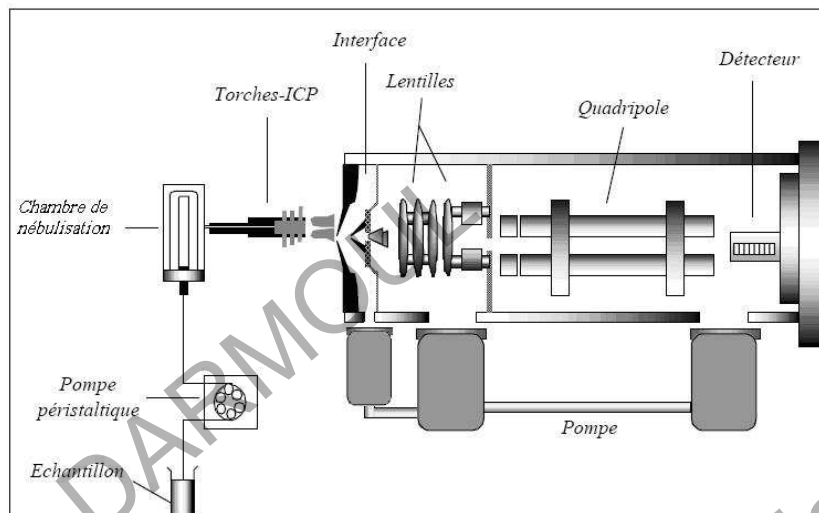


Figure 16 : Schéma général de l'ICP-MS

Lors des tests de propreté (en molybdène) des produits entrant dans la composition de l'éluant, un problème important est apparu. Le pourcentage d'acétonitrile présent dans l'éluant suffit à éteindre la flamme du plasma. Ce phénomène est imputable à une nébulisation peu efficace due à la viscosité de l'échantillon. Le couplage ne pourra donc pas être réalisé avec l'ICP-MS utilisé par le laboratoire. Après plusieurs recherches d'équipes travaillant en phase organique et susceptible de nous accueillir, le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de Pau, nous a renvoyé une réponse positive. Ils nous accueilleront les 16 et 17 juin prochains pour deux journées de tests. La date-butoir de rendu du rapport de stage étant le 16 juin, les résultats de ces tests seront présentés lors de la soutenance et seront incorporés au rapport sous forme d'annexe.

Nous utiliserons un Elan 6000 (Perkin-Elmer) avec une chambre de nébulisation cyclonique refroidie. De l'oxygène sera ajouté à hauteur de 6 à 7% pour empêcher les dépôts de carbone sur les cônes.

Dans un premier temps, des tests de couplage se feront à l'aide de solutions étalon (molybdate de sodium, tetrathiomolybdate d'ammonium) couvrant une gamme de concentration allant de 0.1 à 100 nM. Dans un second temps, les tests porteront sur des échantillons provenant de la zone anoxique du lac Pavin où les thiomolybdates sont potentiellement présents. Le choix d'un standard interne n'a pas encore été défini mais nous orientons notre choix vers un standard cationique (pas de rétention sur la colonne), comme le ^{133}Cs ou l' ^{115}In .

Des échantillons ont été prélevé par Didier Jézéquel et Patrick Albéric lors de la mission MX-19 (Projet METANOX) du 28 au 30 Avril 2008 au niveau de la station 31T 0491190 / 5038071, située à 70 mètres du centre du lac Pavin. (Annexe I)

III. 2. Modélisation

III. 2. 1. Caractéristiques du lac Pavin

Le lac Pavin se situe dans le Massif Central, près de la commune de Besse-et-Saint-Anastaise (Puy de Dôme) à 35 km au Sud-ouest de Clermont-Ferrand. Il s'est formé récemment à l'échelle géologique (entre 3500 et 6600 ans) dans le cratère d'un ancien volcan⁵ de la chaîne des Monts Dorés à la fin de la période d'activité de cette dernière.

5 Le volcan accueillant le lac est constitué d'un maar, une dépression formée à la suite d'une explosion violente produite par la rencontre d'un magma ascendant et d'une nappe d'eau souterraine (éruption phréato-magmatique)

Situé à une altitude de 1197m et de forme presque circulaire, le lac Pavin dessine une topographie en forme de cône, de 92 mètres de profondeur maximale pour une surface de 0,445 km². Ses caractéristiques en font le lac le plus profond d'Auvergne. Il est entouré d'une forêt et bordé de falaises à pic sur son côté Est ce qui en fait un site remarquablement protégé des vents.

Une de ses caractéristiques principales réside dans la présence permanente d'une couche profonde anoxique appelée « monimolimnion » et donnant au lac son caractère méromictique. La stabilité de cette couche est favorisée par la morphologie du lac. En effet, il présente une valeur de creux ($\text{Profondeur}_{\text{max}}/\text{surface}^{1/2}$) de 0,138 (Delebecque, 1898).

Les profils des paramètres physico-chimiques (oxygène dissous, conductivité spécifique, composés dissous) mettent en évidence une couche, le « mésolimnion », située entre 60 et 70 mètres de profondeur, où s'établit un fort gradient chimique (Viollier et al. 1995 ; Michard et al., 1994). L'augmentation brutale de la concentration en composés dissous dans le mésolimnion conduit à une densité plus importante des eaux du monimolimnion. Ce phénomène renforce ainsi la stratification, malgré une augmentation de température de 1°C. Le confinement des masses d'eau profondes et leur immobilité suffit à ce léger réchauffement. (Aeschbach-Hertig et al, 2002).

Le monimolimnion, localisé en dessous de 70 mètres est strictement anoxique, riche en composés réduits dissous ainsi qu'en gaz dissous (CO₂, H₂S), produits de la minéralisation de la matière organique. Ce compartiment n'est pas affecté par les brassages saisonniers contrairement au mixolimnion. Ses eaux subissent un brassage bi-annuel (novembre/décembre et mars/avril) causé par les variations de températures saisonnières. En été, une stratification directe s'établit. En hiver, une couche de glace se forme sur le lac, les eaux de surface se refroidissant plus vite plongent, provoquant une stratification indirecte.

Des observations régulières indiquent que le niveau du lac reste stable (avec une incertitude de 50 cm) depuis au moins plusieurs décennies (Assayag et al., sous presse). Les flux hydriques d'entrée sont les précipitations directes estimées à 18 L.s⁻¹ et les rivières situées tout autour du lac, dont le débit d'entrée global est estimé à 20 L.s⁻¹. Les flux de sortie sont l'évaporation (7 L.s⁻¹) et l'exutoire (Couze Pavin, 50 L.s⁻¹). Un bilan hydrique du lac en considérant ces données montre un déficit d'environ 20 L.s⁻¹. Il a été proposé par de nombreux auteurs, l'existence de sources sous lacustre équilibrant ce bilan. (Viollier et al., 1997 ; Aeschbach-Hertig et al, 2002).

III. 2. 2. Le molybdène dans le lac Pavin

Dans la zone oxygénée du lac, le molybdène est sous sa forme stable d'ion molybdate (MoO₄²⁻). La concentration de cette espèce dissoute varie peu entre 0 et 60 mètres de profondeur. Cependant, une variation saisonnière est observée dans deux zones distinctes. Une consommation du molybdate est observée entre 5 et 10 mètres principalement au mois de juin, due à la présence de phytoplanctons. La consommation de Mo par ces organismes est nécessaire au fonctionnement de certaines de leurs enzymes, dont celle du cycle de l'azote. Une seconde décroissance est observée entre 50 et 60 mètres due à son adsorption sur les oxydes de manganèse. Ces oxydes interagissent avec les ions molybdate MoO₄²⁻ et précipitent jusqu'à l'interface oxic/anoxique qui se situe dans le lac Pavin, dans la colonne d'eau et pas au niveau du sédiment. Ce composé est réduit (reformation de Mn²⁺ et de MoO₄²⁻), ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la concentration en Mo dissous à l'interface oxic/anoxique.

Une forme de molybdène particulaire apparaît proportionnellement au pic de H₂S qui se trouve entre 60 et 70 mètres de profondeur. Les trente derniers mètres de la colonne d'eau sont totalement anoxiques et les concentrations en sulfures dissous s'élèvent à 15 µM. On peut y observer une forte diminution des concentrations en molybdène dissous dans la zone du pic de production des sulfures, de 10 à 4 nM environ (Viollier et al., 1995). De très récents travaux sur la zone anoxique du lac ont permis de mettre en évidence la présence de S⁰ à des teneurs micromolaires ainsi que la présence de FeS colloïdal (Ciglenec et al. 2006). On peut noter aussi la présence de framboïdes de pyrite dans les dix premiers centimètres de sédiments.

Ce lac présente par conséquent les conditions idéales pour permettre la formation et la présence pérenne des thiomolybdates, espèces réactives intermédiaires jouant un rôle essentiel dans le scénario proposé de précipitation du molybdène.

III. 2. 3. Le modèle

AQUASIM, logiciel développé par l'EAWAG (institut fédéral suisse de sciences aquatique et de technologie) est un modèle de transport réactif utilisé pour l'identification et la simulation de systèmes aquatiques. Il permet à ses utilisateurs de définir la composition spatiale et temporelle d'un système aquatique, composé de compartiments reliés les uns aux autres par des liens advectifs et diffusifs. L'utilisateur est libre de spécifier n'importe quel jeu de variables et de processus actifs. Le programme est également doté de fonctions mathématiques permettant une analyse statistique des données (Reichert, 1998).

L'utilisation de ce modèle répond au besoin d'identifier les facteurs gouvernant, d'une part, le cycle du molybdène dans le lac Pavin et d'autre part, sa spéciation isotopique à travers les isotopes ^{95}Mo et ^{98}Mo . Les résultats permettront ainsi de mettre en relation les fractionnements isotopiques observés dans le lac avec deux processus géochimiques identifiés : l'adsorption sur les oxydes de manganèse et la formation (supposée) des thiomolybdates.

Le modèle, construit autour de deux variables (Mo dissous et Mo particulaire), permettra de simuler le comportement du molybdène entre ces deux phases.

L'invariance de la température et des concentrations dans le plan horizontal a été vérifiée dans le lac Pavin par Michard et al. (2003). Il peut donc être représenté par un modèle à une dimension (la profondeur).

D'une manière générale, les lois de conservation s'expriment grâce à l'équation 5.

$$\frac{\partial \hat{p}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{j}}{\partial z} = \hat{r}$$

Equation 5 : Equation de conservation de la matière (Aquasim User Manual)

Avec, $\hat{p}$, la conservation de la quantité de matière présente par unité de longueur

$\hat{j}$, la conservation de la quantité de matière transportée par unité de temps (flux 1D)

$\hat{r}$, la quantité de matière produite par unité de longueur et par unité de temps (terme source)

Dans le modèle, chaque terme de l'équation de conservation est défini par 8 autres grandeurs. On obtient un système de 8 équations différentielles. Une condition limite est imposée à chacune d'elle permettant au logiciel de résoudre ce système complexe. (Annexe II)

III. 2. 3. a. Paramètres de la modélisation

La première étape consiste à préciser les caractéristiques physiques de la colonne d'eau et du lac (géométrie, coefficient de diffusion turbulente, densité des masses d'eau, valeur de la gravité, propriétés des espèces dissoutes et particulaires). Dans ce modèle, le transport des espèces est contrôlé par la diffusion turbulente représentée par le coefficient K_z . Il intervient dans le modèle comme une variable dépendante de la profondeur et du temps. Les valeurs de coefficient de diffusion turbulente sont reprises de (Aeschbach-Hertig et al, 2002) (Annexe III.1).

Le modèle requiert ensuite de spécifier les sources de molybdène. Trois sources sont considérées : l'apport des rivières, l'infiltration sous lacustre dans le mixolimnion et la source minérale du monimolimnion (Annexe III.2). Les apports ne le sont qu'en molybdène dissous, le particulaire étant considéré négligeable dans les sources. Les conditions aux limites du modèle, à savoir les débits de ces

sources et leur teneur en molybdène sont tirées de (Assayag et al., sous presse) et de (Thiam et al., thèse en cours) respectivement.

Deux processus sont introduits dans le modèle.

Au voisinage de l'interface redox, on observe une forte réactivité des oxydes de manganèse avec au dessus une précipitation modérée et en retour une intense dissolution en dessous. Les valeurs de vitesse de précipitation et de dissolution du molybdène sur ces oxydes ont été adaptées pour le molybdène, d'après les quantités de manganèse dissous par m^3 et par jour dans le lac (Michard et al., 2003) (Figure 17). En gardant le rapport des vitesses de précipitation/dissolution des oxydes de manganèse constant, on peut déduire celles pour le molybdène en appliquant un facteur correctif, pris initialement comme le rapport des concentrations molybdène/manganèse retrouvée dans le lac Pavin ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$).

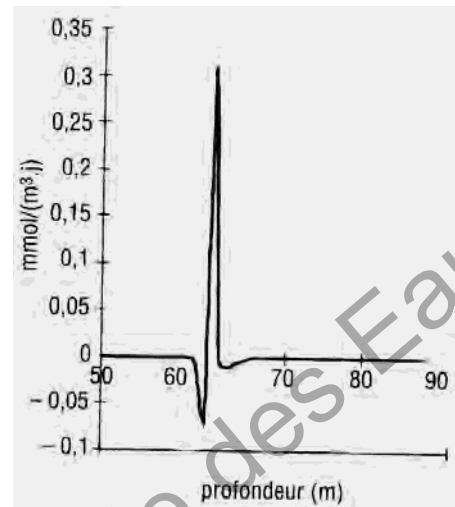


Figure 17 : Quantité de manganèse dissoute par m^3 et par jour en fonction de la profondeur.

Le second processus introduit dans le modèle est la précipitation du molybdène sous forme de thiomolybdates, espèces soupçonnées de jouer un rôle important dans le scénario de précipitation du molybdène dans les environnements euxiniques. Le processus se réalise dans la zone anoxique du lac où la concentration en sulfures est suffisante à la formation de thiomolybdates (Annexe III.3).

Enfin, des profils de molybdène dissous (Viollier et al., 1995) et particulière (Viollier et al., 1997) sont utilisés comme conditions initiales. Les tests préliminaires ont montré qu'un état stationnaire est atteint pour environ 250 ans. Nous avons donc décidé de conduire la simulation sur une période de 500 ans.

III. 2. 3. b. Intégration des données isotopiques

De récents résultats ont montré que globalement, le lac Pavin présente un enrichissement en isotopes lourds du molybdène ($\delta^{98/95}Mo > 0$). Par contre, de larges différences du rapport $^{98}Mo/^{95}Mo$ dans les différents compartiments du lac (Communication personnelle Thomas F. Nägler, 2008), suggère un fort fractionnement isotopique du molybdène dans le lac (Figure 18). Les eaux profondes du lac (profondeur inférieure à 60 m) sont isotopiquement plus légères que les eaux situées au dessus malgré un apport important en ^{98}Mo comparé au ^{95}Mo ($\delta^{98/95}Mo = 1.25\%$).

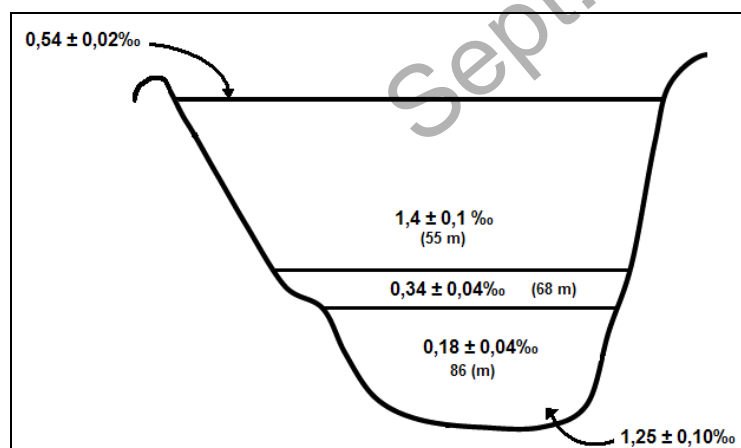


Figure 18 : Valeurs de $\delta^{98/95}Mo$ dans le lac Pavin (Collaboration Nägler, 2008)

Les compositions isotopiques sont généralement données en δ qui correspond aux déviations par rapport à une valeur standard, définie par : $\delta^{98/95}\text{Mo} = \left(\frac{R_{\text{Echantillon}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$

avec $R_{\text{Echantillon}}$ le rapport $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ dans l'échantillon et R_{Standard} le rapport correspondant dans le matériau de référence (Johnson Matthey ICP standard solution, lot 602332B). La valeur R_{Standard} utilisé pour les calculs est 1,5099 (Siebert et al. 2001).

Ayant des valeurs de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ pour deux sources (rivières et source minérale), les apports en ^{98}Mo et ^{95}Mo peuvent être distingués et calculés (Annexe III. 4).

Le facteur de fractionnement isotopique est désigné par α . Il est défini comme le rapport entre les rapports isotopiques du composé d'origine et du nouveau composé formé. Dans le modèle, ce coefficient intervient au niveau des vitesses de réaction, l'isotope léger (^{95}Mo) réagissant plus vite que le lourd (^{98}Mo). Ainsi, pour un même processus, on définit des vitesses de réactions différentes pour les deux isotopes.

Pour le processus d'adsorption/dissolution de Mo sur les oxydes de manganèse, un coefficient de fractionnement isotopique a été défini ($1,0018 \pm 0,0005$), mais pour le rapport $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ (Barling et al., 2004). Cette valeur sera utilisée en première approximation car aucune valeur de coefficient de fractionnement n'est donnée pour les masses 98 et 95.

Pour le second processus (formation des thiomolybdates), aucun coefficient de fractionnement n'est décrit dans la littérature. Il sera pris, du moins en première approximation, égal à celui utilisé pour l'adsorption sur les oxydes de manganèse. Cependant, il est important de noter que les valeurs de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ dans des milieux euxiniques et dans l'eau de mer ($\sim 2,25\%$) sont très proches l'une de l'autre (différence inférieure à $0,5\%$). Cette observation suggère que le fractionnement induit par la transformation en thiomolybdates est plus faible que celui induit par l'adsorption sur les oxydes de manganèse ($\delta^{98/95}\text{Mo} \sim 3\%$) (Anbar, 2004).

On utilisera la relation donc la relation : Vitesse de réaction ^{95}Mo = Vitesse de réaction ^{98}Mo * α

Pour pouvoir déterminer l'impact de chaque processus sur le comportement du molybdène ainsi que sur sa composition isotopique, il convient de les étudier séparément.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV. 1. Séparation molybdate / tétrathiomolybdate

Les premiers résultats de séparation (débit $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) ont permis de mettre en évidence le temps de rétention du molybdate, du tétrathiomolybdate ainsi que ceux des différents intermédiaires thiosubstitués.

Pour le molybdate seul, on observe un pic d'ion significatif aux alentours de 6,4 minutes (Figure 17).

Pour le tétrathiomolybdate seul, on retrouve le pic du molybdate au même temps de rétention que précédemment ainsi que trois autres pics : 2 petits vers 9,36 min et 12,10 min et un troisième plus gros et étalé situé vers 28,30 min. Les deux petits pics correspondent au di- et trithiomolybdate, le troisième au tétrathiomolybdate. (Figure 18).

Une gamme d'étalonnage ainsi que des ajouts dosés ont permis d'identifier les caractéristiques de rétention du molybdate et du tétrathiomolybdate. Ainsi des temps de rétention de $6,39 \pm 0,06 \text{ min}$ et $28,31 \pm 0,05 \text{ min}$ ont été déterminés pour le molybdate et le tétrathiomolybdate respectivement. (Annexe IV)

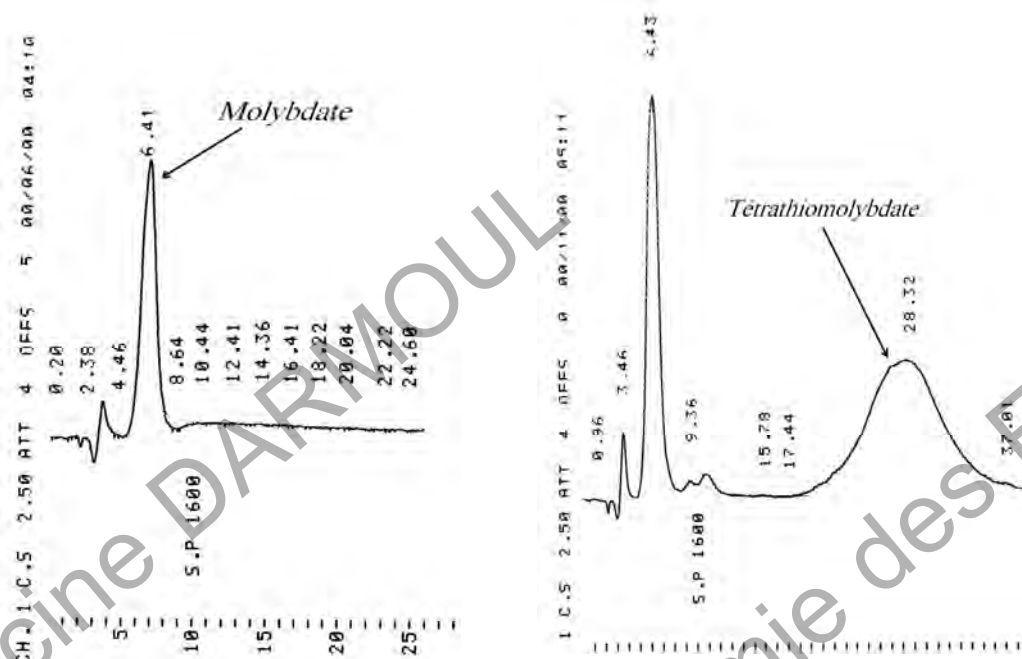


Figure 19 : Chromatogramme molybdate ($2,07 \cdot 10^{-4}$)

Figure 20 : Chromatogramme tétrathiomolybdate ($7 \cdot 10^{-4}$ M)

La présence du molybdate ainsi que des intermédiaires thiosubstitués dans le chromatogramme du tétrathiomolybdate seul peut s'expliquer par la dégradation de ce dernier (hydrolyse). Seul l'espèce monothiomolybdate n'est pas visible sur le chromatogramme, sans doute mal séparée du molybdate dans les conditions analytiques employées ou bien tout simplement pas présente.

Afin de vérifier qu'il n'y a pas d'interférence et bien une séparation des deux espèces, une solution de mélange molybdate/tétrathiomolybdate (50:50) (v/v) a été réalisée. En même temps, le débit d'éluant a été fixé à $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ avec pour objectif une séparation plus efficace du molybdate et du monothiomolybdate (Figure 19).

On observe bien la séparation des cinq espèces de molybdène présentes. Les temps de rétention ont bien sur augmentés (durée du chromatogramme 70 min) et le pic du monothiomolybdate apparaît juste après celui du molybdate, mais n'est pas encore parfaitement séparé. La ligne de base présente de nombreux pics négatifs dont la cause n'a pas été identifiée. On peut voir aussi une augmentation de la taille du pic du molybdate du à « l'apport » en MoO_4^{2-} de la dégradation du tétrathiomolybdate.

Enfin, plusieurs gammes de concentration d'éluant ont été réalisées afin d'améliorer les paramètres d'élution (temps de rétention et forme des pics). Un éluant plus concentré permet la réduction du temps de rétention des différentes espèces ainsi que la forme des pics (plus affinés) mais la séparation est moins bonne qu'avec l'éluant d'origine (en particulier la séparation molybdate/monothiomolybdate).

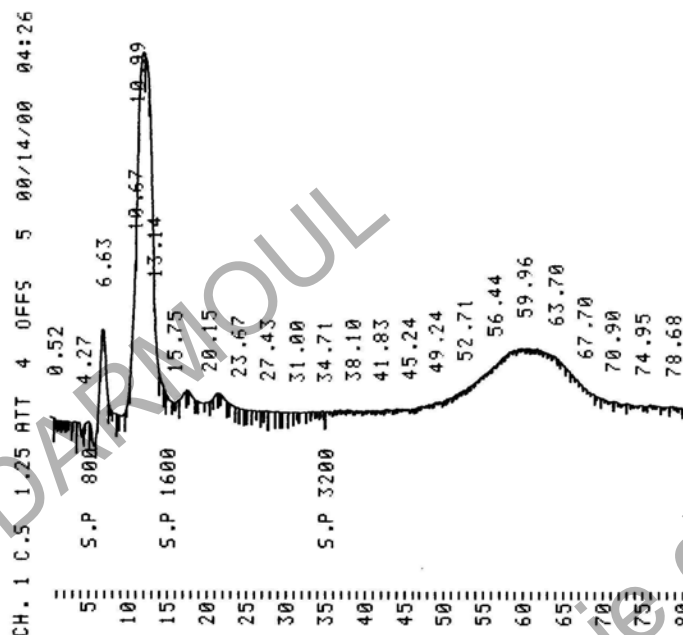


Figure 21 : Mélange molybdate ($2.07.10^{-4}$) / tétrathiomolybdate (7.10^{-4}) 50 : 50 (v/v) . Débit 0,5ml/min

IV. 2. Couplage HPLC-ICP-MS

Comme écrit, les résultats seront communiqués sous forme d'annexe au présent rapport

IV. 3. Modélisation

IV. 3. 1. Sources seules

Les concentrations de molybdène (^{95}Mo et ^{98}Mo) dissous et particulaire dans le lac ont été modélisées en ne tenant compte, dans un premier temps, que des sources. Cette étape permet de déterminer l'impact de celles-ci sur la distribution du molybdène dans la colonne d'eau et un éventuel fractionnement isotopique (Figure 20).

On observe une augmentation de la concentration en molybdène dissous à partir de 61 m pour devenir constante en dessous de 68 m. L'augmentation est de moins en moins marquée au cours du temps et plus visible pour le ^{95}Mo , moins concentré que son homologue. Ces observations s'expliquent par le fait que les sources sont plus enrichies en ^{98}Mo qu'en ^{95}Mo ($\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{rivières}} = 0,54\text{‰}$ et $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{SourcesMinérales}} = 1.25\text{‰}$).

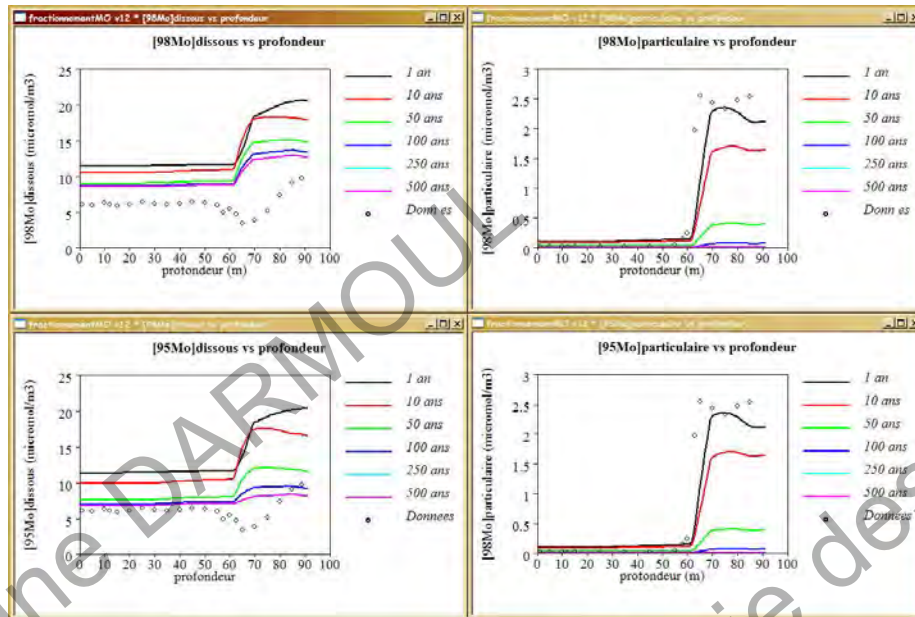


Figure 22 : Modélisation ^{98}Mo et ^{95}Mo , dissous et particulaire – Aucun processus actif

Les profils obtenus de ^{98}Mo et ^{95}Mo particulaire sont similaires. Dans la zone oxygénée, le modèle ne montre pas (ou très peu) la présence de molybdène particulaire. Pendant les 40 premières années de la simulation, une augmentation rapide est observée aux alentours de 61m puis le profil devient constant à partir de 68 mètres. Au cours de la simulation, aux alentours de 70 mètres, la concentration en molybdène particulaire chute rapidement pour devenir quasi nulle au bout d'un siècle. Cette diminution est due à la sédimentation du molybdène particulaire (propriété intrinsèque des espèces particulaires du modèle, fixé ici à $0,5 \text{ m.j}^{-1}$), mais aussi due au fait que le modèle ne « fabrique » pas de molybdène particulaire, tous les processus étant pour le moment inactifs.

Du point de vue isotopique, en dessous de 63 mètres, on observe un enrichissement en isotope lourd de la phase dissoute (augmentation de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ au cours du temps).

Dans les 60 premiers mètres de la colonne d'eau, on observe une valeur de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ constant et négatif ($\sim -1,6\%$), indiquant un enrichissement en ^{95}Mo (ou un appauvrissement en ^{98}Mo) dans la colonne d'eau (Figure 21).

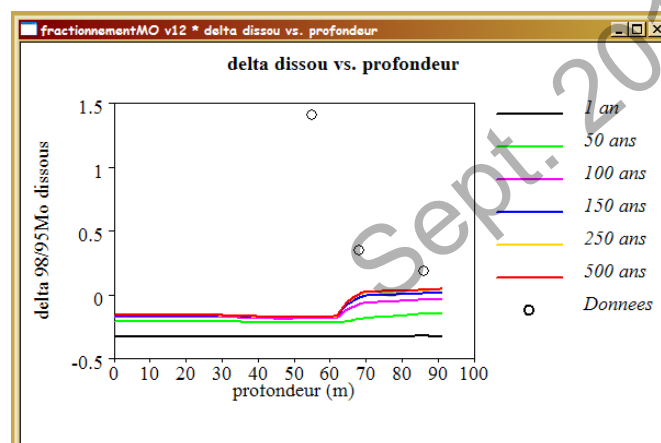


Figure 23 : $\delta^{98/95}\text{Mo}$ en fonction de la profondeur - Aucun processus actif

Les sources considérées dans le modèle jouent donc un rôle non négligeable dans la distribution isotopique du molybdène dans le lac. La différence des proportions de ^{98}Mo et ^{95}Mo dans les sources du lac permet d'expliquer en partie les valeurs de fractionnement observées dans le mésolimnion et le monimolimnion. Par contre, la valeur de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ mesurée à 55 mètres (1,4‰) n'est pas du tout

expliqué. Le modèle calcule une valeur négative alors qu'une composition isotopique enrichie en ^{98}Mo est attendue. En effet, nous n'avons pu, par manque de données, différencier les isotopes ^{98}Mo et ^{95}Mo . Du coup le rapport des deux isotopes vaut 1. La différence $R_{\text{Echantillon}} - R_{\text{Standard}}$ est donc négative ($1 - 1,5099$) et conduit à des valeurs de $\delta^{98/95}\text{Mo}$ négatives elles aussi, comme observée dans la partie supérieure du lac.

IV. 3. 2. Individualisation des processus

IV. 3. 2. a. Adsorption sur les oxydes de manganèse

Les profils de concentration de Mo dissous obtenus sont très légèrement supérieurs à ceux obtenus précédemment ($+1-3\mu\text{mol.m}^{-3}$ avec un maximum situé à 63 mètres). Pour le molybdène particulaire, on observe toujours la diminution rapide au cours des concentrations de Mo particulaire dans la partie inférieure du lac (Figure 22).

Vers 63 mètres, zone de dissolution des oxydes de manganèse, on observe une concentration négative en molybdène particulaire.

Ces valeurs négatives sont dues à la formulation du processus dans le modèle. L'étude de la vitesse de précipitation des oxydes de manganèse dans le lac Pavin montre que la dissolution des oxydes est quatre fois plus intense que leur formation (Michard et al., 2003). Ainsi la vitesse d'adsorption du molybdène sur ces oxydes (formation de Mo particulaire) est 4 fois plus faible que la dissolution de ces phases porteuses (formation Mo dissous). Le modèle « crée » du molybdène dissous, en puisant dans une quantité de molybdène particulaire insuffisante : seulement $\frac{1}{4}$ du molybdène particulaire dissous a « réellement » été préalablement adsorbé sur les oxydes de manganèse.

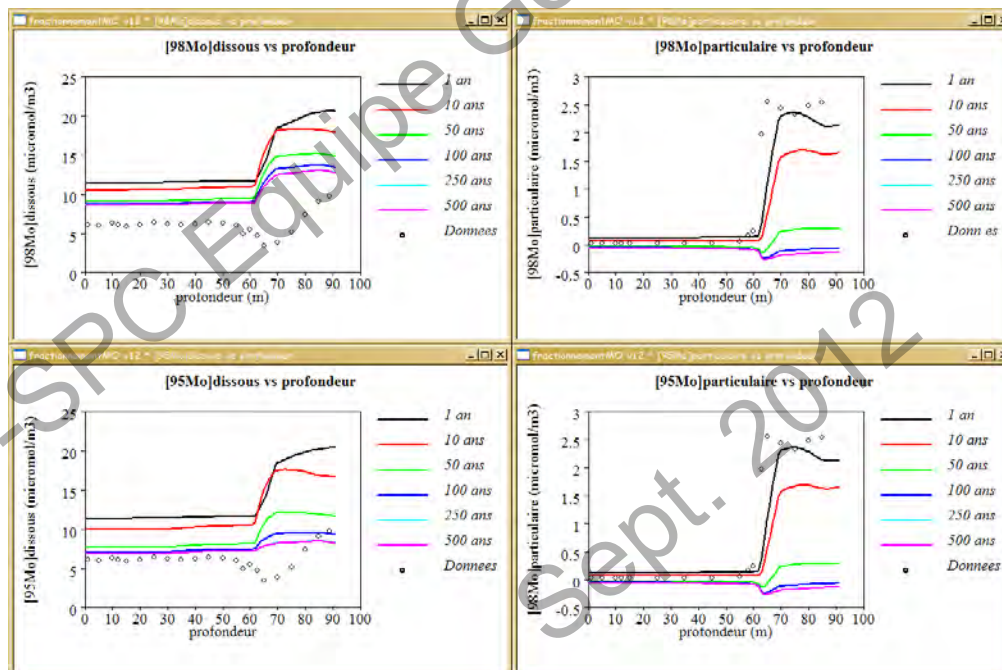


Figure 24 : ^{98}Mo et ^{95}Mo , dissous et particulaire vs Profondeur – Processus actif : adsorption/dissolution sur les oxydes de manganèse.

A l'image des très légères différences de concentrations observées pour le molybdène dissous, la composition isotopique est elle aussi peut changée (Figure 23).

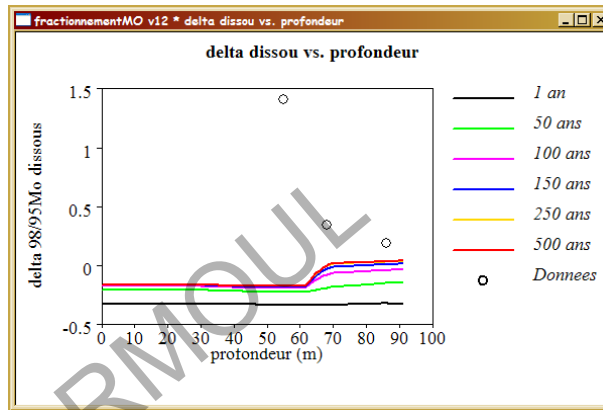


Figure 25 : $\delta^{98/95}\text{Mo}$ en fonction de la profondeur - Processus actif : adsorption/dissolution sur les oxydes de manganèse.

A l'aide de ces résultats, on peut calculer la différence $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}} - \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Processus MnOx}}$ en fonction de la profondeur (Figure 24).

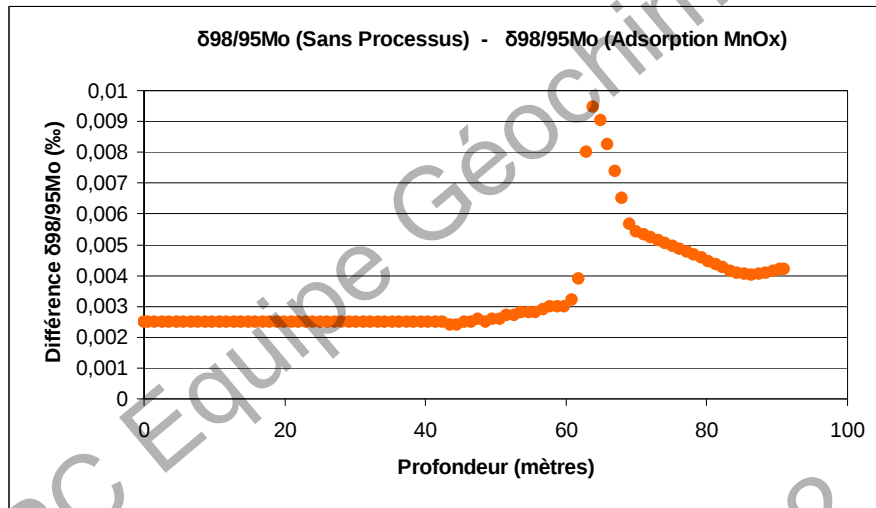


Figure 26 : Différence $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}} - \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Processus MnOx}}$ en fonction de la profondeur

La différence positive indique que le $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}}$ est supérieur à $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Processus MnOx}}$. Le maximum de différence (+0,0096‰) est atteint à une profondeur de 63 mètres, zone de dissolution de ces phases porteuses. En d'autres termes, l'adsorption/dissolution du molybdène sur les oxydes de manganèse crée un fractionnement enrichissant la phase dissoute en isotope léger.

Le ^{95}Mo s'adsorbe plus vite que le ^{98}Mo sur ces oxydes, créant un enrichissement en isotopes lourds de la phase dissoute. Lors de la dissolution, c'est toujours le ^{95}Mo qui est le plus rapidement remis en suspension (induisant un enrichissement en isotopes lourds de la phase particulaire, donc un enrichissement en isotopes légers de la phase dissoute). L'importance du processus de dissolution (par rapport à l'adsorption) permet d'expliquer l'enrichissement modélisé. L'intégration du processus d'adsorption/dissolution du molybdène sur les oxydes de manganèse, tel qu'il a été formulé, ne permet cependant pas de mieux expliquer la distribution isotopique observée dans le lac Pavin.

Il est clair que le processus de précipitation/dissolution n'est pas bien traduit dans le modèle. Telle qu'elle est écrite dans le modèle, la réaction de dissolution est prépondérante, éclipant totalement la réaction d'adsorption du molybdène et du même coup son fractionnement induit. C'est cette dernière qui a été identifiée comme responsable d'un fractionnement isotopique (enrichissement en isotope

lourd de la phase dissoute). Le fait que la réaction « complémentaire » (dissolution) soit prépondérante conduit à une situation d'enrichissement opposée aux valeurs mesurées.

IV. 3. 2. b. Précipitation via la transformation en thiomolybdates

L'activation de ce processus implique cette fois-ci des changements plus notables (Figure 25). De manière générale, dans la phase dissoute, on observe un prélèvement plus important de l'isotope ^{95}Mo par rapport à son homologue ^{98}Mo , en accord avec la théorie du fractionnement isotopique. De plus, les concentrations de molybdène particulaire sont fortement corrélées au profil de concentration mesuré dans le lac (Viollier et al., 1997)

La vitesse de formation des thiomolybdates (prise initialement à $1 \mu\text{mol.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$ arbitrairement) a été modulée afin d'obtenir des profils modélisés se rapprochant au maximum des profils mesurés. La valeur retenue est de $0,3 \mu\text{mol.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$.

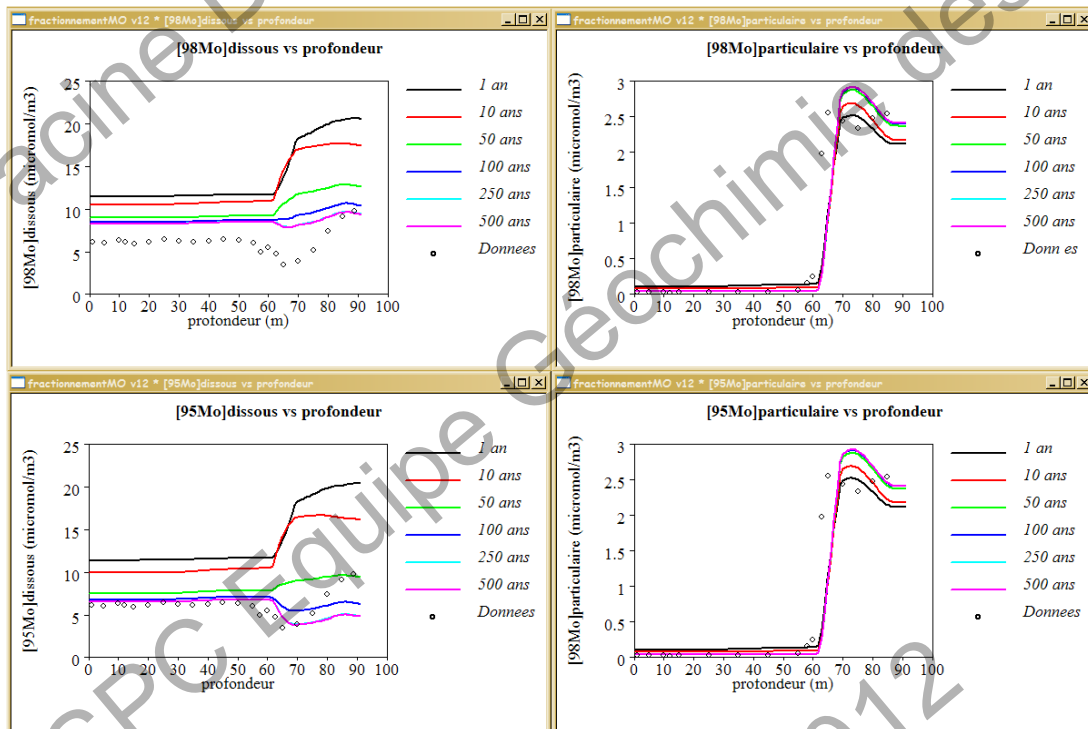


Figure 27 : ^{98}Mo et ^{95}Mo , dissous et particulaire vs Profondeur – Processus actif : formation des thiomolybdates

La composition isotopique calculée par le modèle est maintenant en bonne adéquation avec les valeurs mesurées à 68 et 86 mètres. Par contre, la composition isotopique à 55 mètres n'est absolument pas expliquée par le modèle (Figure 26).

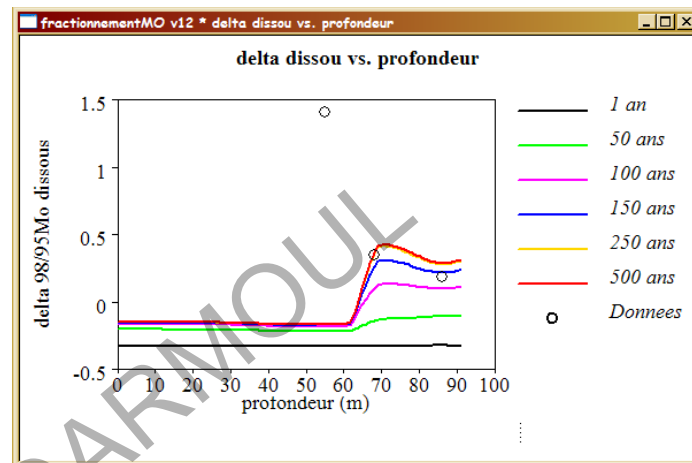


Figure 28 : $\delta^{98/95}\text{Mo}$ en fonction de la profondeur – Processus actif : formation de thiomolybdates

De la même manière que précédemment, la différence $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}} - \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{FormationThiomolybdates}}$ est calculée en fonction de la profondeur (Figure 27). La valeur négative de cette différence indique que le processus de formation des thiomolybdates induit un fractionnement enrichissant la phase dissoute en isotope lourd. En effet, le ^{95}Mo réagit plus rapidement que le ^{98}Mo avec les sulfures présents dans le milieu et passe donc plus rapidement sous forme particulaire (thiomolybdates). Le maximum de différence (-0,482‰) est atteint à une profondeur de 70 mètres, zone de formation préférentielle de ces espèces.

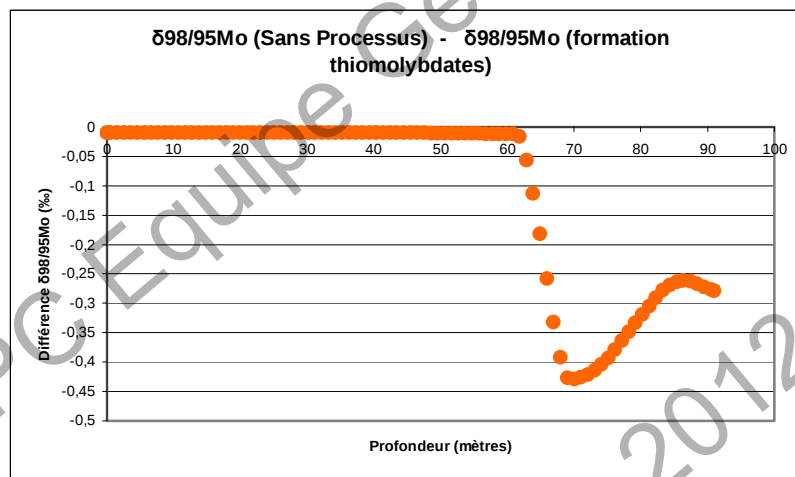


Figure 29 : Différence $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}} - \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{FormationThiomolybdates}}$ en fonction de la profondeur

IV. 3. 3. Réunion des processus

Les profils de concentrations ressemblent fortement à ceux obtenus à l'étape précédente, en accord avec le fait que processus d'adsorption/dissolution sur les oxydes de manganèse n'est que très peu visible (Figure 28). Il en va de même pour la composition isotopique du lac (Figure 29) ainsi que pour la différence $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Sans Processus}} - \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{Avec Processus}}$ (Figure 30). On peut tout de même noter que cette différence est légèrement plus faible (-0,397‰) que celle calculée lorsque le processus de formation des thiomolybdates était seul, due à l'enrichissement de la phase dissoute en isotope léger induit par l'adsorption du Mo sur les oxydes de manganèse.

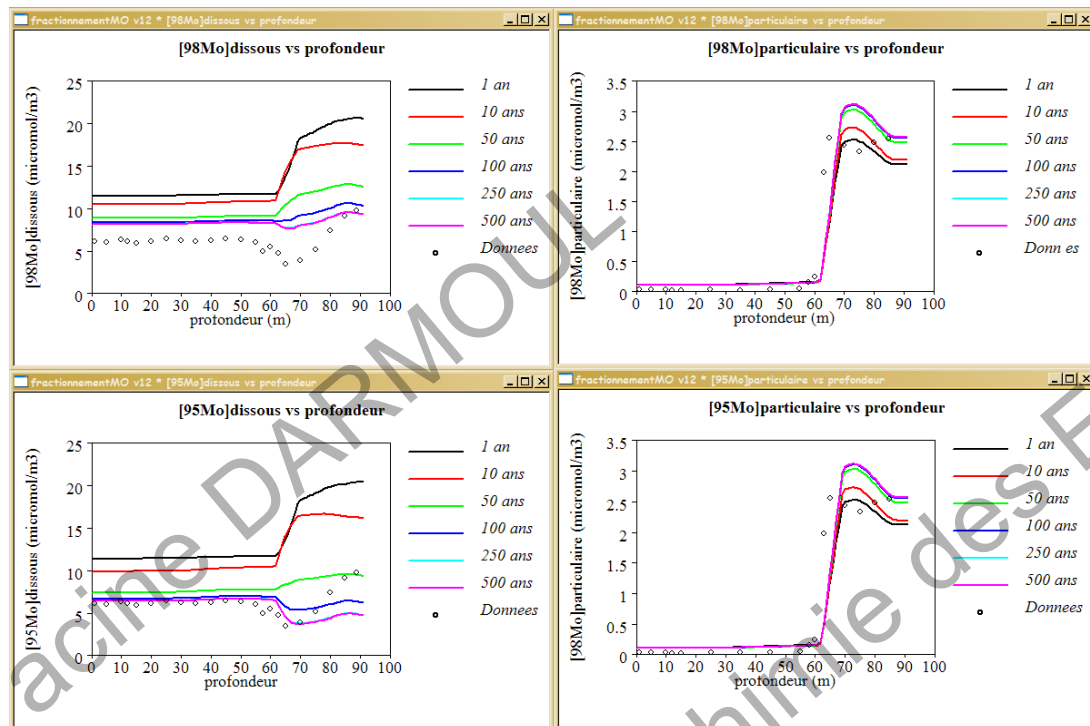


Figure 30 : ^{98}Mo et ^{95}Mo , dissous et particulaire vs Profondeur — Tous les processus sont actifs

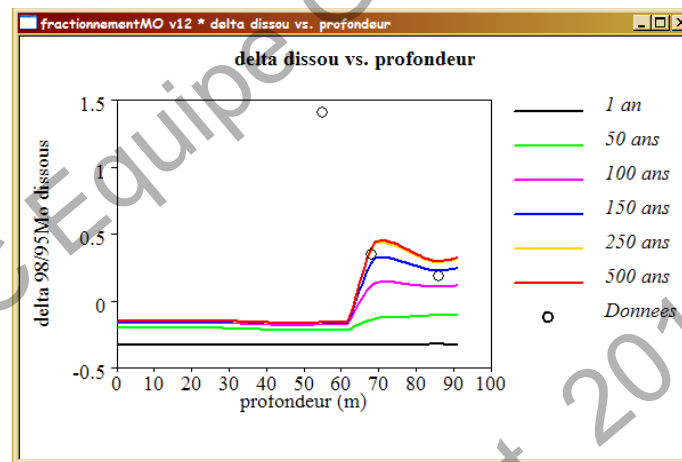


Figure 31 : $\delta^{98/95}\text{Mo}$ en fonction de la profondeur — Tous les processus sont actifs

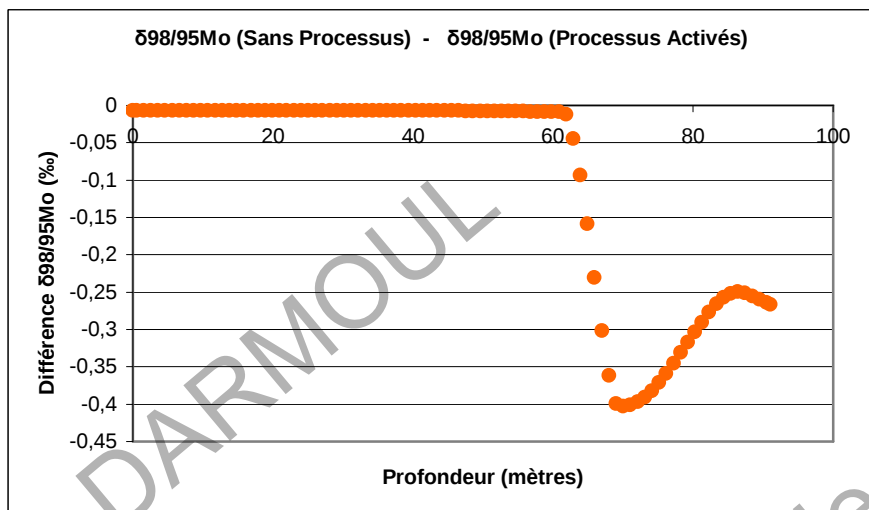


Figure 32 : Différence $\delta^{98/95}Mo_{Sans\ Processus} - \delta^{98/95}Mo_{Processus}$ en fonction de la profondeur

IV. 3. 4. Conclusions et discussion

Les apports en molybdène du lac, (présentant déjà un fort fractionnement isotopique), ainsi que la formation de thiomolybdates semblent expliquer la composition isotopique du mésolimnion (point à 68m) et du monimolimnion (point à 86m) du lac Pavin.

Par contre, le point situé dans le mixolimnion (55 m), n'est pas du tout expliqué par le modèle. Au niveau de ce point, le modèle prédit un enrichissement en isotopes légers ($\delta^{98/95}Mo < 0$) alors qu'un enrichissement en ^{98}Mo est attendu ($\delta^{98/95}Mo = 1.4\%$). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- la mauvaise formulation du processus d'adsorption/dissolution du molybdène sur les oxydes de manganèse conduisant à un enrichissement en isotope légers de la phase dissoute. La solution envisageable serait de séparer les deux réactions en signifiant des vitesses et des coefficients de fractionnement bien distincts pour les deux réactions.

- l'existence d'un autre processus de fractionnement dans la zone oxique. Siebert et al. (2003) suggère que le processus principal du fractionnement du Mo se produit lors d'une réaction d'équilibre entre le molybdate et le $Mo(OH)_6$, espèce octaédrique mineure plus réactive vis-à-vis des oxydes de manganèse que le molybdate.

La simulation d'un système aussi complexe que le lac Pavin est très approximative avec un modèle simple comme celui présenté ici.

Le peu de données isotopiques dans la littérature a conduit à des approximations particulièrement au niveau des coefficients de fractionnement isotopique. Quelques tests ont été effectués afin d'observer la réaction du modèle à différentes valeurs de coefficient de fractionnement (1,001 à 1,005). Il apparaît que le modèle n'est pas sensible à de si petites différences.

Pour permettre une meilleure modélisation, il convient de signifier un « terme de sortie » (la Couze Pavin, exutoire du lac). Cette approximation pourrait expliquer les surestimations systématiques des concentrations en molybdène dissous du modèle. Il convient aussi d'affiner les processus physiques ayant occurrence dans le lac (Kz) et les apports en molybdène (composition isotopique).

Toutes ces corrections sont susceptibles de modifier fortement les résultats présentés. Les conclusions tirées de ce modèle extrêmement simple seront donc susceptibles, elles-aussi d'être fortement modifiées, voir infirmées.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

V. 1. Le molybdène dans le lac Pavin

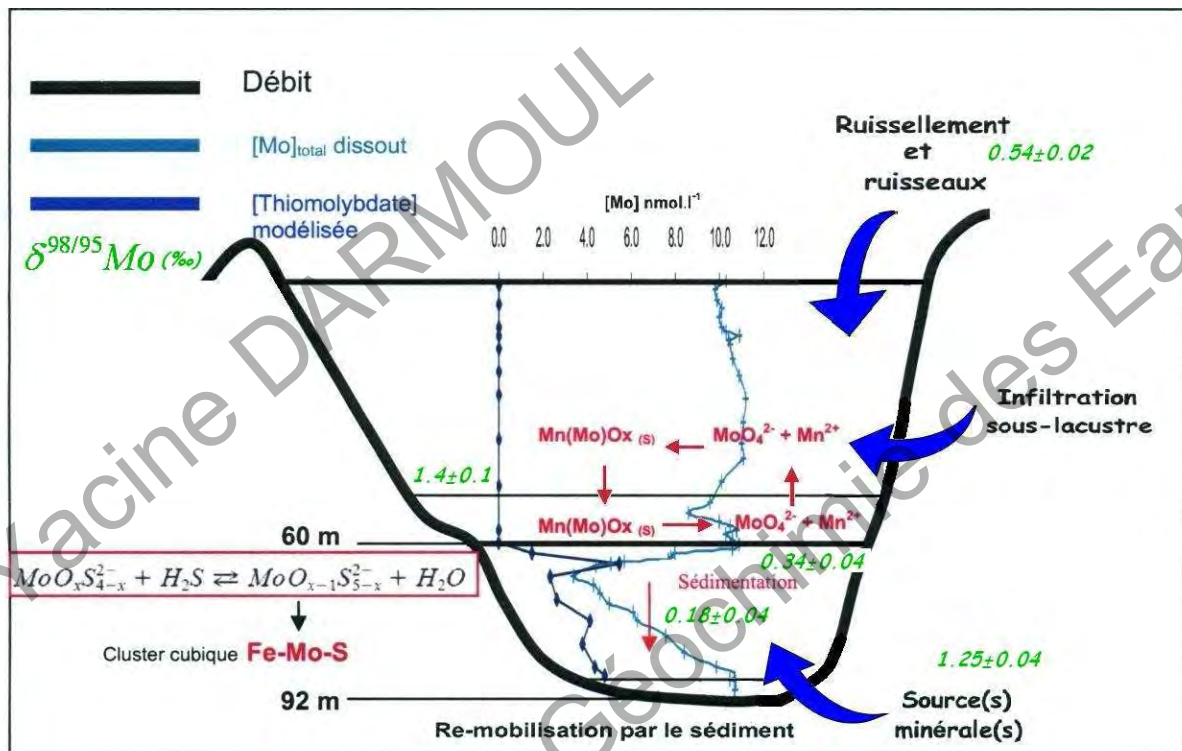


Figure 33 : Schéma général de la composition isotopique et des processus réactionnels dans le lac Pavin

V. 2. Développement analytique

Le couplage HPLC-ICP-MS n'a pu, à l'heure de la rédaction de cette conclusion, être effectué. Il sera réalisé les 16 et 17 juin prochains au laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de Pau. Si le couplage HPLC-ICP-MS fonctionne, il permettra (peut-être) de mettre en corrélation la disparition de MoO_4^{2-} et la quantité de thiomolybdates réactifs. Cette corrélation constituera une nouvelle preuve, au scénario de précipitation du molybdène dans les environnements euxiniques via les thiomolybdates.

Cependant, la première partie du développement analytique a été réalisée avec succès. La colonne IonPac NS1 (10 μm) (Dionex), a permis la séparation et l'identification du molybdate (MoO_4^{2-}), du tétrathiomolybdate (MoS_4^{2-}) et de leurs dérivés thiosubstitués (mono-, di- et trithiomolybdate). La séparation a été effectuée isocratiquement à des débits allant de 0,5 à 1 ml.min⁻¹, une vitesse d'éluant faible permettant la séparation du molybdate et du monothiomolybdate. Les pics de molybdate et de tétrathiomolybdate ont été identifiés (6,39 $\pm$ 0,06 min et 28,31 $\pm$ 0,05 respectivement, débit 1 ml.min⁻¹).

L'utilisation d'un gradient d'éluant peut être un compromis entre un temps d'analyse important et une séparation optimale. En effet, l'utilisation d'une pompe à gradient d'éluant permet de faire varier les proportions des différents constituants de l'éluant en fonction du temps.

Une augmentation de la concentration de TBAOH en début de chromatogramme permettrait une séparation plus efficace du molybdate et du monothiomolybdate qui serait plus retenu sur la colonne. En fin de chromatogramme, une augmentation de la proportion d'acétonitrile dans le mélange ferait sortir le tétrathiomolybdate plus rapidement de la colonne.

D'autre part, la dissolution du sel de tétrathiomolybdate se fait mal. Une alternative de préparation du tétrathiomolybdate consiste à faire buller du H_2S dans une solution de molybdate (McDonald et al., 1983).

V. 3. Modélisation

Les apports en molybdène du lac, (présentant déjà un fort fractionnement isotopique), et la formation de thiomolybdates semblent expliquer la composition isotopique du mésolimnion (point à 68 m) et du monimolimnion (point à 86 m) du lac Pavin. Par contre, le point situé dans le mixolimnion (55 m), n'est pas du tout expliqué par le modèle du fait que les isotopes n'ont pas été différenciés dans la source sous lacustre par manque de données. Cette inadéquation totale avec la valeur mesurée dans le lac s'explique par la simplicité du modèle présenté, dans lequel beaucoup de processus ont été écartés. Elle peut-être aussi expliquée par la mauvaise formulation du processus d'adsorption/dissolution du molybdène sur les oxydes de manganèse conduisant à un enrichissement en isotope légers de la phase dissoute.

Malgré sa simplicité, le modèle a permis de mettre en avant des processus physico-chimiques induisant des fractionnements isotopiques importants dans le lac Pavin.

Lors des différentes modélisations, on a pu observer l'évolution de la composition isotopique du molybdène. Ainsi, le lac atteint un état d'équilibre stationnaire au bout de 320 ans de simulation.

V. 5. Perspectives

En considérant le couplage HPLC-ICP-MS effectif, le champ d'investigation serait dirigé vers les interactions Mo/FeS et Mo/matière organique et de quantifier leur intensité respective. En effet, il existe un continuum entre les clusters de FeS(aq) et les phases condensées nanoparticulaires de FeS(s) (Luther III et Rickard, 2005). C'est au cours de la formation de ces dernières que le molybdène pourrait être incorporé dans le matériau particulaire. Egaleme nt, si l'affinité du molybdène pour la matière organique est observée dans les archives sédimentaires du passé (Tribovillard et al., 2006) et sur des milieux actuels (Alberic et al., 2000), il n'existe pas de travaux expérimentaux permettant de comprendre les mécanismes d'interactions entre la matière organique naturelle et les thiomolybdates. Dans ce contexte, l'étude des interactions Mo/FeS et Mo/Matière Organique Naturelle paraît indispensable à la compréhension des mécanismes responsables de la précipitation et du piégeage du molybdène dans les sédiments anoxiques.

VI. REFERENCES

- Adelson, J. M., G. R. Helz, et al. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(2): 237-252
- Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M. et al. (2002) The physical structure and dynamics of a deep, meromictic lake (Lac Pavin, France) *Hydrobiologia*:111-136
- Alberic, P., E. Viollier, et al. (2000) Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake *Limnology and Oceanography* **45**(5): 1088-1096
- Anbar, A. D. (2004) Molybdenum stable isotopes : observations, interpretations and directions. *Geochemistry of non-Traditionnal Stable Isotopes*, **55** : 429-454. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington.
- Arthington, J. D. and Corah, L. R. (1996) The effect of molybdenum induced copper deficiency on acute-phase protein concentrations, superoxide dismutase activity, leucocyte numbers and lymphocytes proliferation in beef heifers inoculated with bovine herpesvirus-1 *Journal of Animal Science* **74**(1) : 211-217
- Assayag, N., D. Jézéquel, et al. (sous presse) Hydrological budget, carbon sources and biogeochemical processes in lac Pavin (France) : constraints from $\delta^{18}\text{O}$ of water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon *Chemical Geology* .
- Barling, J. and A. D. Anbar (2004) Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides *Earth and Planetary Science Letters* **217**(3-4): 315-329.
- Bidlingmeyer, B. A., Deming, S. N. et al. (1979) *Journal of Chromatography* **186**: 419
- Bostick, B., S. Fendorf, et al. (2003) Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite *Environment sciences & technologies American chemical society*.
- Calas, G., M. Le Grand et al. (2003) Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study. *Journal of Nuclear Materials* **322**(1) : 15-20.
- Ciglenec, Bura-Nakic'a et al. (2006) Sulfur speciation in two contrasting anoxic environments : seawater lake, Rogosnica lake (Croatia) and crater lake Pavin (France) , publication soumise.
- Clarke N. J., S. H. Laurie et al. (1987) Kinetics of the formation and hydrolysis reactions of some thiomolybdate(VI) anions in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta* **130**, 79–83.
- Coïc, Y. et M. Coppenet (1989) Les oligo-éléments en agriculture et élevage. Publié aux éditions Quae : page 78
- Delebecque, A. (1898) Les lacs français. Chamerot & Renouard, Paris. pp. 436.
- Dionex Product Manual IonPac NS1 & Dionex Product Manual ASRSII.
- Elbaz-Poulichet, F., J. L. Seidel, et al. (2005) Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a transitory anoxic basin (the Thau lagoon, France) *Marine Chemistry* **95**(3-4): 271-281.
- Emerson, S. R. and Husted S. S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry* **34**(3-4) : 177-196
- Erickson, B. E. and G. R. Helz (2000) Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters : Stability and lability of thiomolybdates *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(7) : 1149-1158.
- Esnault, L. (2007) Biogéochimie du molybdène dans les environnements anoxiques : Spéciation analytique et modèle d'équilibre dans le lac Pavin. *Mémoire de Stage Master2 SAGE*.
- Friberg, L., G. Nordberg, et al. (1979) Metabolism combined deficiencies of sulfite oxydase *Arch Environ Health* **34** : 302-308
- Goldberg, S., C. Su et al. (1998) Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals and soils In *Adsorption of metals by geomedia* (Ed. E. A. Jenn) Academic Press, San Diego. Chap 19
- Harmer M. A. and G. A. Sykes (1980) Kinetics of the interconversion of sulfido- and oxomolybdate(VI) species $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ in aqueous solution *Inorganic Chemistry* **19**: 2881–2885.
- Helz, G. R. and C. V. Miller (1996) Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence *Geochimica and Cosmochimica Acta* **60**(19): 3631-3642.
- Kawakubo, S. and S. Hashi (2001) Physicochemical speciation of molybdenum in rain water *Water Research* **35**(10): 2489-2495

- Maratray, F. (1992) Molybdène et alliages *Les techniques de l'ingénieur*, Paris.
- McManus, J., W. M. Berelson, et al (2006) Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments : paleoproxy potential *Geochemica and Cosmochemica Acta* **70**(18) : 4643-4662.
- McDonald, J. W., G. D. Friesen, et al. (1983) Syntheses and characterization of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates *Inorganica Chimica Acta* **72**: 205-210.
- Michard, G., E. Viollier et al. (1994) Geochemical study of a crater lake The Pavin lake, France : Identification, location and quantification of the chemical reactions in the lake *Chemical Geology* **115**: 199-218.
- Michard, G., D. Jézéquel, et al. (2003) Vitesses des réactions de dissolution et précipitation au voisinage de l'interface oxydo-réducteur dans un lac méromictique : le lac Pavin (Puy de Dôme, France) *Revue des Sciences de l'Eau* **16**(2): 199-218.
- Pannetier, R. (1980) Vade-mecum du technicien nucléaire, tome II. S. C.F. du Bastets.
- Proye (2002) Description et interprétation des interactions UMo/Al « hors pile ». Thèse Ingénieur ENSCCF Sciences & Génie des Matériaux
- Reichert P. (1998) Aquasim 2.0 – User Manual. Eawag, Dübendorf
- Shlegel, S.L. Hansen, K.E. Lloyd et al. (2006) Bioavailability of copper glycinate in steers when fed increasing amounts of copper antagonists *Rencontre Recherche Ruminants* **13** : 97
- Siebert, C., T. F. Nägler (2001) Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2** Published by AGU and the Geochemical Society.
- Siebert, C., T. F. Nagler, et al. (2003) Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography *Earth and Planetary Science Letters* **211**(1-2): 159-171
- Tribovillard, N. and A. Riboulleau (2004) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales *Chemical Geology* **213**(4): 385-401.
- Tribovillard, N., T. J. Algeo, et al. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies : An update *Chemical Geology* **232**: 12-32.
- Tribovillard, N., T. Lyons, et al. (2008) A possible capture of molybdenum during early diagenesis of dysoxic sediments *Bulletin de la société géologique de France* **179**(1): 3-12.
- Tuli, J. (1995) Nuclear wallet cards *National nuclear data center Brookhaven National Laboratory*, New-York, USA.
- Viollier, E., D. Jézéquel, et al. (1995) Geochemical study of a crater lake (Lake Pavin, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion *Chemical Geology* **125**: 61-72.
- Viollier, E., G. Michard, et al. (1997) Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy de Dôme, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake." *Chemical Geology* **142**(3-4): 225-241.
- Vorliceck, T. P. and G. R. Helz (2002) Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(21): 3679-3692.
- Vorliceck, T. P., M. D. Kahn, et al. (2004) Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(3): 547-556.
- Weiss, J., H. J. Möckel, et al. (1988) Retention of thio- and selenometalates in mobile-phase ion chromatography *Journal of Chromatography A* **439**(1): 93-108.
- William, R. J. P. and J. J. R. Frausto da Silva (2002) The involvement of Molybdenum in life *Biochemical and Biophysical Research Communications* **292**(2) : 293-299
- Xu, N., C. Christodoulatos, et al. (2006) Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions *Chemosphere* **62**(10): 1726-1735.

VII. ANNEXES

ANNEXE I Echantillonnage Campagne METANOX

Pour chaque profondeur (profondimètre Uwatec), 4 Exetainer de 12mL on été remplis (3 d'eau filtrée à 0,2µm et 1 d'eau brute). Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une bouteille Niskin. La bouteille présente un corps tubulaire pouvant se refermer aux deux extrémités. La bouteille est immergée (ouverte à ses deux extrémités) et fixé le long d'un câble en acier. Dès qu'elle a atteint la profondeur voulue, un "messenger" pesant glisse le long du câble jusqu'à la bouteille où il agit sur le mécanisme de fermeture, après quoi la bouteille ainsi hermétiquement fermée peut être remontée à la surface. Les échantillons ont été conservés dans une glacière et attendant leur retour au laboratoire. Le 5 mai, ils ont été placés dans des bocaux en verre contenant un piège à oxygène Anaerocult et un témoin d'anoxie et conservé à l'abri de la lumière et au frais.

Nom échantillon	Profondeur retenue (m)	Date
MX-19_0	0.0	28-avr
MX-19_1	2.0	30-avr
MX-19_2	40.2	30-avr
MX-19_3	60.5	30-avr
MX-19_4	62.5	29-avr
MX-19_5	63.3	29-avr
MX-19_6	65.4	30-avr
MX-19_7	70.2	30-avr
MX-19_8	75.6	30-avr
MX-19_9	80.5	30-avr
MX-19_10	86.5	30-avr

Note : Les deux échantillons du 29 Avril ont été pompés et filtré en ligne. Pour les autres échantillons, les tubes ont été remplis (à l'air) avec une filtration préalable avec une seringue et un filtre de 0,2µm.

ANNEXE II

CHAPTER 3. MODEL FORMULATION

3.3.6 Lake Compartment

Overview

The lake compartment of AQUASIM can be used to describe the stratification of the water column, vertical mixing and advection of substances dissolved or suspended in the water column, sedimentation and resuspension of particles, exchange of dissolved substances between water column and pore water of the top sediment layer, advective and diffusive exchange between an arbitrary number of sediment layers, and transformation processes in the water column as well as in the sediment layers. A one-dimensional description is used that averages all variables over horizontal cross sections. This limits the applicability of this compartment to situations in which the dimensions of the lake, the stratification and the time scales of the investigated processes make a horizontally averaged description reasonable. The current version of the lake compartment has no connections to advective or diffusive links, so that it can only be used to describe a single lake with given inputs and processes.

Equations Solved by AQUASIM

The lake equations solved by AQUASIM consist of a combination of a conventional advection-diffusion equation for the water column (Ulrich et al., 1995) with a sediment model describing an arbitrary number of sediment layers, and with a $k-\epsilon$ turbulence model (Rodi, 1980; Rodi, 1987; Burchard and Baumert, 1995) that has been extended by a simple model of energy storage in seiche motion in the lake basin. The user can specify the coefficient of vertical turbulent diffusion as a given function of time and space, but it is also possible to use a parameterization depending on the stability of the water column and on turbulent kinetic energy and dissipation. In this subsection, the full set of equations is described. However, in order to make the use of simpler models easier and faster, the sediment submodel and the turbulence submodel can be inactivated independently of each other.

In order to formulate the one-dimensional conservation laws

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{j}}{\partial z} = \hat{r} \quad (3.73)$$

compartment-specific expressions for the one-dimensional density, $\hat{\rho}$ (amount of conserved quantity per unit compartment length), for the one-dimensional flux, $\hat{j}$ (amount of the conserved quantity transported per unit time), and for the one-dimensional source term, $\hat{r}$ (amount produced per unit compartment length and per unit time), must be derived.

Several zones are distinguished in the lake compartment: one zone for the water column and one zone for each sediment layer. Variables present in all zones are distinguished by the index L for the lake water column and the index S_j for the sediment layer j . The vertical dimension of the lake is resolved by the space coordinate z . In the following, the lake equations are formulated with the z -axis pointing upwards, however, the program runs with both definitions of the direction of the z -axis.

In order to formulate the lake equations, 8 types of components of a conservation law must be distinguished. The array of one-dimensional densities of these types of components

3.3. COMPARTMENTS

99

is given as follows:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} A \\ AU \\ A\rho k \\ A\rho\epsilon \\ AC_{L,i} \\ AX_{L,i} \\ \frac{dA}{dz}h_{sed,j}\theta_jCS_{j,i} \\ \frac{dA}{dz}h_{sed,j}XS_{j,i} \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

The first component of equation (3.74) describes the conservation of the water volume (water is approximated to be incompressible). The one-dimensional density of water volume (volume per unit of depth) is given by the cross-sectional area, A , of the lake. The second component of equation (3.74) describes a horizontal water flow induced by the surface shear of the wind. This component is used in mixing models to calculate the production of turbulent kinetic energy by shear forces of wind induced water flow. The one-dimensional density of horizontal water discharge is given as the product of the cross-sectional area, A , and the horizontally averaged (horizontal) flow velocity, U . The third component of equation (3.74) describes turbulent kinetic energy. The one-dimensional density of turbulent kinetic energy is given as the product of the cross-sectional area of the lake, A , the density of water, ρ , and the turbulent kinetic energy, k (turbulent kinetic energy per unit mass of water). The fourth component of equation (3.74) is an equation for the dissipation, ϵ , of turbulent kinetic energy. This quantity together with k can be used to estimate the coefficient of turbulent diffusion, K_z , of substances dissolved or suspended in the water column (see below). The fifth and the sixth components of equation (3.74) describe dissolved and suspended substances in the water column of the lake. Both of these one-dimensional densities are given as the product of the cross-sectional area of the lake, A , and the horizontally averaged volumetric concentration of the substance. In the following, concentrations of dissolved substances are described with the symbol C , concentrations of particles with the symbol X . The index L refers to the water column of the lake and the index i indicates, that an arbitrary number of such substances can be used simultaneously. The last two components of equation (3.74) describe the concentrations of dissolved substances and of particles in the pore volume of sediment layers of the lake. The one-dimensional density of dissolved substances is given as the product of the gradient of the cross-sectional area of the lake, dA/dz , the thickness of the sediment layer, $h_{sed,j}$, the porosity of the sediment layer, θ_j , and the concentration of the dissolved substance in the pore water of the sediment layer averaged over the depth of the sediment layer and over the lake border at a given depth, $CS_{j,i}$. The one-dimensional density of particles is given as the product of the gradient of the cross-sectional area of the lake, dA/dz , the depth of the sediment layer, $h_{sed,j}$, and the concentration of the particles in the sediment layer averaged over the depth of the sediment layer and over the lake border at a given depth, $XS_{j,i}$. The gradient dA/dz in these expressions specifies the sediment area per unit depth of the lake (this area is approximated by its horizontal projection). Note that the sediment submodel of AQUASIM does not resolve the depths of the sediment continuously. Instead, an arbitrary number of sediment layers can be defined by the user to roughly resolve

the sediment depths. These sediment layer always describe the top of the sediment. The influence of the sediment underneath these layers can be described by substance fluxes into and out of the bottom sediment layer described by AQUASIM.

The variables A , U , k and ϵ in the first four components of the one-dimensional density array (3.74) are accessible by the program variables **Cross-Sectional Area**, **Horizontal Velocity**, **Turbulent Kinetic Energy** and **Dissipation**. The variables $C_{L,i}$, $C_{S,i}$, $X_{L,i}$ and $X_{S,i}$ are represented by dynamic volume state variables with dissolved ($C_{L,i}$ and $C_{S,i}$) or particulate ($X_{L,i}$ and $X_{S,i}$) properties.

The one-dimensional fluxes of the substances with one-dimensional densities as described by equation (3.74) are given as follows:

$$\hat{\mathbf{j}} = \begin{pmatrix} Q \\ -A\nu_t \frac{\partial U}{\partial z} + QU \\ -A \frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial(\rho k)}{\partial z} + Q\rho k \\ -A \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial z} + Q\rho \epsilon \\ -AK_z \frac{\partial C_{L,i}}{\partial z} + QC_{L,i} \\ -AK_z \frac{\partial X_{L,i}}{\partial z} + QX_{L,i} - Aw_{sed,i} X_{L,i} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

where

$$\nu_t = PrK_z \quad (3.76)$$

is the turbulent viscosity, σ_k and σ_ϵ are factors to change diffusion of k and ϵ from turbulent viscosity, K_z is the coefficient of turbulent diffusion of substances dissolved or suspended in the water column, Pr is the Prandtl number, Q is the vertical discharge induced by water in- or outflows in the lake depth (positive upwards), and $w_{sed,i}$ is the sedimentation velocity of the particles X_i (positive downwards). Terms of equation (3.75) that contain ν_t or K_z describe vertical mixing by turbulent diffusion, those containing Q describe vertical advection with water flow, and the term containing $w_{sed,i}$ vertical movement due to sedimentation. There is no vertical flux in the sediment, because the z -axis describes the vertical coordinate in the lake and not the depth within the sediment. The exchange between sediment layers is specified with the aid of source terms as given below.

The following one-dimensional source terms are required to complete the set of lake

3.3. COMPARTMENTS

101

equations:

$$\hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} q \\ \left(\frac{1+\text{sign}\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)}{2} \right) \frac{dA}{dz} \nu_t \frac{\partial U}{\partial z} + Ar_U \\ A\rho P + A\rho G - A\rho\epsilon + \frac{dA}{dz} P_{bottom} + App_{int} - \left(\frac{1+\text{sign}\left(\frac{\partial(\rho k)}{\partial z}\right)}{2} \right) \frac{dA}{dz} \nu_t \frac{\partial(\rho k)}{\partial z} \\ A\rho r_\epsilon - \left(\frac{1+\text{sign}\left(\frac{\partial(\rho k)}{\partial z}\right)}{2} \right) \frac{dA}{dz} \nu_t \frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial z} \\ - \frac{dA}{dz} \frac{D_i \theta_1}{h_{sed,1}} (C_{L,i} - C_{S1,i}) + Ar_{C_{L,i}} + \left(\frac{1+\text{sign}(q)}{2} \right) q C_{lat,i} + \left(\frac{1-\text{sign}(q)}{2} \right) q C_{L,i} \\ - \left(\frac{1+\text{sign}(w_{sed,i})}{2} \right) \frac{dA}{dz} w_{sed,i} X_{L,i} + \frac{dA}{dz} k_{res} X_{S1,i} + Ar_{X_{L,i}} + \left(\frac{1+\text{sign}(q)}{2} \right) q X_{lat,i} + \left(\frac{1-\text{sign}(q)}{2} \right) q X_{L,i} \\ \frac{dA}{dz} i_{ex,C_{S_j,i}} + \frac{dA}{dz} h_{sed,j} r_{C_{S_j,i}} \\ \frac{dA}{dz} i_{ex,X_{S_j,i}} + \frac{dA}{dz} h_{sed,j} r_{X_{S_j,i}} \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

where

$$P = \nu_t \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 \quad (3.78)$$

is the shear production of turbulent kinetic energy,

$$G = \begin{cases} \left(\frac{\nu_t}{Pr} - K_{z,min} \right) \frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} & \text{for } \frac{\nu_t}{Pr} > K_{z,min} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (3.79)$$

is the buoyancy production (or destruction) of turbulent kinetic energy (buoyancy production and destruction are set to zero if the turbulent diffusion coefficient is very small; this avoids negative values of turbulent kinetic energy in a stably stratified lake with no wind forcing), $i_{ex,C_{S_j,i}}$ is the flux of the dissolved component i into the sediment layer j

given as

$$i_{ex,C_{S_j,i}} = \begin{cases} \frac{D_i \theta_1}{\frac{h_1}{2}} (C_L - C_{S_{1,i}}) \\ \quad + \frac{D_i \min(\theta_1, \theta_2)}{\frac{h_1+h_2}{2}} (C_{S_{2,i}} - C_{S_{1,i}}) & \text{for } j = 1 \\ \frac{D_i \min(\theta_{j-1}, \theta_j)}{\frac{h_{j-1}+h_j}{2}} (C_{S_{j-1,i}} - C_{S_{j,i}}) \\ \quad + \frac{D_i \min(\theta_j, \theta_{j+1})}{\frac{h_j+h_{j+1}}{2}} (C_{S_{j,i}} - C_{S_{j+1,i}}) & \text{for } 1 < j < n_{sed} \\ \frac{D_i \min(\theta_{n_{sed}-1}, \theta_{n_{sed}})}{\frac{h_{n_{sed}-1}+h_{n_{sed}}}{2}} (C_{S_{n_{sed}-1,i}} - C_{S_{n_{sed},i}}) \\ \quad + i_{sed,C_i} & \text{for } j = n_{sed} \end{cases} \quad (3.80)$$

(assuming the number of layers, n_{sed} , to be larger than 2 and neglecting advection due to sedimentation), and $i_{ex,X_{S_j,i}}$ is the flux of the particulate component i into the sediment layer j given as

$$i_{ex,X_{S_j,i}} = \begin{cases} X_{L,i} w_{sed,i} - k_{res} X_{S_{1,i}} \\ \quad - \left(\frac{1+\text{sign}(F_{vol,tot,2})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,2}}{1-\theta_1} X_{S_{1,i}} \\ \quad + \left(\frac{1-\text{sign}(F_{vol,tot,2})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,2}}{1-\theta_2} X_{S_{2,i}} & \text{for } j = 1 \\ \left(\frac{1+\text{sign}(F_{vol,tot,j})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,j}}{1-\theta_{j-1}} X_{S_{j-1,i}} \\ \quad - \left(\frac{1-\text{sign}(F_{vol,tot,j})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,j}}{1-\theta_j} X_{S_{j,i}} \\ \quad - \left(\frac{1+\text{sign}(F_{vol,tot,j+1})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,j+1}}{1-\theta_j} X_{S_{j,i}} \\ \quad + \left(\frac{1-\text{sign}(F_{vol,tot,j+1})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,j+1}}{1-\theta_{j+1}} X_{S_{j+1,i}} & \text{for } 1 < j < n_{sed} \\ \left(\frac{1+\text{sign}(F_{vol,tot,n_{sed}})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,n_{sed}}}{1-\theta_{n_{sed}-1}} X_{S_{n_{sed}-1,i}} \\ \quad - \left(\frac{1-\text{sign}(F_{vol,tot,n_{sed}})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,n_{sed}}}{1-\theta_{n_{sed}}} X_{S_{n_{sed},i}} \\ \quad - \left(\frac{1+\text{sign}(F_{vol,tot,n_{sed}+1})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,n_{sed}+1}}{1-\theta_{n_{sed}}} X_{S_{n_{sed},i}} \\ \quad + \left(\frac{1-\text{sign}(F_{vol,tot,n_{sed}+1})}{2} \right) \frac{F_{vol,tot,n_{sed}+1}}{1-\theta_{n_{sed}+1}} X_{S_{n_{sed},i}} & \text{for } j = n_{sed} \end{cases} \quad (3.81)$$

with the total volume flux of particles from layer $j - 1$ to layer j , $F_{vol,tot,j}$ (layer 0 corresponds to the water column, layer $n_{sed} + 1$ to the sediment below the modelled sediment layers where the particle concentrations are assumed to be equal to those in the sediment layer n_{sed}), given as

$$F_{vol,tot,1} = \sum_i \frac{X_{L,i} w_{sed,i}}{\rho X_i} + F_{vol} - (1 - \theta_1) k_{res} \quad (3.82a)$$

$$F_{vol,tot,j+1} = F_{vol,tot,j} + h_{sed,j} \sum_i \frac{r_{X_{S_j,i}}}{\rho_{X_i}} \quad (3.82b)$$

The first component of equation (3.77) describes the lateral water inflow as volume per unit lake depth, q .

The second component of equation (3.77) describes the loss of horizontal velocity, U , at the sediment surface during vertical diffusive downward transport (the factor $(1 + \text{sign}(dU/dz))/2$ makes this term only to be effective if velocity is transported downwards) and it includes a user-defined source term r_U for velocity that can be interpreted as a pressure gradient per unit of water mass.

The third component of equation (3.77) describes the one-dimensional source terms for turbulent kinetic energy. The first term describes production of turbulent kinetic energy by the shear forces induced by a gradient of the wind-driven horizontal velocity, U . The second term describes production or consumption of turbulent kinetic energy by turbulent mixing in the presence of stratification. This buoyancy production term is negative for the case of a stable stratification ($\partial\rho/\partial z < 0$), because mixing increases the potential energy of the water column. In contrast, during phases of convective mixing ($\partial\rho/\partial z > 0$), turbulent kinetic energy is produced. The third term of the third component of equation (3.77) describes loss of turbulent kinetic energy by dissipation, ϵ . The fourth and fifth terms describe production of turbulent kinetic energy by bottom friction, P_{bottom} , and internal shear, p_{int} , of seiche oscillations, respectively, and the last term describes loss of turbulent kinetic energy, k , at the sediment surface during vertical diffusive downward transport (the factor $(1 + \text{sign}(d(\rho k)/dz))/2$ makes this term only to be effective if turbulent kinetic energy is transported downwards).

The fourth component of equation (3.77) describes the one-dimensional source terms for dissipation of turbulent kinetic energy. The first term is a general source term to be defined by the program user. The expression for this term for the standard k - ϵ model is given as

$$r_\epsilon = c_1(P + c_3G)\frac{\epsilon}{k} - c_2\frac{\epsilon^2}{k} \quad (3.83)$$

with the nondimensional model parameters c_1 , c_2 and c_3 (Rodi, 1980; Rodi, 1987; Burckhard and Baumert, 1995). The second term of the fourth component describes loss of dissipation, ϵ , at the sediment surface during vertical diffusive downward transport (the factor $(1 + \text{sign}(d(\rho k)/dz))/2$ makes this term only to be effective if dissipation is transported downwards).

The fifth component of equation (3.77) describes the effect of the exchange of dissolved substances between water column and the pore water of the first sediment layer, the effect of transformation processes, and the effect of water in- or outflows on the mass of dissolved substances in the water column. In this source term, D_i is the molecular diffusion coefficient of the dissolved substance i in the sediment pore water, $r_{C_{L,i}}$ is the production rate per unit time and unit water volume due to transformation processes, and $C_{lat,i}$ is the concentration of the dissolved substance i in the lateral inflow. The terms $(1 \pm \text{sign}(q))/2$ switch between the concentration in the inflow, $C_{lat,i}$, for an inflow ($q > 0$) and the concentration in the lake, $C_{L,i}$, for an outflow ($q < 0$).

The sixth component of equation (3.77) describes the effect of sedimentation, resuspension, transformation processes and in- or outflows on the mass of particles in the water column. The first two terms describe the loss and gain of particles by sedimentation and

resuspension, respectively. In the second term, k_{res} describes the resuspension velocity of the sediment. The third term of the fifth component of equation (3.77) describes production of particles by transformation processes and the last two terms describe changes in particle concentration in the lake by in- and outflows, analogously to the dissolved substances in the fourth component.

The seventh component of equation (3.77) describes changes in mass of dissolved substances in the sediment layer j due to diffusive exchange with neighbouring sediment layers and due to transformation processes. The effect of advection on dissolved substances is neglected (because always the top sediment layers are described by AQUASIM, changes in sediment depth leads to an advective exchange between the sediment layers).

The eighth component of equation (3.77) describes changes in mass of particulate substances in the sediment layer j due to advection caused by sedimentation or by transformation processes.

In addition to the continuous conservation laws defined above, the energy stored in seiche oscillations is calculated by AQUASIM according to the following equation:

$$\frac{dE_{seiche}}{dt} = P_{wind} - A(z_0)P_{bottom} - \int_{z_B}^{z_0} \rho A p_{int} dz \quad (3.84)$$

where E_{seiche} is the energy stored in seiche oscillations and P_{wind} is the power of wind excitation of the seiche motion.

Application of the general law for differential conservation laws (3.73) to the definitions given by the equations (3.74) to (3.77) leads to the following set of 8 differential equations.

The first equation describes vertical water flow in the lake:

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = q \quad (3.85)$$

The spatial gradient of the discharge, Q , is determined by the lateral inflow per unit lake depth, q . Positive values of q (inflow into the lake) increase the upward discharge, negative values (outflows) decrease the upward discharge.

The second equation describes the behaviour of the horizontal flow velocity:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left(A \nu_t \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \left(\frac{1 + \text{sign}(\frac{\partial U}{\partial z})}{2} \right) \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \nu_t \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (QU) + r_U \quad (3.86)$$

The horizontal flow velocity spreads diffusively (first term), it is dissipated if diffusive vertical downward transport ends at the sediment (second term), it follows the advective motion of the water column (third term), and an arbitrary pressure gradient, r_U , can be specified by the program user (fourth term).

The third equation describes the behaviour of turbulent kinetic energy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial k}{\partial t} = & \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left(A \frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial z} \right) - \left(\frac{1 + \text{sign}(\frac{\partial k}{\partial z})}{2} \right) \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial z} \\ & - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (Qk) + P + G - \epsilon + \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \frac{P_{bottom}}{\rho} + p_{int} \end{aligned} \quad (3.87)$$

In order to derive this equation from the equations (3.74) to (3.77), the gradient of the density, ρ , was neglected. Turbulent kinetic energy spreads diffusively (first term), it is

dissipated if diffusive vertical downward transport ends at the sediment (second term), it follows the advective motion of the water column (third term), it is produced by the shear forces of the horizontal flow (fourth term), it is produced (in an unstable water column) or consumed (in a stable water column) by turbulent mixing (fifth term), it is dissipated (sixth term), it is produced by bottom friction of seiche oscillations (seventh term), and it is produced by the shear of seiche oscillations produced within the water column (eighth term).

The fourth equation describes the behaviour of dissipation:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left(A \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right) - \left(\frac{1 + \text{sign}(\frac{\partial \epsilon}{\partial z})}{2} \right) \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial z} - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (Qk) + r_\epsilon \quad (3.88)$$

In order to derive this equation from the equations (3.74) to (3.77), the gradient of the density, ρ , was neglected. Dissipation spreads diffusively (first term), it is eliminated if diffusive vertical downward transport ends at the sediment (second term), it follows the advective motion of the water column (third term), and it is produced by a source term (fourth term). It is usual to use equation (3.83) in order to parameterize this source term of the ϵ equation.

The fifth equation describes the behaviour of dissolved substances in the water column:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{L,i}}{\partial t} = & \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left(AK_z \frac{\partial C_{L,i}}{\partial z} \right) - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (QC_{L,i}) - \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \frac{D_i \theta_1}{h_{sed,i}} (C_{L,i} - C_{S1,i}) \\ & + r_{C_{L,i}} + \left(\frac{1 + \text{sign}(q)}{2} \right) \frac{q}{A} C_{lat,i} + \left(\frac{1 - \text{sign}(q)}{2} \right) \frac{q}{A} C_{L,i} \end{aligned} \quad (3.89)$$

Dissolved substances spread diffusively (first term), they follow the advective motion of the water column (second term), they are exchanged with the pore water of the first sediment layer (third term), they can be converted by transformation processes (fourth term), and they are influenced by inflows and outflows (fifth and sixth terms, respectively).

The sixth equation describes the behaviour of particles in the water column:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_{L,i}}{\partial t} = & \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} \left(AK_z \frac{\partial X_{L,i}}{\partial z} \right) - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial z} (QX_{L,i}) \\ & + \frac{\partial}{\partial z} (w_{sed,i} X_{L,i}) + \left(\frac{1 - \text{sign}(w_{sed,i})}{2} \right) \frac{dA}{dz} w_{sed,i} X_{L,i} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} k_{res} X_{S1,i} \\ & + r_{X_{L,i}} + \left(\frac{1 + \text{sign}(q)}{2} \right) \frac{q}{A} X_{lat,i} + \left(\frac{1 - \text{sign}(q)}{2} \right) \frac{q}{A} X_{L,i} \end{aligned} \quad (3.90)$$

Particles spread diffusively (first term), they follow the advective motion of the water column (second term), they sink through the water column with their sedimentation velocity (third term), they can be resuspended from the sediment (fourth term), they can be converted by transformation processes (fifth term), and they are influenced by inflows and outflows (sixth and seventh terms, respectively).

The seventh equation describes the behaviour of dissolved substances in the pore water of sediment layer j :

$$\frac{\partial C_{S,j}}{\partial t} = \frac{i_{ex,C_{S,j}}}{\theta_j h_{sed,j}} + \frac{r_{C_{S,j}}}{\theta_j} \quad (3.91)$$

Substances dissolved in the pore water of the sediment layer are exchanged with the neighbouring layers (first term) and they are changed by transformation processes (second

term). Note that the process rates must be formulated as mass per unit of time and per unit of total sediment volume (and not only per pore water volume). This facilitates the formulation of mass conversion for transformation processes from the particulate to the dissolved phase.

The last equation describes the behaviour of particles in the sediment:

$$\frac{\partial X_{S_j,i}}{\partial t} = \frac{i_{ex,i} X_{S_j,i}}{h_{sed,j}} + r_{X_{S_j,i}} \quad (3.92)$$

The particle concentrations in the sediment layer are exchanged with the neighbouring layers (first term) and they are changed by transformation processes (second term).

In order to make the solution of the above system of differential equations unique, one boundary condition for the ordinary differential equation (3.85) and two boundary conditions for each of the partial differential equations (3.86) to (3.90) are required. The ordinary differential equations (3.91) and (3.92) that do not contain spatial derivatives do not require boundary conditions.

The boundary condition for the equation (3.85) describing vertical discharge at the lake bottom is given by

$$Q(z_B) = 0 \quad (3.93a)$$

According to the equation (3.85) this results in a discharge of

$$Q(z_0) = \int_{z_B}^{z_0} q \, dz \quad (3.93b)$$

at the lake surface. This discharge is assumed to leave (if it is positive) or to enter (if it is negative) the lake at its surface in order to keep the lake volume constant.

The boundary conditions for the equation (3.86) describing the wind-driven horizontal flow are given by

$$U(z_B) = 0 \quad (3.94a)$$

and

$$\rho \nu_t \frac{\partial U}{\partial z}(z_0) = \tau_{surf} \quad (3.94b)$$

where τ_{surf} is the wind shear at the lake surface.

The boundary conditions for the equation (3.87) describing the turbulent kinetic energy are approximated to be no-flux conditions:

$$\frac{\partial k}{\partial z}(z_B) = 0 \quad (3.95a)$$

and

$$\frac{\partial k}{\partial z}(z_0) = 0 \quad (3.95b)$$

These boundary conditions neglect changes in turbulent kinetic energy due to effects of the lake surface and the lake bottom.

3.3. COMPARTMENTS

107

The boundary conditions for the equation (3.88) describing the dissipation of turbulent kinetic energy are approximated to be no-flux conditions:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial z}(z_B) = 0 \quad (3.96a)$$

and

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial z}(z_0) = 0 \quad (3.96b)$$

These boundary conditions neglect changes in dissipation of turbulent kinetic energy due to effects of the lake surface and the lake bottom.

The boundary conditions for the equation (3.89) describing the behaviour of dissolved substances in the water column of the lake are given by the continuity of the fluxes over the boundary:

$$K_z \frac{\partial C_{L,i}}{\partial z}(z_B) = \theta k_{diff,i} (C_{L,i}(z_B) - C_{S,i}(z_B)) \quad (3.97a)$$

and

$$K_z \frac{\partial C_{L,i}}{\partial z}(z_0) = i_{surf,C_i} \quad (3.97b)$$

where i_{surf,C_i} is the (given) flux of the dissolved substance i through the lake surface as mass per unit lake surface area and per unit time (positive).

The boundary conditions for the equation (3.90) describing the behaviour of particles in the water column of the lake are given by the continuity of the fluxes over the boundary:

$$K_z \frac{\partial X_{L,i}}{\partial z}(z_B) = -k_{res} X_{S,i} \quad (3.98a)$$

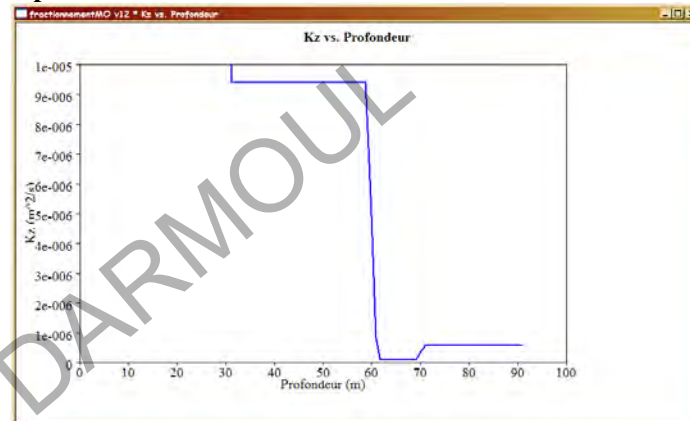
and

$$K_z \frac{\partial X_{L,i}}{\partial z}(z_0) = i_{surf,X_i} \quad (3.98b)$$

where i_{surf,X_i} is the (given) flux of substance X_i through the lake surface as mass per unit lake surface area and per unit time (positive).

ANNEXE III Paramètres de modélisation

1. K_z en fonction de la profondeur



Valeur du coefficient de diffusion turbulente en fonction de la profondeur dans le lac Pavin.

Note : Les valeurs de K_z ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) pour les 30 premiers mètres ne figure pas sur la figure, étant supérieures aux valeurs de la partie inférieure du lac de plusieurs ordre de grandeur.

2. Caractérisations des sources

	Profondeur Moyenne (m)	Débit ($\text{m}^3.\text{an}^{-1}$)	$[\text{Mo}]_{\text{dissous}}$ ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
Rivières	0	$6,3.10^5$	11
Source sous-lacustre	43	3.10^5	11
Source minérale	85	5.10^5	8

3. Caractérisations des processus

	Processus 1		Processus 2
	Adsorption sur MnOx	Dissolution	Formation Thiomolybdates
Profondeur (m)	55	63	69-75
Vitesse de réaction ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{an}^{-1}$)	0,004	-0,164	0,3
Stœchiométrie Mo dissous / Mo particulaire	-1 / +1	-1 / +1	-1 / +1

4. Distinction des apports isotopiques en ^{98}Mo et ^{95}Mo

En utilisant la relation $\delta^{98/95}\text{Mo} = \left(\frac{R_{\text{Echantillon}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$, on peut déduire le rapport $[^{98}\text{Mo}] / [^{95}\text{Mo}]$.

En effet, $R_{\text{Echantillon}} = \left(\frac{\delta^{98/95}\text{Mo}}{1000} + 1 \right) \cdot R_{\text{Standard}}$. De plus, $[\text{Mo}]_{\text{source}} = [^{98}\text{Mo}] + [^{95}\text{Mo}]$.

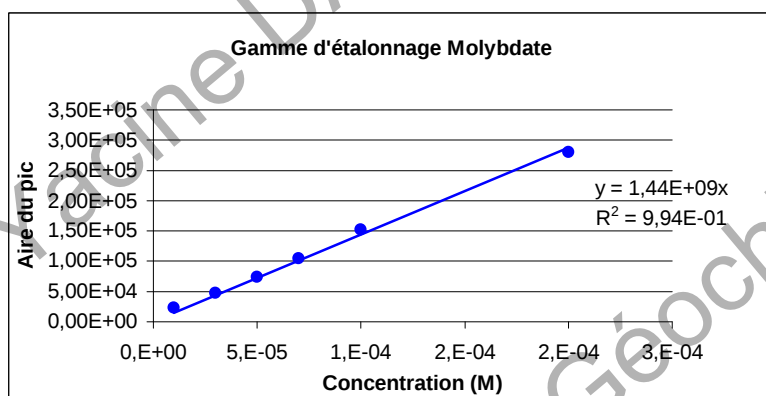
$R_{\text{Standard}} = 1,5099$

	$\delta^{98/95}\text{Mo}$ (‰)	$[\text{Mo}]$ ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	$[^{98}\text{Mo}]$ ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}$)	$[^{95}\text{Mo}]$ ($\mu\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
Rivières	0,54	12	7,22	4,78
Source minérale	1,25	30	11,9	18,10

ANNEXE IV Gammes d'étalonnage

Gamme Molybdate

Concentration (M)	Temps de rétention (min)	Hauteur du pic (cm)	Aire du pic
1E-05	6,41	0,2	23285
3E-05	6,38	0,5	48003
5E-05	6,40	0,95	74018
7E-05	6,39	1,2	105056
1E-04	6,42	1,9	151934
2E-04	6,41	3,5	279893
Moyenne	6,39		
Ecart-Type	0,06		



Gamme Tétrathiomolybdate

Concentration (M)	Aire du pic molybdate	Temps de rétention (min)	Aire du pic tétrathiomolybdate	Temps de Rétention (min)	Différence temps de rétention
1E-05	8524	6,4		28,31	21,91
3E-05	26752	6,42	82906	28,34	21,92
5E-05	49139	6,39	108353	28,33	21,94
1E-04	83127	6,41	207835	28,29	21,88
3E-04	220000	6,42	541236	28,31	21,89
5E-04	455635	6,39	718142	28,34	21,95
7E-04	569364	6,43	1132029	28,32	21,89
Moyenne		6,41		28,31	
Ecart-Type		0.02		0.05	

