



HAL
open science

VARIATIONS DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE $\delta^{13}\text{C}$ DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS DANS LES RIVIÈRES ET LES FLEUVES

Frédéric Brunet

► **To cite this version:**

Frédéric Brunet. VARIATIONS DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE $\delta^{13}\text{C}$ DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS DANS LES RIVIÈRES ET LES FLEUVES. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT: . tel-00184081

HAL Id: tel-00184081

<https://theses.hal.science/tel-00184081>

Submitted on 30 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ TOULOUSE III – PAUL SABATIER
UFR SVT

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ TOULOUSE III

Discipline : Géochimie de surface

Présentée et soutenue

par

Monsieur Frédéric BRUNET

Le 15 décembre 2004

Titre :

VARIATIONS DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE $\delta^{13}\text{C}$
DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS
DANS LES RIVIÈRES ET LES FLEUVES

Directeur de Thèse :
Jean-Luc PROBST

Co-directeur de Thèse :
Louis FRANÇOIS

JURY

M. Francis ANDREUX, Professeur Université de Bourgogne, Rapporteur
M. Jean-Louis DANDURAND, Professeur Université Toulouse III
M. Louis FRANÇOIS, Chercheur FNRS, Liège, Co-directeur de thèse
M. François GAUTHIER-LAFAYE, Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg
M. Jefferson MORTATTI, Professeur Université de Sao Paulo, Brésil, Rapporteur
M. Jean-Luc PROBST, Directeur de Recherche CNRS et professeur ENSAT/INP, Directeur de thèse
M. Jan VEIZER, Professeur Université de Ottawa, Canada, Rapporteur

AUTEUR : Frédéric BRUNET

TITRE : VARIATIONS DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE $\delta^{13}\text{C}$ DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS DANS LES RIVIÈRES ET FLEUVES

**DIRECTEUR DE THÈSE : Jean-Luc PROBST
CO- DIRECTEUR DE THÈSE : Louis FRANÇOIS**

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :

RESUMÉ en français

L'objectif scientifique de ce travail est de mieux comprendre les transferts de carbone par les fleuves vers les océans et d'identifier les différents processus biogéochimiques susceptibles de contrôler ces transferts, à l'aide des signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du carbone. Pour ce faire, 25 bassins versants ont été étudiés à travers le monde, en allant de petits bassins versants élémentaires jusqu'aux grands bassins fluviaux. Les résultats obtenus mettent en évidence un contrôle majeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le dégazage de CO_2 vers l'atmosphère et par l'oxydation du carbone organique (allochtone et autochtone). La signature isotopique moyenne $\delta^{13}\text{C}$ du flux de carbone inorganique vers les océans est estimée dans cette étude à $-11,8\text{‰}$. Enfin, les premiers éléments d'un modèle numérique (δ -Carb) sont fournis dans cette étude pour simuler l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les rivières et les fleuves.

MOTS-CLÉS

Carbone inorganique dissous, isotopes du carbone, fleuves, processus biogéochimiques, bassins versants, CO_2 biogénique, CO_2 atmosphérique, altération des roches.

GÉOCHIMIE DE SURFACE

**LABORATOIRE DES MÉCANISMES DE TRANSFERT EN GÉOLOGIE
14 avenue Edouard BELIN
31400 TOULOUSE**

Remerciements

Beaucoup de personnes ont participé au bon déroulement de ce travail et je souhaite les en remercier très sincèrement.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse. Je vais commencer par remercier Jean-Luc Probst qui m'a permis de me lancer dans la géochimie isotopique lors de mon stage de DEA. Ce stage a ensuite abouti à ce travail de thèse. Je remercie donc Jean-Luc de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. Malgré son emploi du temps souvent très chargé, il a toujours trouvé le temps de me recevoir et d'aider au bon déroulement de ce travail. Merci pour sa patience, ses discussions et ses corrections lors de ces cinq années. Je remercie également Louis François qui a accepté de co-diriger ce travail. Le travail avec Louis n'a pas été des plus facile principalement à cause de la distance entre nos labos. Cependant lors de mes séjours en Belgique et à Nancy, Louis m'a guidé dans mon travail. Merci pour sa patience et sa participation à ce travail. Merci également pour son accueil lors de mes séjours et de m'avoir fait découvrir les bières belges.

Je tiens à remercier Francis Andreux, Jefferson Mortatti et Jan Veizer d'avoir accepté de juger le manuscrit de cette thèse. Je remercie également Jean-Louis Dandurand et François Gauthier-Lafaye de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier François Gauthier-Lafaye pour son accueil au Centre de Géochimie de Surface, Strasbourg. Au cours des différents séjours à Strasbourg, il a toujours été présent pour me dépanner sur le spectro et pour discuter des résultats. Je remercie également Jean-Jacques Frey qui m'a initié à la rampe d'extraction lors de mon DEA. Ses précieux conseils m'ont par la suite permis de mettre au point une rampe d'extraction de CO₂ au LMTG.

Je tiens à remercier Diego Gaiero et Pedro Depetris pour m'avoir accueilli deux mois en Argentine. Ce séjour a été très enrichissant tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Je pense que la mission sur le Paraná est le meilleur souvenir de cette thèse. Merci encore de m'avoir fait découvrir votre beau pays.

De nombreuses analyses ont été effectuées lors de ce travail. Je remercie donc l'ensemble des personnes qui ont participé soit aux prélèvements de terrain soit aux analyses en laboratoire. Merci à Wolfgang Ludwig et ses collaborateurs pour les échantillons des bassins versants français, à Balakrishna pour son aide sur les échantillons de l'Inde, à Pedro Depetris et à Diego Gaiero pour tout le travail sur la Patagonie et sur le Paraná, Jean-Loup Boeglin et ses collaborateurs pour les échantillons du Cameroun. Je remercie également le personnel technique du LMTG à Toulouse et du CGS à Strasbourg.

Un grand merci à ma famille et mes amis de m'avoir soutenu, et supporté, lors de ces quatre années. Merci particulièrement à Nolwenn pour sa patience et son soutien. Merci aussi pour les corrections et la mise en page.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans cette bonne ambiance des thésards au sein du labo. Merci à vous.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LE CYCLE DU CARBONE ET LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES RESERVOIR DE CARBONE	7
I. Le cycle du carbone et les signatures isotopiques des différents flux et réservoirs.....	9
1. Le cycle du carbone organique.....	9
2. Le cycle du carbone inorganique	10
II. Les isotopes stables ¹² C et ¹³ C du carbone	12
1. Expression des rapports isotopiques et fractionnement isotopique.....	12
2. Le système végétation-sol-eaux de surface.....	13
III. Utilisation des isotopes stables du carbone	19
1. Dans les sols.....	19
2. COP, COD dans les fleuves.....	20
3. CID dans les fleuves.....	21
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	25
I. Les sites d'études et les prélèvements sur le terrain	27
1. Les sites d'études	27
2. Les techniques d'échantillonnage	32
II. Les analyses élémentaires	34
III. Les analyses isotopiques	37
IV. La mise en place de la rampe d'extraction de CO ₂	39
CHAPITRE III : ÉTUDE DE BASSINS VERSANTS ELEMENTAIRES	49
Introduction	51
I. Le bassin versant de Nsimi Zoétéélé (Cameroun)	52
1. Présentation générale du bassin.....	52
2. Résultats.....	57
3. Discussion	65
4. Conclusion.....	67
II. Le bassin versant du Strengbach	68
1. Présentation générale du bassin.....	68
2. Résultats.....	71
3. Discussion	81
4. Conclusion.....	84
III. Comparaison des deux bassins versants.....	85
IV. Conclusion.....	88
CHAPITRE IV : LES GRANDS BASSINS VERSANTS	89
I. Le bassin du Nyong	92
1. Présentation du bassin	92
2. Résultats.....	94
3. Discussion	97
4. Conclusion.....	101
II. Les fleuves de Patagonie	102
1. Présentation des bassins versants	102
2. Résultats.....	107
3. Discussion	110

4. Conclusion.....	117
III. Le bassin versant de la Têt.....	118
1. Description du bassin versant.....	118
2. Résultats.....	121
3. Discussion.....	123
4. Conclusion.....	127
IV. Les bassins versants de l'Hérault et du Rhône.....	128
1. Présentations des bassins versants.....	128
2. Résultats.....	129
3. Discussion.....	130
4. Conclusion.....	131
V. Les bassins versants de l'Inde.....	131
1. Présentation des bassins.....	131
2. Résultats.....	134
3. Discussion.....	136
4. Conclusion.....	141
VI. Le bassin du Paraná et de l'Uruguay.....	142
1. Présentation du bassin.....	142
2. Résultats.....	144
3. Discussion.....	147
4. Conclusion.....	152
VII. Le bassin de l'Amazonie.....	153
1. Présentation générale.....	153
2. Résultats.....	155
3. Discussion.....	159
4. Conclusion.....	166
VIII. Conclusion.....	167

CHAPITRE V : FACTEURS DE CONTROLE ET BILAN GLOBAL A L'OCEAN 149

Introduction.....	165
I. Sources et facteurs de contrôle.....	165
1. A l'échelle des petits bassins élémentaires.....	165
2. A l'échelle des grands bassins fluviaux.....	168
3. Variations du $\delta^{13}C_{CID}$ dans les eaux de surface.....	174
II. Bilan aux océans.....	180
III. Conclusion.....	182

CHAPITRE VI : PREMIERS ELEMENTS D'UNE MODELISATION DE L'EVOLUTION DU $\delta^{13}C_{CID}$ DANS LES EAUX DE SURFACE 185

Introduction.....	187
I. Présentation des deux modèles : δ -Carb et CARAIB.....	188
1. Le modèle δ -Carb.....	188
2. Le modèle CARAIB.....	196
II. Premiers résultats et discussion.....	198
1. Le modèle CARAIB.....	198
2. Le modèle δ -carb.....	202
3. Conclusion.....	214

CONCLUSION 217

REFERENCES..... 225

ANNEXES 239

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Cycle du carbone organique. Valeurs en gigatonnes de carbone (Gt _C). Selon Kump et al. (1999)	10
Figure 2 : Cycle du carbone inorganique. Valeurs en gigatonnes de carbone (Gt _C). Selon Kump et al. (1999)	11
Figure 3 : Cycle du carbone depuis l'atmosphère vers les fleuves. Modifié d'après Amiotte-Suchet (1995)	14
Figure 4 : Schéma du cycle de Calvin (d'après Anne-Marie Bernier, http://www.ustboniface.mb.ca/cusb/abernier/)	15
Figure 5 : Gammes de variations théoriques du δ ¹³ C des différentes sources de CID et dans les eaux de surface	19
Figure 6 : Localisation des bassins sur lesquels des études du δ ¹³ C _{CID} ont été réalisées. Les références des différentes études sont répertoriées dans le Tableau II	21
Figure 7 : Localisation des sites d'étude	28
Figure 8 : Evolution temporelle des teneurs en COD sur des échantillons traités différemment (brut, HgCl ₂ , HCl +HgCl ₂ , HCl, H ₃ PO ₄)	37
Figure 9 : Schéma de rampe d'extraction de CO ₂	40
Figure 10 : Comparaison des mesures du δ ¹³ CCID effectuées au LMTG, Toulouse et au Laboratoire d'Isotopie à Ottawa, Canada	45
Figure 11 : Comparaison des mesures de la concentration en CID (ppmC) effectuées au LMTG, Toulouse et au Laboratoire d'Isotopie à Ottawa, Canada	45
Figure 12 : Evolution du ΔC en fonction de l'alcalinité et du rapport CO ₂ /alcalinité	46
Figure 13 : Situation géographique du bassin versant du Nyong et de ses affluents (d'après Viers, 1998)	53
Figure 14 : Carte du MNT du bassin versant du Mengong (Robain, 1993)	54
Figure 15 : Profil des sols présents sur le bassin versant du Mengong (Viers, 1998)	55
Figure 16 : Variations annuelles de la pluviométrie à Nsimi (A) et du débit à l'exutoire (B) et à la source (C) du ruisseau du Mengong	58
Figure 17 : Variations saisonnières du δ ¹³ C du CID à la source et à l'exutoire du Mengong	60
Figure 18 : Relation entre la signature isotopique du CID (δ ¹³ C) et la pCO ₂ dans les eaux du Mengong au niveau de la source	61
Figure 19 : Relation entre le δ ¹³ C _{CO₂} et la pCO ₂ à la source du Mengong	62
Figure 20 : Relation entre le δ ¹³ C _{CO₂} et le rapport CO ₂ /alcalinité à la source du Mengong	62
Figure 21 : Relation entre la signature isotopique du CID (δ ¹³ C) et la pCO ₂ dans les eaux à l'exutoire du bassin du Mengong	63
Figure 22 : Relation entre le δ ¹³ C _{CID} et la concentration en COD à l'exutoire du bassin du Mengong	64
Figure 23 : Variations temporelles de la composition isotopique (δ ¹³ C) du COD à l'exutoire du Mengong	65
Figure 24 : Carte géologique du bassin versant du Strengbach (Aubert, 2001)	69
Figure 25 : Localisation des sites de prélèvement	70
Figure 26 : Variations temporelles du δ ¹³ C _{CID} (A) aux sources, (B) dans les piézomètres, (C) dans les ruisseaux au cours des 5 campagnes de prélèvement	73
Figure 27 : Variations hebdomadaires du δ ¹³ C _{CID} (valeurs mesurées) et du δ ¹³ C du CO ₂ (valeurs calculées) qui est à l'origine du CID à l'exutoire du bassin versant (RS)	73
Figure 28 : Variations du δ ¹³ C _{CID} en fonction du log de la pCO ₂ dans les eaux : A) aux sources ; B) dans les piézomètres ; C) dans les ruisseaux et D) à l'exutoire du bassin	76

Figure 29 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ dans les eaux : A) aux sources ; B) dans les piézomètres ; C) dans les ruisseaux et D) à l'exutoire du bassin	77
Figure 30 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les sources (A) et dans les piézomètres (B).....	79
Figure 31 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux des ruisseaux lors des 5 campagnes de prélèvement.....	80
Figure 32 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD à l'exutoire du bassin (RS) dans les eaux des ruisseaux lors des 5 campagnes de prélèvement.....	80
Figure 33 : Variation temporelle du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique mesuré à Schauinsland (Levin et al., 1994)	83
Figure 34 : Evolution de la contribution du CO_2 atmosphérique, en %	83
Figure 35 : Localisation des stations de prélèvement sur le Nyong et ses affluents.....	92
Figure 36 : Variations saisonnières des débits du Nyong aux stations de Olama et Mbalmayo, et de ses affluents, le Soó et l'Awout. L'échelle des débits du Awout se situe sur le coté droit de la figure.....	93
Figure 37 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$: (A) du Awout à Messan, (B) du Soó à Pont Soó, (C) et (D) du Nyong à Mbalmayo et Olama respectivement	94
Figure 38 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit aux quatre stations de prélèvements sur le bassin du Nyong.....	96
Figure 39 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO_2 dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents.....	98
Figure 40 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents	99
Figure 41 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la concentration en COD dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents	100
Figure 42 : Relation entre les teneurs en COD et les pCO_2 calculées dans les eaux de surface du Nyong.....	101
Figure 43 : Localisation des huit bassins versants de Patagonie (Du nord au sud : Colorado, Negro, Chubut, Deseado, Chico, Santa Cruz, Coyle et Gallegos).....	103
Figure 44 : Variations des débits mensuels moyens sur le Colorado, Negro, Chubut, Santa Cruz et Gallegos sur la période 1995-1998	104
Figure 45 : Variations spatiale et temporelle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les fleuves de Patagonie.....	108
Figure 46 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la pCO_2	110
Figure 47 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$	111
Figure 48 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ gaz}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$	112
Figure 49 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la concentration en COD.....	114
Figure 50 : Relation entre les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du CID et du COP	115
Figure 51 : Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de la concentration en strontium (Sr, en ppb)	116
Figure 52 : Relation entre le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et le rapport isotopique du carbone inorganique dissous ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$).	117
Figure 53 : Localisation des stations de prélèvement.....	120
Figure 54 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux cinq stations de prélèvement sur le bassin de la Têt	121
Figure 55 : Variations spatiales du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux cinq stations de prélèvement sur le bassin de la Têt	123
Figure 56 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la concentration du CID dans les eaux de surface du bassin versant de la Têt	125
Figure 57 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la teneur en COD lors des différentes campagnes de prélèvement sur le bassin versant de la Têt.	126

Figure 58 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur l'Hérault	130
Figure 59 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur le Rhône.....	130
Figure 60 : Carte de localisation des neuf fleuves.....	133
Figure 61 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ CID et la pCO_2 lors des deux missions.....	136
Figure 62 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport CO_2 /alcalinité.....	138
Figure 63 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (en ‰)et la teneur en COD (mg/l).....	139
Figure 64 : Relation entre les compositions isotopiques du carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de surface des fleuves de l'Inde	141
Figure 65 : Carte géologique du bassin du Paraná et localisation des stations (cf tableau XXII) de prélèvements (d'après Henry et al., 1996).....	143
Figure 66 : Variations du $\delta^{13}\text{C}$ (en ‰) du carbone organique (COD,COP) et carbone inorganique (CID)	145
Figure 67 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le log de la pCO_2 dans les eaux	148
Figure 68 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le rapport CO_2 /alcalinité	149
Figure 69 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux	150
Figure 70 : Relation entre les $\delta^{13}\text{C}$ du CID et du COD dans les eaux de surface du bassin du Paraná	151
Figure 71 :Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ du COP (A) dans les sédiments et (B) dans les MES	152
Figure 72 :Localisation des sites de prélèvements sur le bassin Amazonien	154
Figure 73 : Variations des débits dans la partie amont (station de Santo Antonio do Ica, SAI), la partie intermédiaire (station de Manacapuru, Man) et la partie aval (station de Obidos, Obi) de l'Amazone	155
Figure 74 : Variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans le cours principal du Solimões/Amazone et ses affluents..	156
Figure 75 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface du Solimões/ Amazone (A et B) et de ses affluents (C)	158
Figure 76 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit (A) sur l'Amazone et (B) sur ses affluents	159
Figure 77 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO_2 dans les eaux de surface de l'Amazone	160
Figure 78 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO_2 dans les eaux de surface des affluents de l'Amazone	161
Figure 79 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport CO_2 /Alcalinité dans les eaux de surface de l'Amazone (A) et de ses affluents (B).....	162
Figure 80 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans le fleuve principal de l'Amazone	163
Figure 81 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les tributaires de l'Amazone.....	164
Figure 82 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ du CID et le $\delta^{13}\text{C}$ du FPOC dans le cours principal de l'Amazone de l'amont vers l'aval.....	165
Figure 83 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (en ‰) et la pCO_2 (log pCO_2 en atm) dans les eaux de surface du Rhône (Aucour et al., 1999), de l'Ottawa (Telmer et Veizer, 1999), du Nyong et des fleuves de Patagonie	170
Figure 84 : Relation entre les valeurs moyennes (sur l'ensemble du bassin) de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et de pression partielle en CO_2 dans les eaux de surface.....	170
Figure 85 : Relation entre le du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux de l'Amazone, des fleuves indiens, du Paraná, de l'Uruguay, des fleuves de Patagonie et du Saint-Laurent	171
Figure 86 : Relation entre le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface des fleuves de Patagonie	174
Figure 87 : Gamme de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface des petits bassins versants. Les références de ces données sont répertoriées dans les Tableau XXV et Tableau XXVI....	174
Figure 88 : Gamme de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface des bassins fluviaux. Les références de ces données sont répertoriées dans les Tableau XXV et Tableau XXVI	175

Figure 89 : Schéma des différents réservoirs et processus utilisés par le modèle δ -Carb	190
Figure 90 : Carte des biomasses (en g de C .m ⁻² par an) sur les bassins versants des fleuves de Patagonie estimées à partir du modèle CARAIB	199
Figure 91 : carte des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique dans les sols des bassins versants de Patagonie	201
Figure 92 : Simulation des variations du $\delta^{13}\text{C}$ sur le Chico pour différentes valeurs de la constante K	206
Figure 93 : Résultats des simulation du modèle δ -Carb sur les huit bassins versants des fleuves de Patagonie (K=4.10 ⁻²).....	209
Figure 94 : Résultats des simulation du modèle δ -Carb (K=4.10 ⁻²) entre les stations amont et aval des fleuves de Patagonie, à l'exception du Colorado et du Gallegos où les données aux stations amont ne sont pas disponible.....	210

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Equations du calcul des facteurs d'enrichissement isotopique dans le système carbonaté ($\text{CO}_{2\text{gaz}}\text{-CO}_{2\text{aq}}\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$) en fonction de la température (d'après Zhang et al., 1995).....	13
Tableau II : Gammes de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ observées dans les eaux de surface	22
Tableau III : Conditionnement des échantillons en vue des analyses chimiques	33
Tableau IV : Test de reproductibilité de la mesure de l'alcalinité par la méthode de Gran	35
Tableau V : Teneurs en COD (mg.l^{-1}) du même échantillon traité par différentes techniques.....	36
Tableau VI : Volume d'eau nécessaire pour réaliser une mesure isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ du CID	41
Tableau VII : Mesures des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans une eau du robinet et dans une eau de rivière.....	42
Tableau VIII : Comparaison des résultats des mesures de la concentration et de la signature isotopique du CID entre les deux laboratoires	44
Tableau IX : Comparaison des données hydrologiques et climatiques du bassin versant de Nsimi sur deux périodes (1995-1996 et 1998-2002)	55
Tableau X : Valeurs moyennes, minimales et maximales de l'alcalinité ($\mu\text{eq/l}$), du log de la pCO_2 (atm) et de la concentration de CID ($\mu\text{mol/l}$) dans les sources, les piézomètres, les ruisseaux et à l'exutoire du bassin. (n.c.: non calculé).....	75
Tableau XI : Caractéristiques des deux bassins versants	86
Tableau XII : Caractéristiques hydropluviométriques moyennes du bassin du Nyong et ses affluents (cycles de 1998/1999 à 2001/2002)(d'après Boeglin, 2002).....	93
Tableau XIII : Caractéristiques hydrologiques des fleuves de Patagonie.....	105
Tableau XIV : Date et localisation des stations des prélèvements	106
Tableau XV : Compositions isotopiques du COP et du CIP dans les sédiments sur les bassins versants des fleuves de Patagonie.....	109
Tableau XVI : Récapitulatif des dates et stations de prélèvement sur le bassin de la Têt	121
Tableau XVII : Valeurs des alcalinités mesurées (en $\mu\text{mol.l}^{-1}$) et des pCO_2 calculées (en atm) pour l'ensemble des prélèvements sur le bassin versant de la Têt	124
Tableau XVIII : $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface de l'Hérault et du Rhône.....	129
Tableau XIX : Caractéristiques hydrologiques des neuf bassins	134
Tableau XX : $\delta^{13}\text{C}$ du CID mesurés dans les neuf fleuves au cours des deux missions (février et août 2001).....	135
Tableau XXI : $\delta^{13}\text{C}$ du COD pour les deux missions et concentration (en % du poids de MES) et $\delta^{13}\text{C}$ du COP lors de la première mission (février 2001)	140
Tableau XXII : Date et localisation des stations de prélèvement	144
Tableau XXIII : Date des campagnes de prélèvement	155
Tableau XXIV : Calcul de la contribution (en %) du CO_2 biogénique sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CID	172
Tableau XXV : Gammes de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ observées, dans cette étude, dans les eaux de surface.....	177
Tableau XXVI : Estimation des signaux isotopiques à l'échelle régionale et globale.....	181
Tableau XXVII : Descriptions des variables utilisées dans le modèle $\delta\text{-Carb}$	191
Tableau XXVIII : Gamme de variations des paramètres du modèle	194
Tableau XXIX : Classifications des plantes dans le modèle CARAIB	196
Tableau XXX : valeurs des $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique sur l'ensemble des bassins versants de Patagonie	202
Tableau XXXI : Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ (en ‰) du carbone organique et inorganique estimées avec le modèle CARAIB et celles du carbone inorganique mesurées sur le terrain aux stations amont	203

Tableau XXXII : Valeurs des paramètres d'entrée du modèle δ -Carb pour les fleuves de Patagonie	207
Tableau XXXIII : valeurs des constantes K sur les parties amont et aval des bassins versants de Patagonie	212

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La connaissance des cycles biogéochimiques globaux des éléments, notamment le cycle du carbone, est essentielle pour comprendre l'évolution des climats et les processus d'altération des continents. En effet, l'altération des roches consomme du CO₂ atmosphérique et biogénique. Les matériaux érodés sont exportés sous formes dissoute ou particulaire vers les océans. La compréhension du rôle de l'altération des continents sur les cycles biogéochimiques des éléments nécessite des études approfondies sur les interactions entre les différents réservoirs biogéochimiques (océans, atmosphère, biosphère, fleuves). Les fleuves sont responsables de 90% de ces transferts de matières des continents vers les océans. La détermination qualitative et quantitative des flux de matières dissoute et particulaire exportés par les fleuves est donc très utile pour comprendre l'altération continentale. De nombreuses études géochimiques sur les compositions chimiques des eaux de surface ont permis d'obtenir une base de données importante sur ces flux. Depuis quelques décennies, les études des cycles globaux dans le domaine des Sciences de la Terre ont connu de grandes avancées grâce aux progrès technologiques, notamment sur les mesures des compositions isotopiques et sur l'utilisation de modèle numérique.

Les mesures des compositions isotopiques des éléments chimiques nous renseignent sur la nature et l'origine des différents matériaux. Citons par exemple, l'utilisation du rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) comme traceur de l'altération des roches continentales, du couplage des isotopes de l'hydrogène (δD) et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de l'eau pour tracer son origine et les processus d'évapotranspiration, du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) dans les eaux de surface pour retracer l'origine et les processus biogéochimiques in situ Les isotopes sont aussi utilisés pour reconstruire les paléoclimats.

L'utilisation de modèles numériques a aussi permis de grandes avancées dans la compréhension des processus d'altération continentale et d'évolution des climats. La modélisation nous renseigne sur les effets des différents processus d'altération continentale sur de larges échelles de temps. Les modèles ont permis, par exemple, de simuler les flux de CO₂ consommé par l'altération des roches, de déterminer les pressions partielles de CO₂ dans l'atmosphère dans le passé et de reconstruire les climats lointains.

Les fleuves jouent un rôle important dans le cycle du carbone. Ils permettent d'exporter les matériaux issus de l'altération continentale vers les océans. Mais leur rôle

ne se limite pas au transport, le carbone est aussi transformé dans les eaux de surface (minéralisation de la matière organique, processus de photosynthèse, de respiration, précipitation/dissolution de carbone inorganique). Les isotopes stables du carbone sont un outil très utile pour mettre en évidence ces processus dans les rivières et les fleuves. A ce jour, seulement quelques études ont utilisé cette approche isotopique. Le travail réalisé dans cette étude, focalisé sur la signature isotopique du carbone inorganique dissous, a pour objectif de mieux comprendre le cycle du carbone dans les eaux des rivières et des fleuves.

La réalisation de cette étude au LMTG à Toulouse, a nécessité tout d'abord la mise au point d'une rampe d'extraction du CO₂. Cette première phase indispensable au bon déroulement de la thèse a permis de maîtriser entièrement le protocole de préparation des échantillons liquides pour une analyse isotopique du CID. Après avoir validé la manipulation, on a commencé à travailler sur des échantillons naturels sur plusieurs bassins versants à travers le monde. Ces différentes études, à l'échelle locale ou régionale, ont pour objectif de mieux comprendre le cycle du carbone dans les eaux de surface. Ensuite, en regroupant l'ensemble des données disponibles, on a estimé la signature isotopique du flux de CID exporté par les fleuves vers les océans à l'échelle globale. Enfin, on a réalisé un modèle de transfert de carbone dans les eaux, intégrant les compositions isotopiques.

Le manuscrit se décompose en six chapitres :

- Dans le premier chapitre, cette étude est présentée dans une perspective à l'échelle globale, et on met en évidence le rôle primordial des fleuves dans le cycle du carbone. Ensuite, on expose l'intérêt des isotopes stables du carbone pour étudier le cycle du carbone dans les sols et les eaux de surface.

- Le deuxième chapitre est consacré aux matériels et méthodes utilisés pour réaliser les différentes analyses. Pour chaque type d'analyse réalisée, les protocoles, depuis la préparation de terrain jusqu'à l'analyse, sont présentés. Dans cette partie, on a détaillé le principe des mesures isotopiques et les tests que nous avons effectués pour valider la rampe d'extraction de CO₂ que nous avons installée au LMTG durant la première année de cette thèse.

- Les résultats obtenus sur les différents bassins étudiés sont présentés dans les chapitres trois et quatre. Dans le chapitre trois sont présentées les données concernant deux petits bassins élémentaires monolithologiques, l'un en climat

tropical (Nsimi, Cameroun) et l'autre en climat tempéré (Strengbach, France). Dans le chapitre quatre, on a présenté les résultats obtenus sur les grands bassins versants (Têt, Rhône, Hérault, les bassins de Patagonie, les bassins de l'Inde, le Paraná, l'Uruguay et l'Amazone).

- Le chapitre cinq est consacré à la discussion sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, ainsi que sur ceux publiés par différents auteurs. A partir de ces études, les facteurs de contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont mis en évidence. Enfin une première estimation du $\delta^{13}\text{C}$ du CID exporté par les fleuves vers les océans est calculée à partir de l'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ disponibles.

- Le chapitre six est consacré à la modélisation. L'objectif de cette modélisation est de simuler l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface. Le modèle réalisé, δ -Carb, est encore à l'état de développement et nécessite davantage de données de terrain pour le calibrer. Cependant, nous avons réalisé les premières simulations sur les huit fleuves de Patagonie. Le modèle CARAIB, un modèle mécaniste sur les flux de carbone dans la biosphère, a été utilisé pour estimer des paramètres d'entrée du modèle δ -Carb (composition isotopique du carbone organique). Les résultats, obtenus avec ces deux modèles, sont présentés et discutés dans ce dernier chapitre.

CHAPITRE I :
LE CYCLE DU CARBONE ET LES
COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES
RESERVOIR DE CARBONE

I. LE CYCLE DU CARBONE ET LES SIGNATURES ISOTOPIQUES DES DIFFERENTS FLUX ET RESERVOIRS

Le carbone est un élément essentiel dans l'existence de la vie sur notre planète. Il joue aussi un rôle de régulateur du climat (gaz à effet de serre : CO_2 , CH_4). Depuis une trentaine d'années, la communauté scientifique s'est intéressée au cycle du carbone dans le but de mieux comprendre l'évolution du climat et de mieux connaître les processus qui permettent de le réguler. Au cours des temps géologiques, trois principaux processus ont été mis en évidence pour stabiliser la teneur en CO_2 dans l'atmosphère : l'altération des continents, le volcanisme et le métamorphisme. Le premier est un puit de CO_2 , alors que les deux autres sont des sources de CO_2 (dégazage).

Le carbone peut se trouver sous forme organique ou inorganique.

❖ Le carbone organique est produit par des organismes vivants et lié soit à d'autres carbones, soit à des éléments comme l'hydrogène (H), l'azote (N) ou le phosphore (P) dans les molécules organiques ou les hydrocarbures.

❖ Le carbone inorganique est associé à des composés inorganiques, qui sont en général issus du CO_2 atmosphérique ou des roches carbonatées.

Les cycles de ces deux formes de carbone sont différents mais aussi indissociables. Les processus qui contrôlent ces cycles dépendent également de l'échelle de temps.

1. Le cycle du carbone organique

Les cycles à court terme et à long terme du carbone organique sont présentés sur la Figure 1. Dans le cycle à court terme (à l'échelle du siècle), la biomasse joue un rôle important, elle stocke et recycle le carbone organique. Les processus de photosynthèse (qui transforme le carbone inorganique en carbone organique) et de respiration (processus inverse à la photosynthèse) sont à la base de ce cycle. Par contre, si l'on regarde le cycle du carbone organique sur une échelle à long terme, ces processus sont considérés en équilibre et leurs effets s'annulent. Le processus dominant dans ce cycle est de nature géologique. Ces processus sont l'enfouissement des matières organiques, la transformation en combustibles fossiles et l'altération. Notons que, dans ce cycle, les réservoirs sont très grands et les flux entre ces réservoirs sont faibles, ce qui explique que ces processus agissent seulement dans un cycle à long terme avec des temps de résidence dans les différents réservoirs relativement longs.

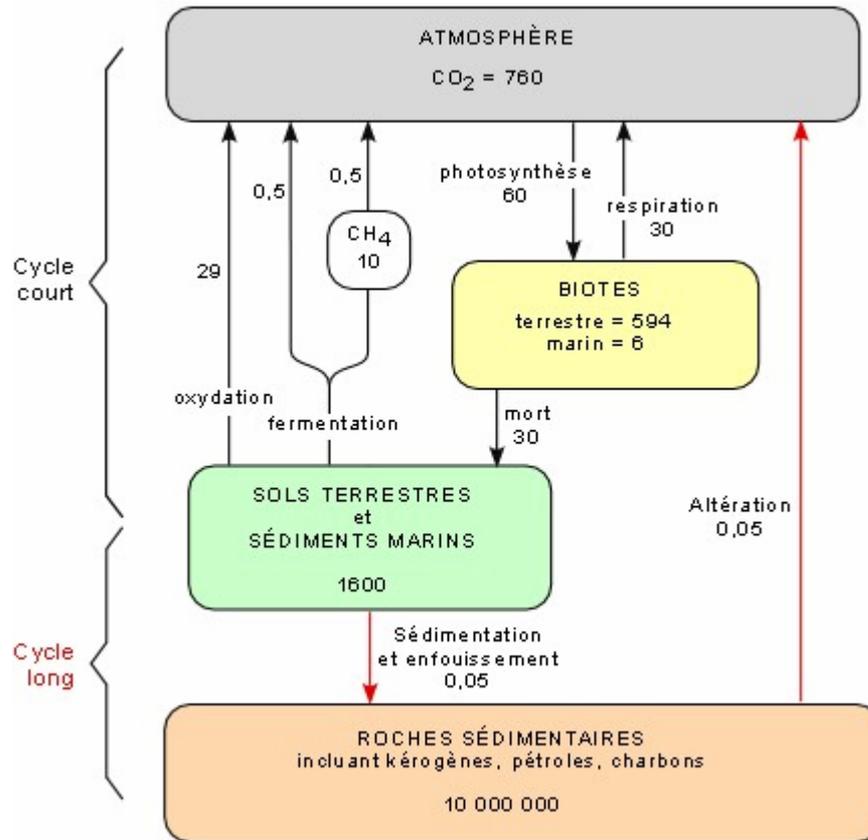


Figure 1 : Cycle du carbone organique. Valeurs en gigatonnes de carbone (Gt_C). Selon Kump et al. (1999)

2. Le cycle du carbone inorganique

Dans le cycle du carbone inorganique (Figure 2) les trois réservoirs de carbone sont : l'atmosphère, l'océan, et les roches sédimentaires carbonatées. L'océan et l'atmosphère sont considérés en équilibre. La source principale pour le réservoir « océan + atmosphère » est le CO_2 provenant du volcanisme (continental et sous-marin). Le CO_2 atmosphérique est consommé par l'altération des roches silicatées et carbonatées.

Ce CO_2 atmosphérique transite par la végétation, puis les sols (où se produit l'altération des roches) et les fleuves avant de se retrouver dans les océans sous forme de Carbone Inorganique Dissous (CID), Carbone Inorganique Particulaire (CIP), Carbone Organique Dissous (COD) et Carbone Organique Particulaire (COP).

Les cycles du carbone que nous venons de décrire sont représentatifs du cycle « naturel » du carbone à l'échelle globale. Nous n'avons pas pris en compte les phénomènes anthropiques (déforestation, rejets industriels, ...).

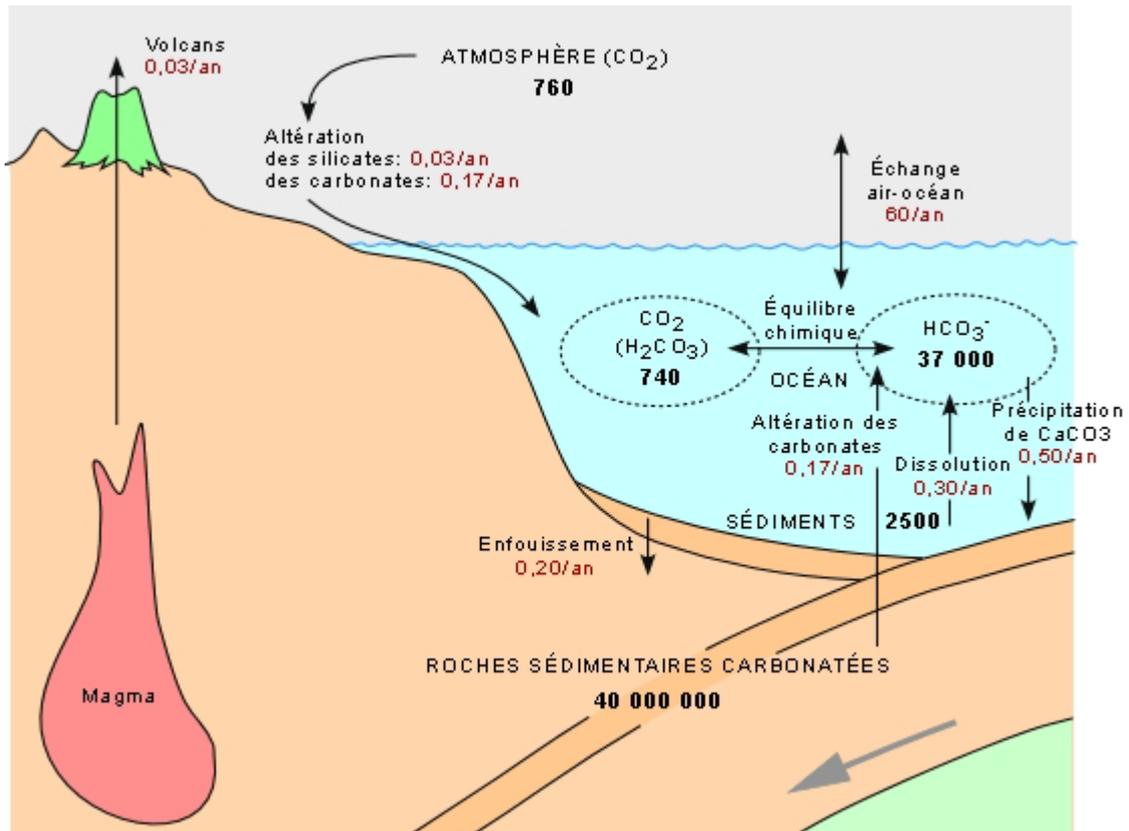


Figure 2 : Cycle du carbone inorganique. Valeurs en gigatonnes de carbone (Gt_C). Selon Kump et al. (1999)

Afin de mieux comprendre ces processus d'érosion continentale et l'évolution du climat, de nombreuses études se sont focalisées sur l'estimation des bilans d'altération et de consommation de CO_2 à l'échelle globale (Meybeck, 1979 ; Berner et al., 1983 ; Meybeck, 1986, 1987 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1993a, 1993b, 1995, Gaillardet et al., 1997 ; Ludwig et al., 1998 ; Gaillardet et al., 1999, Amiotte-Suchet et al., 2003) et sur des grands bassins comme l'Amazone (Stallard, 1980 ; Probst et al., 1994 ; Mortatti et Probst, 2003) ou le Congo (Probst et al., 1992, 1994).

Garrels et Mackenzie (1971), Berner et al. (1983) ont montré que seule l'altération des silicates consomme du CO_2 , lorsque que l'on s'intéresse au cycle du carbone à long terme.

Meybeck (1986,1987) fut l'un des premier à déterminer les flux d'éléments exportés par les fleuves aux océans. Pour cela, il se base sur des études de petits bassins versants français, et détermine pour chaque type de roche une vitesse d'érosion. A partir de ces vitesses et de la proportion des différentes roches présentes sur les continents, il estime la charge de matière exportée par les fleuves. Cette méthode, améliorée par

Nkounkou et Probst (1987) pour déterminer les bilans d'érosion du bassin du Congo, a été utilisée par Etchanchu (1988) sur le bassin de la Garonne.

En terme de bilan à l'océan, Ludwig *et al.* (1996a, 1996b) ont estimé un flux total de carbone de 710 teragrammes de carbone par an. Ce flux se décompose en 205 TgC/an (29%) de carbone organique dissous, 185 TgC/an (26%) de carbone organique particulaire et 320 TgC/an (45%) de carbone inorganique (principalement des ions bicarbonates).

II. LES ISOTOPES STABLES ^{12}C ET ^{13}C DU CARBONE

1. Expression des rapports isotopiques et fractionnement isotopique

Le carbone possède deux isotopes stables, ^{12}C et ^{13}C , et un isotope radioactif, ^{14}C de demie-vie $5,7 \cdot 10^3$ années, d'abondance respective de 98.89%, 1,11% et $10^{-10}\%$ (Stumm et Morgan, 1996).

Les mesures isotopiques sont exprimées sous la forme d'un rapport de l'isotope lourd sur l'isotope léger. Ce rapport est comparé avec celui d'un standard international et exprimé en ‰. Cette notation, $\delta^{13}\text{C}$, est définie par Craig (1954) de la manière suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{ech}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std}} \right]}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std}}} * 1000 \quad (1)$$

Pour les analyses isotopiques du carbone, le rapport isotopique du standard est celui des restes de fossiles d'une bélemnite de la formation Pee Dee (Crétacé de Caroline du Sud). Ce standard est noté PDB (Pee Dee Bélemnite).

Le fractionnement isotopique entre deux espèces correspond à un enrichissement ou un appauvrissement de l'espèce formée (1) par rapport à l'espèce initiale (2). Ce facteur d'enrichissement, ε , exprimé en ‰, s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_2(1) = (R_1/R_2 - 1) * 1000 \quad (2)$$

Avec R_1 et R_2 les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des espèces 1 et 2 respectivement.

L'expression du facteur d'enrichissement ε , en utilisant la notation en δ s'écrit :

$$\varepsilon_2(1) = (\delta_1 - \delta_2) / (1 + 0.001 * \delta_2) \quad (3)$$

Dans le système carbonaté ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$), le passage d'une espèce à une autre s'accompagne d'un fractionnement isotopique. Ces fractionnements isotopiques sont bien connus et, dans la gamme de pH et de température des eaux de surface, ils sont linéairement dépendants de la température (Deuser et Degens, 1967 ; Mook *et al.*, 1974 ; Zhang *et al.*, 1995 ; Szaran, 1997,1998). Turner (1982) a déterminé le fractionnement isotopique lors de la précipitation de la calcite. Ce fractionnement, qui varie entre 0,35 et 3,37‰ à une température de 25°C, dépend de la cinétique de précipitation.

Pour notre étude nous avons choisi de travailler en utilisant les équations déterminées par (Zhang *et al.*, 1995). Ces équations sont présentées dans le Tableau I.

*Tableau I : Equations du calcul des facteurs d'enrichissement isotopique dans le système carbonaté ($\text{CO}_{2\text{gaz}}\text{-CO}_{2\text{aq}}\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$) en fonction de la température (d'après Zhang *et al.*, 1995)*

Equations des facteurs d'enrichissement isotopique ε (en ‰) (T = température en °C)	ε (en ‰)		
	5°C	25°C	
Fractionnement entre CO_2 gaz et CO_2 aqueux			
$\varepsilon \text{ CO}_2 \text{ gaz (CO}_2 \text{ aqueux)} = (0,0049 \text{ +/- } 0,0015) * T - 1,31 \text{ +/- } 0,005$	-1,29	-1,19	(4)
Fractionnement entre CO_2 gaz et bicarbonates			
$\varepsilon \text{ CO}_2 \text{ gaz (HCO}_3^-) = (-0,1141 \text{ +/- } 0,0028) * T + 10,78 \text{ +/- } 0,04$	+10,2	+7,9	(5)
Fractionnement entre CO_2 gaz et carbonates			
$\varepsilon \text{ CO}_2 \text{ gaz (CO}_3^{2-}) = (-0,052 \text{ +/- } 0,021) * T + 7,22 \text{ +/- } 0,38$	+7	+6	(6)

2. Le système végétation–sol–eaux de surface

Regardons d'un point de vue élémentaire et isotopique le transfert du CO_2 atmosphérique vers les océans à travers le système végétation-sol-eaux de surface. Ces transferts sont présentés sur la Figure 3. Il est primordial de tenir compte de la végétation car c'est elle qui va donner sa signature isotopique à la matière organique et au CO_2 contenu dans les sols.

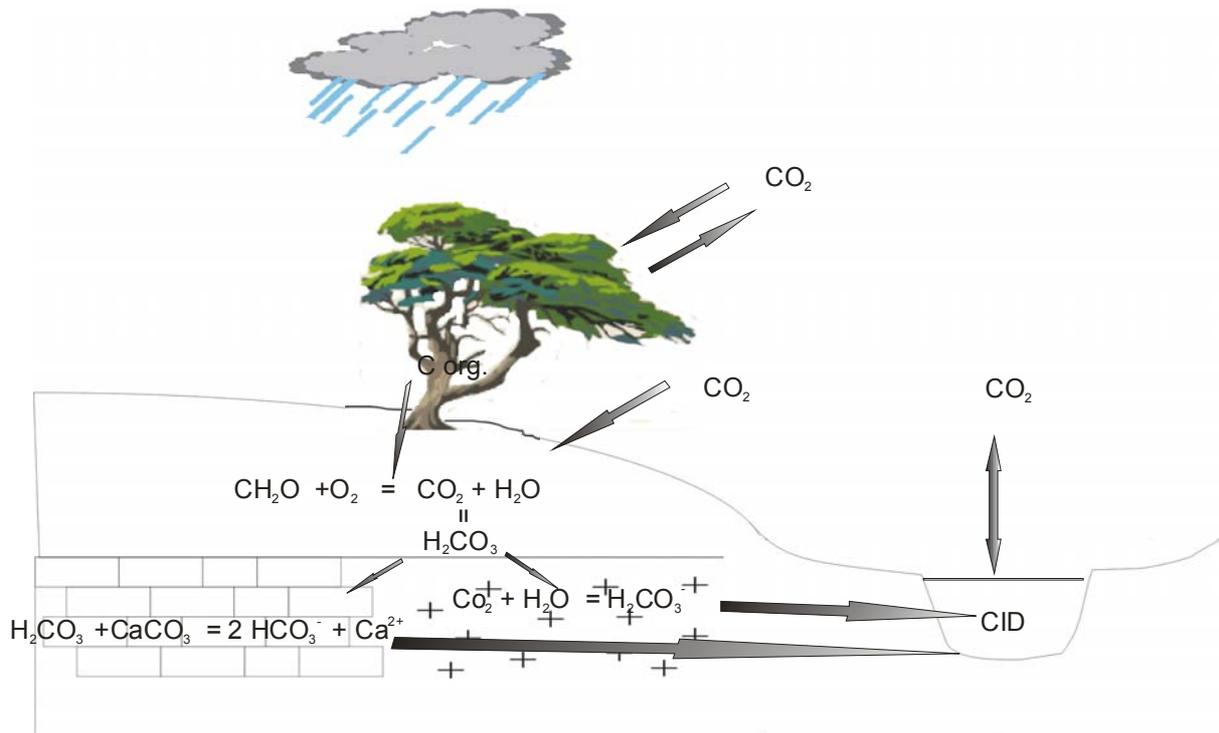


Figure 3 : Cycle du carbone depuis l'atmosphère vers les fleuves. Modifié d'après Amiotte-Suchet (1995)

De plus, il existe plusieurs types de végétation, avec des signatures isotopiques très différentes. Cette différence de composition isotopique est la conséquence d'une différence dans le processus de photosynthèse de la plante.

Il existe deux sortes de réaction de photosynthèse qui permettent de classer les plantes en deux grandes familles : les plantes en C3 et les plantes en C4. Il existe aussi une autre famille de plante (CAM) intermédiaire entre les deux types C3 et C4.

a. La photosynthèse

La première étape de la photosynthèse va consister à transformer la lumière en énergie électrochimique pour produire le NADPH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphaté) et l'ATP (Adénosine TriPhosphaté). Cette énergie sera ensuite utilisée pour la réduction du CO_2 .

La seconde phase, qui a lieu dans le stroma, à l'intérieur du chloroplaste, va coupler le CO_2 à un composé à 5 atomes de carbone, le Rubilose-1-5-biphosphate (RubPP) pour former deux molécules à 3 atomes de carbone (le phosphoglycinate, PGA). Ce processus s'appelle la carboxylation. La carboxylation est catalysée par une enzyme, la Rubilose-1-5-biphosphate carboxylase/oxygénase (RubisCO). Le PGA est ensuite réduit en triose-phosphate avec l'énergie contenue dans le NADPH et l'ATP. Ce dernier est exporté hors du chloroplaste, dans le cytoplasme, où il est utilisé pour le métabolisme

cellulaire et la synthèse des sucres. Le RubPP est régénéré et alimente à nouveau le cycle. Ce cycle est appelé cycle de Calvin (Figure 4).

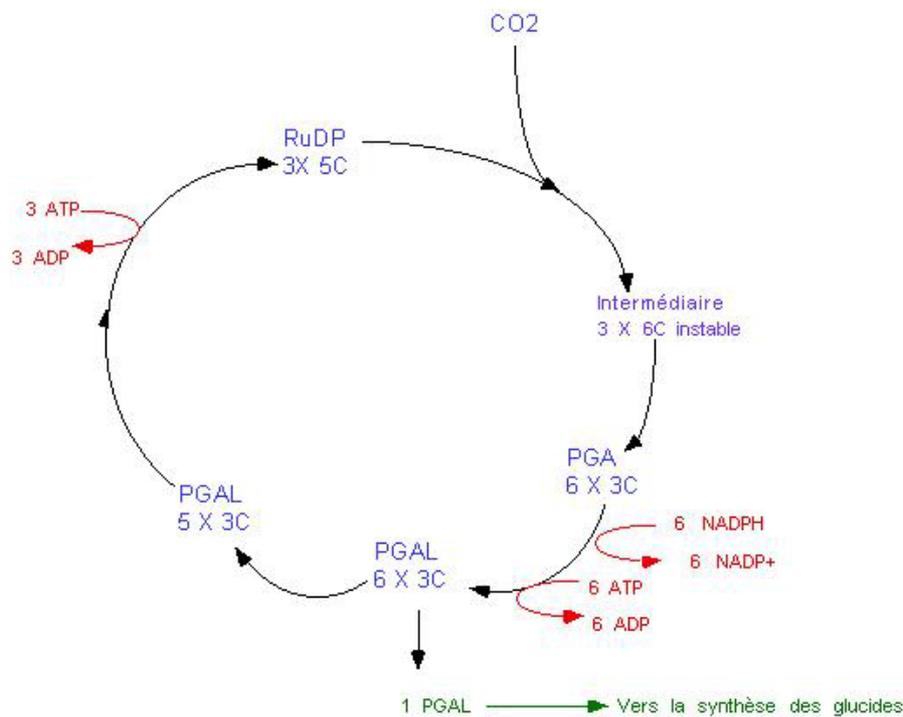


Figure 4 : Schéma du cycle de Calvin (d'après Anne-Marie Bernier, <http://www.ustboniface.mb.ca/cusb/abernier/>)

La majorité des plantes utilise le cycle de Calvin comme processus de photosynthèse. Ce sont les plantes dites C₃. Le terme C₃ vient du fait que le premier composé organique formé contient 3 atomes de carbone. Citons par exemple tous les arbres, les fougères, les mousses, les algues, le blé, l'orge, la pomme de terre, ... qui sont des plantes de type C₃.

Il existe un autre processus de photosynthèse que le cycle de Calvin : le cycle de Hatch-Slack. Lors de ce processus de photosynthèse, le CO₂ est fixé au phosphoenolpyruvate (PEP) pour former des molécules à 4 atomes de carbone (acide oxalaacétique, acide malique ...) sous l'action catalytique d'une enzyme appelée PEP carboxylase.

Ces molécules sont ensuite envoyées vers des cellules internes et sont décarboxylées. Le PEP retourne vers les cellules externes et le CO₂ rentre dans un cycle de Calvin classique.

Les plantes qui suivent ce cycle photosynthétique sont dites de type C₄. La végétation de type C₄ est une végétation que l'on trouve dans les régions chaudes. Le maïs, le sorgho, la canne à sucre, le millet ... sont des plantes en C₄.

Le processus de photosynthèse crée un fractionnement. La valeur de ce fractionnement varie selon le type de cycle photosynthétique (Farquhar *et al.*, 1989). Craig (1953, 1954) fut le premier à observer que le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes (C3) est d'environ -28‰, indiquant donc un fractionnement avec le CO_2 atmosphérique de l'ordre de 20‰. En effet, la signature isotopique du CO_2 atmosphérique est en moyenne de -8‰. Deines (1980) reporte des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ des plantes en C3 comprises entre -30‰ et -20‰. Pour les plantes en C4, c'est Smith et Epstein (1971) qui ont montré que ce fractionnement est beaucoup plus faible, entre 4‰ et 10‰. Le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes en C4 varie donc entre -19‰ et -8‰, avec une valeur moyenne de -12‰ (Mariotti, 1991).

Les plantes de types CAM (Métabolisme Acide Crassulacéen) ont un cycle photosynthétique intermédiaire entre le cycle de Calvin et le cycle de Hatch Slatch. Leurs signatures isotopiques sont aussi intermédiaires entre celles des plantes en C3 et en C4.

b. Les sols

La signature isotopique de la matière organique des sols est semblable à celle de la végétation (Peterson et Fry, 1987, Nadelhoffer et Fry, 1998). La matière organique a donc un $\delta^{13}\text{C}$ en moyenne de -26‰ et -12‰ dans les sols dont le couvert végétal est de type C3 et de type C4 respectivement.

Le CO_2 des sols provient essentiellement de la dégradation de la matière organique et de la respiration racinaire (éq. 7). La signature isotopique de ce CO_2 est identique quelque soit son origine.



Les pressions partielles de CO_2 dans les sols sont en général beaucoup plus fortes que celles de l'atmosphère, dues à ces processus de respiration et de d'oxydation de carbone organique. D'un point de vue isotopique, le fractionnement lors de la décomposition de la matière organique et lors de la respiration est négligeable (Amundson *et al.*, 1998). Le CO_2 produit a donc une signature isotopique équivalente à celle de la végétation présente sur le bassin, ce qui signifie que le $\delta^{13}\text{C}$ varie entre -26‰ et -12‰ selon la proportion des plantes en C3 et C4 sur le bassin.

Cerling *et al.* (1991) montrent qu'il y a un fractionnement minimum de +4,4‰, lors de la diffusion de CO_2 dans le sol. Le fractionnement est d'autant plus important lorsqu'on s'approche de la surface du sol. Ceci est dû à une contribution de CO_2 atmosphérique. Ce fractionnement est causé par la différence des coefficients de diffusion des deux atomes de carbone (^{12}C et ^{13}C). D'après Davidson (1995), ce fractionnement peut être moindre et dépend de la signature initiale du CO_2 du sol.

Rightmire (1978) et Solomon et Cerling (1987) ont montré que la $p\text{CO}_2$ et le $\delta^{13}\text{C}$ de ce CO_2 dans les sols varient de façon saisonnière. En effet, durant la période hivernale, lorsque l'activité biologique est réduite, les $p\text{CO}_2$ dans les sols sont plus faibles. Ensuite, les $p\text{CO}_2$ augmentent à nouveau lors du printemps et pendant la saison estivale. Ces variations sont aussi observables sur la signature isotopique du CO_2 . En hiver, le $\delta^{13}\text{C}$ exhibe des valeurs peu négatives (enrichi en ^{13}C), ce qui signifie une contribution moins importante du CO_2 biogénique et donc une contribution plus importante de l'atmosphère. Et, dès que l'activité biologique reprend, le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 a des valeurs plus négatives.

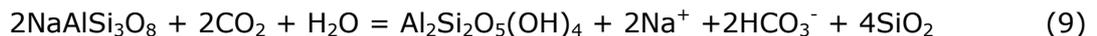
La signature du CO_2 des sols varie entre -25‰ et -20‰ pour des régions avec une couverture végétale de type C3, et peut atteindre -8‰ en présence de végétation de type C4.

c. Altération des roches et eaux de surface

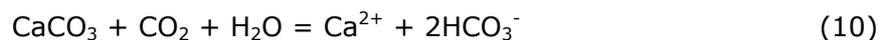
Le CO_2 va percoler dans les sols et former l'acide carbonique (eq 8). Cet acide participe ensuite à l'altération des roches.



Dans le cas des minéraux silicatés, comme par exemple l'hydrolyse d'une albite (eq 9), 1 mole de CO_2 va être consommée et il y a formation d'un ion HCO_3^- .



Pour les roches carbonatées, l'altération peut se produire à l'aide de l'acide carbonique ou bien d'un autre acide, provenant des pluies météoriques comme par exemple H_2SO_4 . Prenons l'exemple de la calcite (CaCO_3) : sa dissolution par l'acide carbonique (eq 10) va libérer deux ions bicarbonates. Le premier provient de la roche mère et le second du CO_2 des sols. Dans le cas d'une dissolution avec un autre acide, comme H_2SO_4 par exemple, (eq 11), tous les ions bicarbonates proviennent de la roche mère.



Tous ces ions vont ensuite se retrouver dans les fleuves, formant la charge dissoute, et être exportés vers les océans.

A partir des signatures isotopiques des sources et des fractionnements isotopiques entre les différentes espèces, nous pouvons donc déterminer l'intervalle de variation du $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface.

Le CO_2 des sols a une signature qui dépend de la végétation. Prenons le cas d'une végétation de type C3 (qui est largement majoritaire), le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique est alors de -26‰ , en moyenne. Le fractionnement est négligeable lors de la dégradation, puis il se produit un fractionnement de l'ordre de $+4,4\text{‰}$ (Cerling *et al.*, 1991), du à la diffusion du carbone dans le sol. On a donc le CO_2 avec une signature aux alentours de $-21,6\text{‰}$.

Lors des processus d'altération, nous avons vu que le CO_2 est transformé en ion bicarbonate. Il y a donc un fractionnement lors des processus d'altération. Sur un bassin silicaté, les ions bicarbonates proviennent tous du CO_2 du sol. La signature de ces ions est donc de $-13,1\text{‰}$ (en considérant une température de 20°C , le fractionnement entre CO_2 et HCO_3^- est de $+8,5\text{‰}$, d'après Zhang *et al.*, 1995). Sur un bassin carbonaté, le $\delta^{13}\text{C}$ des roches est compris entre -5‰ et $+5\text{‰}$, en moyenne 0‰ (Keith et Weber, 1964). Lorsque la dissolution des roches s'effectue avec le CO_2 des sols, la moitié des ions provient de la roche et l'autre moitié du CO_2 du sol. Le $\delta^{13}\text{C}$ des ions bicarbonates est donc la valeur moyenne des $\delta^{13}\text{C}$ de ces deux sources, c'est à dire $-6,5\text{‰}$ (lors de la dissolution il n'y a pas de fractionnement entre le HCO_3^- et la roche mère, donc le $\delta^{13}\text{C}$ du bicarbonate issu de la roche est de 0‰ et le $\delta^{13}\text{C}$ du bicarbonate provenant du CO_2 du sol est de $-13,1\text{‰}$). Si la dissolution se fait avec un acide autre que l'acide carbonique, le $\delta^{13}\text{C}$ des bicarbonates est alors de 0‰ (puisque tous les ions bicarbonates proviennent tous de la roche mère).

Pour le CO_2 atmosphérique, la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ est de -8‰ (Faure, 1986). Comme dans les sols, le fractionnement isotopique va enrichir en ^{13}C les ions bicarbonates. La signature des ces ions sera alors de $+0,5\text{‰}$ (à une température de 20°C , d'après Zhang *et al.*, 1995) pour être en équilibre avec le CO_2 atmosphérique.

Tout ceci nous permet donc de considérer que le $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface peut varier entre -25‰ et $+5\text{‰}$. Les gammes de variations théoriques dans les différents compartiments (végétation, sols, atmosphère, roches carbonatées et dans les eaux de surfaces) sont présentées sur la Figure 5.

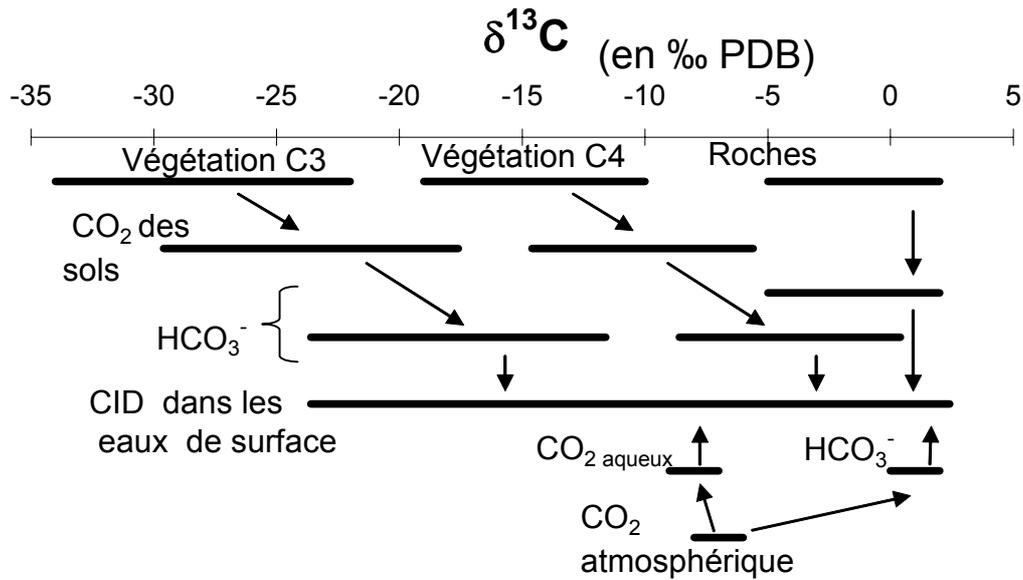


Figure 5 : Gammes de variations théoriques du $\delta^{13}\text{C}$ des différentes sources de CID et dans les eaux de surface

III. UTILISATION DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE

1. Dans les sols

Galimov (1966) fut l'un des premiers à mesurer les signatures isotopiques du CO₂ dans les sols. Il a réalisé des mesures isotopiques à différentes profondeurs et décrit, à l'aide du $\delta^{13}\text{C}$, trois sources : la décomposition de la matière organique, la respiration des racines et le CO₂ atmosphérique. Les deux premières sources ont des signaux isotopiques similaires, mais très différents de la signature isotopique de l'atmosphère.

Quelques années plus tard, plusieurs études (Hendy, 1971, Rightmire et Hanshaw, 1973 ; Fritz *et al.*, 1978 ; Reardon *et al.*, 1979 ; Parada *et al.*, 1983) ont utilisé le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ des sols pour comprendre l'évolution isotopique du CO₂ dissous dans le système des eaux souterraines.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ biogénique dépend de la couverture végétale. Smith et Epstein (1971) ont mis en évidence que le fractionnement, lors de la photosynthèse par le cycle de Hatch-Slatch (plantes en C4), est beaucoup plus faible que celui des plantes qui suivent le cycle de Calvin (C3). Ils observent des $\delta^{13}\text{C}$ pour le CO₂ du sol compris entre -5,6‰ et -18,6‰.

La valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 des sols avec un couvert végétal de type C3 est de -27‰ (Deines, 1980). En présence de végétation de type C4, Deines (1980) et Faure (1986) déterminent un $\delta^{13}\text{C}$ moyen de -12‰ .

Rightmire (1978) fut le premier à mettre en évidence des variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 . Il montre que ces variations sont en relation avec celles de la $p\text{CO}_2$ dans les sols déjà observées. Solomon et Cerling (1987) ont montré, sur un bassin versant de montagne, que ces variations sont dues à la baisse de l'activité biologique lors de la période hivernale ($p\text{CO}_2$ faible et $\delta^{13}\text{C}$ élevé). Pendant la saison estivale, la reprise de l'activité biologique s'accompagne d'une remontée de la $p\text{CO}_2$ dans les sols et d'une diminution de sa signature isotopique.

Notons aussi que la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique dans les sols permet de tracer les paléo-environnements (Mariotti, 1991). En effet dans les sols intertropicaux, il est possible, à l'aide de mesure de $\delta^{13}\text{C}$ des profils des sols, de déterminer s'il y a eu des changements de végétation (comme par exemple le passage forêt (C3)–savane (C4)). Ce changement de végétation est enregistré dans la signature isotopique de la matière organique des sols (Schwartz *et al.*, 1886 ; Mariotti, 1991 ; Mariotti et Peterschmitt, 1994 ; Boutton *et al.*, 1998).

2. COP, COD dans les fleuves

Les études sur la composition isotopique des matières organiques dissoutes et particulaires sont un peu plus nombreuses. Citons par exemple les travaux sur le bassin du Piracicaba au Brésil (Krusche *et al.*, 2002), sur des bassins aux USA (Onstad *et al.*, 2000 ; Bianchi *et al.*, 2002), sur le Saint-Laurent au Canada (Barth *et al.*, 1998) dans les bassins en Russie (Lobbés *et al.*, 2000), sur le Sanaga au Cameroun (Bird *et al.*, 1993, 1998). L'analyse isotopique des matières organiques dans les fleuves permet de tracer leur origine (Raymond et Bauer, 2001). La matière organique est soit allochtone, elle provient des sols, soit autochtone, elle est produite in situ (par le phytoplancton par exemple). Ces deux sources ont des $\delta^{13}\text{C}$ différents et il est donc possible de les différencier.

Le carbone allochtone a une signature isotopique qui dépend de la végétation présente sur le bassin. Elle varie donc entre -26‰ et -12‰ selon la proportion de plantes en C3 et C4 sur le bassin. Pour le carbone d'origine autochtone, le $\delta^{13}\text{C}$ dépend de la signature isotopique du CO_2 . En effet, lors de la photosynthèse du phytoplancton, il se produit un fractionnement de l'ordre de 20‰ . Donc, en considérant que le CO_2 dans

les eaux de surface est de l'ordre de -10‰ , alors la signature isotopique des matières organiques produites est de l'ordre de -30‰ .

3. CID dans les fleuves

A ce jour, seulement une vingtaine d'études, utilisant le $\delta^{13}\text{C}$, ont permis de mettre en évidence les sources et les processus qui contrôlent le CID dans les eaux de surface. L'ensemble de ces données est représenté sur la Figure 6 et les valeurs minimales et maximales pour chacun des bassins versants étudiés sont répertoriées dans le Tableau II. On observe que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées dans ces études couvrent la large gamme de variations que nous venons de définir de façon théorique.

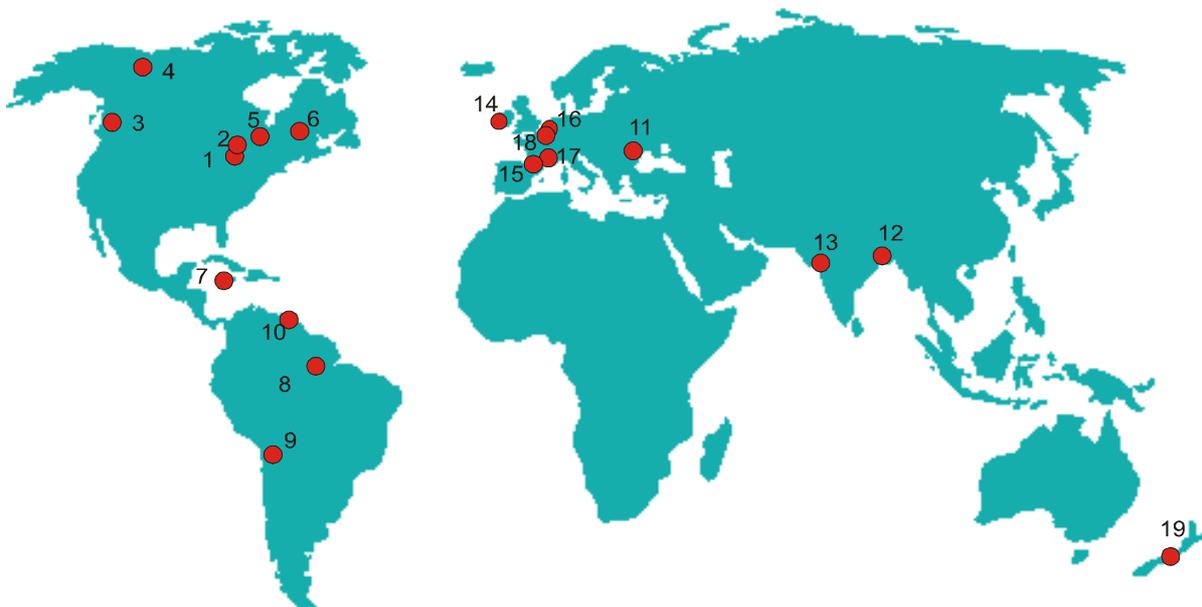


Figure 6 : Localisation des bassins sur lesquels des études du $\delta^{13}\text{C}_{CID}$ ont été réalisées. Les références des différentes études sont répertoriées dans le Tableau II

Tableau II : Gammes de variations du $\delta^{13}C_{CID}$ observées dans les eaux de surface

Numéro (figure 6)	Fleuves	$\delta^{13}C$ min (‰)	$\delta^{13}C$ max(‰)	références	
Amérique du Nord	1	Kalamazoo (USA)	-11,4	-8,7	Atekwana et Krishnamurthy (1998)
		Affluents	-13,7	-9,3	
	2	Owens Creek (USA)	-15	-9	Kendall et al. (1992)
	2	Shelter Run (USA)	-20	-11	
	3	Fraser (Canada)	-8,24	-3,57	Cameron et al. (1995)
		Affluents	-10,2	-3,71	
	4	Mackenzie (Canada)	-22,2	-1,3	Hitchon et Krouse (1972)
	5	Ottawa (Canada)	-17,4	-7,3	Telmer et Veizer (1999)
	6	Saint-Laurent (Canada)	-4,7	0,7	Yang et al. (1996)
			-1,8	0,3	Barth et al. (1998)
			-1,7	2,2	Barth et Veizer (1999)
		Affluents	-6,83	0,11	Hélie et al. (2002)
			-13,7	0,2	Barth et al. (1998)
			-13,3	0,7	Barth et Veizer (1999)
	Ottawa	-16,5	-6,7	Yang et al. (1996)	
	Mascouche	-11,3	-4,08	Hélie et al. (2002)	
		-14,21	-9,19	Hélie et al. (2002)	
Amérique du Sud	7	Cobre (Jamaïque)	-14,4	-10,8	Andrews et al. (2001)
	8	Amazone	-28,5	-11,81	Longinnelli et Edmond (1983)
	9	Lao, Tarapaca (Chilie)	-7	7,3	Aravena et Suzuki (1990)
	10	Orinoco (Venezuela)	-20,1	-11,3	Tan et Edmond (1993)
	Affluents	-23	-8,1		
Eurasie	11	Danube	-11,4	0	Pawellek et Veizer (1994)
		Affluents	-11,1	-0,1	
	12	Gange -Brahmapoutre	-10,1	-8,2	Galy et France-Lanord (1999)
		Affluents	-12,7	3,9	
	13	Indus	-6,3	-1,1	Karim et Veizer (2000)
		Affluents	-9,6	0,6	
	14	Lagan (Irlande N)	-15,1	-2,6	Barth et al. (2003)
	15	C. de la Turance (France)	-15,9	-11,9	Dandurand et al. (1982)
	16	Rhin	-10,7	-4,4	Buhl et al. (1991)
		Affluents	-14,4	-5,6	Buhl et al. (1991)
		-17,1	-4	Flintrop et al. (1996)	
	17	Rhône	-11,3	-4,1	Aucour et al. (1999)
	Affluents	-13	-2,2		
	18	Strengbach	-24,4	-9,3	Amiotte-Suchet et al. (1999)
Océanie	19	Waimakiriri (N. Zélande)	-8,78	-5,55	Taylor et Fox (1996)
		Affluents	-15,94	-6,9	

Hitchon et Krouse (1972) furent les premiers à caractériser la signature isotopique du CID dans les eaux du bassin versant du Mackenzie, au Canada. Les valeurs observées sur l'ensemble de ce bassin montrent de très larges variations (entre $-22,2\text{‰}$ et $-1,3\text{‰}$) qui indiquent la complexité de cette signature. Les études sur le Saint-Laurent et ses affluents (Yang *et al.*, 1996 ; Barth *et al.*, 1998 ; Barth et Veizer, 1999 ; Telmer et Veizer, 1999 ; Hélie *et al.*, 2002) permettent de caractériser les différentes sources de CID mais aussi les processus dans le fleuve qui contrôlent la signature isotopique du CID. Yang *et al.* (1996) montrent que le Saint-Laurent est principalement contrôlé par les

grands lacs. Dans les lacs, dont le temps de résidence de l'eau est assez long, le CID est en équilibre isotopique avec le CO₂ atmosphérique. Donc le CID du fleuve est contrôlé par le CO₂ atmosphérique. Les affluents montrent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus négatives que dans le chenal principal.

En effet, Telmer et Veizer (1999) dans une étude sur le bassin du fleuve Ottawa, obtiennent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ comprises entre $-17,4\text{‰}$ et $-7,3\text{‰}$. Dans ce fleuve, le $\delta^{13}\text{C}$ est contrôlé par deux pôles : (1) la respiration et la dégradation de la matière organique (avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -17‰) et (2) la dissolution de roches carbonatées ($\delta^{13}\text{C} = -8,5\text{‰}$). Et malgré la faible superficie des carbonates sur ce bassin (8%), ils contribuent pour 39% au flux de CID. Sur ce même fleuve, Helie *et al.* (2002) donnent des valeurs moins négatives (entre $-11,3\text{‰}$ et $-4,08\text{‰}$) et indiquent que dans les zones silicatées du bassin, là où les concentrations de CID sont faibles, le $\delta^{13}\text{C}$ est assez fort, indiquant une contribution de CO₂ atmosphérique. De plus, la présence de lacs et barrages sur ce fleuve permet un meilleur équilibrage avec le CO₂ atmosphérique.

Dans un autre affluent du Saint-Laurent, dont le bassin versant est de taille plus réduite que celle du bassin de l'Ottawa et dont la proportion de carbonates est plus importante, le $\delta^{13}\text{C}$ indique des valeurs plus négatives. Ces valeurs correspondent à du CID issu de la dissolution de carbonates à partir de CO₂ des sols, sans contribution de CO₂ atmosphérique.

Barth et Veizer (1999) ont montré que le $\delta^{13}\text{C}$ est différent entre le chenal principal du Saint-Laurent et les écosystèmes côtiers. En effet, comme dans les autres études, dans le chenal principal du Saint-Laurent, le $\delta^{13}\text{C}$ indique un fort contrôle par le CO₂ atmosphérique (du à la contribution des grands lacs) alors que dans les écosystèmes côtiers, le $\delta^{13}\text{C}$ est plus négatif, les pCO₂, les concentrations en COD sont plus élevées. Dans ces écosystèmes, le contrôle de la signature du CID est principalement du aux processus de respiration et photosynthèse. Cette hypothèse est confirmée par la relation observée entre la teneur en COD dans les eaux et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. En effet, lorsque les teneurs en COD sont élevées, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ atteint des valeurs plus négatives, indiquant que le CID provient d'une source biogénique (dégradation de matière organique ou respiration) et non pas d'un équilibrage avec le CO₂ atmosphérique.

Cette observation d'un signal isotopique plus négatif dans les affluents que dans le fleuve principal, indiquant que les échanges isotopiques avec le CO₂ atmosphérique sont plus efficaces dans les grands fleuves, est aussi observée sur le bassin de l'Amazonie (Longinelli et Edmond, 1983), du Rhin (Buhl *et al.*, 1991), du Waimakiriri, en Nouvelle-

Zélande (Taylor et Fox, 1996) du Kalamazoo, dans le Michigan aux USA (Atekwana et Krishnamurthy, 1998).

Kendall *et al.* (1992) montrent sur deux petits bassins versants aux USA que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ permet de tracer la contribution du CID venant de la dissolution des carbonates par le CO_2 de celui provenant de l'hydrolyse des minéraux silicatées. Cette contribution des carbonates sur la signature isotopique du CID a été mise en évidence sur différents bassins (Dandurand *et al.*, 1982 ; Pawellek et Veizer, 1994 ; Aucour *et al.*, 1999 ; Barth *et al.*, 2003). Citons aussi l'étude sur un petit versant monolithologique de roche mère silicatée, le Strengbach, dans les Vosges (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999).

En milieu tropical, sur les deux grands bassins de l'Amazonie (Longinelli et Edmond, 1983) et de l'Orénoque (Tan et Edmond, 1993), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indique, avec des valeurs de l'ordre de -20‰ , un très fort contrôle par les processus de respiration et de dégradation de matière organique. Sur l'Amazonie, Longinelli et Edmond (1983) montrent que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diminue de l'amont vers l'aval.

CHAPITRE II :
MATERIELS ET METHODES

Dans ce travail, nous avons étudié le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur différents bassins versants dans le but de comprendre, à l'échelle globale, les transports de CID par les fleuves, ainsi que les processus biogéochimiques dans les eaux de surface. Pour atteindre cette vision globale, j'ai travaillé sur de nombreux bassins versants avec des caractéristiques géologiques, climatiques, géographique très différentes. Ces diverses études portent à la fois sur de très petits bassins versant élémentaires, comme par exemple le Strengbach ou le Nsimi, et sur de très grands bassins versants, comme l'Amazone, le Paraná, le Gange, le Brahmapoutre.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons, de manière synthétique, la localisation de ces bassins. Une présentation plus détaillée de chaque bassin est faites dans les chapitres suivants. Ensuite nous ferons un inventaire du matériel utilisé lors des campagnes de prélèvements et les conditionnements des échantillons avant analyse.

La deuxième partie sera consacrée aux méthodes utilisées pour les analyses chimiques. Les méthodes de mesure de l'alcalinité et de la concentration en COD dans les eaux seront présentées un peu plus en détail.

Nous verrons ensuite, dans une dernière partie, le protocole d'extraction du CO_2 en vue de l'analyse isotopique du CID ($\delta^{13}\text{C}$). Nous présenterons les divers tests effectués sur la rampe d'extraction que j'ai installé au LMTG lors de la première année de cette étude.

I. LES SITES D'ETUDES ET LES PRELEVEMENTS SUR LE TERRAIN

1. Les sites d'études

Cette étude sur la composition isotopique du CID dans les eaux de surface a été réalisée sur des bassins versants situés dans de nombreuses régions de la planète. La localisation de tous les bassins versants étudiés est présentée sur la Figure 7. Pour chaque bassin versant, une carte plus détaillée du bassin et des sites de prélèvements est présentée dans les chapitres suivants (chapitre III et IV). Deux bassins versants élémentaires ont été étudiés, le Mengong (Cameroun) et le Strengbach (France). Ensuite, les études réalisées sur les grands bassins fluviaux portent sur 24 fleuves : l'Amazone, le Paraná, l'Uruguay, le Colorado, le Negro, le Chubut, le Deseado, le Chico, le Santa Cruz, le Coyle et le Gallegos en Amérique du Sud ; le Nyong au Cameroun ; la Têt, l'Hérault et le Rhône en France ; le Gange, le Brahmapoutre, le Mahanadi, le Godavari, le Krishna, le

Cauveri, le Nethravati, le Tapti et la Narmada en Inde. Ces études s'inscrivent dans le cadre de nombreux projets de recherche (cités plus bas).

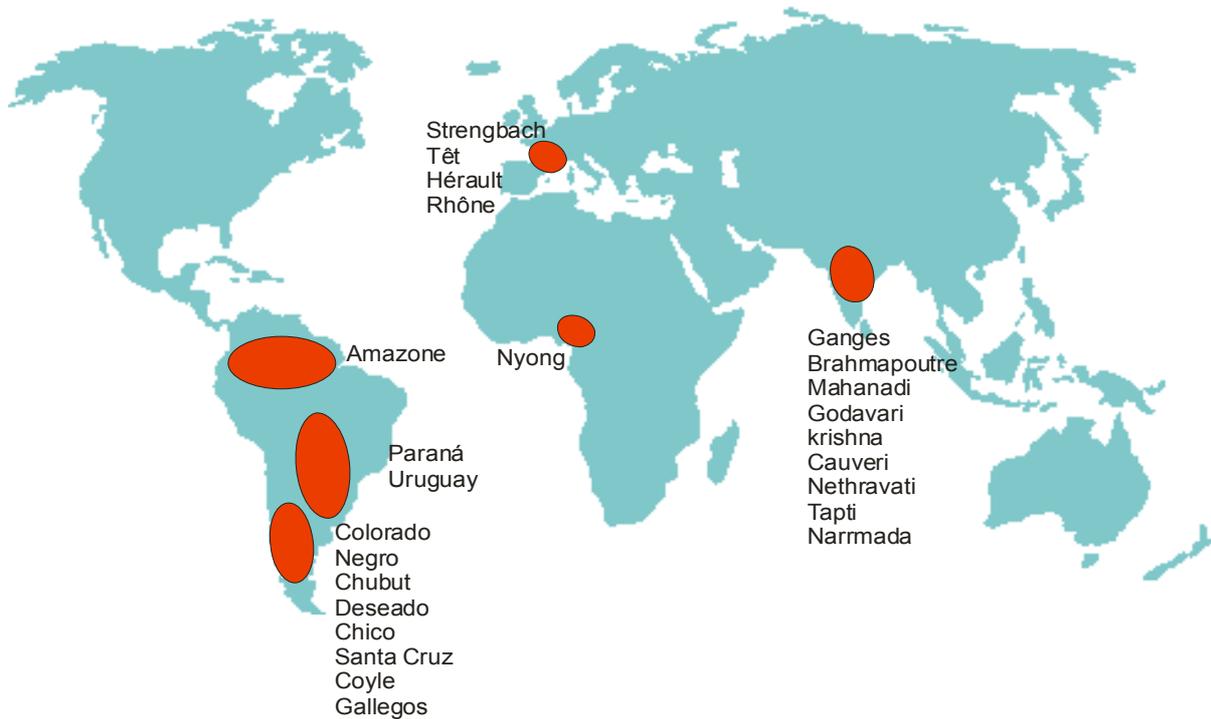


Figure 7 : Localisation des sites d'étude

a. Le bassin versant élémentaire du Mengong et le bassin versant du Nyong

Le bassin versant élémentaire du Mengong se situe dans la partie Sud du bassin versant du Nyong, au Sud du Cameroun. Les superficies sont respectivement de 0,6 et de 27800 Km².

Les bassins du Nyong et de Nsimi sont étudiés depuis 1994 à travers des projets de recherche Franco-Camerounais sur les écosystèmes du Sud Cameroun :

- DYLAT : DYnamique des couvertures LATéritiques des régions tropicales humides, IRD
- PROSE/PEGI : Programme Sol Erosion/Programme Environnement Géosphère Intertropicale, INSU/CNRS/IRD.

Ces programmes, grâce à des approches pluridisciplinaires, ont permis une meilleure connaissance :

- de l'organisation et du fonctionnement des différents réservoirs à l'échelle du bassin versant de Nsimi,
- des bilans de transferts,
- des processus d'altération-érosion en milieu tropical forestier humide.

Les campagnes de prélèvement pour les analyses isotopiques du carbone inorganique dissous ont débuté en mars 1998. Lors de la première année, il y a eu deux prélèvements hebdomadaires sur le bassin versant élémentaire du Mengong (un pour la source et l'autre pour l'exutoire). Sur le bassin du Nyong, quatre stations ont été choisies (deux sur le Nyong, une sur le Soo et une sur le Awout) avec un pas d'échantillonnage mensuel. Ces prélèvements ont été essentiellement réalisés par JL Boeglin et les chercheurs Camerounais. Les années suivantes (1999-2004), le pas d'échantillonnage est de 1 mois pour les six stations.

J'ai effectué les extractions et les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour les échantillons du Mengong (source et exutoire) en prenant un échantillon sur deux (d'où un pas d'échantillonnage de 15 jours) sur la période de mars 1998 à mars 1999. JL Boeglin et moi avons ensuite commencé les analyses sur les 4 autres stations du bassin du Nyong, toujours sur la même période.

b. Le bassin versant élémentaire du Strengbach

Le bassin versant du Strengbach se situe dans le massif des Vosges, à soixante kilomètres au Sud-ouest de Strasbourg. C'est un bassin forestier d'une superficie de 80 ha. Ce bassin est équipé depuis 1985 dans le cadre du programme DEFORPA (DEpérissement des Forêts et Pollution Atmosphérique).

L'étude de la composition isotopique du CID dans les eaux de surface de ce bassin concerne la saison 1994-1995. Un suivi hebdomadaire a été réalisé au niveau de l'exutoire du bassin. Cinq campagnes d'échantillonnage ont été réalisées (décembre 1994, mars 1995, mai 1995, juillet 1995 et décembre 1995) sur l'ensemble du bassin (6 stations depuis la source vers l'exutoire, et 4 piézomètres dans la zone saturée en fond de vallée). Les prélèvements et les analyses ont été effectués par Berger (1995) et Aubert (1996) lors de leurs stages de DEA sous la direction de JL Probst, au Centre de Géochimie de Surface (CGS) à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Cette étude a ensuite été publiée par Amiotte-Suchet *et al.* (1999).

Dans mon travail de thèse, j'ai repris ces résultats pour compléter les observations de Amiotte-Suchet *et al.* (1999), notamment sur la relation avec le carbone organique. Ensuite, nous utiliserons ces résultats pour une comparaison avec les observations d'un autre petit bassin versant, le Mengong, au Cameroun.

c. Les fleuves de Patagonie

La Patagonie est la région au Sud de l'Argentine. Elle représente les seules terres émergées de la planète à de telles latitudes. Huit fleuves traversent cette région d'Est en Ouest pour atteindre l'Océan Atlantique Sud. Les sources de ces huit fleuves se situent au niveau de la cordillère des Andes. Cette partie de la région est très humide, la végétation est principalement forestière. Au contraire, le climat sur les plateaux Patagons est semi-aride et la végétation est limitée à des herbacées.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet européen PARAT (CEE-INCO/DC) sur l'étude des transferts des charges dissoutes et particulaires du Sud de l'Amérique du Sud vers le Sud-Ouest de l'Océan Atlantique.

Huit campagnes de prélèvement ont été réalisées entre septembre 1995 et novembre 1998 (septembre 1995, mai 1996, septembre 1996, décembre 1996, mars 1997, décembre 1997, avril 1998 et novembre 1998). Au cours de ces huit missions, les huit fleuves ont été échantillonnés à des stations proches de l'exutoire. De plus des prélèvements amont ont été réalisés lors de deux des missions (décembre 1996 et mars 1997). Les prélèvements ont été principalement réalisés par J.L. Probst, D. Gaiero, P. Depetris et S. Kempe.

J'ai réalisé l'ensemble des mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (extractions + analyses au spectromètre de masse) au CGS à Strasbourg.

d. Les bassins versants de la Têt, de l'Hérault et du Rhône

Les bassins de la Têt, de l'Hérault et du Rhône se situent dans le Sud de la France. Ce sont des fleuves côtiers du Golfe du Lion.

L'étude de ces bassins s'inscrit dans le cadre du projet ORME (Observatoire Régional Méditerranéen sur l'Environnement), qui a pour objectif de créer dans cette région une zone atelier sur l'impact des changements climatiques et anthropiques pour une gestion intégrée et durable. Les suivis des analyses sur la Têt, l'Hérault et le Rhône sont gérés et effectués respectivement par le CEFREM (Centre de Formation et de Recherche sur l'Environnement Marin) à l'Université de Perpignan, le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) à Montpellier et le CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement) à Aix en Provence.

En ce qui concerne les isotopes du carbone, je m'occupe des échantillons venant des trois sites. Sur le bassin de la Têt, un suivi spatial et temporel a été mis en place.

Sur les bassins de l'Hérault et du Rhône, il y a seulement un suivi temporel à la station aval.

e. Les fleuves indiens

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Inde, j'ai pu travaillé sur les neuf principaux bassins versants indiens : Gange, Brahmapoutre, Mahanadi, Godavari, Krishna, Cauveri, Nethravati, Tapti et Narmada. Ces neuf fleuves ont été échantillonnés lors de deux missions (l'une durant la saison sèche, en février 2001, et l'autre pendant la mousson, en août 2001) des stations proches des exutoires (1 prélèvement par bassin). Ces campagnes de prélèvements ont été réalisées par M. Balakrishna, qui a séjourné durant une année en séjour post-doctoral au LMTG à Toulouse.

Nous avons ensuite fait l'ensemble des analyses élémentaires et isotopiques au LMTG à Toulouse.

f. Les bassins du Paraná et de l'Uruguay

Le Paraná et l'Uruguay forment le Rio de la Plata pour se jeter dans l'Océan Atlantique Sud. D'une superficie totale (Paraná + Uruguay) de $3,1.10^6$ Km², ce bassin s'étend sur l'Argentine, le Paraguay, l'Uruguay, le Brésil. C'est le deuxième plus grand bassin d'Amérique du Sud, derrière l'Amazone, et cinquième au rang mondial.

J'ai séjourné deux mois en Argentine, à l'Université des Sciences de Cordoba pour préparer la logistique et le parcours d'une campagne de prélèvement sur les bassins du Paraná et de l'Uruguay, avec les chercheurs argentins (P. Depetris et D. Gaiero). Cette mission a duré dix jours, en juillet 2001, durant lesquels nous avons effectué un suivi spatial des compositions chimiques des eaux de surface de ces deux bassins sur le territoire argentin.

J'ai ensuite réalisé toutes les analyses chimiques (élémentaires et isotopiques) au LMTG à Toulouse, au retour de la mission.

g. Le bassin de l'Amazone

Le bassin de l'Amazone, le plus grand bassin par sa superficie ($6,11.10^6$ Km²) et par son débit (6590 Km³/an), (Gaillardet *et al.*, 1999), se situe en Amérique du Sud. C'est un bassin tropical.

Dans le cadre du projet CAMREX (Carbon in the AMazon River Experiment), huit campagnes de prélèvements sur l'Amazone et ses principaux affluents ont été réalisées,

entre 1983 et 1984. Le but de ce projet était d'améliorer nos connaissances sur le fonctionnement hydrologique et les transferts de matière sur ce très grand bassin. Au cours de ces missions les compositions isotopiques des différentes formes de carbone dans les eaux de surface (COP, COD et CID) ont été mesurées. Ces résultats ont été publiés par Quay *et al.* (1992) dans un article sur le cycle du carbone dans l'Amazonie.

Dans mon travail de thèse, j'ai repris ces résultats pour approfondir les observations de Quay *et al.* (1992). Une synthèse de ces résultats avec ceux de Longinelli et Edmond (1983) sera aussi effectuée.

2. Les techniques d'échantillonnage

Les échantillons d'eau sont prélevés et stockés dans des flacons en polypropylène (PP) et dans une bouteille en pyrex pour les analyses de carbone organique dissous (COD). Ces flacons sont lavés selon les protocoles suivants :

Lavage de flacons en PP :

Stockage pendant une nuit avec du HCl 1N
Rinçage avec de l'eau MilliQ (3 fois)

Lavage des bouteilles en Pyrex :

Lavage avec HNO₃
Rinçage avec de l'eau MilliQ (3 fois)
Pyrolyse pendant 2 heures dans un four à 500°C

Pour séparer le dissous du particulaire, nous utilisons des filtres en acétate de cellulose de 0,22 µm. La concentration des matières en suspension est déterminée à partir du poids des MES sur le filtre. Les filtres sont pesés au laboratoire avant d'aller sur le terrain.

A chaque station de prélèvement, nous avons collecté des échantillons d'eau mais aussi des sédiments.

➤ Les échantillons liquides

Les prélèvements dans le fleuve s'effectuent au centre de celui-ci à l'aide d'un seau, soit sur un pont, soit avec à partir d'un bateau.

Les mesures de pH, alcalinité, conductivité, température et oxygène (pour la mission sur le Paraná) sont effectuées sur le terrain.

Nous utilisons deux appareils de filtration : un petit (47 mm) qui fonctionne avec une pompe à main et un deuxième, plus grand (122 mm), qui fonctionne sous pression avec une bouteille d'azote. Dans les deux systèmes, nous utilisons des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,22 μm . Les appareils sont rincés avec de l'eau MilliQ.

La première eau n'est pas récupérée et sert à rincer le filtre pour éviter d'avoir des rejets du filtre dans nos échantillons. Ensuite, nous collectons l'eau dans les différents flacons selon le type d'analyses. Les traitements pour chacun des flacons sont présentés dans le Tableau III. Les acides utilisés (HNO_3 bi-distillé et HCl bi-distillé) ainsi que le HgCl_2 sont préparés au laboratoire.

Tableau III : Conditionnement des échantillons en vue des analyses chimiques

Type d'analyse	Flacon utilisé	traitement
Anions	PP	Sans
Cations	PP	HNO_3 bi-distillé
Traces	PP	HNO_3 bi-distillé
COD (Carbone Organique Dissous)	Pyrex	HgCl_2
isotope ^{13}C	PP	HgCl_2
autres isotopes (Sr, Nd)	PP	HCl bi-distillé

➤ Les suspensions

A l'aide du petit appareil de filtration, un volume déterminé d'eau (entre 250 ml et 1000 ml) est filtré pour le calcul de la charge de matières en suspension. Le filtre est ensuite stocké dans des boîtes de pétris et séché à l'air libre au laboratoire avant la pesée. Pour les analyses chimiques des MES, un volume plus important d'eau est filtré (jusqu'à 30 L) pour obtenir une quantité suffisante de matière.

➤ Les sédiments

Le prélèvement s'effectue sur la rive du fleuve (ou les deux lorsque c'est possible) dans des piluliers. Au laboratoire, les échantillons sont séchés à l'air libre, puis désagrégés et tamisés.

II. LES ANALYSES ELEMENTAIRES

Les analyses des anions sont réalisées sur une Chromatographie Gazeuse HPLC (High Performance Liquid Chromatography), Dionex DX 300, la précision des mesures est de 5%. Les cations sont analysés sur une Absorption Atomique, Perkin Elmer 5100 ZL, avec une précision de 5%. Notons aussi que quelques gouttes de Lanthane sont ajoutées dans l'échantillon lors de l'analyse du calcium, pour éviter des interférences. Ces analyses sont effectuées sur les équipements du LMTG.

L'alcalinité a été mesurée en laboratoire par titration avec la méthode de Gran. Les tests de reproductibilité effectués sur un échantillon naturel (eau de l'Ariège) donnent une erreur de 2% sur la mesure. Cette mesure de la précision est détaillée dans ce chapitre.

Les analyses de la concentration en COD sont réalisées sur un Shimadzu TOC-5000. La précision est de $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Les éléments traces sont déterminés par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) sur un Elan 6000 (Perkin Elmer) avec une précision de 10%.

Pour les isotopes du strontium, un passage sur des colonnes cationiques (Sr-Spec) est effectué avant l'analyse sur un TIMS (Thermo Ionisation Mass Spectrometry) Finnigan-Mat 261 au LMTG.

Pour les isotopes du CID, l'extraction du CO_2 se fait sur la rampe installée au LMTG au début de cette étude. Les détails du protocole d'extraction ainsi que les différents tests réalisés sur la ligne avant sa mise en service sont présentés un peu plus loin dans ce chapitre. Après la récupération du gaz dans les ampoules, les analyses isotopiques sont réalisées sur le spectromètre de masse (VG Optima 602) au Centre de Géochimie de Surface (CGS) à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

➤ Test de reproductibilité sur les mesures de l'alcalinité et de la teneur en COD

Ce travail de recherche étant principalement axé sur les mesures de la signature isotopique du Carbone Inorganique Dissous dans les eaux de surface, je me suis particulièrement attardé sur les mesures de l'alcalinité et la concentration en COD.

J'ai effectué un prélèvement sur l'Ariège en amont de Toulouse pour faire des tests de reproductibilité de la mesure d'alcalinité. Lors de ce prélèvement, j'ai aussi conditionné, avec du chlorure mercurique (HgCl_2), quelques échantillons afin de réaliser des tests de reproductibilité de la mesure isotopique du CID dans une eau naturelle.

J'ai réalisé, sur un titrimètre TRITINO 716 DMS (Metrohm), 30 titrations de l'alcalinité de l'eau de l'Ariège avec un acide HCl de $3,94 \cdot 10^{-3}$ M. L'alcalinité a été déterminée par la méthode de Gran (Gran, 1952). Les résultats de l'alcalinité sont représentés dans le Tableau IV. La valeur moyenne de l'alcalinité est de $1870 \mu\text{mol.l}^{-1}$, l'écart-type est de $30 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Ce résultat correspond à une erreur de 2% sur la valeur. Cette erreur est acceptable pour notre travail.

Tableau IV : Test de reproductibilité de la mesure de l'alcalinité par la méthode de Gran

N° passage	Alc $\mu\text{mol.l}^{-1}$	N° passage	Alc $\mu\text{mol.l}^{-1}$
1	1869	16	1869
2	1871	17	1871
3	1875	18	1870
4	1853	19	1870
5	1869	20	1887
6	1876	21	1872
7	1875	22	1869
8	1878	23	1872
9	1863	24	1871
10	1873	25	1872
11	1863	26	1868
12	1873	27	1867
13	1873	28	1862
14	1868	29	1871
15	1872	30	1871
moyenne			1870
écart-type			30

En ce qui concerne le COD, il existe plusieurs protocoles de préservation des échantillons, soit par acidification (avec de l'acide chlorhydrique, HCl, ou de l'acide ortho phosphorique, H_3PO_4), soit avec du chlorure mercurique (HgCl_2) pour éviter toute activité bactérienne. J'ai effectué des tests comparatifs de ces protocoles sur des échantillons d'eau prélevés dans le petit bassin situé dans le patio du laboratoire. Pour faire ces tests, j'ai choisi 5 modes de conditionnements des échantillons : brut, HgCl_2 , $\text{HgCl}_2 + \text{HCl}$, HCl et H_3PO_4 . Les échantillons sont tous filtrés à $0,22 \mu\text{m}$ et stockés dans des bouteilles en pyrex préalablement lavées. J'ai ensuite effectué des mesures de la teneur en COD le jour du prélèvement, 15 jours, 1 mois, 6 mois et 1 an après. Entre chaque analyse, les échantillons sont conservés dans une chambre froide à une température de $+5^\circ\text{C}$. Cette série de tests va nous permettre une comparaison de l'effet du conditionnement sur les échantillons au cours du temps, sur une période d'une année. L'ensemble de ces résultats est présenté sur Figure 8 et le Tableau V.

L'échantillon brut présente les valeurs les plus faibles (moyenne sur les 5 analyses : 4,56 mg.l⁻¹) et on observe une diminution de la teneur en fonction du temps de stockage (de 4,74 mg.l⁻¹ le 18 avril 2001 à 4,38 mg.l⁻¹ le 13 mars 2002). Dans le cas des autres échantillons (traités avec des acides ou du mercure) la mesure est stable dans le temps ($\pm 0,2$ mg.l⁻¹, correspondant à l'erreur sur la mesure (erreur machine + erreur chimie)), à l'exception d'une analyse du 09 mai 2001 sur l'échantillon traité avec HgCl₂+HCl, où l'on a mesuré une teneur en COD de 5,64 mg.l⁻¹ que l'on peut attribuer à une mauvaise manipulation. En effet, pour chacune des analyses, un ou deux duplicatas ont été réalisés. Les valeurs présentées représentent la valeur moyenne. Dans le cas de cet échantillon, nous avons obtenu une valeur de 4,99 et de 6,29 mg.l⁻¹.

Les deux échantillons traités avec de l'acide chlorhydrique présentent des valeurs légèrement plus élevées que les échantillons traités avec de l'acide ortho-phosphorique (H₃PO₄) ou du chlorure mercurique (HgCl₂). Ces échantillons, préservés avec de l'acide ortho-phosphorique (H₃PO₄) ou du chlorure mercurique (HgCl₂), semblent mieux se conserver, avec des valeurs moyennes sur l'ensemble des mesures de 4,86 mg.l⁻¹ et 4,72 mg.l⁻¹ respectivement. La valeur moyenne des échantillons traités avec le chlorure mercurique se rapproche le plus de la valeur moyenne de la mesure de la teneur en COD de notre échantillon le jour du prélèvement. Nous avons donc choisi d'utiliser ce traitement pour nos échantillons.

Tableau V : Teneurs en COD (mg.l⁻¹) du même échantillon traité par différentes techniques

Date	05/04/2001	18/04/2001	09/05/2001	03/10/2001	13/03/2002		moyenne	Ecart-type
Brut	4,57	4,74	4,61	4,5	4,38		4,56	0,12
HgCl ₂	4,45	4,9	4,67	4,73	4,84		4,72	0,16
HgCl ₂ +HCl	4,68	4,94	5,64	4,91	5,19		5,07	0,33
HCl	5,03	4,91	5	4,99	5,16		5,02	0,08
H ₃ PO ₄	4,8	4,83	4,7	5,08	4,88		4,86	0,13
Moyenne	4,71	4,86	4,92	4,84	4,89		4,85	
Ecart-type	0,22	0,08	0,43	0,23	0,33		0,21	

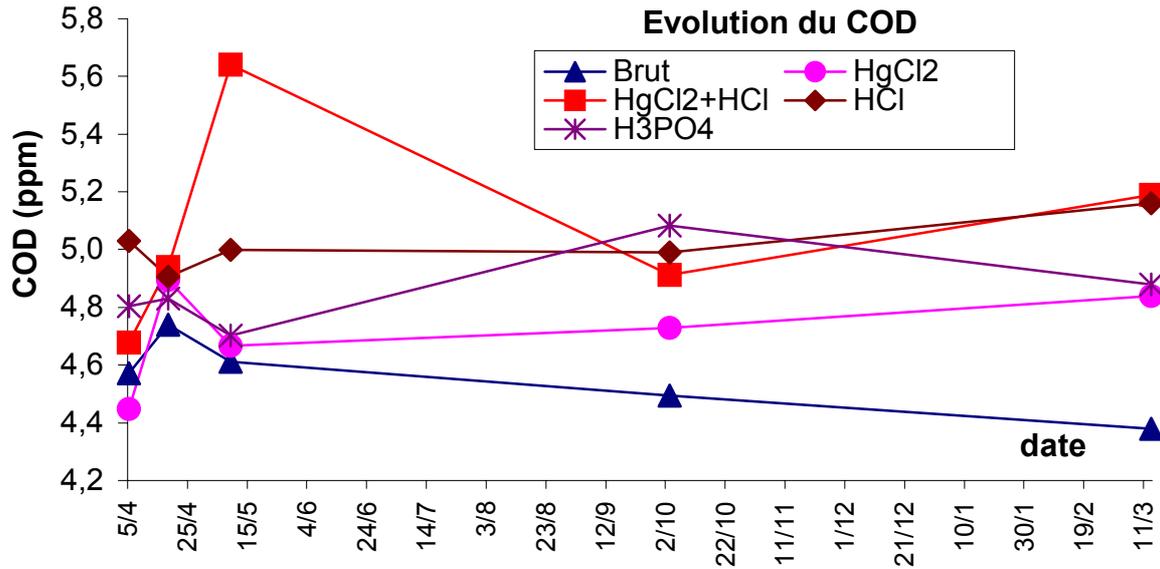


Figure 8 : Evolution temporelle des teneurs en COD sur des échantillons traités différemment (brut, HgCl₂, HCl +HgCl₂, HCl, H₃PO₄)

III. LES ANALYSES ISOTOPIQUES

Il existe deux méthodes pour effectuer des analyses de la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. La première consiste à précipiter le carbone inorganique dissous sous forme de SrCO₃ en ajoutant un chlorure de strontium ammoniacé (NH₄OH-SrCl₂) (Gleason et al, 1969 ;Barnes et al, 1978). La seconde méthode consiste à traiter l'échantillon avec du chlorure mercurique (HgCl₂) pour éviter toute modification du CID par l'activité bactérienne dans le flacon. Le flacon est rempli jusqu'à ras bord. Lors de la fermeture du flacon, il ne faut pas piéger des bulles d'air dans le flacon pour éviter une contamination et un équilibrage avec du CO₂ d'origine atmosphérique. L'extraction du CO₂ s'effectue ensuite dans une ligne d'extraction sous vide. Le CID est dégazé sous forme de CO₂ par ajout d'acide phosphorique concentré (Mook, 1968, 1970 ;Kroopnick, 1970, 1974 ;Tan et al., 1973 ; Games et Hayes, 1974 ; Reardon et al., 1979).

Dans le cadre de notre étude nous avons travaillé avec la deuxième méthode.

➤ Le spectromètre de masse

Principe

Le principe de la spectrométrie de masse est de dévier inégalement les particules d'un faisceau en fonction de leur masse de manière à former un spectre de masse. L'analyse isotopique consiste à comparer les courants ioniques correspondant à chacun des isotopes, ce qui suppose une bonne stabilité de ces courants, une bonne optique

ionique et un vide aussi poussé que possible dans l'appareil pour éviter la dispersion du faisceau et la perturbation du spectre par des traces de résiduels.

Le spectromètre de masse peut se diviser en 3 parties :

- la source des ions. Selon les éléments que l'on souhaite analyser, la source peut être soit solide soit gazeuse. Dans le cas d'une source solide (comme par exemple pour les analyses isotopiques du strontium), l'échantillon est déposé sur un filament métallique porté à haute température (thermo-ionisation). Pour le $\delta^{13}\text{C}$, la source est de type gazeuse. Dans ce cas les ions sont obtenus par bombardement électronique du gaz dans une chambre d'ionisation. Quelque soit le type de source, les ions sont ensuite accélérés sous une différence de potentiel. Cette accélération est obtenue en portant l'ensemble de la chambre d'ionisation et de ses accessoires à un potentiel positif par rapport au reste de l'enceinte relié à la terre. Les ions sont extraits de la chambre d'ionisation à travers une fente de très faible largeur par une première électrode extractive. Les ions passent ensuite dans un ensemble plus ou moins complexe de plaques jouant le rôle de lentilles électrostatiques dont le but est de les accélérer et de les focaliser sur la fente de sortie. La largeur de la fente de sortie influe sur le pouvoir séparateur de l'appareil.

- Analyseur magnétique. La fonction de l'analyseur magnétique est de séparer les masses en leur attribuant des trajectoires différentes.

Toute particule de charge q , de vitesse v est déviée dans un champ d'induction magnétique B sous l'action d'une force F égale à :

$$F = q.v.B \quad (12)$$

Les ions de masse M sous l'action de cette force décrivent des trajectoires circulaires dont le rayon r s'obtient en écrivant le principe fondamental de la dynamique, en négligeant la force de pesanteur :

$$F = M.\gamma = M. v^2. r^{-1} \text{ (accélération radiale)} \quad (13)$$

$$F = q.v.B = M. v^2. r^{-1} \quad (14)$$

d'où

$$r = \frac{M.v}{q.B} \quad (15)$$

v est la vitesse que prennent les ions à la sortie de la source sous la différence de potentiel V . En supposant que la vitesse d'émission est négligeable le théorème de l'énergie cinétique donne :

$$\frac{1}{2} . M . v^2 = W_F \text{ avec } W_F = q . V \quad (16)$$

d'où

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2.M.V}{q}} \quad (17)$$

Le rayon r de la trajectoire circulaire des ions est dépendant de la masse de ces ions.

- Détection des ions. La grande majorité des spectromètres de masse utilise une détection purement électrique. Les ions sont recueillis soit directement sur un collecteur suivi d'un amplificateur approprié, soit sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons. Les courants ioniques dans les cages de Faraday sont proportionnels au nombre d'ions incidents et donc à la pression partielle de l'isotope correspondant dans l'échantillon gazeux.

Performances

Les performances du spectromètre de masse sont caractérisées par la sensibilité et le pouvoir de résolution de l'appareil. Le spectre de masse est un spectre de raies de largeur théorique nulle. En pratique, ces raies sont enregistrées sous forme de pics de largeurs finies ΔM . le pouvoir de résolution de l'appareil est mesuré par le rapport $M/\Delta M$.

IV. LA MISE EN PLACE DE LA RAMPE D'EXTRACTION DE CO₂

➤ La rampe d'extraction

La rampe d'extraction du CO₂ (Figure 9) peut se décomposer en quatre parties :

Le réacteur : c'est un récipient (dont la capacité peut varier entre 0,5 l et 1 l) avec un orifice d'entrée. Cette entrée est bouchée à l'aide d'un bouchon en plastique. C'est à travers ce bouchon que l'échantillon est introduit dans la rampe grâce à une seringue et c'est dans ce récipient que s'effectue le dégazage du CO₂.

Les pièges : Il s'agit d'une série de quatre pièges qui permettent de purifier le CO₂.

Le tube collecteur : Comme son nom l'indique, c'est dans cette partie de la rampe que le gaz est récupéré après le passage à travers les quatre pièges. Le CO₂ est piégé au fond du tube pendant qu'on le selle à l'aide d'un chalumeau.

La pompe : elle permet de maintenir un vide de l'ordre de 10⁻³ mbar à l'intérieur de la rampe. Ce vide est contrôlé par deux jauges à deux niveaux dans la rampe (au milieu des pièges et en fin de rampe). Ces jauges nous permettent de vérifier la bonne étanchéité de notre rampe et donc d'éviter une contamination par du CO₂ atmosphérique ou bien un dégazage de CO₂ vers l'extérieur, donc un fractionnement possible du $\delta^{13}\text{C}$.

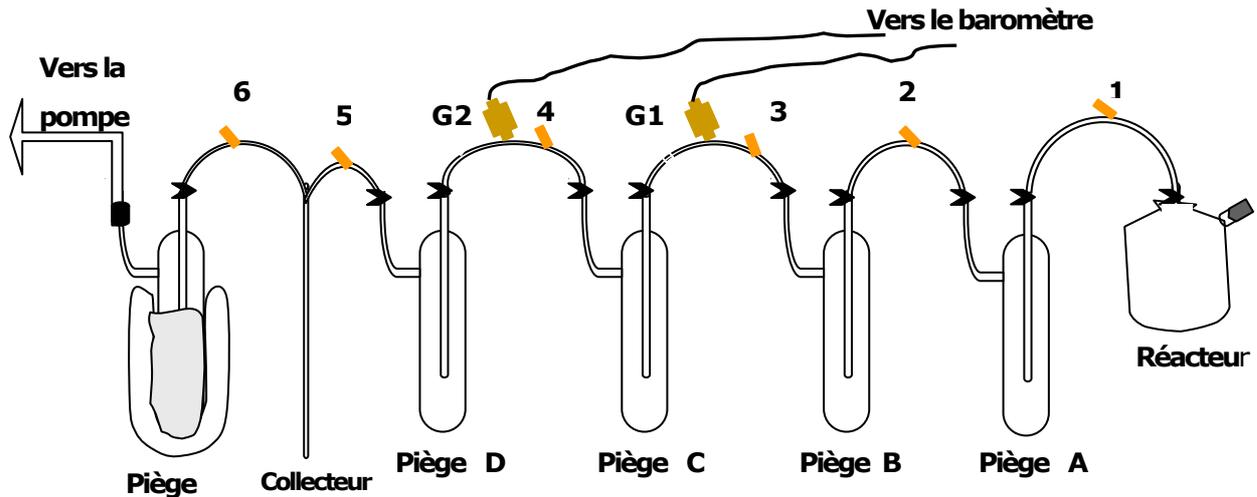


Figure 9 : Schéma de rampe d'extraction de CO_2

➤ Protocole d'extraction du CO_2

- Mettre 1 ml d'acide ortho-phosphorique (100%) dans le réacteur ainsi qu'un agitateur magnétique.

- Installer le réacteur sur la rampe et laisser dégazer l'acide pendant une vingtaine de minutes.

- Fermer la vanne 1, pour isoler le réacteur, et insérer l'échantillon d'eau à travers le bouchon en caoutchouc à l'aide d'une seringue. 5 minutes sont nécessaires après l'introduction de l'échantillon pour que la réaction de dégazage soit complète. L'agitateur magnétique permet d'accélérer cette réaction.

- Fermer la vanne 2 et placer sous le piège A un dewar contenant un mélange propanol-azote liquide à une température de l'ordre de -80°C . Ouvrir la vanne 1 et attendre 5 minutes pour atteindre un équilibre. A cette température et cette faible pression, la vapeur d'eau va se solidifier au fond du piège A, par contre, le CO_2 va rester sous une phase gazeuse.

- Après ce laps de temps, la vanne 3 est fermée et on place sous le piège B un Dewar contenant seulement de l'azote liquide (température de -193°C). On peut alors ouvrir la vanne 2 et attendre encore 5 minutes. Le Dewar contenant le mélange propanol-azote liquide est maintenu à une température de -80°C sous le piège A. dans cette configuration, la vapeur va rester piégée dans le piège 1 et le CO_2 va se solidifier au fond du piège B.

- La vanne 2 est ensuite fermée et on enlève le Dewar contenant l'azote liquide. Le piège B revient donc à la température ambiante et donc le CO_2 passe à nouveau sous forme gazeuse.

- Ces opérations sont répétées de proche en proche pour chaque piège. Les temps de piégeages de la vapeur d'eau sont de 10 minutes pour les pièges B et C et de 20 minutes pour le piège D. Les temps de piégeages pour le CO₂ sont de 5 minutes pour tous les pièges.

- Après avoir piégé le CO₂ dans le piège 4 pendant 5 minutes, on ouvre la vanne 5, sans enlever le Dewar d'azote liquide sous le piège. Cette opération permet d'enlever les gaz non condensables de l'échantillon.

- Ensuite, après avoir piégé l'eau pendant 20 minutes sous le piège D, un Dewar contenant de l'azote liquide est placé sous le tube collecteur (toujours pendant 5 minutes)

- Après ce laps de temps, la vanne 6 est ouverte et on selle le tube à l'aide d'un chalumeau tout en laissant le Dewar d'azote liquide (pour que le CO₂ reste piégé au fond du tube).

➤ Volume d'eau nécessaire pour une extraction de CO₂ sur la rampe

Le volume de l'échantillon nécessaire pour effectuer une mesure isotopique de la composition isotopique du CID va dépendre de l'alcalinité de l'échantillon. En effet, il faut tout d'abord que l'acide dans le réacteur soit en excès pour être sûr d'avoir un dégazage de tous les ions bicarbonates et carbonates. Il faut aussi que la quantité de gaz récupéré dans le tube collecteur soit suffisante pour faire une analyse au spectromètre de masse. Dans la pratique, pour chaque extraction, on met entre 1 et 1,5 ml d'acide ortho-phosphorique dans le réacteur, et on ajuste le volume d'eau selon l'alcalinité mesurée dans l'échantillon. Le Tableau VI résume les volumes d'eau nécessaires pour obtenir suffisamment de gaz pour une analyse.

Tableau VI : Volume d'eau nécessaire pour réaliser une mesure isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ du CID

alcalinité μmol/l	Volume nécessaire ml	dépression lue sur la rampe mbar
100-200	250	0,2-0,4
200-400	200	0,9-1,2
400-800	100-150	1,7-2,3
800-2000	40-100	2,3-3,8
>2000	5-40	3,8-5,2

➤ Tests sur la rampe d'extraction de CO₂

Durant la première partie de mon travail, je me suis attaché à installer une rampe d'extraction du CO₂ au LMTG à Toulouse. Cette rampe a été réalisée à l'identique de celle en fonctionnement au Centre de Géochimie de Surface (CGS) de Strasbourg Ce travail a pu être réalisé grâce à l'aide de François Gauthier-Lafaye et Jean-Jacques Frey au CGS.

Avant de commencer mes analyses sur les échantillons naturels prélevés dans les eaux de surface, j'ai effectué plusieurs séries de tests pour vérifier le bon fonctionnement de la rampe à Toulouse et m'assurer ainsi qu'il n'y ait pas de fractionnement isotopique lors de la manipulation d'extraction.

Les premières séries de manipulation ont consisté à déterminer la reproductibilité de l'extraction sur un échantillon d'eau du robinet, puis sur un échantillon d'eau « naturelle » prélevé sur l'Ariège en amont de la ville de Toulouse. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau VII.

Tableau VII : Mesures des $\delta^{13}C_{CID}$ dans une eau du robinet et dans une eau de rivière

eau du robinet		eau naturelle	
N° Echant.	$\delta^{13}C$	N° Echant.	$\delta^{13}C$
1	-11,33	1	-9,72
2	-11,33	2	-9,78
3	-11,48	3	-9,70
4	-11,13	4	-9,43
5	-11,25	5	-9,25
6	-11,95	6	-9,35
7	-11,17	7	-9,73
8	-11,27	8	-9,36
moyenne	-11,36	moyenne	-9,54
écart-type	0,26	écart-type	0,21

L'eau du robinet a été conditionnée dans 3 flacons de 125 ml en PP, remplis à ras bord pour éviter des bulles d'air et analysée dans les deux jours. Huit analyses ont été effectuées sur ces échantillons (3 dans la première bouteille, le jour du prélèvement, 2 dans la deuxième, le lendemain et enfin les trois derniers dans la troisième bouteille le jour suivant). Les résultats de cette série nous donnent une valeur moyenne du $\delta^{13}C$ de -11,36‰ avec un écart-type de 0,26. Notons que dans cette série, une des analyses donne une valeur légèrement plus négative que l'ensemble (c'est le premier échantillon

de la troisième bouteille) avec une valeur de $-11,95\text{‰}$. Sans cette valeur, la valeur moyenne est de $-11,26\text{‰}$ et l'écart-type est de $0,12\text{‰}$.

L'étape suivante a été de faire la même série d'analyse mais avec un échantillon d'eau « naturelle ». Les échantillons pour l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ ont été prélevés selon le protocole ci-dessus et stockés dans trois bouteilles différentes. Huit analyses ont été effectuées (4 dans la première bouteille, 3 dans la seconde et enfin 1 dans la troisième). La valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ sur ces 8 analyses est de $-9,54\text{‰}$ avec un écart-type de $0,21\text{‰}$.

Ces tests de reproductibilité nous ont permis de déterminer une barre d'erreur sur les analyses effectuées à Toulouse (pour l'extraction) et à Strasbourg (pour l'analyse au spectromètre de masse). Nous considérons donc que nos résultats sont reproductibles avec un écart-type de $0,2\text{‰}$.

Ensuite, après avoir déterminé la reproductibilité de nos analyses, nous avons fait un test de calibration avec le G.G. Hatch Isotope Laboratories à Ottawa (Ontario, Canada). Les analyses du $\delta^{13}\text{C}$ CID sont effectuées sur un O.I.Analytical TOC Analyzer connecté avec un spectromètre de masse Finnigan MAT Delta^{Plus}. La précision est de $0,2\text{‰}$. Etant donné que nous n'avions que deux bouteilles pour chaque échantillon pour pouvoir faire les analyses à Toulouse sur l'une et au Canada sur l'autre, j'ai fait une extraction sur la rampe à Toulouse avec une partie de l'échantillon et j'ai envoyé le reste au Canada dans une bouteille en pyrex de 60 ml, en faisant attention de ne pas piéger de bulles d'air dans la bouteille. Ce changement de bouteille de l'échantillon s'est fait dans la salle d'extraction, donc en contact avec le CO_2 atmosphérique. Les échantillons ont ensuite été stockés dans une chambre froide à $+4^\circ\text{C}$ en attendant l'envoi par La Poste au Canada.

Cette étude comparative a été réalisée sur vingt échantillons : onze échantillons provenant des eaux de surface du bassin du Paraná et dix-neuf échantillons provenant des principaux fleuves en Inde. Notons qu'avec cette série d'échantillons, on balaie une large gamme de valeurs de l'alcalinité (de 200 à $5000\ \mu\text{mol.l}^{-1}$).

Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le Tableau VIII, la Figure 10 et la Figure 11.

Tableau VIII : Comparaison des résultats des mesures de la concentration et de la signature isotopique du CID entre les deux laboratoires

CID Can. ppmC	CID LMTG ppmC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ Can. ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ LMTG ‰
3,21	5,0	-6,33	-8,2
4,20	6,3	-7,06	-8,6
4,61	10,4	-7,32	-9,2
2,05	6,5	-7,78	-9,4
3,54	6,5	-8,12	-10,0
3,05	6,2	-6,45	-8,2
8,84	12,8	-9,85	-10,8
9,75	12,1	-9,45	-10,7
27,65	38,3	-8,88	-7,9
3,65	21,0	-7,40	-9,3
64,33	60,3	-3,53	-2,8
40,12	41,6	-6,18	-5,8
17,38	16,1	-7,18	-7,3
16,85	16,2	-7,08	-6,9
20,58	19,1	-8,79	-8,8
32,96	30,7	-8,86	-8,3
15,71	15,3	-7,86	-8,1
49,87	49,2	-9,39	-9,0
33,82	32,9	-7,82	-8,1
4,90	4,7	-8,09	-9,1
21,11	23,1	-8,16	-8,4
11,49	13,7	-7,57	-7,4
13,28	15,1	-10,93	-12,1
31,10	33,4	-8,54	-8,2
18,32	21,1	-10,72	-11,1
12,84	14,5	-10,54	-11,5
26,52	28,2	-9,07	-8,8
18,13	19,8	-11,42	-12,2
2,42	2,6	-8,96	-14,0

Nous observons une différence entre les deux analyses. En ce qui concerne les concentrations, les valeurs mesurées au Canada sont généralement plus faibles que celles mesurées au LMTG. Notons que les mesures effectuées au LMTG sont réalisées à partir de la titration de l'alcalinité, du pH et de la température. On peut donc supposer que les mesures effectuées au LMTG sont plus précises. Pour les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, les

valeurs mesurées au laboratoire canadien sont légèrement plus fortes que celles mesurées au LMTG.

Notons ΔC la différence entre le $\delta^{13}C_{CID}$ mesuré au Canada et le $\delta^{13}C_{CID}$ mesuré à Toulouse.

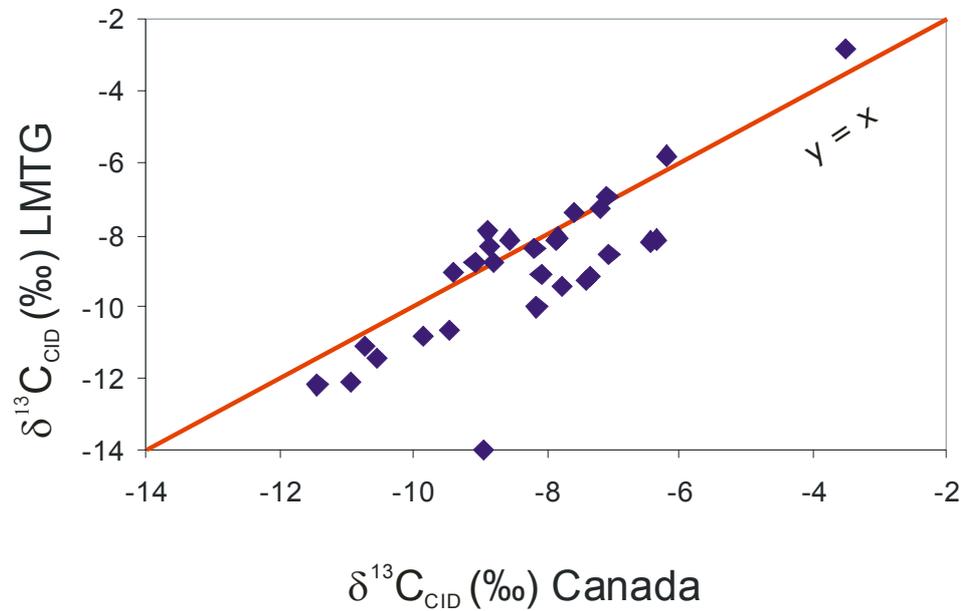


Figure 10 : Comparaison des mesures du $\delta^{13}C_{CID}$ effectuées au LMTG, Toulouse et au Laboratoire d'Isotopie à Ottawa, Canada

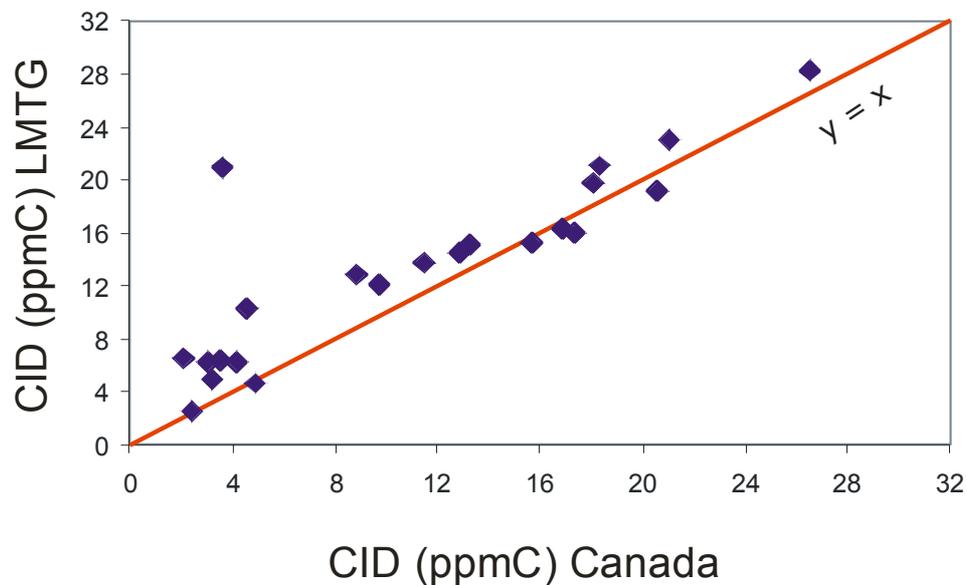


Figure 11 : Comparaison des mesures de la concentration en CID (ppmC) effectuées au LMTG, Toulouse et au Laboratoire d'Isotopie à Ottawa, Canada

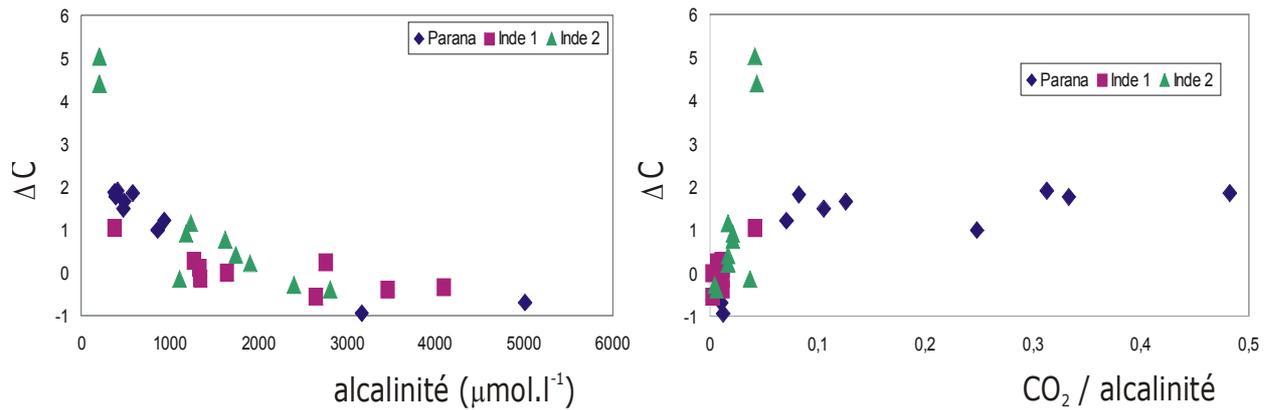


Figure 12 : Evolution du ΔC en fonction de l'alcalinité et du rapport CO_2 /alcalinité

Cette augmentation de la signature isotopique est peut-être une conséquence d'un échange avec l'atmosphère lors du transvasement de l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé l'évolution du ΔC en fonction de l'alcalinité (Figure 12) et du rapport CO_2 /alcalinité de ces échantillons. On remarque que le fractionnement est d'autant plus grand que l'alcalinité est faible et que le rapport CO_2 /alcalinité est élevé. Ceci confirme bien notre hypothèse : ce fractionnement est bien dû à des échanges avec l'atmosphère. En effet, ces résultats montrent que l'atmosphère peut être un facteur important sur le contrôle de la signature isotopique du CID. Ce contrôle est d'autant plus important lorsque les échantillons sont peu chargés en alcalinité et lorsque l'espèce H_2CO_3 est assez importante.

De plus, des différences au niveau des concentrations de CID entre les deux analyses sont aussi observables. Sachant que nos mesures des concentrations sont plus précises (du à la méthode d'analyse), ceci confirme néanmoins notre hypothèse d'une perturbation de la signature du CID par le CO_2 atmosphérique.

A partir de ces tests de reproductibilité, et de comparaison avec des analyses, en routine, dans un autre laboratoire, qui ont donné des résultats satisfaisants, nous pouvons considérer que la rampe d'extraction de CO_2 installée au LMTG à Toulouse est opérationnelle.

La comparaison des mesures du $\delta^{13}C_{CID}$ avec le laboratoire du Canada nous a permis de mettre en évidence deux résultats importants :

- ❖ Les résultats de ce test nous ont permis de valider notre installation de la rampe d'extraction à Toulouse.

❖ La différence entre les 2 mesures nous renseigne sur d'éventuelles perturbation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le CO_2 atmosphérique lors du conditionnement et la manipulation des échantillons. En effet, nous avons observé des variations pouvant atteindre 2‰ à 3‰ lors du transvasement des échantillons. Ceci nous met en garde et nous incite à être très vigilant lors du prélèvement sur le terrain (ne pas piéger de bulles d'air dans les flacons) et de n'ouvrir les flacons que juste avant de faire l'extraction pour éviter toute contamination avec le CO_2 atmosphérique.

CHAPITRE III :
ÉTUDE DE BASSINS VERSANTS
ELEMENTAIRES

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre I qu'il existe plusieurs sources de CID dans les eaux de surface. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ peut être un outil pour déterminer ces sources si l'on est capable de comprendre et de quantifier les processus qui influencent et modifient sa valeur dans le fleuve. La compréhension de ces processus peut se faire soit par l'expérimentation en laboratoire soit par des études du milieu naturel à une échelle locale. Nous avons choisi de travailler sur le milieu naturel.

Pour cela nous avons sélectionné deux bassins versants de dimensions réduites :

- ❖ Le bassin versant élémentaire de Nsimi au Cameroun
- ❖ Le bassin versant du Strengbach, en France

Ces deux bassins sont étudiés depuis plusieurs années dans le cadre de programmes de recherches pluridisciplinaires (DYLAT, PROSE/PEGI sur le Nsimi et DEFORPA sur le Strengbach)

Dans le cas de notre étude sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, ces deux bassins sont très intéressants car :

- ❖ Ils sont monolithologiques et constitués d'une roche mère silicatée.
- ❖ Leur végétation est exclusivement de type C3.

Dans cette partie nous présenterons les sites et les résultats obtenus sur ces deux bassins versants (Nsimi et Strengbach), résultats que nous comparerons ensuite entre eux.

I. LE BASSIN VERSANT DE NSIMI ZOETELE (CAMEROUN)

1. Présentation générale du bassin

Le bassin versant du Nsimi Zoétéélé se situe à 120 km au Sud/Sud-Est de Yaoundé, au Cameroun. Il appartient au bassin versant du Nyong. Celui-ci est le deuxième plus grand bassin du Cameroun, derrière la Sanaga. Il a une superficie de 27800 Km² et se situe dans le Sud du Cameroun (Figure 13). Ses principaux affluents sont : le Soó, le Long-Mafog, le Mefou et le Mfemeou.

Le Mengong, ruisseau qui draine le bassin versant du Nsimi Zoétéélé, est un affluent de l'Awout. Nsimi Zoétéélé est le nom du village se situant à l'exutoire du bassin versant. Il couvre une surface de 0,6 km² en zone forestière tropicale. Il est caractérisé par une zone marécageuse en fond de vallée (correspondant à 20% de la superficie du bassin) entourée de collines en forme de demi-orange. L'exutoire du bassin se situe à une altitude de 615 m et celle au sommet des collines avoisine les 700 m (Figure 14).

Une synthèse du cadre naturel du bassin amont du Nyong a été réalisée par Boeglin (2002). Parmi les divers travaux effectués sur ce bassin, citons ceux sur la cristallogénèse des matières en suspensions (Olivie-Lauquet *et al.*, 2000), sur l'effet de la matière organique sur l'altération (Oliva *et al.*, 1999), sur la chimie des eaux de drainage (Viers *et al.*, 1997 ; Viers, 1998 ; Dupré *et al.*, 1999 ; Viers *et al.*, 2000, Boeglin *et al.*, 2004 ; Boeglin *et al.*, en prép.), sur la chimie des précipitations (Freydier *et al.*, 2002), sur la caractérisation des sols (Robain, 1993), sur le fonctionnement hydrologique du Nyong (Ndam Ngoupayou, 1997). Bedimo et Boeglin (2002) ont rédigé un listing complet des données climatiques.

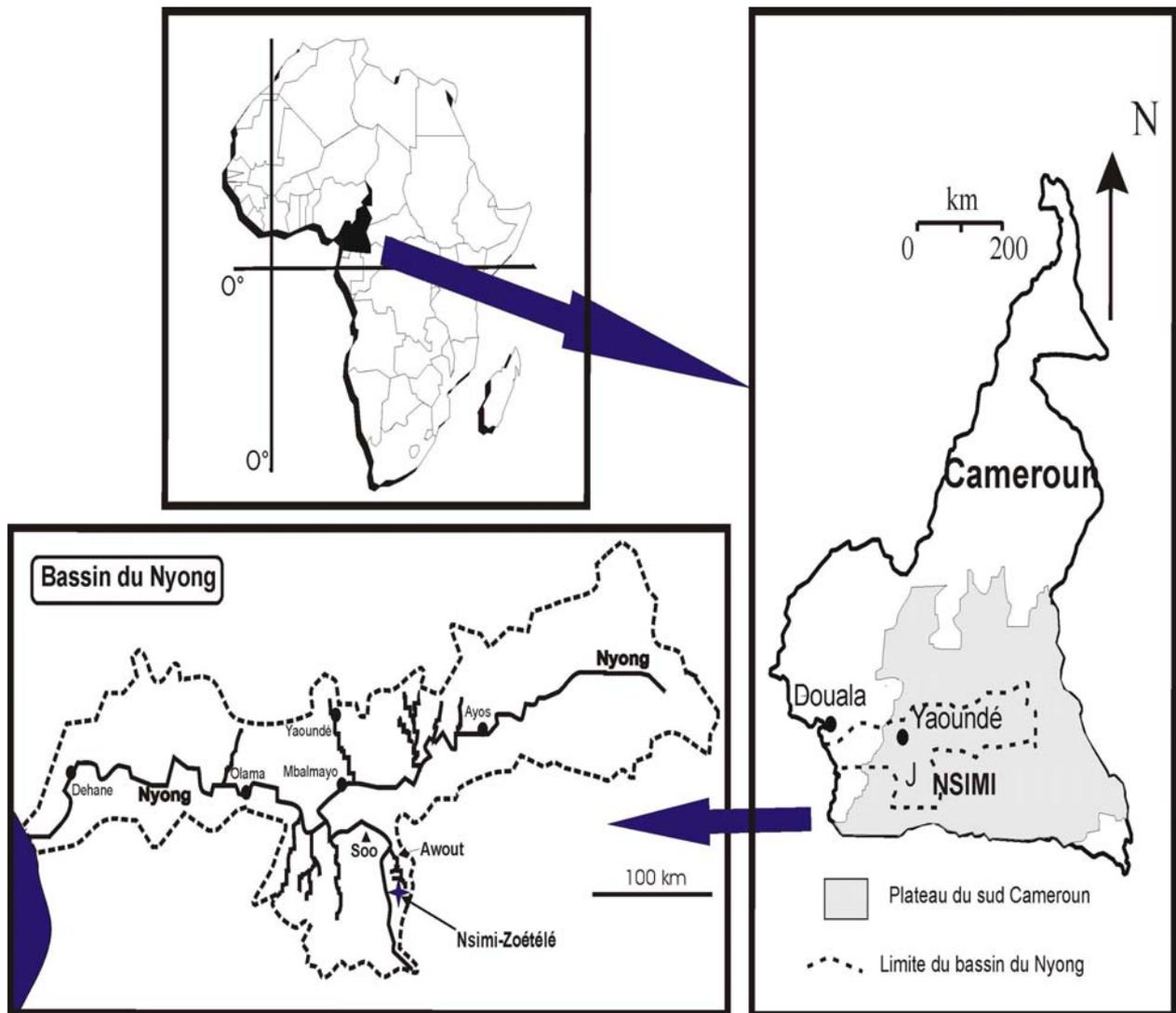


Figure 13 : Situation géographique du bassin versant du Nyong et de ses affluents (d'après Viers, 1998)

Le site de Nsimi Zoétélé a été choisi comme bassin expérimental pour plusieurs raisons :

- 1) il est facile d'y accéder en voiture à partir de Yaoundé,
- 2) Le bassin versant est très peu peuplé, ce qui signifie peu de pollution,
- 3) L'activité industrielle est nulle et l'activité agricole est essentiellement vivrière.

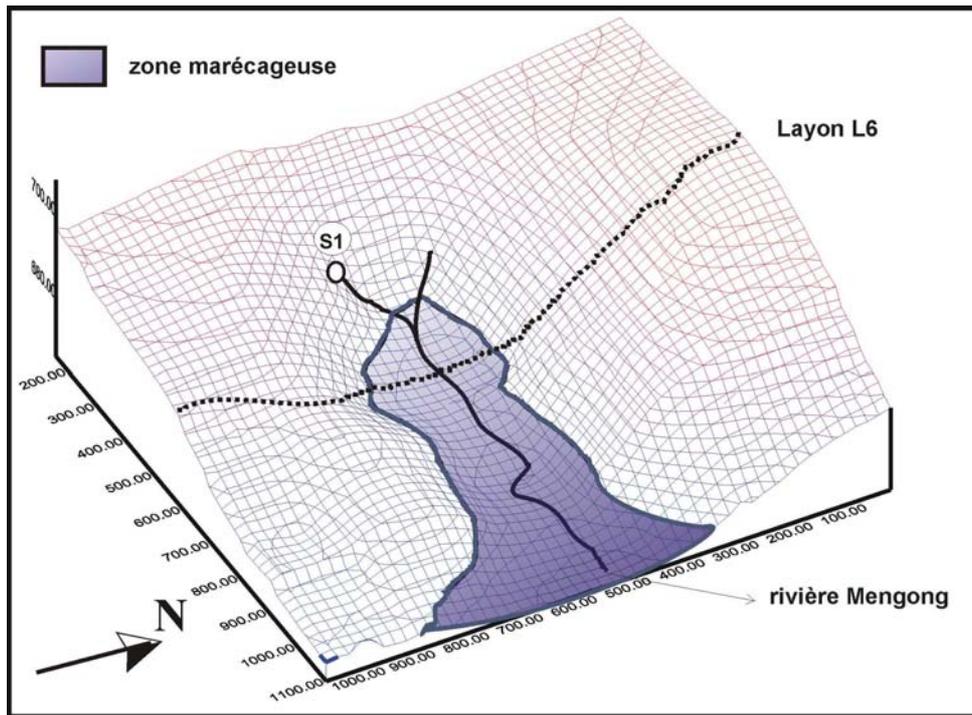


Figure 14 : Carte du MNT du bassin versant du Mengong (Robain, 1993)

a. Géologie et pédologie du bassin

Le bassin versant du Nsimi est un bassin monolithologique, sur un substratum granitique, constitué de Charnockites (Maurizot *et al.*, 1986). Deux principaux types de sols se distinguent sur cette roche mère, pouvant atteindre jusqu'à 40 m de profondeur :

- Les **sols hydromorphes**, situés en fond de vallée, dans les zones marécageuses. Le profil de ces sols (Figure 15) est caractérisé, de la roche mère au sommet, par : un horizon sablo-argileux, pouvant atteindre 20 m au niveau de l'exutoire du bassin, sur lequel se superpose un horizon argilo-sableux à taches rouilles, puis un matériau sableux d'environ 1m d'épaisseur et enfin un horizon organique d'environ 40 cm, avec des teneurs en matières organiques atteignant 20 % du poids du sol.

- Les sols sur les versants des collines sont des **sols ferralitiques**. Ils sont composés, de la base vers le sommet par (Figure 15) : un horizon saprolitique dans lequel la texture et la structure du granitoïde parental sont conservées, un matériau argileux bariolé, un matériau d'accumulation ferrugineuse. Ce matériau est gravillonnaire sur les 2/3 du bassin, très épais au sommet des collines et s'amincit en bas de pente pour laisser place à un matériau induré, appelé carapace. Ces matériaux sont recouverts par un horizon meuble argileux de couleur rouge-jaune. Au sommet, se trouve un matériau organo-humifère très mince.

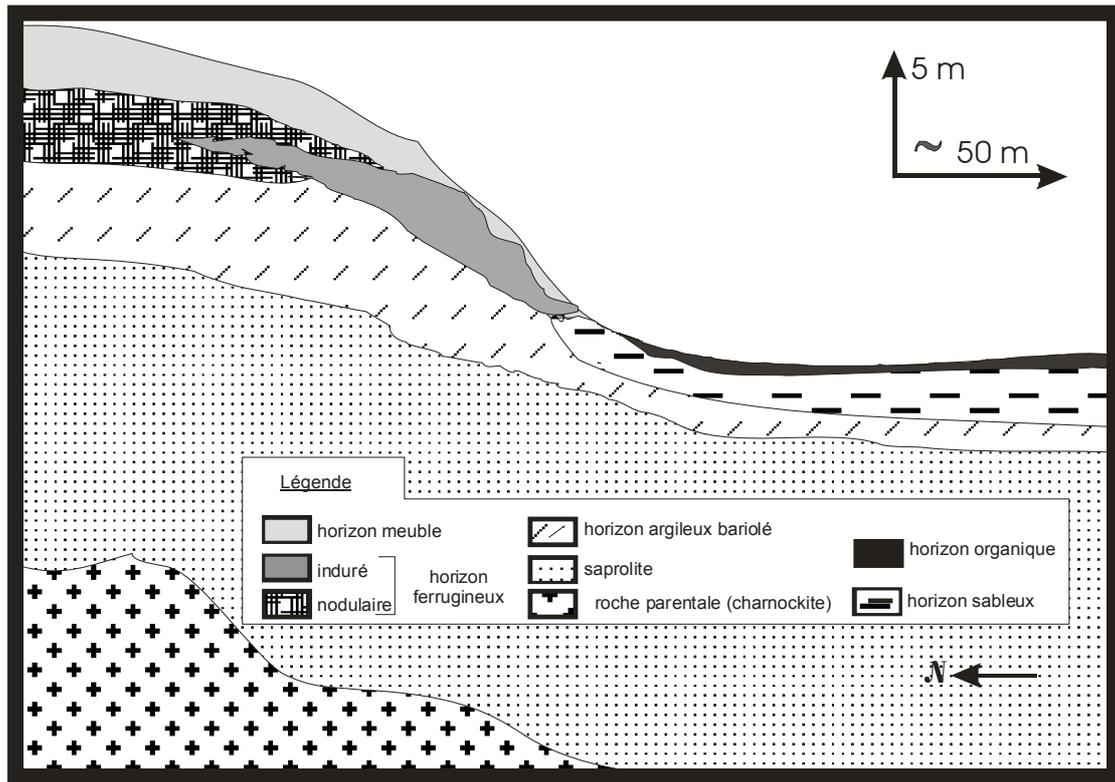


Figure 15 : Profil des sols présents sur le bassin versant du Mengong (Viers, 1998)

b. Caractéristiques hydrologique et climatique

Les débits moyens mensuels à la source et à l'exutoire du ruisseau Mengong sont respectivement de $1,26 \text{ l.s}^{-1}$ et $6,84 \text{ l.s}^{-1}$ (Ndam Ngoupayou, 1997). Ces débits sont calculés sur la saison 1995-1996 pour la source et sur les périodes 1990-1992 et 1994-1996 pour l'exutoire. Sur la période 1998-2002, Boeglin (2002) a déterminé un débit moyen mensuel de $7,6 \text{ l.s}^{-1}$ à l'exutoire du bassin. Les caractéristiques hydrologiques (débits, lame d'eau écoulée, précipitations) sont présentées dans le Tableau IX.

Le débit spécifique est de $11,4 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$. Cette valeur est comparable à celle des débits spécifiques du Nyong et de ses affluents inférieurs (Ndam Ngoupayou, 1997).

Tableau IX : Comparaison des données hydrologiques et climatiques du bassin versant de Nsimi sur deux périodes (1995-1996 et 1998-2002)

Périodes	Débits moyens mensuels (l/s)	Lame d'eau (mm)	Précipitations (mm/an)	Références
1990-1992 et 1994-1996	6,84	383	1703	Ndam, 1997
1998-2002	$7,6 \pm 2,6$	397	1779 ± 254	Boeglin, 2002

Les quatre types de saisons caractéristiques des régions équatoriales sont observables sur le bassin versant de Nsimi : une grande saison de pluie de septembre à novembre, une grande saison sèche de décembre à février, une petite saison de pluie de mars à juin et une petite saison sèche de juillet à août. La température moyenne annuelle est de 24°C (Olivry, 1986).

Dans le bassin versant, quatre résurgences dans les collines se rejoignent pour former le ruisseau du Mengong. Une seule de ces sources est pérenne, les trois autres se tarissent pendant les périodes sèches. Nous avons considéré comme source du Mengong une seule source dont le débit est la somme des débits des différentes résurgences.

Le ruissellement de surface est quasi-nul, quel que soit la période de l'année. Ceci s'explique par le couvert végétal et les horizons de matériaux argileux et humifère poreux. Deux types de comportements hydrologiques dépendant de la saison se distinguent :

- **Durant les saisons humides**, l'écoulement est lié aux averses et favorisé par l'engorgement de la zone marécageuse et par les soutiens des résurgences. L'effet piston et l'intumescence de nappe sont les deux mécanismes qui expliquent la contribution principale des eaux de la zone de marécage (Ndam Ngoupayou, 1997). L'effet piston est induit par les eaux qui s'infiltrent dans les sols sur les versants des collines et créent une différence de potentiel qui provoque une vidange de la zone marécageuse en fond de vallée. Le mécanisme d'intumescence de nappe est un processus qui s'applique sur les nappes. Dans le cas de Nsimi, l'arrivée directe d'eau sur la zone marécageuse peut mettre sous tension les eaux de sub-surface et induire un écoulement sous forme d'eau libre ;
- **En saison sèche**, l'évaporation est plus importante que les précipitations, l'écoulement est fonction de la vidange des réserves.

c. Végétation sur le bassin

Ndam Ngoupayou (1997) a utilisé une photo aérienne de 1994 pour déterminer et localiser les différents types de végétation présents sur le bassin versant :

- La zone marécageuse occupe 19 % de la superficie totale bassin et présente une végétation de raphiales, de palmiers et de plantes semi-aquatiques.
- 75 % du bassin est occupé par de la forêt tropicale avec quelques cultures vivrières.
- 6 % du bassin est en jachère et en cultures de maïs et de manioc.

Cette répartition est constante au cours du temps, seul l'emplacement des jachères et des champs varie au cours des années.

2. Résultats

Les résultats des études précédentes ont montré que les eaux du bassin versant peuvent être classées en deux types d'eaux différentes (Viers *et al.*, 1997) : des eaux claires qui correspondent aux eaux de nappe sur les collines et à la source, et des eaux colorées dans la zone marécageuse et dans le ruisseau du Mengong.

Les deux types d'eaux ont des pH acides, et des conductivités inférieures à $30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, traduisant des charges ioniques très faibles. Les eaux brunes sont des eaux très riches en carbone organique ($\text{COD} \cong 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) alors que les eaux de nappe dans la zone collinaire sont des eaux ne contenant pratiquement pas de carbone organique ($\text{COD} \cong 0.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). La somme des concentrations des espèces majeures dissoutes (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, H_4SiO_4) est de 35 % supérieure dans les eaux colorées que dans les claires de la zone collinaire (Oliva *et al.*, 1999). Cette différence s'explique par l'effet de la végétation et de la matière organique sur l'altération chimique.

a. Variations saisonnières des eaux du Mengong

A partir des données journalières de climatologie et d'hydrologie de l'année 1998-1999 (Bedimo et Boeglin, 2002), j'ai calculé les valeurs hebdomadaires moyennes de la pluviométrie, du débit à l'exutoire et à la source du Mengong pour l'année de l'étude (du 04 mars 1998 au 10 mars 1999). Ces variations sont représentées sur la Figure 16. Les données pluviométriques (Figure 16.A) montrent que la petite saison des pluies a commencé aux alentours du 10 mars 1998 et se termine par de fortes précipitations à la fin du mois de juin. La petite saison sèche qui suit n'est pas très bien marquée, à cause de fortes précipitations vers le 30 juillet 1998. La grande saison des pluies débute vers le 16 septembre 1998 et se termine au 16 décembre 1998 pour laisser place à la grande saison sèche. Les pluies reprennent à partir du 20 janvier 1999.

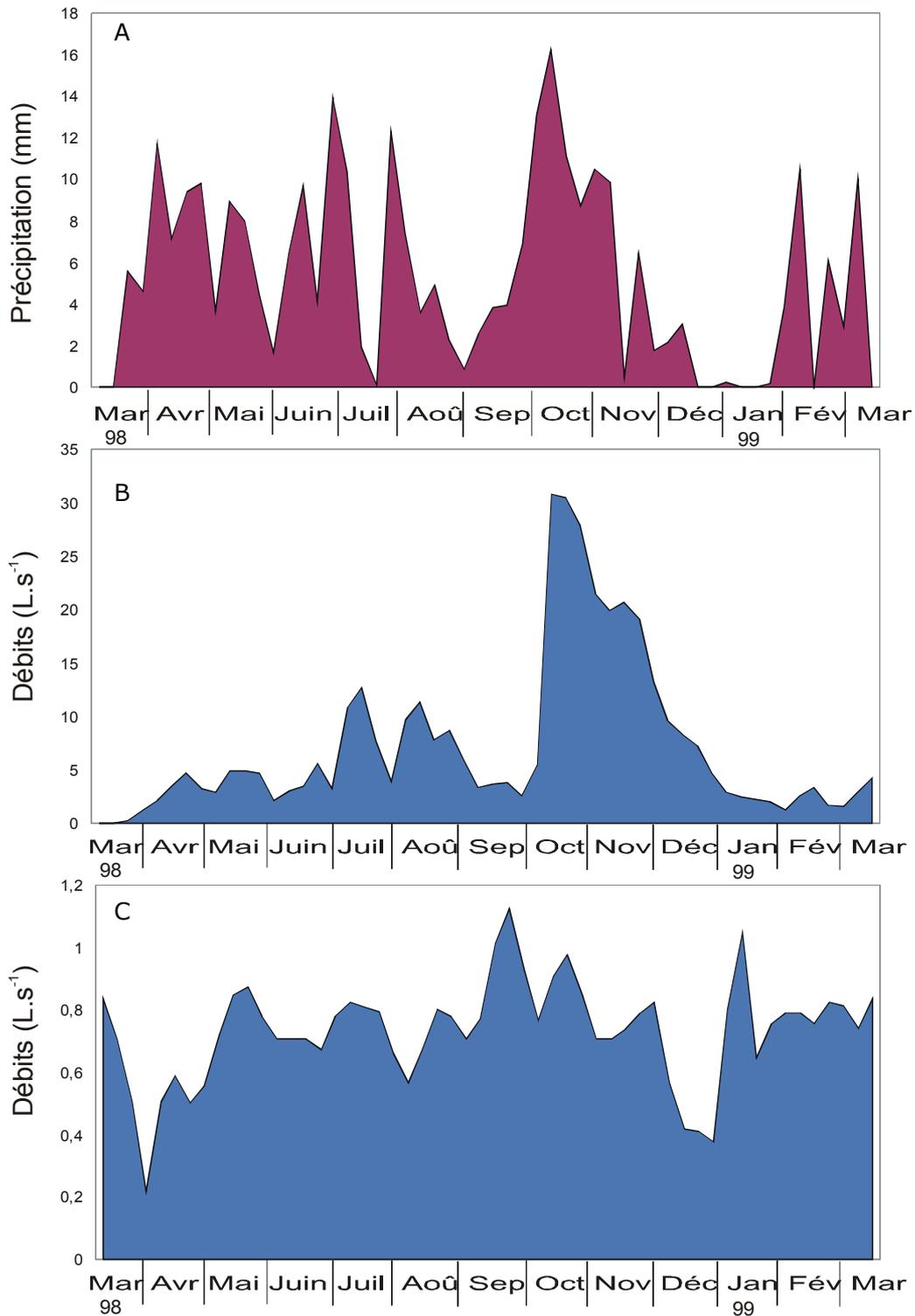


Figure 16 : Variations annuelles de la pluviométrie à Nsimi (A) et du débit à l'exutoire (B) et à la source (C) du ruisseau du Mengong

Les variations saisonnières des débits à l'exutoire (Figure 16.B) présentent la même allure que celles des pluies avec un décalage des maxima. Ce décalage s'explique par le fait que la quantité de pluie n'est pas toujours suffisante pour mobiliser rapidement les différents mécanismes d'écoulement. Bedimo et Boeglin (2002) montrent que ce

décalage peut atteindre plus d'un mois. Les variations saisonnières des débits au niveau de la source du Mengong ne suivent pas les variations des précipitations : des variations du débit par palier s'observent plutôt. De plus, ces variations sont faibles.

b. Variations spatiales et temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$

Spatialement, les eaux de la source et les eaux du ruisseau à l'exutoire sont très différentes au niveau de la composition isotopique du CID (Figure 17) : A la source, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie entre $-10,1\text{‰}$ et -6‰ , alors qu'à l'exutoire les variations se situent entre $-19,5\text{‰}$ et $-10,5\text{‰}$. Ce résultat renforce les observations de Viers *et al.* (1997) et Oliva *et al.* (1999) sur la distinction de 2 types d'eaux sur le bassin versant du Nsimi.

❖ **Au niveau de la source**, les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurés présentent des valeurs élevées. Compte tenu de la lithologie (pas de roches carbonatées) et de la végétation des versants (forêt, donc une végétation de type C3), on aurait dû s'attendre à observer des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ inférieures à -15‰ . Or le signal varie entre $-10,1\text{‰}$ et -6‰ . Ce résultat indique une forte contribution du CO_2 atmosphérique. Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se décomposent en 4 périodes :

- Du 18 mars au 15 avril 1998, le signal oscille entre $-10,1\text{‰}$ et $-7,4\text{‰}$. Cette période correspond à la reprise des pluies après la grande saison sèche. Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre une très faible contribution de CO_2 produit dans les sols.

- Du 29 avril au 30 septembre 1998, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se stabilise vers une valeur de -6‰ . Le contrôle de la signature isotopique du CID est exclusivement atmosphérique. On remarque que la petite saison sèche (juillet-août) ne semble pas avoir d'influence sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

- Du 14 octobre 1998 au 06 janvier 1999, le signal a chuté rapidement de -6‰ à -8‰ au début du mois d'octobre et ensuite il se stabilise jusqu'en janvier. Ces valeurs, légèrement plus négatives que précédemment, montrent encore une influence du CO_2 atmosphérique très forte (environ 90 %). L'écoulement est principalement alimenté par les eaux de nappes collinaires, où le CID a une origine biogénique.

- A partir du 17 février, le signal tend à nouveau vers -6‰ , indiquant la reprise des pluies et un contrôle exclusif du CO_2 atmosphérique.

❖ **A l'exutoire du bassin**, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie entre $-19,5\text{‰}$ et $-10,1\text{‰}$. Les variations du signal isotopique sont saisonnières. On observe une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ au début de chaque période humide (en mars et en septembre), le minimum étant atteint au milieu de la saison. Ensuite, le signal augmente à nouveau lors des saisons sèches. Cette augmentation est bien visible sur la grande période sèche (de décembre 1998 à février 1999).

Pendant les saisons de pluies, l'écoulement est essentiellement alimenté par les eaux colorées de la zone marécageuse en fond de vallée (Ndam Ngoupayou, 1997). On peut donc considérer que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurés durant ces périodes représentent la signature isotopique du CID provenant de la zone marécageuse. Ces signatures isotopiques négatives reflètent une origine biogénique. Le CID est produit à partir de la dégradation de la matière organique et de la respiration racinaire, il a donc une signature isotopique négative (entre $-19,5\text{‰}$ et -17‰).

On fait l'hypothèse que la signature isotopique du CID provenant de la zone marécageuse est bien comprise entre -20‰ et -17‰ , quelque soit la période de l'année. On peut alors expliquer les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire du bassin comme les variations de la contribution des eaux de la zone marécageuse à l'écoulement du Mengong. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ permet de distinguer les eaux collinaires (avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ équivalent à celui mesuré à la source, en moyenne -7‰) et les eaux de fond de vallée ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ compris entre $-19,5\text{‰}$ et -17‰). Dans cette hypothèse, l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pendant la saison sèche s'explique par l'augmentation de la contribution des eaux collinaires. Ce résultat est accord avec le fonctionnement hydrologique du bassin versant du Mengong proposé par Ndam Ngoupayou (1997).

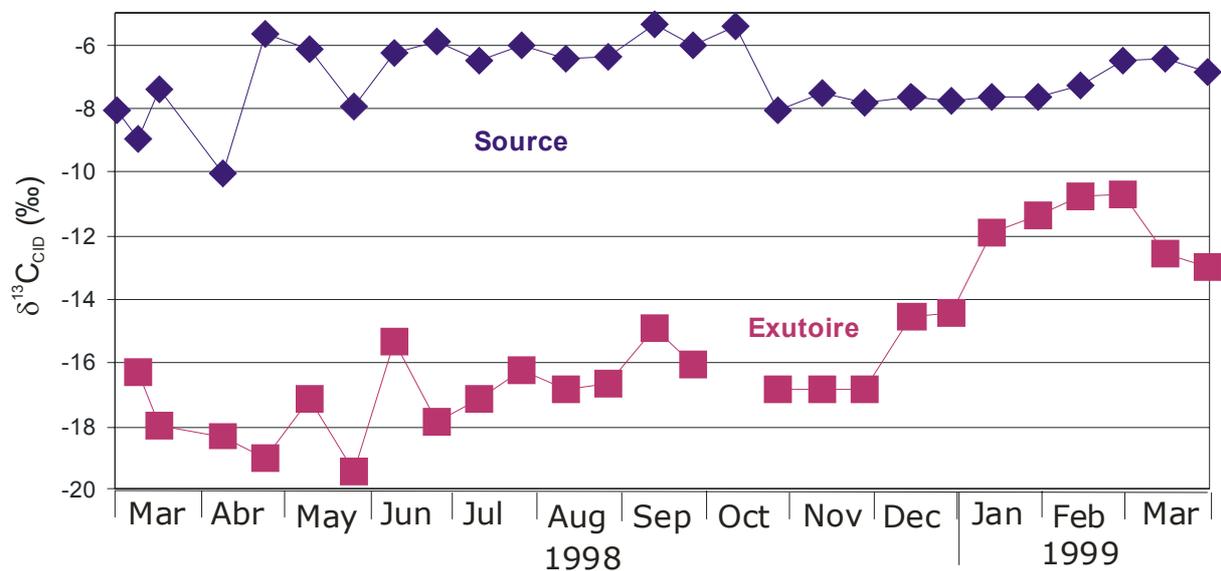


Figure 17 : Variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ du CID à la source et à l'exutoire du Mengong

c. Relation avec la pression partielle de CO₂ (pCO₂)

❖ **Au niveau de la source**, les pCO₂ calculées varient entre 10^{-3,07} atm et 10^{-2,23} atm. Ces valeurs sont comparables à la valeur moyenne de pCO₂ observée dans les fleuves (pCO₂ = 10^{-2,5} atm). Les valeurs les plus fortes sont observées entre le 15 juillet 1998 et le 04 novembre 1998. Il n'apparaît pas de relation entre la pCO₂ et le δ¹³C_{CID} (Figure 18). Cette non corrélation peut être due au fait que la signature isotopique du CID est déjà quasiment en équilibre avec le CO₂ atmosphérique quel que soit la saison alors que les pCO₂ de l'atmosphère et de la source ne le sont pas.

Cependant, la représentation du δ¹³C_{CO₂ gaz} en fonction de la pCO₂ (Figure 19) montre que ces deux paramètres sont corrélés. Le δ¹³C_{CO₂ gaz} est calculé à partir du δ¹³C_{CID} mesuré, de la spéciation entre les espèces carbonatées et les facteurs d'enrichissement entre ces espèces (les détails des calculs sont présentés dans le chapitre I). Ce calcul est possible car il n'y a pas de roches carbonatées sur le bassin, et donc le CID ne peut provenir que d'un CO₂ (biogénique ou atmosphérique).

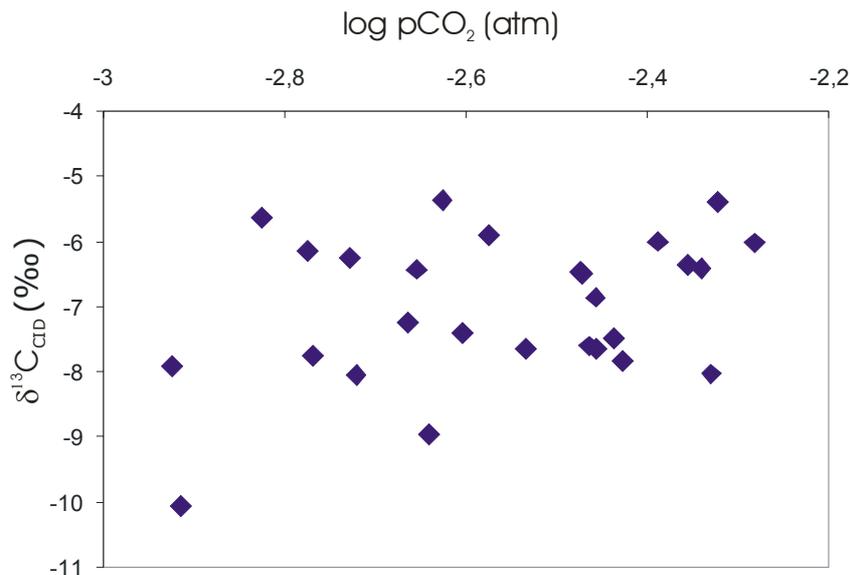


Figure 18 : Relation entre la signature isotopique du CID (δ¹³C) et la pCO₂ dans les eaux du Mengong au niveau de la source

En effet, les fortes pCO₂ correspondent aux valeurs les plus fortes du δ¹³C_{CO₂}. De plus, la Figure 20, représentant le δ¹³C_{CO₂} en fonction du rapport CO₂/alcalinité, montre que, plus le CO₂ est l'espèce majoritaire dans le CID, plus le signal est élevé. Ces résultats indiquent que l'équilibrage avec le CO₂ atmosphérique est plus important lorsque l'espèce CO₂ gaz est majoritaire. Ce résultat pouvait être attendu puisque

l'équilibrage entre l'atmosphère et le CID dans les eaux de surface se fait par des échanges entre les CO_2 gaz des deux réservoirs.

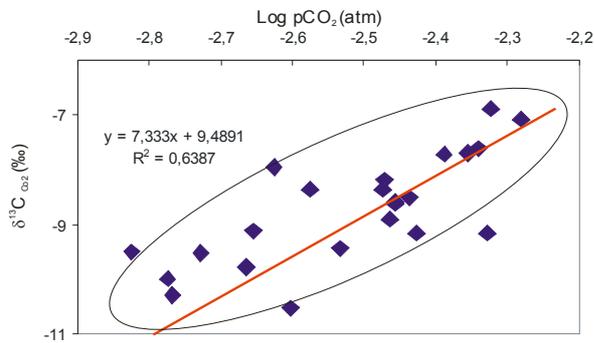


Figure 19 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ et la pCO_2 à la source du Mengong

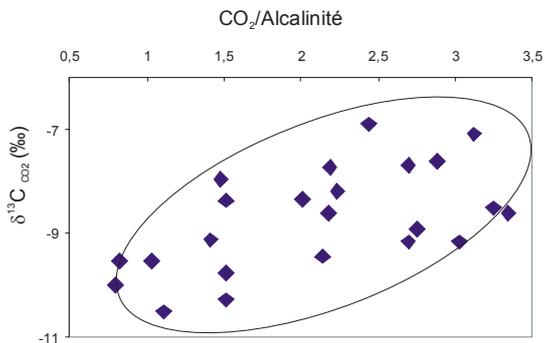


Figure 20 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ à la source du Mengong

❖ **Au niveau de l'exutoire du bassin**, la pCO_2 dans le ruisseau varie entre $10^{-2,72}$ atm et $10^{-2,13}$ atm. Ces valeurs sont un peu plus fortes que celles observées au niveau de la source mais sont elles aussi proches de la valeur moyenne de pCO_2 dans les fleuves, de $10^{-2,5}$ atm. Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 à l'origine du CID ne montre pas de relation avec la pCO_2 comme observé pour les eaux à la source. Cependant, il apparaît que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ peut être mis en relation avec la pCO_2 mesurée. En effet, la Figure 21 indique que les fortes pCO_2 correspondent aux signatures isotopiques les plus négatives pour le CID. Dans le petit encart de la Figure 21, le positionnement des deux pôles de CID pour le ruisseau Mengong (le « pôle atmosphérique » avec une pCO_2 de $10^{-3,5}$ atm et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ gaz}}$ de -7 ‰ et le "pôle sol" avec une pCO_2 de $10^{-1,5}$ atm et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ gaz}}$ de -25 ‰) met en évidence la position du nuage de points qui s'étirent entre ces deux pôles. Ceci indique que le CID est contrôlé par ces deux pôles. Le CID provient de la dégradation de la matière organique dans la zone marécageuse, ce qui lui donne une signature négative (-20 ‰) puis il y a un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère (qui tend à faire diminuer la pCO_2 dans les eaux). Ce dégazage produit un fractionnement, avec un départ préférentiel des isotopes légers (^{12}C) (qui tend à faire augmenter le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux).

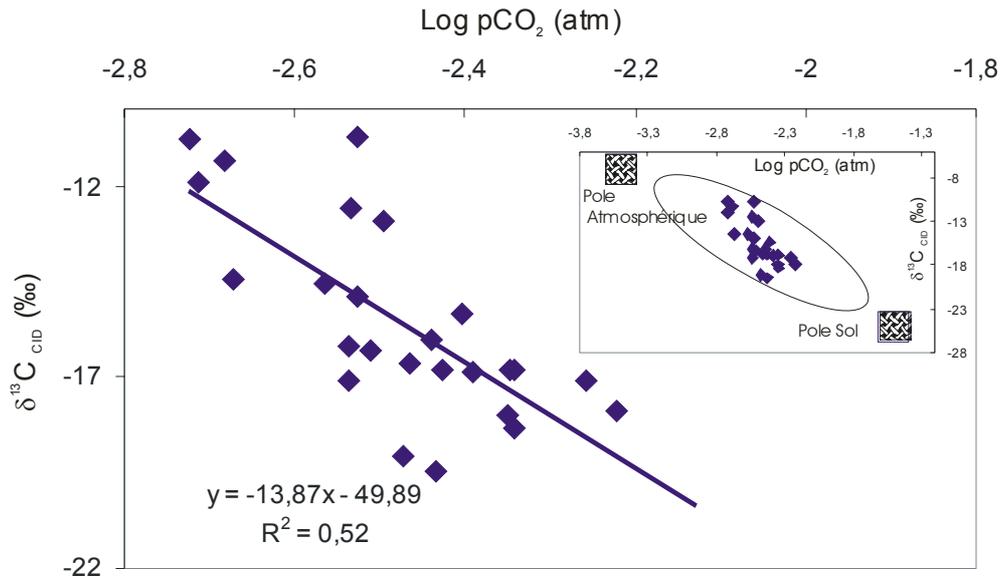


Figure 21 : Relation entre la signature isotopique du CID ($\delta^{13}C$) et la pCO_2 dans les eaux à l'exutoire du bassin du Mengong

d. Relation avec le carbone organique dissous

❖ Les eaux de **la source** sont des eaux claires présentant de très faibles concentrations en COD (en moyenne 0,26 mg/l). Il n'y a pas de relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la concentration en COD. Même si le CID au niveau des sources provient en partie de la dégradation de la matière organique dans la faible épaisseur de la couche humifère des sols collinaires, sa signature isotopique initiale est masquée par le contrôle de l'atmosphère. Ce résultat confirme nos observations faites à partir des relations avec la pCO_2 et le rapport CO_2 /alcalinité.

❖ Par contre, au niveau de **l'exutoire du bassin**, les eaux colorées présentent de fortes charges en carbone organique (le COD varie entre 9,02 mg/l et 20,59 mg/l). On observe une très bonne corrélation ($r^2 = 0,78$) entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la concentration en COD (Figure 22). Lorsque les concentrations en COD sont importantes, les $\delta^{13}C_{CID}$ ont les valeurs les plus négatives. L'augmentation du $\delta^{13}C_{CID}$ avec la diminution de la teneur en COD indique un mélange des eaux de la zone marécageuse avec les eaux collinaires.

Les eaux collinaires sont caractérisées par de très faibles teneurs en COD (<0,5 mg/l). Le $\delta^{13}C_{CID}$ est contrôlé par le CO_2 atmosphérique et a une signature isotopique de l'ordre de -8‰.

Les eaux de la zone marécageuse sont riches en COD (pouvant atteindre jusqu'à 30 mg/l (Viers, 1998)). Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ est contrôlé par la matière organique et a une valeur de -20‰ .

Ces résultats montrent donc que l'écoulement à l'exutoire du bassin est principalement contrôlé par les eaux de la zone marécageuse. Nous avons vu précédemment que les valeurs les plus élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ sont obtenues lors des saisons sèches. Ces valeurs correspondent aussi à la plus faible teneur en COD dans les eaux. Ces observations vont bien dans le sens d'une diminution de la contribution de la zone saturée pendant les saisons sèches.

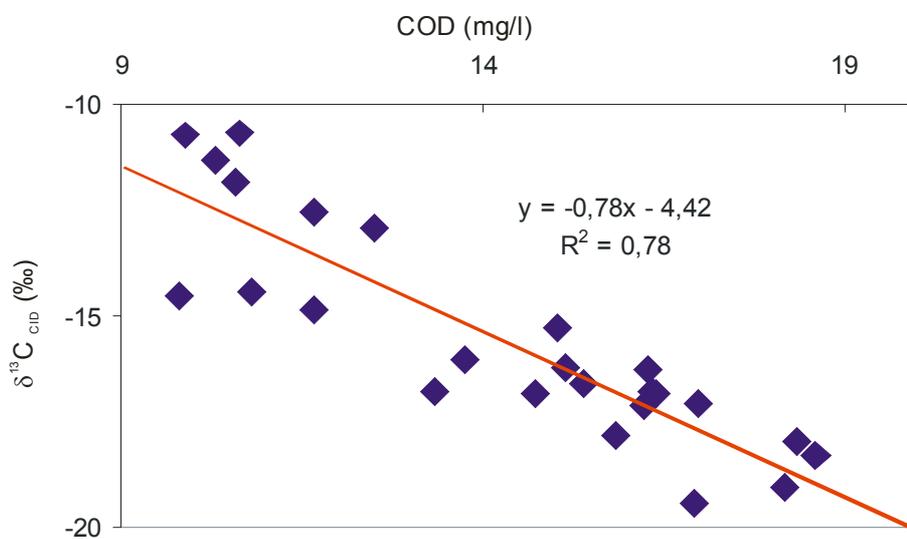


Figure 22 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ et la concentration en COD à l'exutoire du bassin du Mengong

e. Signature isotopique du COD

Les résultats des analyses de la signature isotopique du COD à la source du Mengong ne sont pas présentés dans cette étude car l'erreur et l'incertitude sur la mesure ne permettent pas d'interprétations. En revanche, les résultats pour les échantillons au niveau de l'exutoire sont exploitables.

Il apparaît donc que la signature isotopique du COD à l'exutoire du ruisseau Mengong est quasiment constante tout au long de l'année d'étude. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ oscille autour d'une valeur de -28‰ (Figure 23). Cette valeur est caractéristique d'un COD provenant d'une végétation de type C3, ce qui est en accord avec la végétation présente sur le bassin versant et dans la zone marécageuse. En effet la signature isotopique de la matière organique dans les fleuves tropicaux dérive de celle de la végétation présente

sur le bassin versant (Hedges *et al.*, 1986 ; Mariotti *et al.*, 1991 ; Bird *et al.*, 1992). Cette signature dépend de la proportion de plantes en C3 et en C4 sur le bassin.

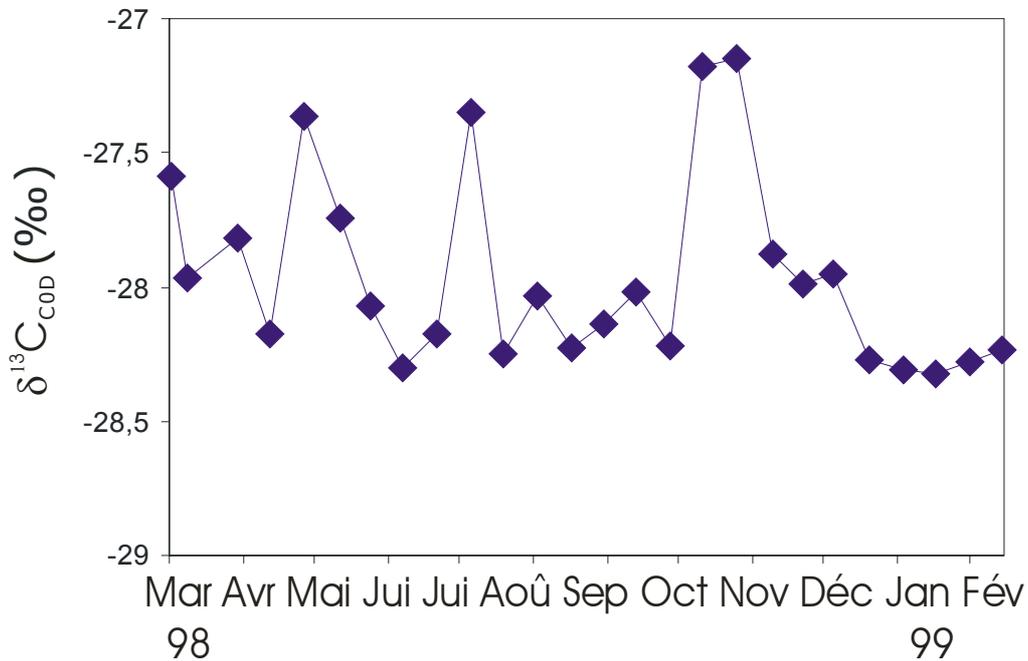


Figure 23 : Variations temporelles de la composition isotopique ($\delta^{13}C$) du COD à l'exutoire du Mengong

Par exemple, sur la Sanaga (Cameroun), le $\delta^{13}C$ du COP varie saisonnièrement et spatialement (Bird *et al.*, 1993 ; 1998). Ces variations sont dues aux variations de la contribution des zones couvertes de végétation de type C4 selon la saison. Dans le cas du bassin du Mengong, il n'y a pas de végétation de type C4 et le carbone organique provient principalement de la zone marécageuse, ce qui explique la stabilité du signal isotopique du COD.

3. Discussion

❖ La source

Les résultats obtenus à la source du Mengong montrent que le $\delta^{13}C_{CID}$ est en équilibre quasi total avec l'atmosphère. Etant donné que les prélèvements sont effectués très près des sources, on peut supposer que le CID est déjà presque en équilibre à la source et donc que la signature isotopique du CID mesurée nous renseigne sur la signature du CO_2 dans les sols. Dans cette hypothèse, le $\delta^{13}C_{CO_2}$ est enrichi d'environ 8‰ par rapport à « la valeur théorique » de -22‰ (valeur représentative de CO_2 dans

les sols sous une couverture végétale de type C3). Cet enrichissement peut s'expliquer par la nature des sols sur les versants du bassin. En effet l'horizon humifère est très mince et la porosité de cet horizon ainsi que celle de l'horizon argileux de ces sols sont très élevées. Cerling (1984) et Cerling *et al.* (1991) ont montré que le CO₂ des sols n'a pas la même signature isotopique si l'on regarde dans un profil de sol. Le CO₂ des sols est tout d'abord enrichi de +4,4‰ au minimum (cet enrichissement est dû à la différence des coefficients de diffusion du ¹²C et du ¹³C). Ensuite, plus on est proche de la surface du sol, et plus il y a une contribution de CO₂ atmosphérique (qui lui aussi tend à enrichir le CO₂ du sol).

❖ L'exutoire

Les résultats à l'exutoire du bassin sont différents de ceux au niveau de la source. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie fortement selon les saisons et a des valeurs toujours plus négatives que celles de la source. En s'appuyant sur une étude de deux petits bassins versants dans le Nord-Est des USA, Owens Creek et Shelter Run, Kendall *et al.* (1992) montrent que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ permet de tracer les différentes zones contributives de CID sur un bassin versant. Dans ces deux bassins, le traçage des sources de carbone est possible car il n'y a pas d'échanges avec le CO₂ atmosphérique dans les cours d'eau. Dans le cas du Mengong, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ peut aussi être utilisé comme traceur des sources de CID, même si nous avons vu qu'il se produit des échanges isotopiques avec l'atmosphère. En effet, nous avons mis en évidence deux sources de CID : (1) le CID qui provient des sources dont le $\delta^{13}\text{C}$ est en équilibre avec le CO₂ atmosphérique et (2) le CID produit dans la zone marécageuse, qui est en équilibre avec un CO₂ biogénique. Les variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont corrélées avec les variations de la contribution de la zone marécageuse, qui diminue durant les saisons sèches.

4. Conclusion

Les analyses de la signature isotopique du Carbone Inorganique Dissous dans les eaux de la source et à l'exutoire du ruisseau Mengong ont montré que le CO₂ atmosphérique est un des facteurs qui contrôlent cette signature. Mais ce n'est pas le seul paramètre, la zone marécageuse de fond de vallée, qui est une zone riche en matières organiques, joue aussi un rôle important sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Les influences de l'atmosphère et de la matière organique sur le CID sont très différentes entre les eaux de la source et les eaux du ruisseau à l'exutoire.

Au niveau des sources, les eaux sont très claires, avec des charges minérales dissoutes (conductivité moyenne inférieure à 15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et des teneurs en COD (0,2 mg/l) très faibles, le CID est contrôlé de 90% à 100% par l'atmosphère selon la saison. Le fait que l'espèce carbonée majoritaire du CID dans ces eaux soit le CO₂ et que par ailleurs l'horizon humifère soit très peu développé permet un équilibre avec l'atmosphère plus efficace et masque entièrement la signature isotopique du CID provenant du CO₂ des sols ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \cong -25 \text{‰}$).

Les eaux à l'exutoire du bassin ont une charge dissoute faible, mais tout de même 35% plus importante que celle des sources et elles sont riches en COD (entre 10 mg/l et 20 mg/l). Dans ces eaux, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous permet de quantifier la contribution de la zone marécageuse et l'influence du CO₂ atmosphérique. La zone marécageuse peut être caractérisée par une pCO₂ forte, une concentration en COD élevée et une signature isotopique pour le CID négative, alors que les eaux collinaires ont des pCO₂ légèrement plus faibles, des concentrations en COD très faibles et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ proche de la signature isotopique de l'atmosphère.

La contribution de la zone marécageuse sur la signature isotopique du CID est estimée à environ 75% en période de saisons des pluies et elle peut diminuer jusqu'à environ 50% lors de la grande saison sèche.

Cette étude sur le transport et la contribution des différentes sources de carbone en utilisant une approche isotopique est l'une des premières sur ce type de petit bassin dans un environnement tropical peu perturbé.

II. LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

1. Présentation générale du bassin

a. Caractéristiques générales du bassin

Le bassin versant du Strengbach se situe dans le département du Haut-Rhin (68), dans les Vosges, à environ 60 kilomètres au Sud-Ouest de Strasbourg. Le Strengbach prend sa source en amont du village d'Aubure et parcourt une vingtaine de kilomètres d'Est en Ouest pour rejoindre la Fetch, affluent de l'Ill, dans la plaine du Rhin. Depuis une quinzaine d'années (1985), la partie amont du bassin, au dessus du village d'Aubure, est équipée afin de développer une étude hydrogéochimique complète. Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme DEFORPA (DÉpérissement des FORêts et Pollution Atmosphérique) (Bonneau et Landmann, 1993). Le site permet une étude à long terme des effets de la pollution atmosphérique et du climat sur le système Forêt-Sol-Eau (Probst *et al.*, 1990a, 1990b, 1992a, 1995). Les bilans hydrochimiques et la composition chimiques des eaux ont aussi été réalisés (Probst *et al.*, 1992b, 1995, 2000 ; Probst et Viville, 1999).

Dans la suite de ce chapitre, on désignera par bassin versant du Strengbach la partie amont du bassin.

Le bassin du Strengbach couvre une superficie de 80 ha. C'est un bassin de montagne dont l'exutoire se situe à une altitude de 883 m et la partie sommitale du bassin à 1146 m. Le climat est de type océanique montagnard, la température moyenne sur le bassin est de 6°C. Sur la période 1986-1995, la lame d'eau moyenne précipitée est de 1350 mm/an (Probst et Viville, 1999). La couverture végétale du bassin est une couverture forestière. Cette forêt continue et homogène est dominée à 80% par des conifères. Elle correspond à 85% du bassin. 10% du bassin sont couverts par des clairières, zones enherbées, prairies... Le reste du bassin (5%) correspond à des zones sans végétation et aux chemins forestiers.

b. Géologie et pédologie du Strengbach

La roche-mère du bassin versant du Strengbach est constituée essentiellement du **granite de brézouard** (El Gh'mari, 1995). C'est un leucogranite daté aux environs de 300 Ma (308 Ma, 332 Ma et 311 Ma par Bonhomme (1967), Boutin *et al.* (1995) et Aubert (2001) respectivement). Une petite zone de microgranite est située sur le versant nord et des gneiss se trouvent sur la partie sommitale du versant sud. Les gneiss ne représentent que 2% de la superficie du bassin (Figure 24).

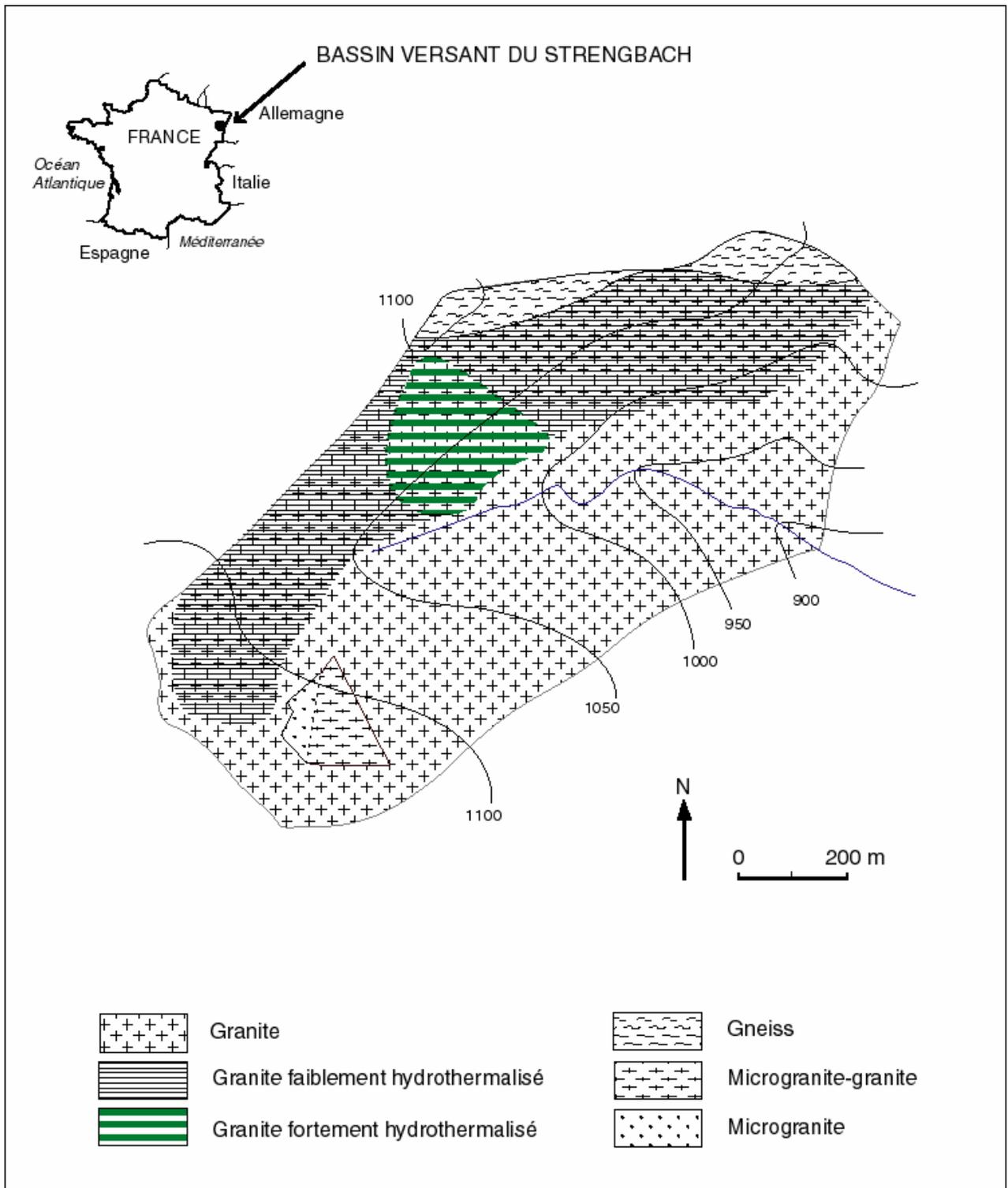


Figure 24 : Carte géologique du bassin versant du Strengbach (Aubert, 2001)

La pédogenèse de cette région est dominée par la podzolization en étage montagnard (Duchaufour et Souchier, 1968 ; Tardy, 1969 ; Guillet, 1971). Ces sols

appartiennent à **la série des sols bruns acides aux sols ocres podzoliques**. Sur le versant nord, les sols sont podzoliques alors que sur le versant sud, les sols sont moins évolués (sols bruns acides). Une **zone hydromorphe** est située à proximité de l'exutoire du bassin. Sa superficie varie entre 0,25% et 3% de la surface totale du bassin versant.

c. Localisation des sites de prélèvement

Lors de l'année 1994-1995 (de novembre 1994 à décembre 1995), un prélèvement hebdomadaire a été effectué à **l'exutoire du bassin** (RS) pour déterminer des possibles variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}$ du CID.

En parallèle, 5 campagnes de prélèvements (le 06 décembre 1994, le 24 mars 1995, le 31 mai 1995, le 18 juillet 1995 et le 12 décembre 1995) ont été réalisées sur l'ensemble du bassin afin de déterminer une évolution spatiale du signal isotopique. La localisation des points de prélèvement est représentée sur la Figure 25.

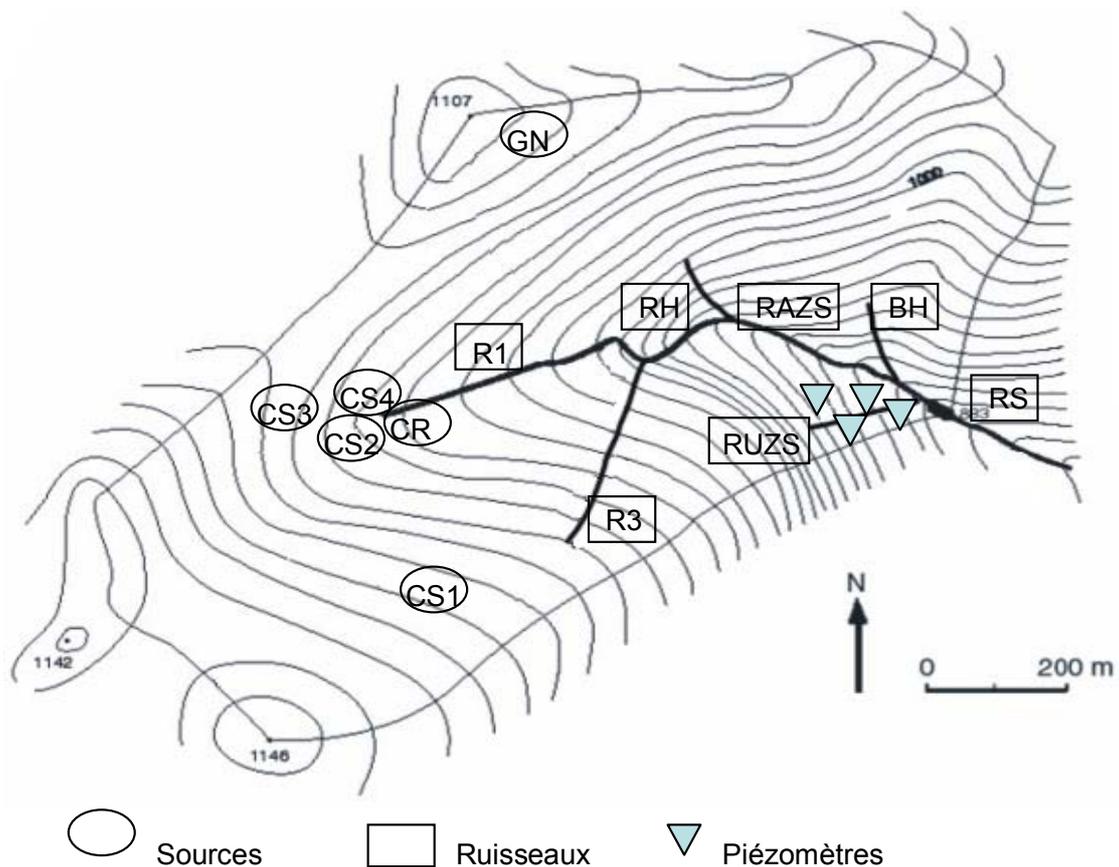


Figure 25 : Localisation des sites de prélèvement

L'échantillonnage s'est fait au niveau des **sources** (CS1, CS2, CS3, CS4, GN et SH. CR est un collecteur des sources (CS), sur le **ruisseau principal** (R1 et RAZS en

amont de la zone hydromorphe et RS à l'exutoire du bassin) ainsi que sur des **petits ruisseaux** (RH, BH et R3).

4 prélèvements dans les **piézomètres** de la zone saturée (PA, PD, PF et PH) ont été réalisés. Le prélèvement RUZS correspond au drain de la zone saturée.

d. Les analyses du $\delta^{13}\text{C}$ du CID

Les analyses de la composition isotopique du CID sur le bassin du Strengbach ont été réalisées durant deux stages de DEA (Berger, 1995 ; Aubert, 1996) au Centre de Géochimie de Surface (CGS) à Strasbourg. Berger (1995) a travaillé sur les 6 premiers mois de cette étude (du 22 novembre 1994 au 23 mai 1995). Elle a été ensuite poursuivie par Aubert (1996) qui a continué les prélèvements et les analyses jusqu'au 13 décembre 1995. L'objectif de ces deux travaux était d'utiliser le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ comme traceur de l'origine et des transferts de CID dans les eaux de surface en milieu tempéré. Ces études ont abouti à une publication (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999). L'objectif est ici de revisiter les résultats obtenus en tenant compte des mécanismes que nous avons pu mettre en évidence sur les autres bassins, étudiés dans cette thèse. Nous compléterons les observations de Amiotte-Suchet *et al.* (1999) notamment en ce qui concerne la relation avec les teneurs en COD.

2. Résultats

a. Variations spatiales et temporelles du $\delta^{13}\text{C}$

Les variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}$ du CID sur l'ensemble du bassin versant sont représentées sur la Figure 26 et sur la Figure 27.

❖ Les sources (Figure 26.A)

Les signaux isotopiques du CID ($\delta^{13}\text{C}$) au niveau des différentes sources varient entre $-24,4\text{‰}$ et $-12,9\text{‰}$. Ces importantes variations sont visibles à chacune des sources. Les valeurs les plus négatives sont observées lors des missions de décembre 1994 et mars 1995, avec des $\delta^{13}\text{C}$ moyen de -22‰ et $-23,2\text{‰}$ respectivement. Aux mois de mai 1995 et juillet 1995, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ présente des valeurs plus fortes (en moyenne $-15,5\text{‰}$ et $-15,1\text{‰}$ respectivement). Ensuite, lors du prélèvement de décembre 1995, le CID a un $\delta^{13}\text{C}$ plus faible ($-18,2\text{‰}$). Cependant, la valeur n'est pas aussi négative que lors de la mission de décembre 1994.

En hiver, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a quasiment la même signature isotopique que la matière organique dans les sols. Le $\delta^{13}\text{C}$ indique bien l'origine biogénique du CID. Il n'y a pas de

contribution de CO₂ atmosphérique. Par contre, en mai et en juillet, les valeurs plus fortes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indiquent que l'atmosphère joue un rôle sur la signature du CID.

❖ Les piézomètres (Figure 26.B)

Les résultats obtenus dans les différents piézomètres de la zone hydromorphe montrent un comportement identique à celui des sources. Les valeurs les plus négatives sont obtenues en décembre 1994 et mars 1995. Ensuite, le signal isotopique croît pendant la saison estivale. Lors des mois de décembre (1994 et 1995), les signaux aux sources et dans les piézomètres sont identiques. Par contre, lors des autres missions (mars 1995, mai 1995 et juillet 1995), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les piézomètres est plus négatif que celui des sources. La contribution du CO₂ atmosphérique est très faible. Le CID résulte de CO₂ biogénique et garde sa signature biogénique.

❖ Les ruisseaux (Figure 26.C)

Les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les ruisseaux montrent des variations moins importantes au cours des 5 missions de prélèvement par comparaison aux variations dans les sources et les piézomètres.

Les prélèvements R1, R3 et RUZS ont les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ les plus négatifs (en moyenne autour de -18‰).

BH, RAZS et RS ont des signaux isotopiques beaucoup moins négatifs (autour de -12‰).

RH montre des valeurs inférieures à -14‰ lors des deux premières missions puis le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ augmente pour varier autour de -11,5‰ lors des autres missions.

L'évolution amont-aval sur le cours d'eau principal (CS→R1→RAZS→RS) montre que plus on s'éloigne de la source, plus le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est élevé, comme observé sur le Rhin (Buhl *et al.*, 1991 ; Flintrop *et al.*, 1996). Cette évolution peut s'expliquer par un dégazage de CO₂ et des échanges rapides avec le CO₂ atmosphérique.

Les valeurs mesurées dans la zone saturée (RUZS) sont les plus négatives. Dans cette zone, riche en matière organique, le CID présente une signature qui se rapproche de celle de CID produit exclusivement à partir de CO₂ biogénique. Ce résultat est cohérent avec nos observations dans les zones marécageuses sur les bassins du Nsimi et du Nyong au Cameroun.

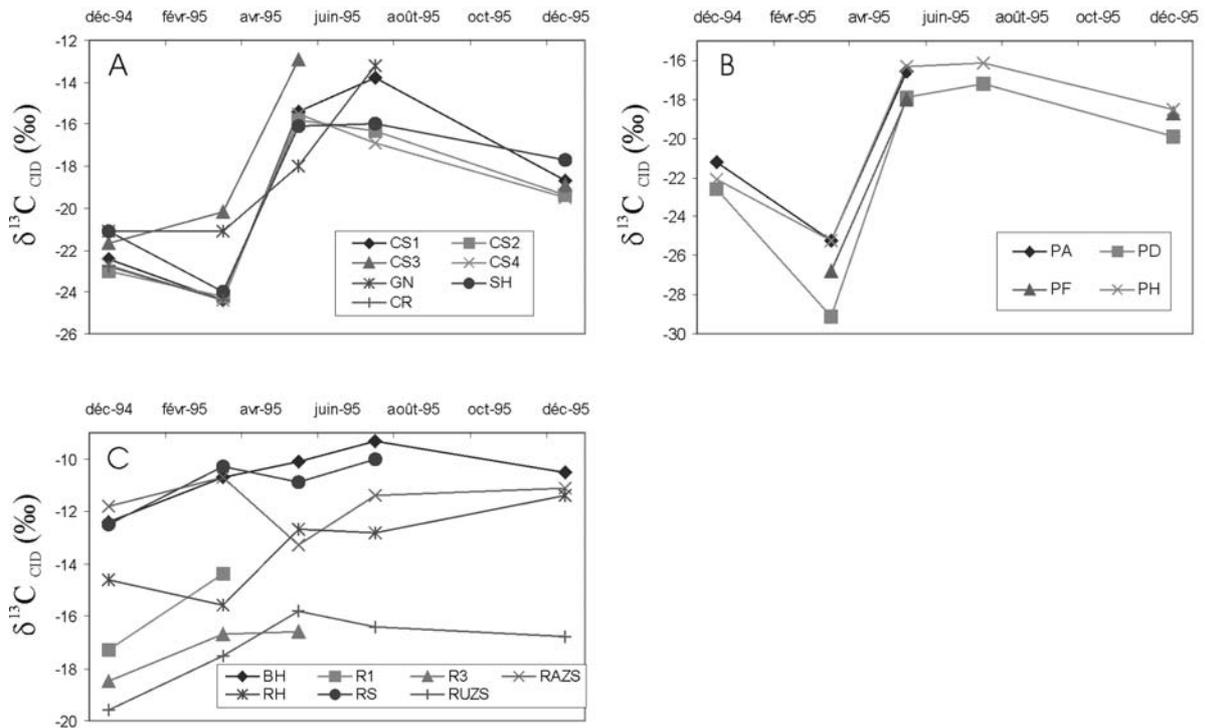


Figure 26 : Variations temporelles du $\delta^{13}C_{CID}$ (A) aux sources, (B) dans les piézomètres, (C) dans les ruisseaux au cours des 5 campagnes de prélèvement

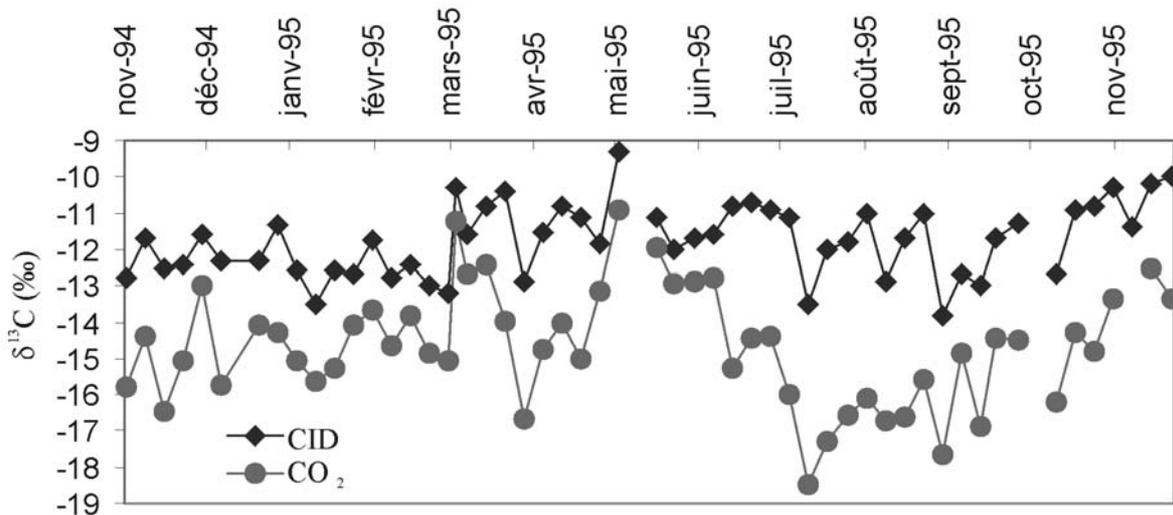


Figure 27 : Variations hebdomadaires du $\delta^{13}C_{CID}$ (valeurs mesurées) et du $\delta^{13}C$ du CO_2 (valeurs calculées) qui est à l'origine du CID à l'exutoire du bassin versant (RS)

❖ Les variations hebdomadaires à l'exutoire

Le $\delta^{13}C_{CID}$ à l'exutoire du bassin (RS) varie entre $-13,8\text{‰}$ et $-9,3\text{‰}$. Les variations sont faibles et il est difficile de voir une saisonnalité (Figure 27). Cependant

cette saisonnalité est plus visible avec l'évolution de la signature isotopique du CO₂ gaz qui est à l'origine du CID (Figure 27). Le signal augmente légèrement de novembre à mars. Entre le 21 et le 24 mars 1995, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ augmente rapidement (de -15‰ à -11,2‰). Il chute aussi vite pour atteindre une valeur de -16,6‰ le 18 avril 1995. Puis le signal augmente à nouveau jusqu'au 23 mai 1995 (-10,9‰). Ensuite le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ décroît jusqu'au 01 août 1995 (-18,5‰). A partir de cette date et jusqu'au mois de décembre, le signal augmente à nouveau (aux alentours de -13‰ en décembre 1995).

En résumé, la signature isotopique du CO₂ gaz qui a produit le CID est minimale en été (le 01 août 1995) puis augmente pendant l'automne et l'hiver. Ensuite, au printemps (entre avril et mai), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ varie fortement, puis le signal diminue jusqu'au mois d'août.

En considérant que ces variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ sont représentatives de la variation isotopique du CO₂ dans les sols, alors ces résultats vont dans le sens des observations de Cerling (1991). Cerling (1991) observe que la signature isotopique du CO₂ des sols est moins négative durant la période hivernale. Cette variation isotopique est due à une baisse de l'activité biologique en hiver et donc une partie du CO₂ des sols provient directement de l'atmosphère.

Par contre, les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ aux niveaux des sources sont inversées par rapport à l'exutoire. En effet les compositions isotopiques les plus négatives sont observées durant la saison hivernale (décembre 94, mars 1995 et décembre 1995). De plus, ces valeurs sont très proches de la signature isotopique de la matière organique, indiquant qu'il n'y a pas de perturbation atmosphérique. Ceci peut illustrer la présence d'une couverture neigeuse qui empêche tout échange avec l'atmosphère. Ce résultat est analogue aux observations de Solomon et Cerling (1987) sur les variations de la pCO₂ dans les sols. En effet, ils observent que la pression partielle de CO₂ dans les sols, en montagne, augmente pendant la saison hivernale, sous une couverture neigeuse, puis diminue lors de la fonte des neiges au printemps. La couche neigeuse agit comme un isolant entre le sol et l'atmosphère.

b. Relation avec la pression partielle de CO₂ (pCO₂) et le rapport CO₂/Alcalinité dans les eaux de surface.

La pCO₂ est assez homogène sur l'ensemble du bassin versant et varie entre 10^{-3,8} atm et 10^{-2,5} atm à l'exception des sources et des piézomètres lors de la mission de mars 1995 où les valeurs sont supérieures à 10^{-2,5} atm. Ces valeurs de pCO₂ sont cohérentes et dans la gamme de variations de celles observées sur le Rhin (Buhl *et al.*, 1991).

Le pH dans ces eaux varie entre 4,89 et 6,89. On peut donc considérer que l'alcalinité est égale à la concentration des ions bicarbonates (Stumm et Morgan, 1996).

Les alcalinités sont faibles (elles varient entre 0 et 150 $\mu\text{eq/l}$). Les valeurs moyennes, minimales et maximales de ces paramètres (alcalinité, pCO_2 , concentration en CID) sont données dans le Tableau X.

Tableau X : Valeurs moyennes, minimales et maximales de l'alcalinité ($\mu\text{eq/l}$), du log de la pCO_2 (atm) et de la concentration de CID ($\mu\text{mol/l}$) dans les sources, les piézomètres, les ruisseaux et à l'exutoire du bassin. (n.c.: non calculé)

Site		Alcalinité	Log pCO_2	CID	Site		Alcalinité	Log pCO_2	CID
		$\mu\text{eq/l}$	atm	$\mu\text{mol/l}$			$\mu\text{eq/l}$	atm	$\mu\text{mol/l}$
Sources	Moy.	45	-3	120	RAZS	Moy.	26	-3,11	74
	Min.	5	-3,8	10		Min.	16	-3,2	68
	Max.	131	-2,3	407		Max.	35	-3,03	86
Piezo	Moy.	58	-2,9	203	RUZS	Moy.	19	-2,94	93
	Min.	0	-3,52	27		Min.	0	-3,08	76
	Max.	119	-1,9	869		Max.	49	-2,82	127
R1	Moy.	25	-2,98	88	BH	Moy.	92	-2,96	162
	Min.	15	-3,05	79		Min.	58	-3,06	152
	Max.	35	-2,93	103		Max.	114	-2,8	177
R3	Moy.	0	nc	nc	RS	Moy.	36	-3,02	101
	Min.	0	nc	nc		Min.	3	-3,34	59
	Max.	0	nc	nc		Max.	59	-2,59	183
RH	Moy.	42	-3,01	103					
	Min.	18	-3,15	97					
	Max.	58	-2,91	111					

Aux niveaux des **sources** et des **piézomètres**, une relation est observée entre la pCO_2 et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Figure 28.A et B). Cette relation est similaire à celle observée sur le Danube (Pawellek et Veizer, 1994). En effet, lorsque les pCO_2 sont les plus fortes, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ atteint les valeurs les plus négatives. Ce résultat indique que le CID provient du CO_2 des sols : il garde donc une signature isotopique négative, représentative d'une origine biogénique. A l'inverse, lorsque la pCO_2 tend vers des valeurs plus faibles, ce qui s'explique par un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère pour atteindre un équilibre avec celle-ci ($10^{-3,5}$ atm), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ tend lui aussi vers des valeurs plus fortes. Il y a donc un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique. Cet équilibrage s'effectue à la fois au niveau des concentrations et au niveau isotopique.

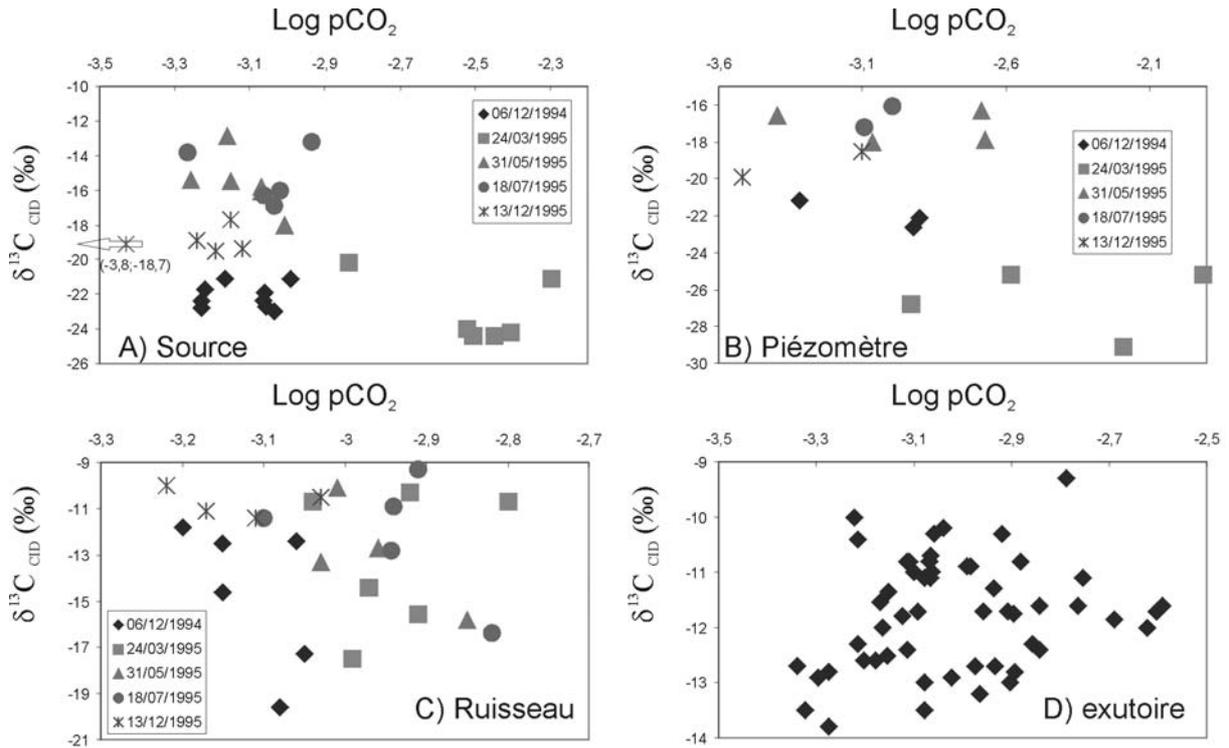


Figure 28 : Variations du $\delta^{13}C_{CID}$ en fonction du log de la pCO_2 dans les eaux : A) aux sources ; B) dans les piézomètres ; C) dans les ruisseaux et D) à l'exutoire du bassin

Dans les **ruisseaux** (Figure 28.C), l'ensemble des résultats obtenus lors des 5 campagnes de prélèvement ne permet pas d'illustrer cette relation. Mais cette relation, preuve d'un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère, est visible lors de 3 de ces campagnes. En effet, en décembre 1994, mai 1995 et en juillet 1995, la baisse de la pCO_2 dans les ruisseaux est accompagnée d'une augmentation du $\delta^{13}C_{CID}$. Les prélèvements de mars 1995 ne montrent aucune relation. Notons la présence d'une couverture neigeuse lors de cette mission, qui réduit fortement les dégazages de CO_2 vers l'atmosphère. En décembre 1995, la pCO_2 et le $\delta^{13}C_{CID}$ varie entre $10^{-3,03}$ et $10^{-3,22}$ atm et entre $-11,4\text{‰}$ et -10‰ respectivement.

A l'**exutoire** (RS), les résultats hebdomadaires ne montrent pas de relation entre la pCO_2 et le $\delta^{13}C_{CID}$. Malgré l'absence de cette relation, les valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$, en moyenne à $-11,8\text{‰}$, et les pCO_2 , comprises entre $10^{-2,59}$ atm et $10^{-3,32}$ atm, indiquent des échanges avec l'atmosphère.

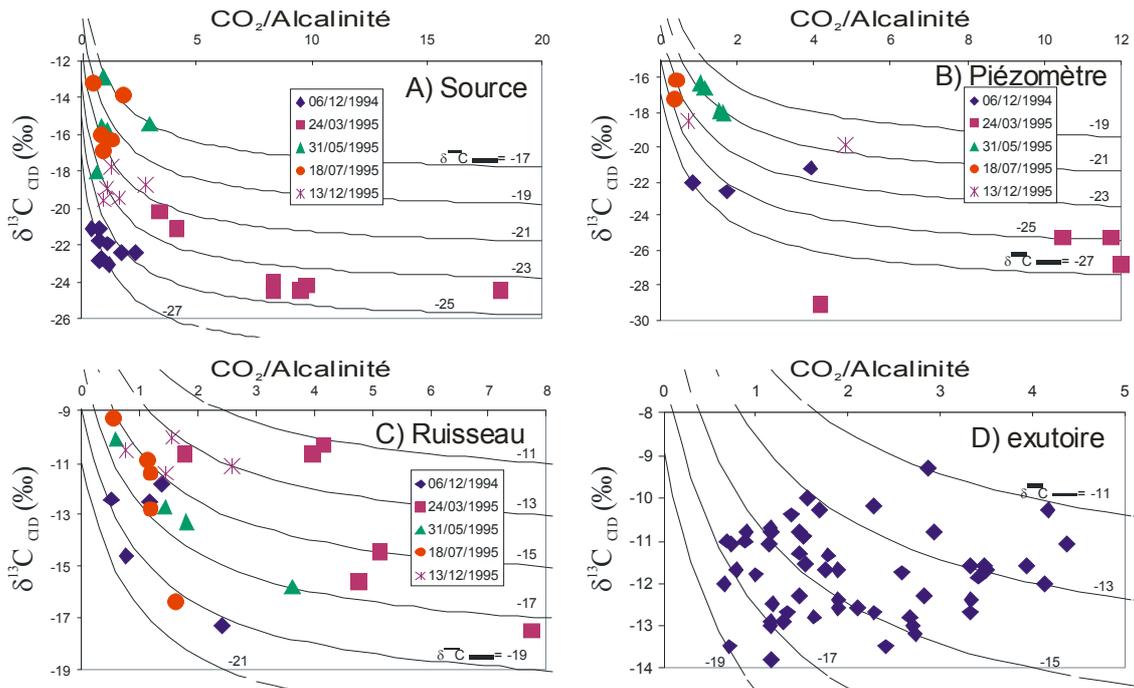


Figure 29 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et le rapport CO_2 /alcalinité dans les eaux : A) aux sources ; B) dans les piézomètres ; C) dans les ruisseaux et D) à l'exutoire du bassin

Il est aussi intéressant de regarder comment se comporte le $\delta^{13}C_{CID}$ en fonction du rapport CO_2/HCO_3^- . La Figure 29 représente cette évolution. Les courbes représentent les évolutions théoriques de la signature isotopique du CID en équilibre avec une valeur du $\delta^{13}C$ du CO_2 des sols. Ces courbes indiquent un possible équilibre entre le CID et le CO_2 des sols. Et si cet équilibre existe, elles donnent la valeur de la signature isotopique de ce CO_2 .

❖ Les résultats obtenus pour **les sources** et **les piézomètres** prouvent que le CID est en équilibre isotopique avec des valeurs constantes du $\delta^{13}C_{CO_2}$ pour chaque campagne de prélèvement. De plus, la signature isotopique de ce CO_2 varie d'une mission à l'autre. Il apparaît que, lors des prélèvements en hiver (décembre 1994, mars 1995 et décembre 1995), le CO_2 , à l'origine du CID, a une signature isotopique plus négative que celle observée lors des campagnes d'été (mai 1995 et juillet 1995). Ce résultat, qui met en évidence une variation saisonnière de la signature isotopique du CO_2 des sols, est inverse aux observations de Cerling (1991). Mais il renforce l'hypothèse d'un isolement du sol par la neige durant la saison hivernale. En hiver même si l'activité biologique, dans les sols, est réduite, la neige empêche tout échange de CO_2 avec l'atmosphère, donc le CID produit provient uniquement du CO_2 biogénique et garde une signature isotopique négative.

❖ Par contre les données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans **les ruisseaux** et à **l'exutoire** recourent plusieurs isocourbes d'équilibre avec le CO_2 . Il n'y a donc pas d'équilibre isotopique entre le CID et une valeur fixe du CO_2 des sols.

De plus, les valeurs isotopiques de ces isocourbes varient entre -21‰ et -11‰ . Or, dans les sources, le CID est en équilibre avec des CO_2 plus négatifs (entre -27‰ et -20‰). Il y a donc une dérive de la signature isotopique du CID vers des valeurs plus fortes. Ce résultat indique que l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre les sources et l'exutoire du bassin est la conséquence d'un dégazage du CO_2 et d'un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique au niveau de l'interface eau-atmosphère.

c. Relation avec le Carbone Organique Dissous (COD)

La source de CID dans les eaux de surface du bassin versant du Strengbach est le CO_2 des sols. Comme ce dernier est en grande partie en relation directe avec la matière organique (via les processus de dégradation et de respiration), il est intéressant d'étudier la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le COD dans les eaux. Ces évolutions sont représentées pour les sources et piézomètres (Figure 30.A et B), puis pour les ruisseaux (Figure 31). La Figure 32 représente cette évolution à l'exutoire du bassin tout au long de l'année d'étude. Dans le petit encart de cette figure, les résultats pour l'ensemble des prélèvements sur le bassin sont représentés.

Au niveau des sources les teneurs en COD sont faibles (comprises entre 0,3 mg/l et 1,5 mg/l). Il n'y a pas de relation entre la signature isotopique du CID et la teneur en COD (Figure 30.A). La signature isotopique du CID exhibe des valeurs indiquant que le CID a été produit à partir de la dégradation de matière organique dans les sols. Même si les teneurs en COD sont faibles dans les sources, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ semble être contrôlé par son origine biogénique et non par l'atmosphère.

Dans les piézomètres, malgré des teneurs en COD plus élevées (entre 2 mg/l et 12 mg/l) il n'y a pas de relation avec le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Figure 30.B). Comme dans les sources, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre que le CID est produit par un CO_2 biogénique. Les différences de concentration en COD dans les différents piézomètres au cours des campagnes de prélèvement ne modifient pas cette signature isotopique.

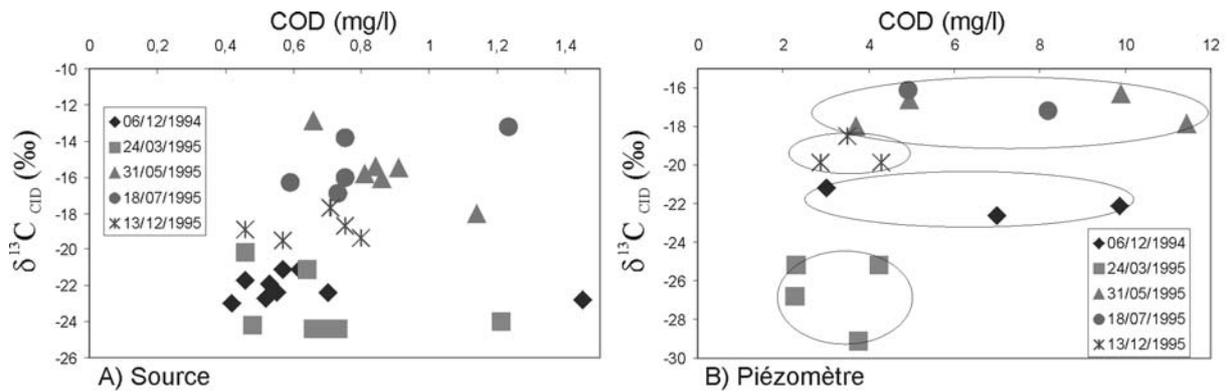


Figure 30 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la teneur en COD dans les sources (A) et dans les piézomètres (B)

Par contre, une relation est observée dans les prélèvements **des ruisseaux** (Figure 31). Pour chacune des campagnes d'échantillonnage, lorsque les teneurs en COD sont les plus fortes, le $\delta^{13}C_{CID}$ exhibe des valeurs plus négatives. Cette relation est surtout visible dans les prélèvements R1, R3, RH et RAZS. Ce résultat illustre l'évolution du CID. Lorsque les concentrations en COD sont importantes, le $\delta^{13}C_{CID}$ est contrôlé principalement par la signature isotopique de la matière organique des sols. Lorsque les teneurs sont plus faibles, la contribution de CO_2 atmosphérique est plus importante.

Pour les prélèvements BH, il n'y a pas de relation. Les concentrations en COD sont assez homogènes (environ 2 mg/l) et le $\delta^{13}C_{CID}$ a les valeurs les plus élevées de tous les ruisseaux. Ce résultat indique que le CID est fortement influencé par le CO_2 atmosphérique.

Dans la zone saturée, le prélèvement RUZS montre de fortes variations de la teneur en COD mais le signal isotopique du CID reste homogène. Ce résultat est en accord avec les observations faites dans les piézomètres.

A l'exutoire du bassin, la teneur en COD varie faiblement autour d'une valeur de 1,5 mg/l. Au cours de l'année d'étude, les variations de ces deux paramètres ne permettent pas de mettre en évidence de relation, les points du nuage sont relativement dispersés (Figure 32). Ce résultat indique que le contrôle par le CO_2 atmosphérique est présent tout au long de l'année.

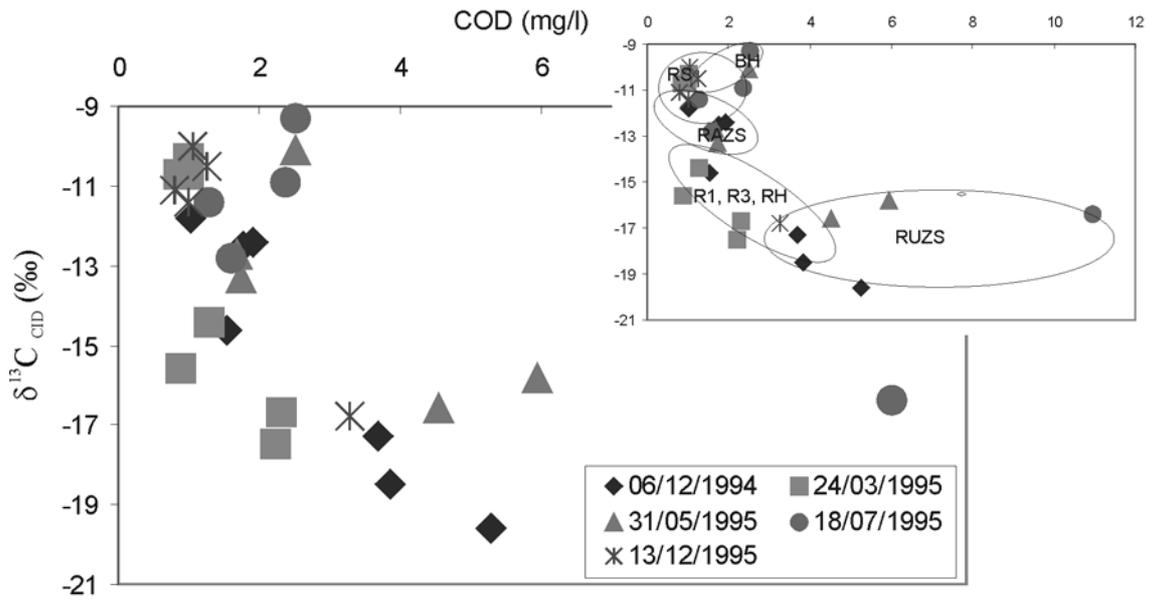


Figure 31 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la teneur en COD dans les eaux des ruisseaux lors des 5 campagnes de prélèvement

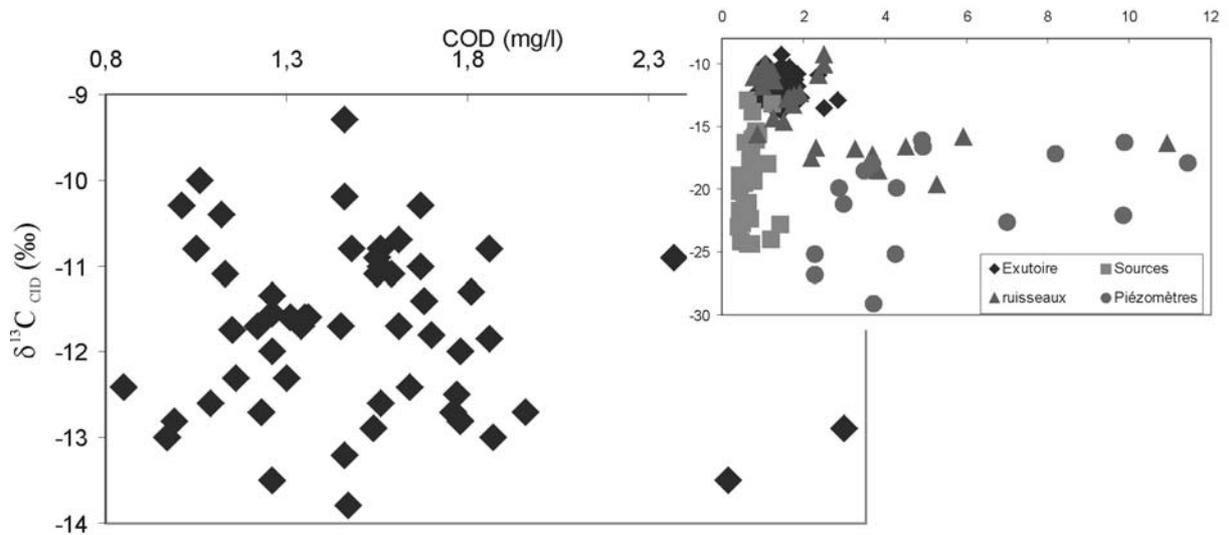


Figure 32 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la teneur en COD à l'exutoire du bassin (RS) dans les eaux des ruisseaux lors des 5 campagnes de prélèvement

3. Discussion

Sur le bassin versant du Strengbach, la seule source de CID est le CO₂ des sols. Il provient essentiellement de la dégradation de la matière organique dans les sols et de la respiration racinaire. Sa signature isotopique est d'environ -26‰ (la végétation sur le bassin est exclusivement de type C3). Cependant, plusieurs études (Rightmire, 1978 ; Dörr et Münnich, 1980 ; Parada *et al.*, 1983 ; Cerling, 1991) ont montré que la pCO₂ et la signature isotopique du CO₂ dans les sols varient de façon saisonnière. Ces variations sont dues à la température des sols, et à des variations de production de CO₂ dans les sols. En hiver, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ présente des valeurs plus fortes que lors des périodes estivales, où la production biologique est plus importante. Les valeurs fortes en hiver sont dues à une contribution directe du CO₂ atmosphérique.

Mais dans le cas du Strengbach, **des variations inverses sont observées** pour les sources et les piézomètres. En effet, les valeurs les plus négatives sont mesurées lors des campagnes hivernales (en décembre 1994, mars et décembre 1995). Ce résultat peut s'expliquer par la **couverture neigeuse** qui joue le rôle d'isolant entre le sol et l'atmosphère. Dans ces conditions, même si la production biologique de CO₂ est réduite, il n'y a pas d'apports et d'échanges avec l'atmosphère. Le CO₂ dans les sols garde une signature isotopique négative (-25‰). De plus, les valeurs de pCO₂ dans les eaux sont très fortes en mars 1995, reflétant des pCO₂ élevées dans les sols. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de Solomon et Cerling (1987) qui ont montré une augmentation de la pCO₂ dans un sol de montagne lorsque celui-ci est recouvert par la neige malgré le faible taux de respiration.

Dans le ruisseau principal et les affluents, la signature isotopique du CID est très différente de celle mesurée dans les sources. Entre les sources et les ruisseaux, un fractionnement de l'ordre de 8‰ s'est produit, à l'exception des échantillons dans la zone saturée (RUZS). Dans la zone saturée, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a une signature de l'ordre de -17‰. Cet enrichissement est la conséquence des échanges et d'un rééquilibrage avec le CO₂ atmosphérique. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les ruisseaux (Figure 31) met en évidence les deux facteurs qui contrôlent la signature isotopique du CID :

- ❖ le COD que nous considérons comme un indicateur de la quantité de matière organique dans les sols. Donc, lorsqu'il y a beaucoup de COD, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a une signature proche de celle de matière organique (-26‰).
- ❖ le CO₂ atmosphérique (avec une signature isotopique de l'ordre de -8‰) contribue à augmenter le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, soit directement par des échanges à

l'interface eau-atmosphère soit indirectement en augmentant la signature isotopique moyenne du CO₂ des sols lorsque l'activité biologique est réduite.

Cette relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la concentration en COD dans les eaux est aussi interprétée par Barth et Veizer (1999) comme la conséquence des processus de photosynthèse/respiration dans le fleuve. Lorsqu'il y a de fortes concentrations en COD, une partie de ce COD est labile et donc susceptible de se dégrader dans le fleuve. Cette dégradation va produire du CO₂ avec une signature négative (entre -20‰ et -30‰), il va donc y avoir une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Une relation similaire a été observée dans les fleuves de Patagonie (Brunet *et al.*, soumis). Dans le cas du Strengbach, le COD est essentiellement d'origine terrigène et assez réfractaire. Il est donc peu minéralisable dans les eaux de surface.

L'encart de la Figure 32, montrant la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le COD pour les échantillons de tout le bassin, montre que notre hypothèse est valable sur le bassin à l'exception des échantillons des sources. En effet, les valeurs les plus négatives de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont observées dans la zone saturée (piézomètres et RUZS), là où les concentrations en COD sont les plus importantes. Ensuite, dans les ruisseaux, moins il y a de COD et plus le signal isotopique du CID est fort. Ceci est différent pour les sources, malgré les faibles concentrations en COD, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est très négatif. Ceci signifie que le CID provient de CO₂ biogénique produit dans les sols et non du CO₂ libéré par la minéralisation du COD dans les eaux, ni du CO₂ atmosphérique.

En considérant deux sources de CID, le CO₂ des sols et le CO₂ atmosphérique, il est aisé de calculer les contributions respectives de ces deux sources par une simple droite de mélange.

La signature du CO₂ qui a produit le CID a été calculée à partir du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesuré, de la spéciation des différentes espèces carbonées et des facteurs d'enrichissement isotopique.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ atmosphérique ont été mesurées à Schauinsland, dans la Forêt Noire, à 50 km au sud-Est du bassin (Levin *et al.*, 1994). Sur la période d'étude (novembre 1994-décembre 1995) la signature isotopique du CO₂ atmosphérique varie légèrement entre -8,56‰ et -7,74‰ (Figure 33).

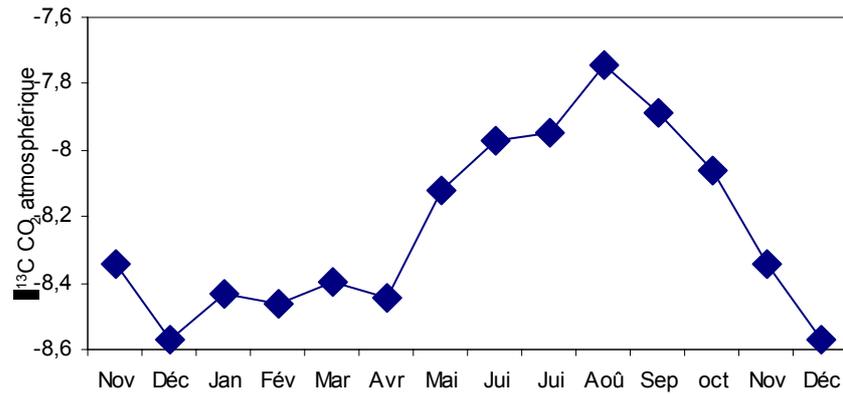


Figure 33 : Variation temporelle du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique mesuré à Schauinsland (Levin et al., 1994)

La signature isotopique du CO_2 des sols est fixée à -21‰ . Cette valeur est estimée à partir des mesures du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique dans les sols du bassin versant (Amiotte-Suchet et al., 1999), avec des valeurs comprises entre $-24,7\text{‰}$ et $-26,4\text{‰}$.

Avec ces hypothèses, la contribution de l'atmosphère sur la signature isotopique du CID à l'exutoire du Strengbach varie entre 19,1% et 78,4% (Figure 34). Cette variation de la contribution de l'atmosphère est saisonnière.

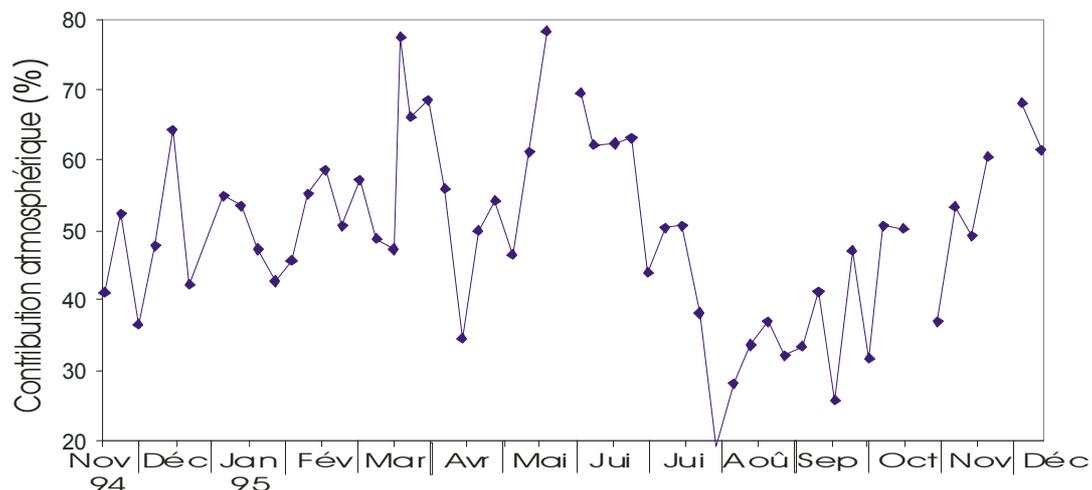


Figure 34 : Evolution de la contribution du CO_2 atmosphérique, en %

Sur le cycle étudié, la contribution atmosphérique augmente pendant l'hiver 1994-1995 (de novembre 1994 à mars 1995). Elle est maximale le 24 mars 1995. Cette augmentation est liée à la diminution de l'activité biologique pendant l'hiver. Au printemps, cette contribution chute rapidement (35% le 18 avril 1995) et remonte

presque aussi vite (78% le 23 mai 1995). Ces variations sont en relation avec le développement de la végétation dès les premières fontes neiges. Ensuite la contribution atmosphérique chute jusqu'au 1 août 1995 (19%). L'activité biologique étant maximale durant cette période, son influence sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est plus importante que celle de l'atmosphère. Ensuite, pendant l'automne, la contribution de l'atmosphère augmente au cours de la saison en même temps que l'activité biologique diminue.

4. Conclusion

Cette étude sur le bassin monolithologique du Strengbach nous a permis de mettre en évidence les processus de contrôle de la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. En effet, les résultats indiquent que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a une signature isotopique en relation directe avec celle de la végétation et de la matière organique des sols.

Ceci est clairement visible au niveau des sources avec des signatures isotopiques de l'ordre de -20‰ . Ensuite, en aval, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a subi un enrichissement d'environ $+8\text{‰}$. Cet enrichissement est la preuve d'échanges avec l'atmosphère et d'un rééquilibrage entre les deux réservoirs (l'eau de surface et l'atmosphère).

Les résultats des prélèvements dans la zone saturée (piézomètres et drain RUZS) montrent des valeurs négatives. Dans cette zone, le CID est produit par la dégradation de matière organique et il y a très peu d'interférence avec du CO_2 atmosphérique. La signature isotopique du CID est clairement représentative de l'origine biogénique du CID.

A l'échelle du bassin, la contribution de cette zone n'est pas visible sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. En effet lors des 5 campagnes de prélèvements sur l'ensemble du bassin, les mesures du $\delta^{13}\text{C}$ en amont et en aval de cette zone (RAZS et RS respectivement) sont quasiment identiques. Notons que les cinq campagnes de prélèvements se sont déroulées hors période de crues. Ce qui signifie que la contribution de cette zone, hors période de crues, est masquée par les échanges avec le CO_2 atmosphérique. En période de crues, nous n'avons pas de données sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, par contre, Idir *et al.* (1999) et Ladouche *et al.* (2001) ont montré que cette zone peut contribuer jusqu'à 25% de l'écoulement lors d'une crue.

Les résultats hebdomadaires à l'exutoire montrent que la contribution de l'atmosphère varie selon la saison. En effet, durant la saison hivernale le contrôle atmosphérique est maximal (80% du CID contrôlé par l'atmosphère), ce qui est cohérent avec une baisse de l'activité biologique, donc de la source biogénique de CID. En été, lorsque l'activité biologique est maximale, le contrôle du CID par l'atmosphère est minimal (20%). Le CID est alors contrôlé par sa source biogénique.

La différence entre les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurés aux sources et dans les ruisseaux montre que ces échanges avec le CO_2 atmosphérique se produisent à l'interface eau-atmosphère.

III. COMPARAISON DES DEUX BASSINS VERSANTS

Il est maintenant intéressant de comparer les origines et les transferts de carbone dans ces deux bassins. Ces deux bassins sont des bassins monolithiques sur lesquels il n'y a pas de roches carbonatées. Donc le CID provient essentiellement du CO₂ des sols et peut être aussi contrôlé par le CO₂ atmosphérique. Il y a une zone saturée à l'exutoire de ces bassins (représentant 20% et entre 0,25% et 3% de la superficie totale des bassins du Mengong et du Strengbach respectivement).

Les processus qui contrôlent la signature isotopique du CID dans les eaux de surface de ces deux petits bassins expérimentaux sont la matière organique et les échanges avec le CO₂ atmosphérique. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous a permis de distinguer l'origine des eaux. Selon l'origine et la zone du bassin, l'importance de ces processus est différente. Dans les ruisseaux, ce sont les échanges avec le CO₂ atmosphérique qui sont majoritaires. Dans les fonds de vallées, les zones saturées sont riches en matière organique et donc le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est fortement influencé par son origine biogénique. De plus dans ces zones, le CO₂ a une signature reflétant celle de la matière organique des sols sans influence du CO₂ atmosphérique.

Le Tableau XI regroupe les différentes caractéristiques géologiques et climatiques de ces deux bassins. Les valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ des différentes zones géographiques des bassins sont aussi indiquées, ainsi que le processus de contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour chacune de ces zones.

❖ Les sources

Le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le CO₂ atmosphérique varie de 80% à 100% sur le bassin du Mengong alors qu'il varie seulement entre 0% et 10% sur le bassin du Strengbach. Cette différence est due à la constitution des sols sur les versants des bassins. Sur le bassin versant du Mengong, les sols sont des **sols ferrallitiques**. Ces sols sont constitués d'une faible épaisseur de matériaux humifères. Au contraire, sur le bassin du Strengbach, **les sols podzoliques** sont des sols avec un horizon humifère développé et épais.

Les sols ferrallitiques ont des porosités élevées. Les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux indiquent que le CO₂ des sols est très fortement influencé par le CO₂ atmosphérique. Dans les sols podzoliques, l'influence de l'atmosphère est très réduite. De plus dans le cas du Strengbach, la couverture neigeuse empêche tout échange entre les sols et l'atmosphère pendant la saison hivernale.

Tableau XI : Caractéristiques des deux bassins versants

Paramètres	Bassin du Mengong	Bassin du Strengbach
Roche mère	Granite (Charnockite)	Granite du Brézouard
Sols	Sols ferrallitiques	Série des sols bruns acides aux sols ocres podzoliques
Zone saturée	20% du bassin	0,25% à 3% du bassin
Climat	tropical	tempéré
Végétation	Forêt dense (75%)	Forêt (85%)
$\delta^{13}\text{C}$ sources	-7‰ Le CID a une origine atmosphérique	-20‰ Le CID a une origine biogénique
$\delta^{13}\text{C}$ exutoire	-15‰ Le $\delta^{13}\text{C}$ varie selon la saison. La signature isotopique montre que le CID est contrôlé par la contribution de la zone saturée. En saison sèche la zone saturée est minime et son contrôle est donc minime.	-10‰ La signature isotopique du CID est à peu près constante au cours de la saison. La contribution de la zone saturée n'est pas visible sur le $\delta^{13}\text{C}$. Le contrôle est principalement atmosphérique.

❖ La zone saturée

Pour le bassin du Mengong, il n'y a pas eu de mesure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans la zone hydromorphe. Mais la mesure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire du bassin laisse penser que la signature isotopique du CID provenant de cette zone est assez négative (représentative de la dégradation de matière organique, et avec une influence très faible du CO_2 atmosphérique). De plus, les mesures du $\delta^{13}\text{C}$ du COD montrent que cette signature n'évolue pas au cours de l'année. On peut donc supposer que la signature du CID de cette zone est constante et représentative de son origine biogénique.

Sur le bassin du Strengbach, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est négatif et indique, comme dans la zone saturée du Mengong, une origine biogénique avec de très faibles perturbations par le CO_2 atmosphérique.

❖ L'exutoire

Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont importantes dans le bassin du Mengong alors qu'elles sont faibles sur le Strengbach. De plus, la contribution de la zone saturée est mise en évidence sur le Mengong alors qu'elle n'est pas visible sur le Strengbach hors période de crues.

Dans le système du Mengong, Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie entre $-19,5\text{‰}$ et $-10,1\text{‰}$. Nous avons montré que ces variations sont dues à la contribution de la zone hydromorphe. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ permet de quantifier la contribution des deux types d'eau présentes sur le bassin : (1) les eaux collinaires avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'ordre de -8‰ et (2) les eaux de la zone saturée avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ négatif (-20‰). Dans les eaux collinaires, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ reflète le contrôle par le CO_2 atmosphérique, et dans les eaux de la zone marécageuse le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ reflète une origine biogénique. Pendant la saison humide, l'écoulement est principalement alimenté par les eaux de la zone hydromorphe, puis pendant la saison sèche il est fonction de la vidange des réservoirs (Ndam Ngoupayou, 1997). Au cours de cette saison, la contribution de la zone saturée diminue et l'écoulement est aussi alimenté par les eaux collinaires. Cette variation de contribution de différentes zones du bassin est enregistrée par le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. En effet, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est minimal pendant la saison humide et on observe une augmentation du signal durant la saison sèche.

Dans le cas du Strengbach, le signal isotopique du CID à l'exutoire du bassin varie entre $-13,8\text{‰}$ et $-9,3\text{‰}$. Ces résultats indiquent un contrôle par le CO_2 atmosphérique tout au long de l'année. Les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en amont de la zone saturée sont quasiment identiques aux mesures à l'exutoire. La contribution de la zone saturée n'a pas d'influence visible sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, en tous cas, hors période de crues. Idir *et al.* (1999) et Ladouche *et al.* (2001) ont montré cependant qu'en période de crues, malgré la petite superficie de la zone saturée, sa contribution peut atteindre 25%. Il est probable qu'en dehors des périodes de crues le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par les eaux de cette zone soit masqué par le fort contrôle exercé par le CO_2 atmosphérique.

IV. CONCLUSION

Cette étude sur le comportement du CID dans les eaux de surface de petits bassins versants tels que le Mengong au Cameroun, ou le Strengbach en France, est très importante dans la compréhension des processus de transport et de transformation du carbone par les fleuves. L'intérêt de ces bassins vient de leurs caractéristiques :

❖ Ce sont des bassins monolithologiques où il n'y a pas de roches carbonatées. Ceci nous permet donc d'éliminer une source de CID. Le CID est issu uniquement du CO₂ des sols, d'origine biogénique et non atmosphérique.

❖ La végétation de ces bassins est homogène et uniquement de type C3. Donc les variations de la signature isotopique du CID ne peuvent être dues qu'à des variations de la contribution du CO₂ atmosphérique.

Dans le cas du Mengong, nous avons montré un comportement différent du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre les sources et l'exutoire du bassin.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux niveaux des sources est contrôlé par le CO₂ atmosphérique. Il joue un rôle sur le CO₂ des sols du fait de la faible épaisseur de l'horizon humifère et de la forte porosité de ces sols.

Nous avons caractérisé deux types d'eaux : les eaux collinaires (ayant les mêmes caractéristiques que les eaux aux sources) et les eaux de la zone marécageuse (le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est négatif, aux alentours de -20‰, montrant une signature biogénique).

A l'exutoire, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie entre -19,5‰ et -10,1‰. Ces variations reflètent les variations des contributions des deux réservoirs (eaux collinaires et eaux des fonds de vallées). Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous permet donc de tracer l'origine de l'eau.

Pour le bassin du Strengbach, l'évolution spatiale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre que l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique se fait à l'interface eau-atmosphère. Aux niveaux des sources, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a des valeurs négatives (-20‰), indiquant une origine biogénique avec une très faible contribution du CO₂ atmosphérique. Ensuite, entre l'amont et l'aval du bassin, une augmentation rapide du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est observée. Elle reflète les processus de dégazage de CO₂ à l'interface eau-atmosphère et donc d'équilibrage avec le CO₂ atmosphérique.

CHAPITRE IV :
LES GRANDS BASSINS VERSANTS

Pour mieux comprendre le cycle du carbone dans les systèmes fluviaux, il est intéressant de regarder son comportement à diverses échelles sur le bassin. Les résultats sur les bassins versants élémentaires (BVE de Nsimi et BV du Strengbach) nous ont permis de mettre en évidence le rôle de la zone saturée de fond de vallon et celui du CO₂ atmosphérique sur le CID dans les eaux de surface.

Ces processus jouent-ils les mêmes rôles à une échelle plus grande ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons étudié plusieurs bassins versants fluviaux grâce à une approche temporelle mais aussi spatiale des variations de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous et des différents paramètres physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats sur le bassins du Nyong (Cameroun), les bassins Méditerranéens français (Têt, Hérault, Rhône), les bassins des fleuves de Patagonie (Argentine), les principaux bassin Indiens, les bassins versants du Paraná et de l'Uruguay (Argentine) et le bassin versant de l'Amazone (Brésil).

La diversité des caractéristiques hydrologiques, climatiques, géologiques de ces grands bassins nous permet de donner une dimension globale à cette étude.

I. LE BASSIN DU NYONG

1. Présentation du bassin

Le bassin versant du Nyong se situe au Sud-Cameroun, Il draine une surface de 27800 km², ce qui le classe deuxième plus grand fleuve du Cameroun, derrière la Sanaga. Le Nyong prend sa source à une altitude de 690 m et à une distance de 690 Km de la mer. Ses principaux affluents sont le Long-Mafog et le Soó en rive gauche, le Mfemeou et le Mefou en rive droite. Le Soó élargie le bassin du Nyong sur sa rive gauche, vers le Sud (Figure 35).

Le réseau hydrographique du Nyong est caractérisé par deux zones (Olivry, 1986) :

- ❖ Le cours supérieur du Nyong (de la source jusqu' à Kaya) est caractérisé par un relief mou et des pentes très faibles de l'ordre de 0,1‰. Dans cette partie du bassin, le Nyong coule dans une vaste zone marécageuse et forme un couloir ouvert dans la forêt.
- ❖ Le cours inférieur, qui correspond à la zone côtière, est caractérisé par un relief marqué. La pente moyenne du fleuve est de 6,7‰.

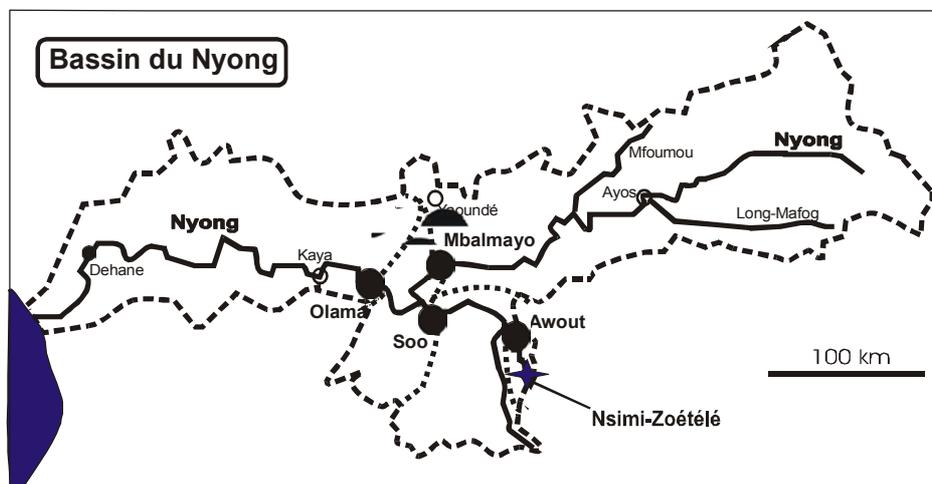


Figure 35 : Localisation des stations de prélèvement sur le Nyong et ses affluents

Le substratum géologique de ce bassin est essentiellement constitué par des roches métamorphiques et plutoniques.

Nous avons analysé des échantillons prélevés sur le cours principal du Nyong en deux stations (Olama et Mbalmayo) et sur son affluent principal, le Soó. Un affluent du Soó, l'Awout, a également été analysé. Le bassin versant du Nsimi fait partie de son

bassin versant. La situation géographique des stations de prélèvements est présentée sur la Figure 35. Les caractéristiques des bassins sont données dans le Tableau XII. Les variations saisonnières des débits de ces cours d'eau sont représentées sur la Figure 36.

Tableau XII : Caractéristiques hydropluviométriques moyennes du bassin du Nyong et ses affluents (cycles de 1998/1999 à 2001/2002) (d'après Boeglin, 2002)

Station	Rivière	Superficie du bassin (km ²)	Précipitations annuelles (mm/an)	Débits moyen annuel (m ³ /s)	Lame d'eau écoulée (mm/an)
Nsimi	Mengong	0,6	1779 ± 254	(7,6 ± 2,6)*10 ⁻³	397 ± 133
Messan	Awout	206	1779 ± 254	3,6 ± 1,48	551 ± 226
Pont Séo	So'o	3 070	1749 ± 225	43,9 ± 15,7	451 ± 161
Mbalmayo	Nyong	13 555	1759 ± 159	133,8 ± 31,5	311 ± 73
Olama	Nyong	18 510	1631 ± 181	201,3 ± 47	343 ± 80

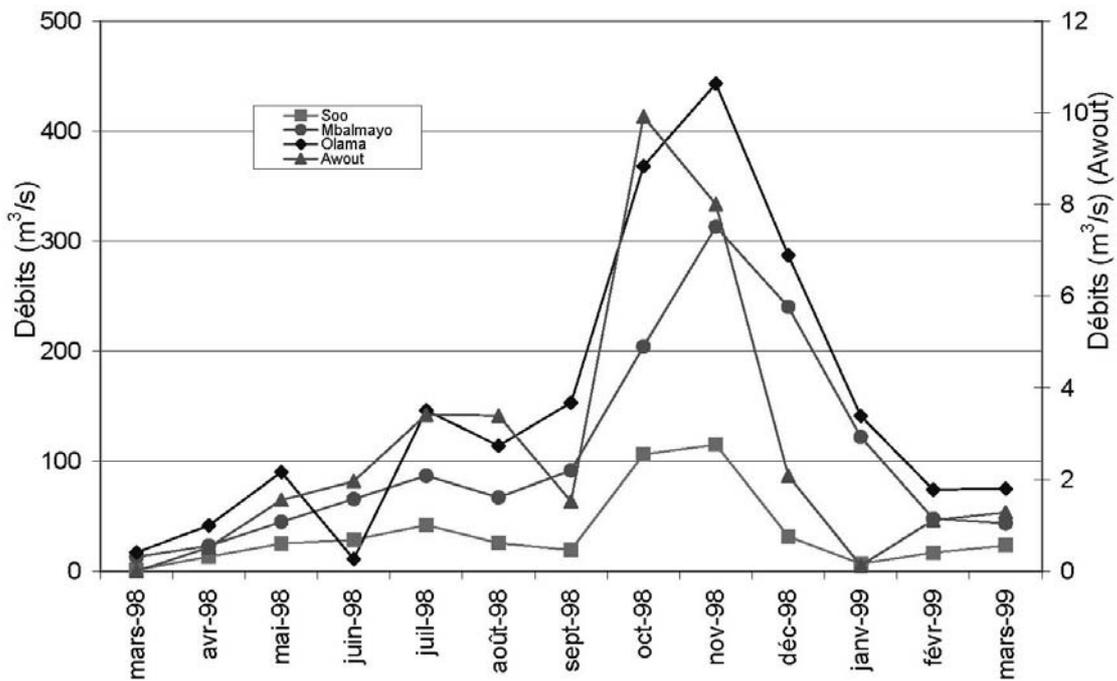


Figure 36 : Variations saisonnières des débits du Nyong aux stations de Olama et Mbalmayo, et de ses affluents, le So'o et l'Awout. L'échelle des débits du Awout se situe sur le côté droit de la figure

On observe que, sur le Nyong et ses affluents, toutes les courbes (représentant les débits) ont la même allure et diffèrent seulement par l'intensité. Notons aussi que les débits maximum sont atteints durant la grande saison humide.

2. Résultats

Les variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour les quatre stations de prélèvements sont présentées sur la Figure 37.

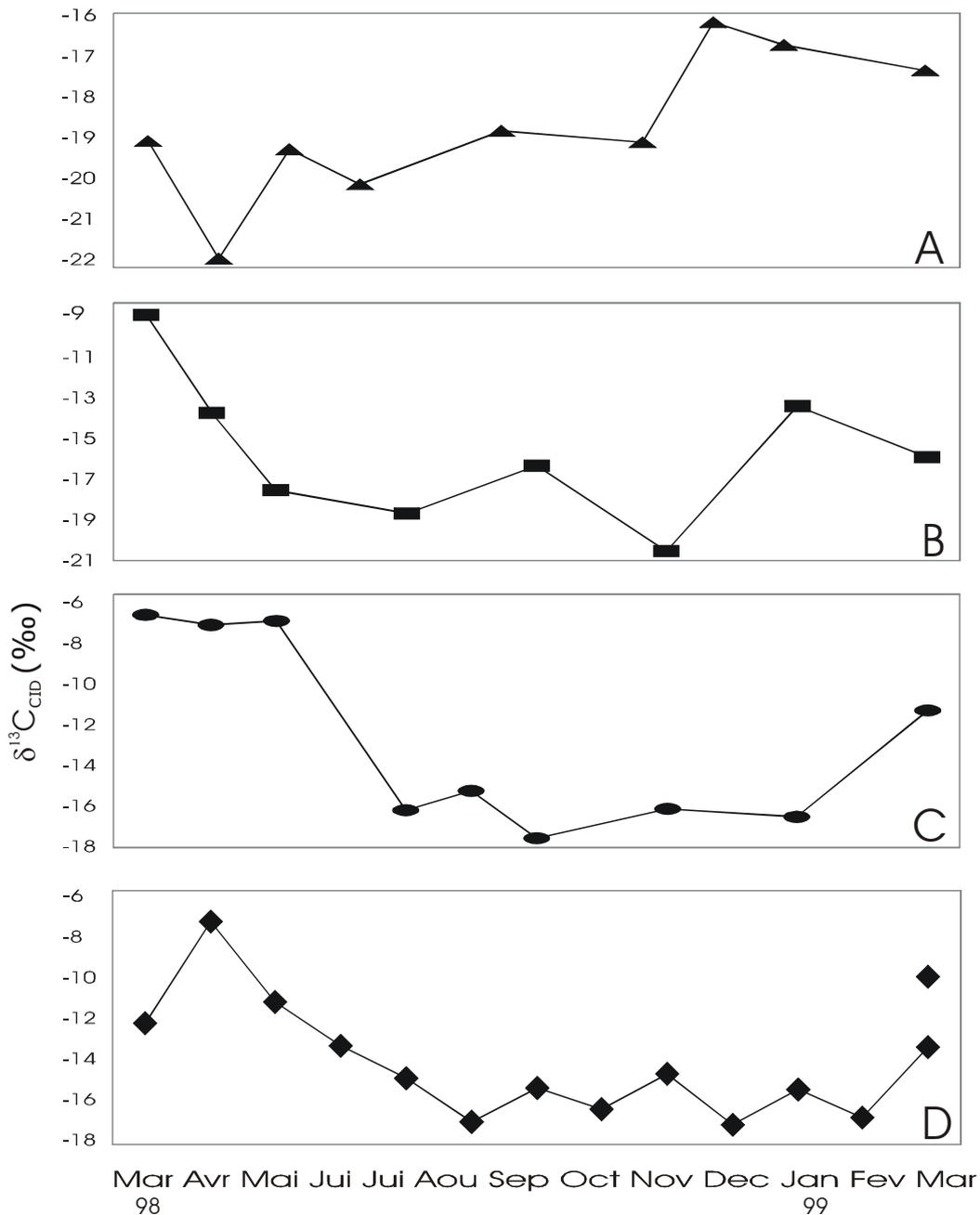


Figure 37 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$: (A) du Awout à Messan, (B) du Soó à Pont Soó, (C) et (D) du Nyong à Mbalmayo et Olama respectivement

a. Le bassin versant du Awout (206 Km²)

Le bassin versant du Awout à Messan draine une surface de 206 Km². Son débit moyen est 3,6 m³/s. Le $\delta^{13}\text{C}$ du CID varie entre -21,8‰ et -16,7‰. Ces valeurs très négatives montrent clairement l'origine biogénique du CID. Les échanges avec le CO₂ atmosphérique sont moins influents sur la signature isotopique. La Figure 37.A montre que le signal reste inférieur à -19‰ d'avril à novembre, avec une valeur très négative de -21,8‰ au mois de mai. Il atteint ensuite son maximum (-16,7‰) en décembre pour ensuite décroître légèrement jusqu'en mars. L'allure de ce signal est comparable à celle observée à l'exutoire du Mengong, indiquant que le CID a une signature isotopique qui est représentative de son origine (c'est-à-dire un CID provenant de la dégradation de carbone organique dans les zones marécageuses situées en fond de vallées) et qu'une évolution vers des valeurs moins négatives (due à un équilibrage avec le CO₂ atmosphérique) est visible principalement en fin de crue et pendant la grande saison sèche.

b. Le bassin versant du Soó (3 070 Km²)

Le Soó est l'affluent principal du Nyong, la station de prélèvement se situe à Pont-Soó. Son débit est de 43,9 m³/s. Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CID sont importantes (de -20,5‰ à -8,6‰) (Figure 37.B). Le $\delta^{13}\text{C}$ du CID est corrélé négativement avec le débit (Figure 38). Les valeurs les plus fortes du $\delta^{13}\text{C}$ correspondent aux débits les plus faibles du fleuve. Ce résultat montre que les contrôles sur la signature isotopique du CID sont les mêmes que sur ses affluents (Awout et Mengong). Lorsque les débits diminuent, la superficie de la zone saturée diminue ainsi que sa contribution au cours d'eau, le $\delta^{13}\text{C}$ du CID tend vers des valeurs plus fortes.

c. Le bassin versant du Nyong à Mbalmayo (13 555 Km²)

Les prélèvements de la station de Mbalmayo nous permettent de déterminer la signature isotopique de la partie amont du Nyong. La station de Mbalmayo se situe à 20 Km en amont de la confluence entre le Nyong et le Soó. Le signal isotopique varie entre -17,1 ‰ et -7,4 ‰. Ces valeurs sont un peu moins négatives que celles observées sur le Soó et ses affluents. Les variations saisonnières sont représentées sur la Figure 37.C. Comme sur le Soó, les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont en relation avec des variations de débits (Figure 38). On observe que le signal reste stable et proche d'une valeur à l'équilibre avec l'atmosphère du mois de mars 1998 à mai 1998 pendant la période des basses eaux. Ensuite, le signal chute vers une valeur de -16,5 ‰ de juillet 1998 jusqu'au mois de janvier 1999 pendant la période des hautes eaux. Puis le signal remonte vers -11,5‰ en mars 1999.

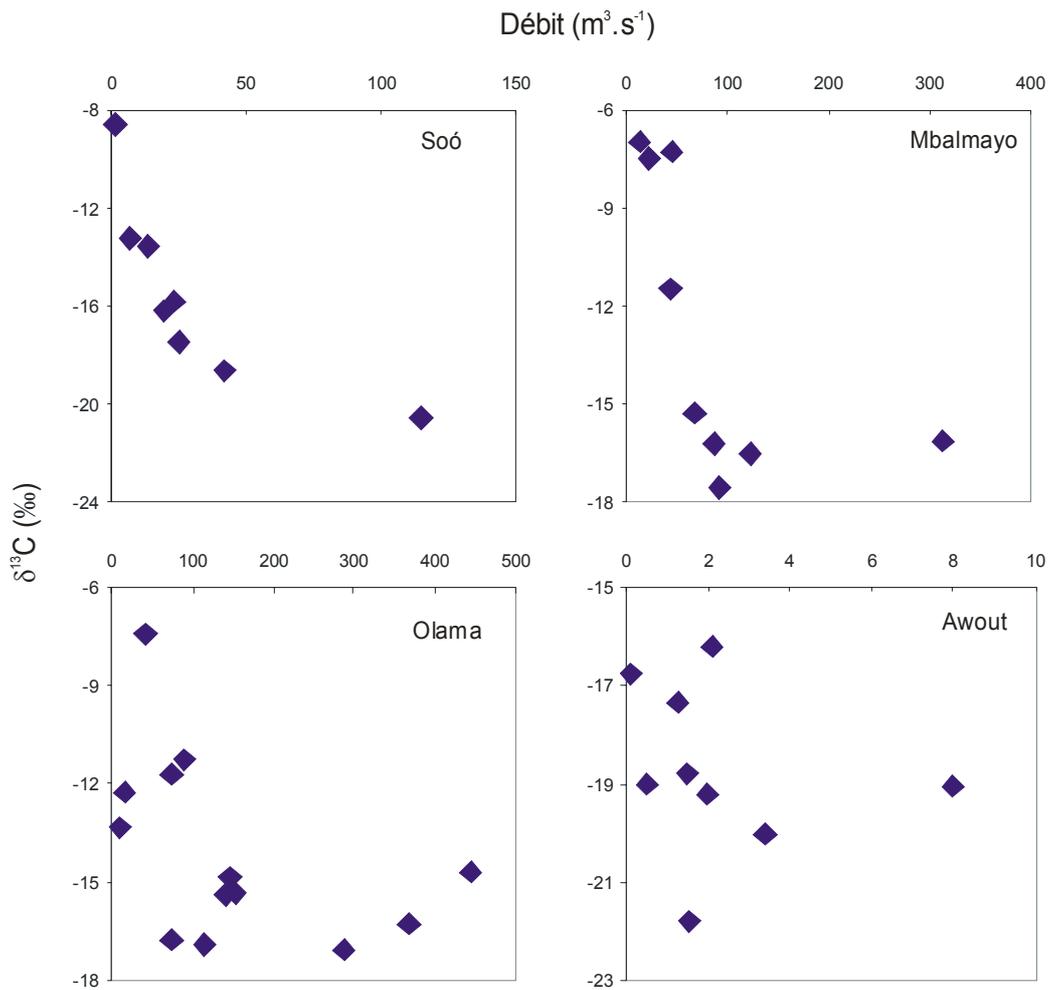


Figure 38 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit aux quatre stations de prélèvements sur le bassin du Nyong

d. Le bassin versant du Nyong à Olama (18 510 Km^2)

La station de Olama est la plus en aval sur le bassin du Nyong, le débit est de $201,3 \text{ m}^3/\text{s}$. Les variations saisonnières du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur la période d'étude (Figure 37.D) sont semblables à celles observées sur le bassin amont et sur son affluent principal, le Sáo. La signature isotopique du CID est relativement stable ($\pm 1\text{‰}$) autour d'une valeur de -16‰ entre juillet et février, période de hautes eaux. Le signal augmente rapidement, en période basses eaux de mars à juin ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = -7,4\text{‰}$) avant de redescendre jusqu'au palier de -16‰ en juillet-août. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit (Figure 38) est moins visible qu'à la station amont sur le Nyong (Mbalmayo) ou sur le Soó. Rappelons que la station de Olama, sur le Nyong, se situe en aval de la confluence entre le Soó et le Nyong.

Nous observons que sur l'ensemble du bassin versant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie de façon similaire, entre deux pôles : la signature isotopique du CO_2 atmosphérique et celle du CO_2 des sols (produit par dégradation de la matière organique et par les processus de respiration, principalement dans les zones des bas-fonds marécageux). Pendant la saison humide, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, dont les valeurs sont les plus négatives, est fortement influencé par le CO_2 biogénique. Ce contrôle par le CO_2 biogénique, dans des systèmes fluviaux comme celui du Nyong, a déjà été mis en évidence sur l'Orénoque (Tan et Edmond, 1993) et sur l'Amazonie (Longinelli et Edmond, 1983 ; Quay *et al.*, 1992).

3. Discussion

Ces résultats, obtenus à différentes stations de prélèvement sur le bassin versant du Nyong, donnent une vision spatiale à l'échelle d'un bassin versant de taille moyenne de l'évolution de la composition isotopique du CID. Les premières observations de cette étude montrent que les variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont similaires sur les différentes parties étudiées du bassin. Il apparaît donc que les processus contrôlant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, mis en évidence sur le petit bassin versant du Mengong à Nsimi, agissent aussi sur l'intégralité du bassin fluvial et se propagent d'amont en aval du bassin.

Les variations des contributions des deux principaux réservoirs de carbone qui contrôlent le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (atmosphère et matière organique) s'expliquent, en partie, par des variations de débits. Cette relation est clairement visible sur le Nyong, à la station de Mbalmayo, et sur le Soó (Figure 38). Lors des forts débits, les zones marécageuses, en fond de vallée, contribuent fortement à l'écoulement. Sur l'étude du bassin versant élémentaire du Mengong, nous avons vu que le CID issue de ces zones marécageuses, riches en carbone organique, est fortement contrôlé par le pôle biogénique (CO_2 issue de la dégradation de carbone organique avec une $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de -26‰).

a. Relation avec la pCO_2 et le rapport CO_2 /alcalinité

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO_2 observée à l'exutoire du Mengong est valable sur l'ensemble du bassin versant du Nyong (Figure 39). La signature isotopique du CID dans ces fleuves reflète une origine biogénique. Le CID est produit à partir de la dégradation de la matière organique dans les sols et par la respiration. Le bassin versant du Nyong étant couvert uniquement par de la végétation de type C3 (forêt tropicale et plantes aquatiques dans les fonds de vallées), il en résulte une signature isotopique très négative (de l'ordre de -20‰). Cependant, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ atteint des valeurs plus fortes (aux alentours de -8‰), principalement pendant la grande saison sèche. Cette augmentation du signal qui s'accompagne d'une baisse de la pCO_2 dans les eaux de surface illustre les

échanges entre le CID et le CO₂ atmosphérique, échanges directs à l'interface eau-atmosphère. Ce processus d'équilibrage avec l'atmosphère est plus influent lors des saisons sèches, c'est-à-dire aux périodes où les zones marécageuses sont les moins importantes dans les bassins versants et où les eaux sont plus stagnantes dans les cours d'eau.

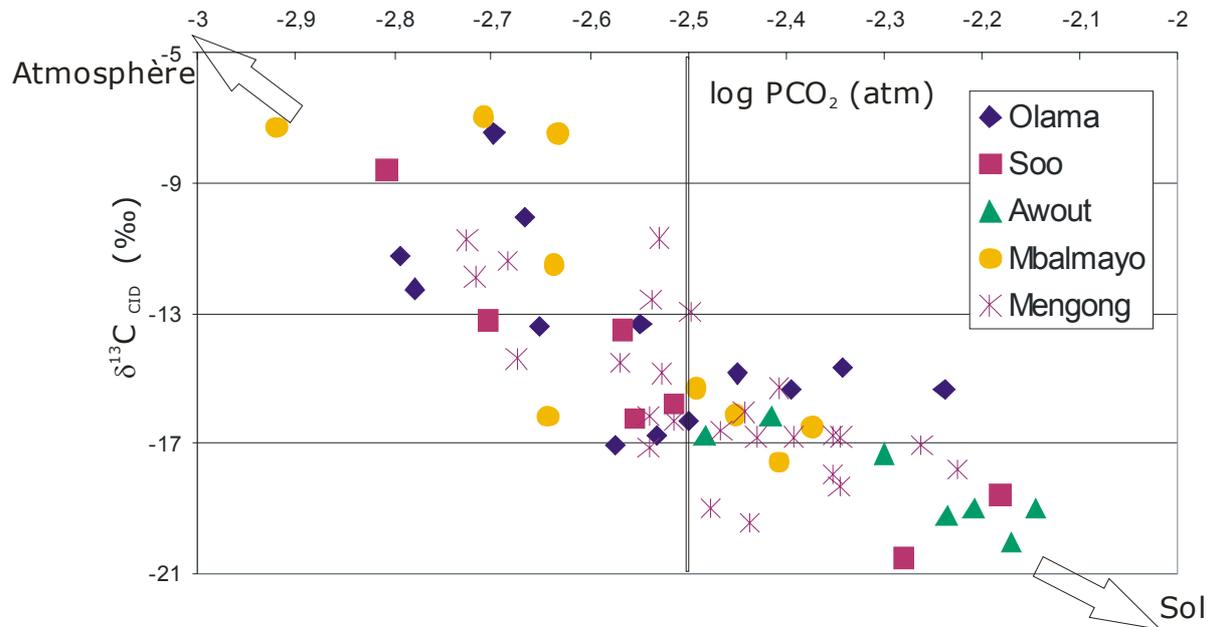


Figure 39 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la pCO_2 dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents

La Figure 40 représente la relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et le rapport CO₂/alcalinité. Les courbes en pointillés correspondent aux évolutions théoriques du $\delta^{13}C_{CID}$ en équilibre avec différentes valeurs possibles du $\delta^{13}C$ du CO₂ des sols. A l'aide de ces courbes, il est possible de déterminer si le CID reste en équilibre avec une valeur de CO₂ des sols. Deux groupes de points se distinguent, ayant des comportements différents :

- Les échantillons présentant des rapports CO₂/alcalinité inférieur à 1 ne sont pas en équilibre avec une valeur fixe du $\delta^{13}C$ de CO₂. Ils entrecoupent plusieurs courbes d'équilibre (valeurs qui sont comprises entre -13‰ et -19‰), on remarque aussi que ces échantillons présentent les rapports isotopiques les plus élevés (valeurs comprises entre -7‰ et -13,6‰). Cela signifie que la signature isotopique du CID ne permet plus de déterminer l'origine exacte de ce carbone. Mais il met en évidence le contrôle par le CO₂ atmosphérique. Notons que ce nuage de points correspond principalement à des échantillons prélevés en basses eaux, c'est-à-dire lorsque la contribution de CO₂ biogénique (issue des zones marécageuses) est la plus faible.

- Lorsque le rapport CO₂/alcalinité est plus fort, on observe un nuage de points qui se confine entre les 2 iso-courbes d'équilibre (avec un $\delta^{13}C_{CO_2}$ compris entre -21‰ et

-17‰). Pour ces échantillons, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ confirment l'origine du CID, c'est-à-dire issue de la respiration racinaire et de la dégradation de la matière organique dans les sols et les zones marécageuses. L'équilibre avec une valeur de CO_2 donnée (dans ce cas, on peut considérer que c'est la signature isotopique du CO_2 dans les sols) n'est pas total. Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre -21‰ et -17‰ indiquent, comme pour le 1^{er} groupe, une contribution du CO_2 atmosphérique. Mais cette contribution est plus faible.

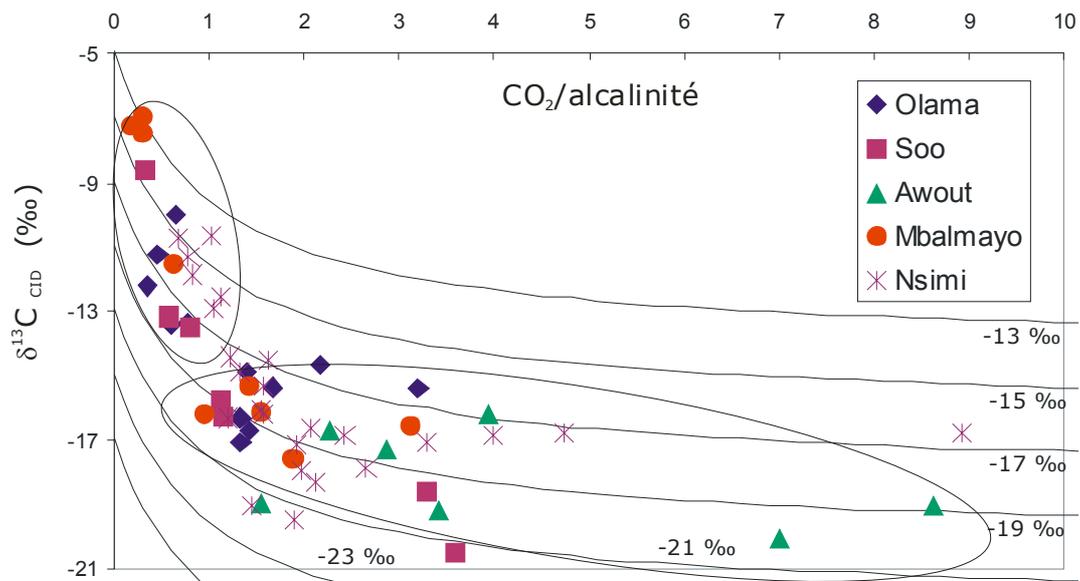


Figure 40 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents

b. Relation avec le COD

Les concentrations en COD mesurées aux différentes stations de prélèvement sur le Nyong et ses affluents sont comprises entre 8 mg/l et 33 mg/l. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans d'autres systèmes fluviaux tropicaux (Thurman, 1985). Une bonne corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la concentration en COD est observée (Figure 41). Ce résultat, déjà mis en évidence à l'exutoire du Mengong, confirme nos observations. La signature isotopique du CID est en relation directe avec la concentration en COD. Dans le cas du petit bassin de Nsimi, nous avons vu que cette relation permet d'identifier les types d'eaux, avec d'une part les eaux collinaires en équilibre avec l'atmosphère et d'autre part les eaux de la zone marécageuse en équilibre avec la matière organique. A l'échelle du bassin du Nyong, cette relation est plutôt interprétée comme un indicateur des processus d'échanges avec l'atmosphère dans les fleuves. Nos observations nous portent à croire que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ évolue en deux étapes : (1) Il prend une signature négative qui correspond à celle de CID produit à partir du CO_2 des sols, et (2) dans les cours d'eau, les processus d'échanges avec l'atmosphère tendent à augmenter

le signal. Plus la concentration en COD est importante, et plus la signature isotopique du CID est négative, et donc moins la contribution atmosphérique est importante.

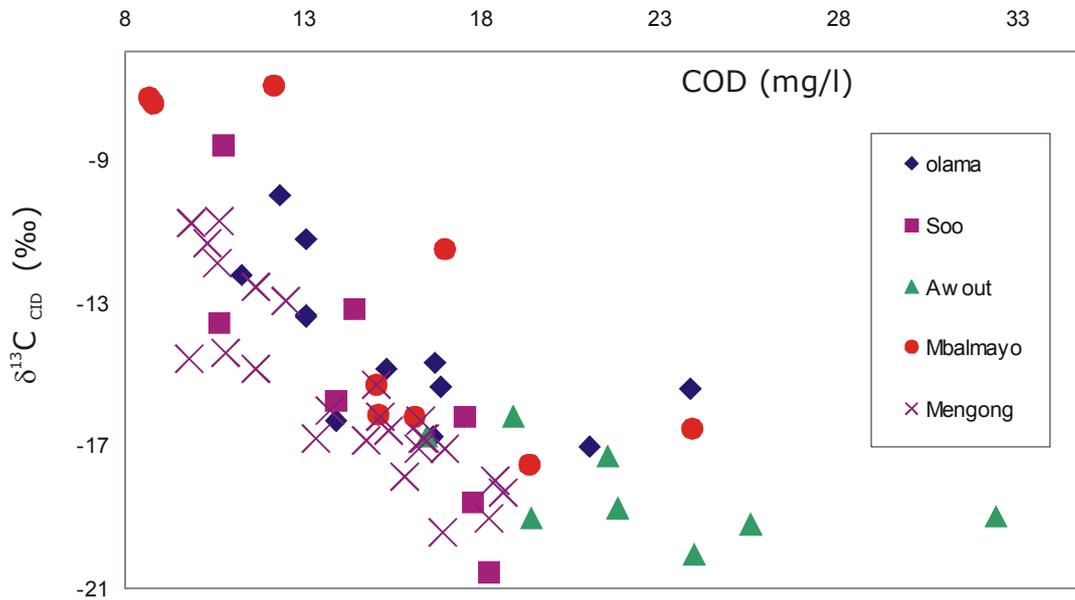


Figure 41 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la concentration en COD dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents

La relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et la teneur en COD dans les eaux du bassin versant du Nyong semble montrer la signature isotopique du CID atteint un certain palier (-21‰) et qu'elle ne descend pas vers des valeurs plus négatives même si les teneurs en COD continuent à augmenter.

Sur le bassin versant élémentaire du Mengong, les mesures de la composition isotopique du carbone organique dissous ont montré que ce réservoir a un $\delta^{13}C$ de -28‰. La végétation sur le bassin du Nyong est homogène et est semblable à celle du Mengong, on peut alors supposer que le $\delta^{13}C$ du carbone organique sur l'ensemble du bassin est de -28‰. A partir de cette signature, on peut alors calculer théoriquement les signatures isotopiques du CO_2 dissous et des ions bicarbonates présents dans les eaux de surface. On obtient alors une valeur de -24,79‰ et -15,56‰ pour le CO_2 dissous et les bicarbonates respectivement. Le CID étant composé de ces deux espèces carbonées, sa signature isotopique ne peut être plus négative que -24,79‰ (dans le cas où le CID est exclusivement sous la forme de CO_2 dissous). Dans les eaux de surface du Nyong, le rapport CO_2 /alcalinité le plus élevée est de 8, ce qui signifie la valeur minimale du CID, d'origine biogénique, est de -23,78‰. Notons que cette valeur est en dessous du palier observé et s'explique par la contribution de CO_2 d'origine atmosphérique, même dans le cas où le signal isotopique du CID est le plus négatif. Ceci est dû à un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère.

La Figure 42 montre la corrélation entre les teneurs en COD et les pCO_2 calculées dans les eaux de surface du bassin du Nyong. Les teneurs en COD les plus importantes correspondent aux valeurs les plus élevées de pCO_2 . Cette relation reflète les processus d'oxydation des matières organiques dans les sols et/ou dans les eaux de surface et de respiration racinaire. Ceci renforce nos observations sur les $\delta^{13}C$ du CID dans les eaux de surface du Nyong, qui semble être contrôlé par le pôle organique.

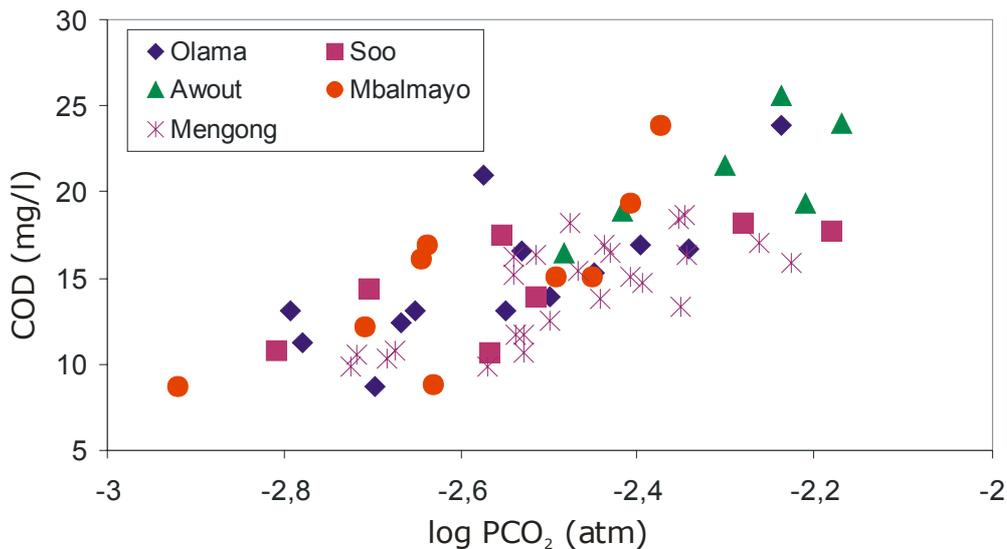


Figure 42 : Relation entre les teneurs en COD et les pCO_2 calculées dans les eaux de surface du Nyong

4. Conclusion

L'étude du comportement de CID dans les eaux de surface du Nyong et de ses affluents nous a permis de mettre en évidence les processus qui contrôlent la signature isotopique du CID à l'échelle d'un bassin versant fluvial sous forêt tropicale humide. Il apparaît deux pôles ayant un contrôle sur cette signature : le pôle « atmosphérique » et le pôle « matière organique du sol ».

Le CID est caractérisé par une signature isotopique présentant de larges variations spatiales et temporelles. Ces variations sont dues aux variations de la contribution des deux pôles. Le CID provient essentiellement de CO_2 issue de la dégradation de la matière organique dans les sols, et principalement dans les zones marécageuses des fonds de vallées. Cette origine lui donne une signature très négative. L'équilibrage avec le CO_2 atmosphérique, dont le $\delta^{13}C$ est proche de -8‰ , tend à augmenter la signature isotopique du CID.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ décrit deux saisons : la première, correspondant à une période sèche, où le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est maximal et indique que le CO_2 atmosphérique est très influent. Durant cette période, de basses eaux, l'alimentation par les zones marécageuses est moindre. L'influence de l'atmosphère est supérieure à celle du CO_2 des sols. La seconde saison, correspondant à la saison humide, est caractérisée par des valeurs négatives de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Ceci reflète le contrôle par le CO_2 issu des zones marécageuses, riche en carbone organique.

Ces observations se vérifient par les relations entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO_2 ou celle avec la teneur en COD.

II. LES FLEUVES DE PATAGONIE

1. Présentation des bassins versants

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet européen PARAT (CEE-INCO/DC) dont l'objectif principal est de déterminer les transferts de matières dissoutes et particulaires de cette région du sud de l'Amérique du sud vers l'Océan Atlantique Sud. Ce projet de recherche a permis de quantifier les flux de carbone, de nutriments (Depetris *et al.*, 2004) et de métaux lourds (Gaiero *et al.*, 2002) exportés par ces fleuves. Citons aussi les études sur les transports éoliens et par les fleuves de terres rares (Gaiero *et al.*, 2004) et de métaux (Gaiero *et al.*, 2003).

Cette étude porte sur 8 fleuves qui drainent la Patagonie : le Colorado, le Negro, le Chubut, le Deseado, le Chico, le Santa Cruz, le Coyle et le Gallegos. Tous ces fleuves prennent leurs sources au niveau de la cordillère des Andes et traversent les plateaux Patagons d'Ouest en Est pour atteindre l'Océan Atlantique Sud (Figure 43). Ces huit fleuves drainent une surface correspondant à environ 30% de la Patagonie. Le reste du territoire comprend des bassins endoréiques ou des petits bassins fluviaux. Les caractéristiques hydrologiques de ces bassins sont présentées dans le Tableau XIII.

La Patagonie est une région qui se situe au sud de l'Argentine. Cette région est la seule terre émergée à de telles latitudes (entre -38°S et -52°S). On peut diviser la Patagonie en deux régions bien distinctes :

La première de ces régions correspond à une bande d'environ 60 Km le long de la cordillère des Andes. Elle correspond seulement à 15% de la superficie totale de la

Patagonie. C'est une région montagneuse, avec des précipitations très importantes (> 800 mm par an). La couverture végétale est forestière.

Géologiquement, cette région est dominée par des roches volcaniques (basaltes, rhyolites, andésites), des roches sédimentaires continentales et marines. On trouve aussi quelques granites. Il n'y a pas ou très peu de roches carbonatées, à l'exception du nord de la région, principalement sur les bassins versants du Colorado et au Nord du bassin du Negro.

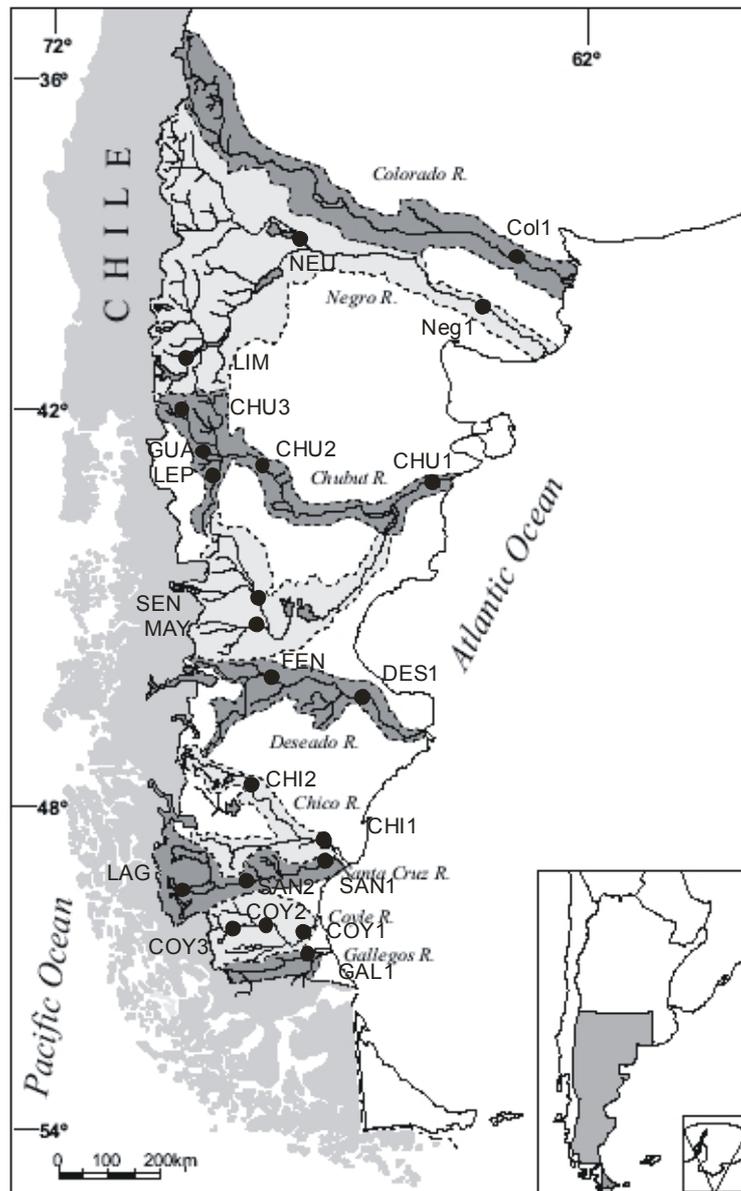


Figure 43 : Localisation des huit bassins versants de Patagonie (Du nord au sud : Colorado, Negro, Chubut, Deseado, Chico, Santa Cruz, Coyle et Gallegos)

La seconde région qui correspond à 85% de la superficie totale du bassin est une région semi-aride constituée des plateaux Patagons. Les précipitations y sont inférieures à 150 mm par an. La végétation de cette région se limite à des herbes.

Les plaines sont constituées de roches sédimentaires alluviales et marines. Les plateaux sont constitués de roches volcaniques et continentales.

D'un point de vue hydrologique, l'alimentation des ces huit fleuves est principalement effectuée par les glaciers et par les précipitations. Les variations mensuelles moyennes du débit des cinq principaux fleuves (Colorado, Negro, Chubut, Santa Cruz et Gallegos), sur la période d'étude (1995-1998), sont présentées sur la Figure 44. Pour les autres bassins, nous ne disposons pas de données mensuelles.

Les débits moyens annuels de tous ces fleuves sont répertoriés dans le Tableau XIII.

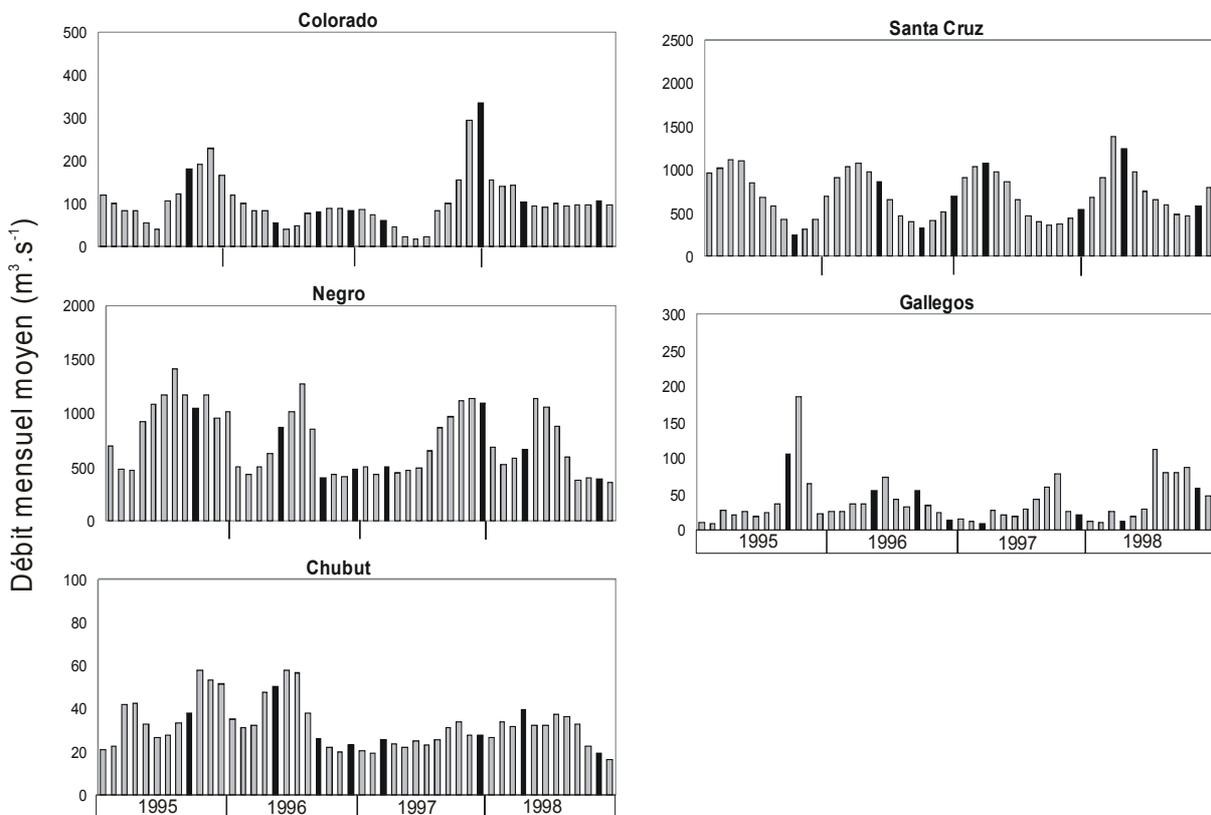


Figure 44 : Variations des débits mensuels moyens sur le Colorado, Negro, Chubut, Santa Cruz et Gallegos sur la période 1995-1998

Les valeurs des débits mensuels moyens lors des huit campagnes de prélèvements sont représentées par des histogrammes noirs.

La région andéenne de la Patagonie est caractérisée par de très nombreux lacs (plus d'une centaine), essentiellement d'origine oligotrophique pro glacière. Le lac Nahuel Huapi, situé sur dans la partie amont du bassin du Negro, est l'exemple type de ces lacs, avec des eaux claires et pauvres en nutriments. Le volume de ce lac est de 88 km³, avec une surface de 557 Km² et une profondeur moyenne de 157 m (Markert *et al.*, 1997). La

présence de ces lacs crée une modulation, plus ou moins prononcée, des débits de ces fleuves. Les variations de débit du Santa Cruz en sont un exemple (Figure 44).

Le débit du Colorado est principalement contrôlé par les eaux issues de la fonte des neiges au printemps (septembre à décembre) et quelques précipitations durant l'été (décembre à mars). Sur le Negro et le Chubut, les précipitations alimentent ces fleuves pendant l'hiver, puis laissent le relais à la fonte des neiges au printemps. Le Santa Cruz est le fleuve dont le débit est très fortement contrôlé par les glaciers. Les forts débits correspondent à l'été, indiquant la fonte des neiges. Le Gallegos est, lui aussi, contrôlé par la fonte des neiges au printemps (septembre à décembre).

En se basant sur les runoffs de ces huit fleuves (Tableau XIII), il est possible de les classer en trois catégories : (1) les fleuves à faible runoff (< 100 mm/an) comme le Chubut, le Deseado, le Chico et le Coyle ; (2) les fleuves avec un runoff intermédiaire (100 – 300 mm/an) comme le Colorado et le Negro et (3) les fleuves avec des runoffs élevés, comme sur le Santa Cruz et le Gallegos. Dans le premier groupe il est important de noter que le bassin versant du Deseado est soumis à des processus d'évaporation et qui peut arriver qu'il n'y ait pas d'eau à l'exutoire du bassin.

Tableau XIII : Caractéristiques hydrologiques des fleuves de Patagonie

Fleuves	Superficie totale (Km ²)	Superficie drainée (Km ²)	Débit moyen annuel (m ³ .s ⁻¹)	runoff (mm.an ⁻¹)	Population Hab. Km ²
Colorado	69 000	22 300	105	148	1
Negro	95 000	95 000	742	246	7,1
Chubut	57 400	31 680	32	32	3,5
Deseado	14 450	14 400	5	11	0,4
Chico	16 800	16 800	30	56	1,5
Santa Cruz	24 510	15 550	713	1 446	0,2
Coyle	14 600	14 600	5	19	0,1
Gallegos	5 100	610	40	2 068	1,3

D'un point de vue anthropique, la Patagonie est une région à faible densité de population (Tableau XIII). Notons cependant la présence de barrages sur les fleuves du nord de la Patagonie (Colorado, Negro et Chubut). Cette région est aussi caractérisée par une forte activité agricole, principalement sur le bassin du Negro. Au sud de la Patagonie,

l'activité minière (mines de lignite d'âge éocène supérieur situé sur le Río Turbio, dans la partie amont du bassin versant du Gallegos) est la principale cause de pollution.

Tableau XIV : Date et localisation des stations des prélèvements

Fleuves (station prélèvement)	Référence sur fig.1	Date des prélèvements							
		Sep-95	mai-96	Sep-95	Dec-96	Mar-97	Dec-97	avr-98	nov-98
COLORADO Basin									
COLORADO (rio colorado)	COL1	X	X	X	X	X	X	X	X
NEGRO Basin									
NEGRO (Gral. Conesa)	NEG1	X	X	X	X		X	X	X
NEUQUEN (Neuquen)	NEU					X			
LIMAY (Bariloche)	LIM					X			
CHUBUT Basin									
CHUBUT (Trelew)	CHU1	X	X	X	X	X	X	X	X
CHUBUT (Paso de Indios)	CHU2				X				
CHUBUT (El Maitén)	CHU3					X			
MAYO (Rio Mayo)	MAY				X				
SENGUER (RP n° 22)	SEN				X				
LEPA (RN n° 40)	LEP					X			
GUALJAINA (Gualjaina)	GUA					X			
DESEADO Basin									
DESEADO (Jaramillo)	DES1	X	X	X	X		X	X	
FENIX (Perito Moreno)	FEN				X				
CHICO Basin									
CHICO (Rio Chico)	CHI1	X	X	X	X		X	X	
CHICO (Tamel Aike)	CHI2				X				
SANTA CRUZ Basin									
SANTA CRUZ (Cte. Piedrabuena)	SAN1	X	X	X	X		X	X	
SANTA CRUZ (Ch. Fhur)	SAN2				X				
Lago del Desierto	LAG				X				
COYLE Basin									
COYLE (RN N° 3)	COY1	X	X	X	X		X	X	
COYLE (Esperanza)	COY2				X				
COYLE (Gdor. Mayer)	COY3		X		X				
GALLEGOS Basin									
GALLEGOS (Guer Aike)	GAL1	X	X	X	X		X	X	

Huit missions ont été réalisées entre 1995 et 1998. Au cours de ces missions, chaque fleuve a été échantillonné à des stations proches de l'exutoire des bassins.

Notons aussi que des prélèvements ont été réalisés dans les parties amont de ces bassins, essentiellement au cours des missions de mai 1996 et décembre 1996. Les détails concernant les stations et les dates des prélèvements sont répertoriés dans le Tableau XIV.

2. Résultats

La signature isotopique du Carbone Inorganique Dissous à l'exutoire des fleuves de Patagonie varie entre $-12,8\text{‰}$ et $-1,8\text{‰}$ (Figure 45). Ces résultats présentent des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ plus fortes que celles observées lors de différentes études, comme par exemple sur le Danube (Pawellek and Veizer, 1994), le Rhin (Buhl et al., 1991; Flintrop et al., 1996), le Rhône (Aucour et al., 1999), l'Ottawa (Telmer and Veizer, 1999), le Mackenzie (Hitchon and Krouse, 1972), le Fraser (Cameron et al., 1995). Ces valeurs sont assez proches de celles observées sur le Saint Laurent (Barth et Veizer, 1999) et sur l'Indus (Karim et Veizer, 2002). L'ensemble de ces fleuves présente une large gamme de valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, cependant il est possible de classer ces fleuves en deux groupes :

- Le Colorado, le Negro, le Chubut et le Santa Cruz sont des fleuves caractérisés par de faibles variations du signal (moins de 3‰). Ils sont principalement alimentés par des lacs au niveau de sources. Le Santa Cruz, quant à lui, est alimenté par un glacier. Des barrages sont présents sur ces fleuves, à l'exception du Santa Cruz. Les valeurs moyennes à l'exutoire du Colorado Negro, Chubut, et Santa Cruz sont de -4‰ , $-5,5\text{‰}$, $-6,7\text{‰}$ et $-4,1\text{‰}$ respectivement. Ces fortes valeurs sont la conséquence de la présence des lacs et des barrages, qui, en augmentant le temps de résidence de l'eau, permet un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique plus efficace. De plus, ces fleuves présentent de faibles concentrations en carbone organique dissous et donc on peut supposer que l'influence de ce COD sur la signature isotopique du CID est minime. Notons aussi que la présence de roches carbonatées et de végétation de type C4 sur les bassins du Colorado et du Nord du bassin du Negro peuvent aussi expliquer les valeurs élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur ces bassins.

- Le Deseado, le Chico, le Coyle et le Gallegos ont des valeurs moyennes du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de $-6,6\text{‰}$, $-3,9\text{‰}$, $-8,3\text{‰}$ et -7‰ respectivement et présentent de fortes variabilités du signal (entre $4,4\text{‰}$ et $8,2\text{‰}$). Le manque de données sur les débits de ces fleuves ne nous permet pas de déterminer si ces variations sont liées à l'hydrologie des bassins. Cependant, les concentrations en COD de ces fleuves sont plus importantes. Ces fleuves, qui sont plus petits que ceux du 1^{er} groupe, semblent moins influencés par le CO_2 atmosphérique.

Spatialement, les analyses effectuées au niveau des sources de ces fleuves montrent des résultats différents de ceux à l'exutoire des bassins. Etant donné que lors de la traversée du plateau patagon on considère qu'il n'y a pas d'apport supplémentaire (c'est une région semi désertique), ces variations sont dues à des processus au sein même de la rivière. Généralement le signal augmente de l'amont vers l'aval. Ceci signifie un phénomène d'équilibrage avec l'atmosphère, ou bien une activité photosynthétique importante au sein des fleuves. Parfois, la tendance inverse s'observe (comme par exemple sur le Coyle durant la mission de décembre 1996). Dans ce cas, l'enrichissement en isotope léger (diminution du $\delta^{13}\text{C}$) peut s'expliquer par un contrôle du CID par des processus d'oxydation de carbone organique dans les sols où au sein même du cours d'eau. Notons aussi que lors de cette mission (décembre 1996) la teneur en COD dans les eaux a augmenté entre les stations amont-aval (de 2,36 à 7,03 mg/l). On peut donc supposer que cette diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et l'augmentation de teneur en COD correspondent à des apports de carbone (inorganique et organique) issue d'un lessivage des sols, riches en matières organiques.

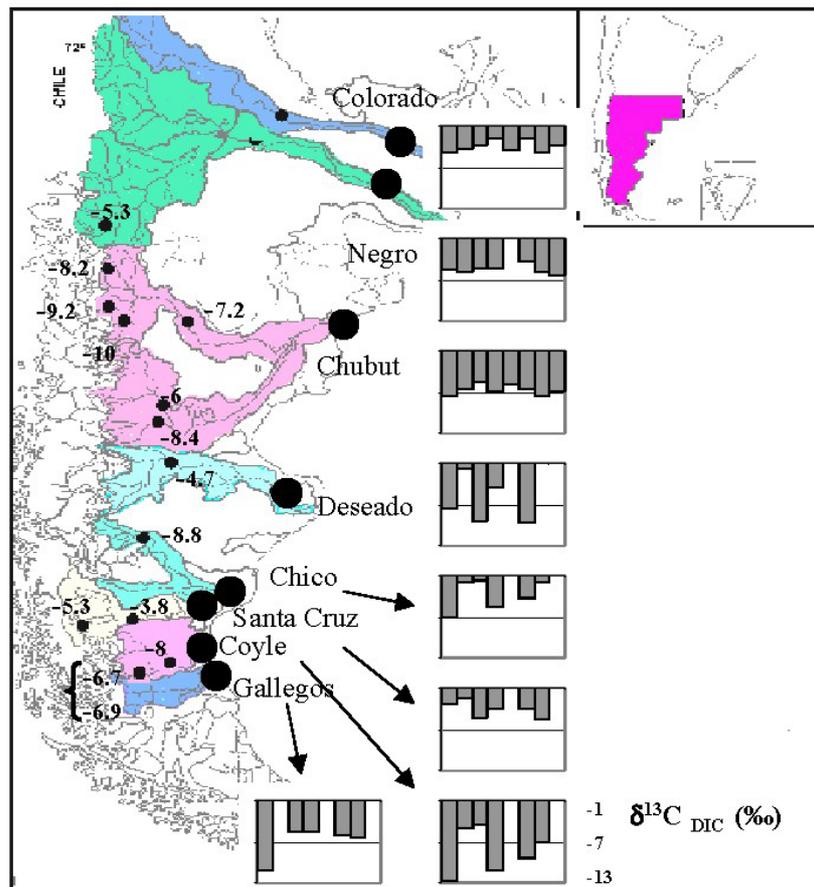


Figure 45 : Variations spatiale et temporelle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les fleuves de Patagonie.

Les histogrammes représentent les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire des différents bassins lors des huit missions. Pour les prélèvements amont, la (ou les) valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont notées directement à côté de la localisation du point de prélèvement

Nous avons aussi réalisé des analyses de la composition isotopique du carbone particulaire (organique et inorganique) sur des sédiments prélevés sur les berges des fleuves. Les résultats de ces analyses, effectuées au CENA, ainsi que les dates et localisation de ces prélèvements sont présentés dans le Tableau XV. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ varient, sur l'ensemble des données disponibles, entre -29‰ et -21,3‰. Ces résultats montrent que le COP provient essentiellement du lessivage des sols dont la couverture végétale est de type C3.

Tableau XV : Compositions isotopiques du COP et du CIP dans les sédiments sur les bassins versants des fleuves de Patagonie

Bassin versant	Station	Mission	POC (%)	$\delta^{13}\text{C}$ -POC (‰)	PIC (%)	$\delta^{13}\text{C}$ -PIC (‰)
Colorado	COL1	sept-95	0,09	-25,5	0,79	-6,1
	COL1	mai-96	0,17	-23,7	0,46	-11,4
	COL1	déc-97	0,11	-23,6	0,20	-16,9
Negro	NEG1	mai-96	0,85	-24,5	0	
	NEG1	déc-97	0,56	-23,9	0	
	NEG2	mars-97	0,68	-22,4	0	
	LIM	mars-97	1,21	-25,2	0	
Chubut	CHU2	déc-96	0,30	-29,0	0	
	CHU3	mars-97	1,64	-28,5	0	
	MAY	déc-96	0,55	-27,4	0	
	SEN	déc-96	0,43	-25,0	0	
Deseado	DES1	mai-96	0,11	-25,0	0,26	-9,6
	FEN	déc-96	0,47	-24,0	0	
Chico	CHI1	mai-96	0,30	-23,0	0	
	CHI1 (mes)	déc-96	1,26	-24,6	0	
	CHI2	déc-96	0,22	-24,5	0	
	CHI2 (mes)	déc-96	0,48	-25,1	0	
Santa Cruz	SAN1	mai-96	0,32	-24,4	0	
	SAN1	déc-97	0,27	-23,4	0	
	SAN2	mai-96	1,21	-24,3	0	
Gallegos	GAL1	sept-95	0,38	-24,6	3,85	-17,0

3. Discussion

Le peu de données concernant les débits de ces huit fleuves ne permet pas de mettre en relation les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et les débits. Cependant sur certains bassins (Colorado, Chubut, Coyle, Chico et Gallegos) les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montrent que les valeurs maximales et minimales sont obtenues au cours de la même saison (septembre 1995 et 1996). Sur les bassins où l'on dispose des variations mensuelles moyennes des débits, on n'observe pas de relation avec le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Brunet *et al.*, 2004), à l'exception peut être des variations sur le Gallegos, comme l'on observe sur le bassin du Nyong.

a. Relation avec la pCO_2

Les calculs de pCO_2 dans les eaux de surface au niveau des sources et des exutoires des fleuves de Patagonie donnent des valeurs en moyenne 10 fois supérieures à celle de l'atmosphère, à l'exception du Santa Cruz dont les pCO_2 sont jusqu'à 1000 fois plus fortes. Ces valeurs coïncident avec les valeurs observées dans différents fleuves (la valeur moyenne de pCO_2 dans les eaux de surface étant de $10^{-2,5}$ atm). Dans le cas du Santa Cruz, les fortes pCO_2 sont liées à l'alimentation par le glacier. En effet, le pH des eaux issues du glacier est acide ($\text{pH} \approx 5$) et donc le $\text{CO}_{2\text{aq}}$ est l'espèce majoritaire du CID. Les variations de pCO_2 sont assez importantes au cours des différentes missions. Des teneurs en dessous de la valeur de la pCO_2 de l'atmosphère ($10^{-3,5}$ atm) sont observées lors de la mission de décembre 1996 (ce qui correspond à l'été) sur l'ensemble des fleuves, à l'exception du Santa Cruz. Ce résultat peut illustrer une forte période de production phytoplanctonique. Les fleuves sont alors des puits de CO_2 pour l'atmosphère et non des sources.

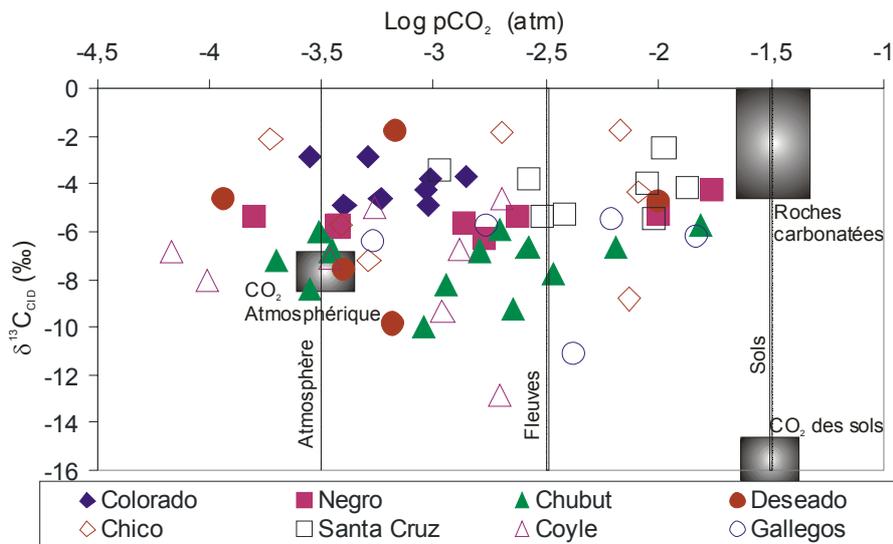


Figure 46 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la pCO_2

La représentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la pCO_2 mesurée (Figure 46) ne permet pas d'analyser les contributions du CO_2 des sols et de l'atmosphère, comme par exemple sur l'Indus (Karim et Veizer, 2000). Le nuage de points observé est représentatif de la complexité de ces systèmes fluviaux. En effet il n'est pas possible, avec seulement la connaissance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et de la pCO_2 de distinguer d'une part les trois sources de CID (atmosphère, CO_2 des sols et dissolution des roches carbonatées) et d'autre part de mettre en évidence les processus biogéochimiques qui agissent dans les fleuves. De plus, l'alimentation des ces fleuves par des lacs et la présence de barrages vont aussi contribuer à améliorer les échanges avec le CO_2 atmosphérique, et donc augmenter le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Ce contrôle par l'atmosphère, lié à des lacs, a été clairement mis en évidence sur le Saint-Laurent (Yang *et al.*, 1996), qui est alimenté par les Grands Lacs.

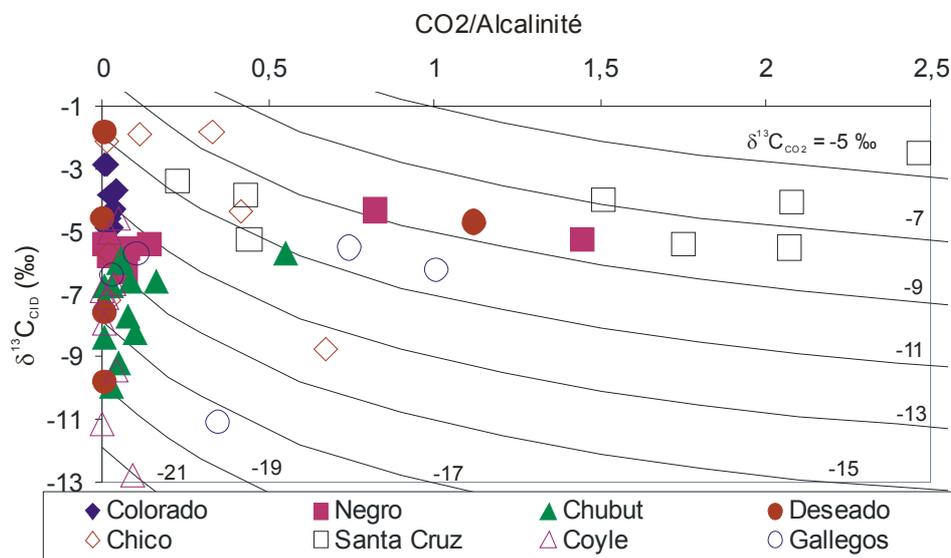


Figure 47 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$

Afin de mieux comprendre les facteurs de contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et de déterminer s'il correspond à une valeur fixe de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (soit atmosphérique, soit des sols, ou intermédiaire entre ces deux sources), il est intéressant de regarder l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ (Figure 47). La construction des courbes théoriques d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ est présentée en annexe. La Figure 47 montre que pour chaque fleuve, cette correspondance avec une valeur fixe de la signature isotopique fixe du CO_2 n'est pas observée, comme dans l'étude de Amiotte-Suchet *et al.* (1999) sur un petit bassin silicaté dans les Vosges (France). Cependant, il est quand même possible de distinguer deux groupes de fleuves ayant des comportements différents :

❖ Le Santa Cruz et le Negro sont caractérisés par des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ fortes et un rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ variant de 0,1 à 2,5. Le nuage de points de ces deux fleuves se situe entre les courbes théoriques d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ produit par un CO_2 avec une signature isotopique comprise entre -12‰ et -4‰. Ce résultat illustre le rôle des glaciers et des échanges isotopiques avec le CO_2 atmosphérique.

❖ Les autres fleuves (Chubut, Deseado, Coyle et Gallegos) ont des variations plus importantes du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et des rapports $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ plus faible (entre 0 et 0,1). Ce nuage de points se situe entre les courbes théoriques dont les $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 est compris entre -21‰ et -11‰. A l'inverse du premier groupe, dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ semble être contrôlé exclusivement par l'atmosphère, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est contrôlé par les dégazages vers l'atmosphère (qui augmentent le $\delta^{13}\text{C}$) et des processus d'oxydation de carbone organique (qui diminuent le $\delta^{13}\text{C}$).

Le Colorado, avec des valeurs du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ très stables au cours des huit missions, ne montre pas de relation.

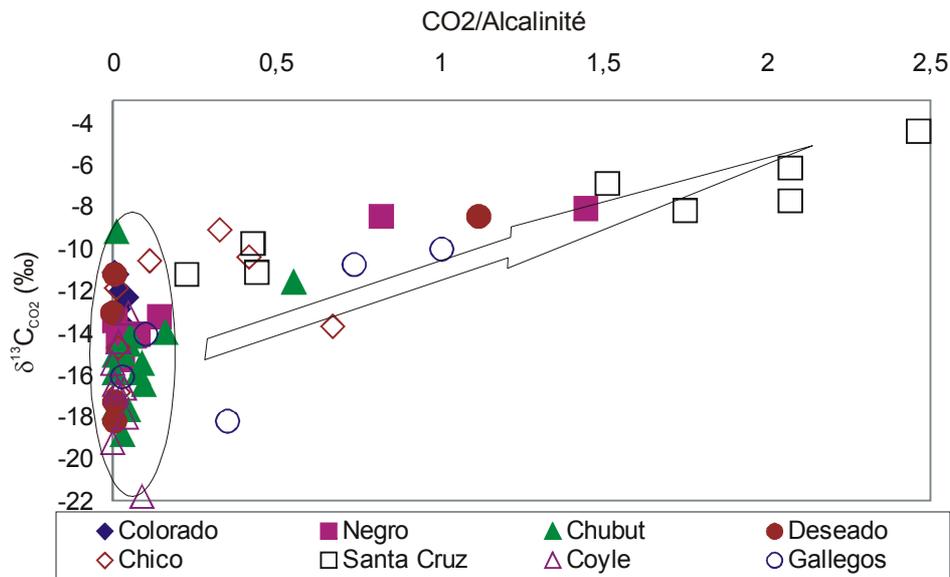


Figure 48 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ gaz}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$

La contribution de l'atmosphère sur la signature isotopique du CID est plus visible sur la Figure 48 représentant l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 , à l'origine du CID, en fonction de la proportion de H_2CO_3^* dans le CID. Il apparaît que la signature isotopique du CO_2 est d'autant plus proche de celle du CO_2 atmosphérique que la proportion de H_2CO_3^* est importante. Ceci signifie que l'équilibrage avec le CO_2 atmosphérique est d'autant plus efficace que le réservoir H_2CO_3^* est important. Lorsque la proportion est très faible, il n'y

a pas de relation claire avec le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, mais les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ correspondent à une origine biogénique.

Dans les deux relations que nous venons de mettre en évidence entre les compositions chimiques et isotopiques du CID, nous avons considéré que tout le CID provient soit du CO_2 (atmosphérique ou biogénique). La contribution des carbonates est négligée. Or, sur les bassins du Colorado, Negro et Chubut, il existe une zone avec des carbonates. Il est donc possible que pour ces fleuves, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées soient surestimées. Mais, même en considérant qu'une partie du CID provienne de la dissolution de roches carbonatées, les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indiquent une contribution atmosphérique. Notons que dans la partie intermédiaire de ces bassins, il est possible de trouver de la végétation de type C4. Le cumul de ces observations (carbonates, végétation C4) peut expliquer en partie les valeurs élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur ces bassins versants.

b. Relation avec le COD

Dans les fleuves de Patagonie, le flux de carbone organique dissous représente 9 % du flux total de carbone exporté vers l'Océan Atlantique Sud (Brunet *et al.*, 2004). Il est possible de distinguer deux origines : allochtone et autochtone. Le carbone organique allochtone provient des sols. C'est un carbone généralement plutôt réfractaire. Il est constitué principalement d'acides fulviques et humiques (Thurman, 1985). Le carbone autochtone est produit principalement par photosynthèse et par des bactéries au sein même du cours d'eau. Il est plus labile que le carbone provenant des sols. Le rapport entre la concentration en azote particulaire et carbone particulaire est souvent utilisé pour distinguer ces deux origines (Meybeck, 1982). Des rapports C/N supérieur à 8 reflètent une matière organique provenant plutôt des sols alors que lorsque des rapports sont inférieurs à 8, indiquent plutôt une origine phytoplanctonique. Depetris *et al.* (2004) ont déterminé que les rapports C/N des fleuves de Patagonie se situent en moyenne autour de 4, à l'exception du Gallegos où ce rapport atteint 10. Ces résultats montrent que le carbone organique de ces fleuves est dominé par des processus de respiration au sein des cours d'eau. Pour le Gallegos, le carbone organique est principalement issu des déchets des mines de charbon en amont du bassin (mines de Lignite, d'âge éocène supérieur, sur le Río turbio), ce qui explique son caractère réfractaire. Les teneurs en COD varient, sur l'ensemble de ces bassins, entre 0,5 et 12,7 mg.l⁻¹.

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la concentration en COD est représentée sur la Figure 49.

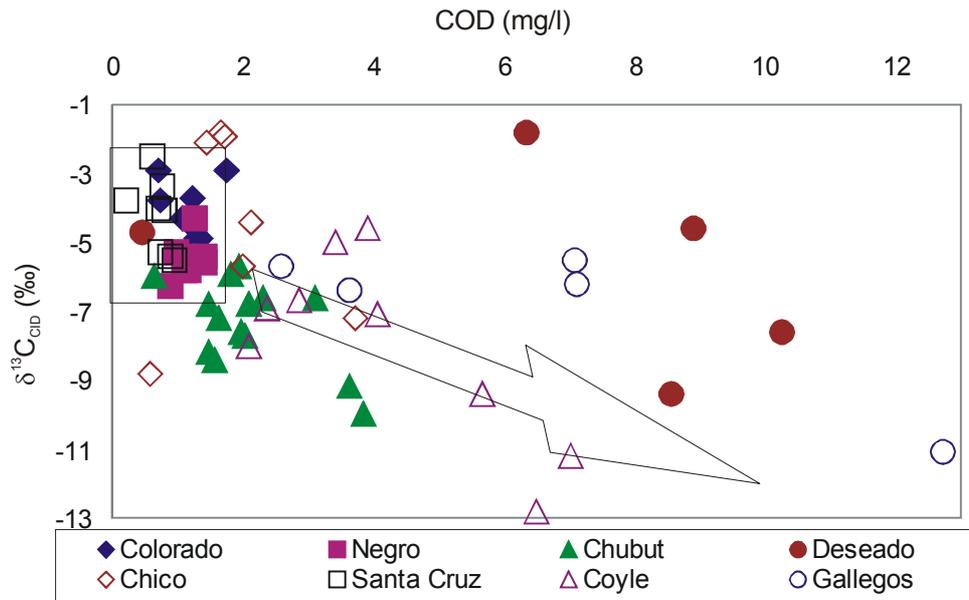


Figure 49 : Relation entre $\delta^{13}C_{CID}$ et la concentration en COD

Le Colorado, Negro et Santa Cruz sont des fleuves qui présentent de faibles concentrations en COD (entre 0,5 et 2 mg.l⁻¹) et des $\delta^{13}C_{CID}$ élevés (>-7‰) assez homogènes au cours des 8 missions. Il n’y a donc pas, pour ces fleuves, de relation entre ces deux paramètres. Ceci indique que la teneur en COD n’a pas d’influence sur la signature isotopique du CID dans ces fleuves. Nous avons vu précédemment que, sur ces fleuves, le CID était fortement influencé par le CO₂ atmosphérique. Ceci confirme bien que le facteur qui contrôle le $\delta^{13}C_{CID}$ n’est pas la teneur en COD et donc l’oxydation de la matière organique mais les dégazages et les échanges isotopiques avec le CO₂ atmosphérique.

Le Chubut, le Coyle, le Chico et le Gallegos montrent des variations importantes à la fois de la signature isotopique du CID et de la concentration en COD. Ces variations semblent corrélées négativement : lorsque la concentration en COD augmente, le $\delta^{13}C_{CID}$ diminue. Cette relation montre l’influence du réservoir de carbone organique sur la composition isotopique du carbone inorganique. Le CID provenant essentiellement de la dégradation de matière organique dans les sols, sa signature isotopique ($\delta^{13}C_{CID}$) est d’autant plus négative que la contribution de carbone organique est importante. Donc, dans le cas présent, l’influence de l’atmosphère est moins importante, ou plutôt moins dominante. Le Gallegos montre la même relation mais avec des valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$ légèrement plus fortes (influencées par le pôle atmosphérique) : ceci est dû au fait que le carbone organique dans ce fleuve est très réfractaire (carbone fossile) et donc son oxydation dans les sols ou in situ est moins importante.

Le Deseado, comme son nom l’indique « désiré », est un fleuve évaporitique, dont le débit est souvent nul. Les différents processus (d’évaporation, d’oxydation...) dans ce

fleuve ne permettent pas de mettre en évidence de relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD.

c. Relation avec le $\delta^{13}\text{C}$ du Carbone Organique Particulaire

Nous avons que les analyses du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ ont montré que ce carbone est principalement issu de végétation de type C3 sur chaque bassin. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux de surface a montré que sur certains bassins, comme le Chubut, le Chico, le Coyle et le Gallegos, le carbone organique contrôle la signature isotopique du CID. Par contre sur les bassins du Colorado, Negro et Santa Cruz, il n'y a pas de relation. Sur la Figure 50 représentant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$, on observe, si l'on regarde pour l'ensemble des bassins, seulement un nuage de points. Par contre, à l'échelle du bassin versant, on observe sur le Chubut et le Chico que les compositions isotopiques du CID et du COP sont corrélées. Sur les bassins du Colorado et du Santa Cruz, il n'y a pas de relation. Pour les autres bassins, il n'y a pas suffisamment, ou pas du tout, de données pour discuter d'une éventuelle relation. Rappelons que même sur les bassins du Colorado, Negro, Chubut, Chico et Santa Cruz, le nombre de données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ est assez faible (moins de quatre par bassin), et donc qu'il faut faire attention dans la notion de corrélation. Cependant les observations, avec ce peu de données, est en accord avec la relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD, indiquant un contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par l'oxydation de carbone organique.

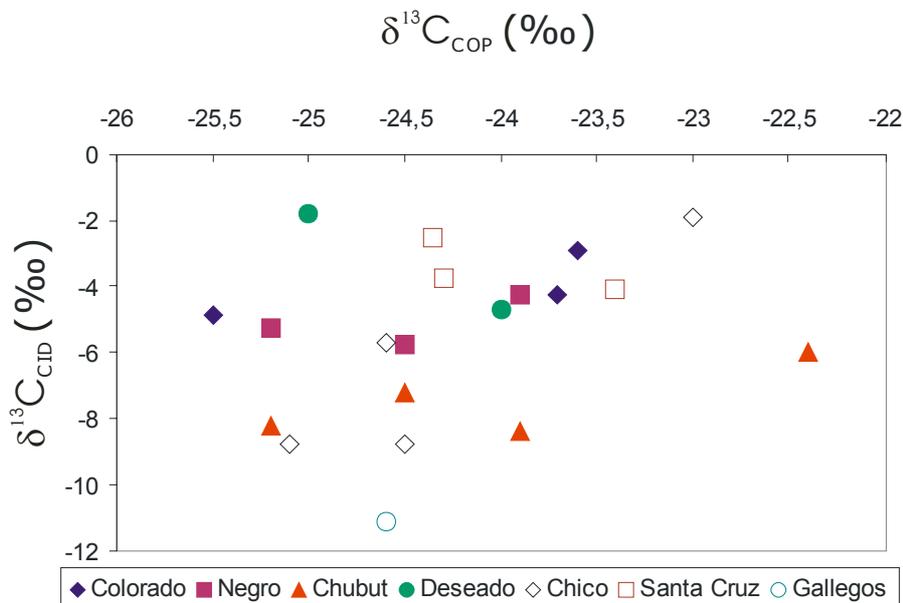


Figure 50 : Relation entre les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du CID et du COP

d. Comparaison avec les isotopes du Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Le strontium et son rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont utilisés en géochimie comme traceur de l'altération des roches (Négrel *et al.*, 1993 ; Semhi *et al.*, 2000). Ils permettent de déterminer la contribution des différents types de roches présent sur le bassin et ne sont pas perturbés par des processus biogéochimiques dans les cours d'eau. Ces contributions sont illustrées en traçant le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de la concentration en strontium. Ce graphique (Figure 51) permet de mettre en évidence, dans le cas des bassins versants de Patagonie, trois pôles lithologiques : les basaltes, les rhyolites et les roches carbonatées et évaporitiques.

Les charges dissoutes du Colorado, du Negro, du Chubut, du Deseado, du Coyle et du Gallegos montrent qu'elles proviennent de l'altération des roches carbonatées et des basaltes et andésites. Par contre, sur le Santa Cruz et le Chico, il apparaît une contribution des trois types de roches.

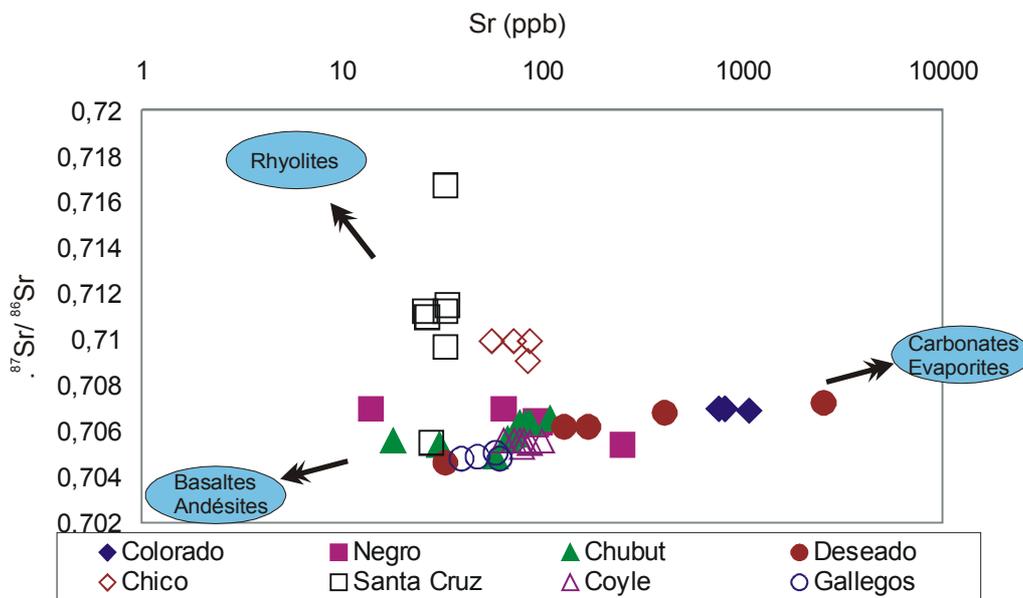


Figure 51 : Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de la concentration en strontium (Sr, en ppb)

La Figure 52 illustrant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ montre qu'il est difficile de déterminer les contributions lithologiques en utilisant seulement les isotopes du carbone. Cependant, il est intéressant de noter que pour chaque fleuve, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est relativement stable durant les 8 missions de prélèvements alors que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ présente des variations plus ou moins importantes suivant le fleuve. Ce résultat indique que, quelque soit la saison, les contributions lithologiques varient peu (stabilité du rapport isotopique du strontium) mais que des processus biogéochimiques agissent différemment selon la saison (variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$). L'encart de la Figure 52 représente

les valeurs moyennes du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction des valeurs moyennes du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour chaque fleuve, à l'exception du Chico et du Santa Cruz. Une corrélation est alors observable entre ces deux signatures isotopiques. Deux pôles apparaissent : un pôle «carbonate», avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aux alentours de 0,707 et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ proche de 0‰, et un pôle «silicate» (basaltes et andésites) avec un rapport en strontium de l'ordre de 0,704 et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de -15‰ (calculé à partir d'une valeur du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique des sols de -26‰). Nous avons vu que sur les bassins du Chico et du Santa Cruz les concentrations et les compositions isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) indiquent la contribution de trois pôles lithologiques, dont deux « silicatées » (basaltes et rhyolites) avec des compositions isotopiques différentes. Donc le « pôle silicate » sur ces bassins est différent de celui sur les autres bassins. C'est pour cette raison que ces deux bassins ont été exclus de la relation.

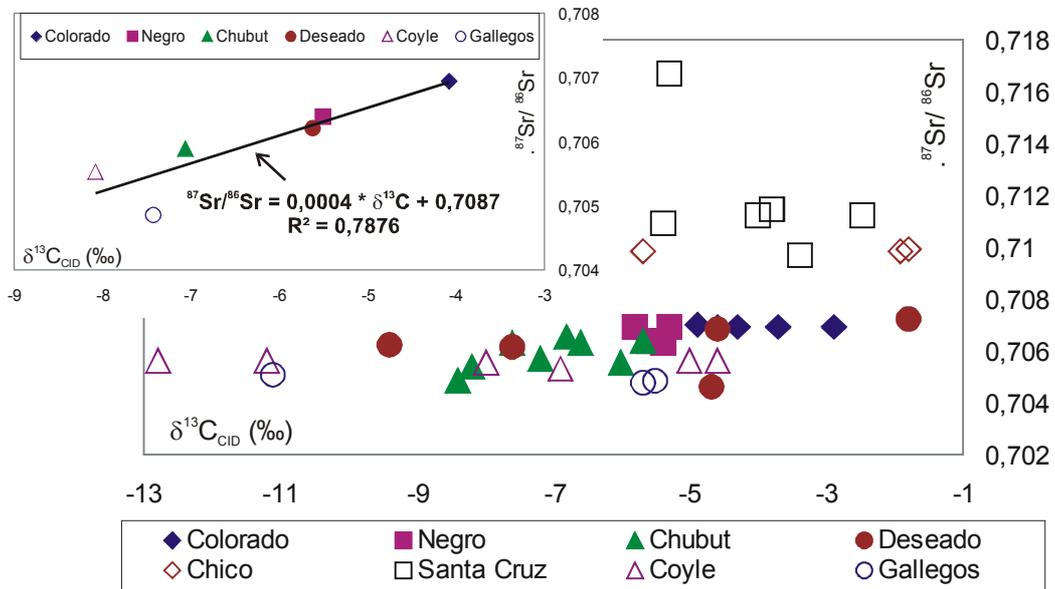


Figure 52 : Relation entre le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et le rapport isotopique du carbone inorganique dissous ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$).

La droite de corrélation est calculée à partir des valeurs moyennes pour chaque fleuve à l'exception du Chico et du Santa Cruz qui ne sont pas pris en compte

4. Conclusion

Cette étude de la composition isotopique du CID dans les fleuves de Patagonie a permis d'avoir une meilleure connaissance des transferts de carbone des continents vers les océans via les fleuves.

Cette étude a fait ressortir 3 paramètres qui ont un contrôle sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Il s'agit :

- ❖ Des échanges avec le CO₂ atmosphérique. L'efficacité de cet équilibre isotopique est fonction de la spéciation du CID. Lorsque l'espèce majoritaire est H₂CO₃^{*}, le δ¹³C_{CID} exhibe des valeurs fortement influencées par le CO₂ atmosphérique.
- ❖ La présence de lacs et de glaciers. Les lacs permettent d'avoir des temps de résidence de l'eau plus longs, et d'accroître la superficie de l'interface atmosphère-eau. Ceci va favoriser les échanges avec l'atmosphère.
- ❖ Le rôle du carbone organique. Lorsque les concentrations en carbone organique dissous dans les fleuves sont importantes, il apparaît que la signature isotopique du CID est fortement influencée par une origine biogénique, liée à la dégradation de matière organique dans les sols.

III. LE BASSIN VERSANT DE LA TÊT

1. Description du bassin versant

a. Généralités

Le bassin versant de la Têt se situe dans la partie orientale des Pyrénées, avec une superficie de 1417 km² et une longueur de 110 km. Il a une forme allongée avec une orientation Est-Ouest. La Têt prend sa source au Pic de Prigue (2450 m) dans le massif du Carlit. Elle traverse ensuite la Cerdagne et le Conflent avant d'entrer dans la plaine du Roussillon. Elle atteint la mer Méditerranée au niveau de Sainte-Marie la Mer.

Cette étude du bassin versant de la Têt s'inscrit dans le cadre du projet d'Observatoire Régional Méditerranéen sur l'Environnement (ORME). L'objectif principal du projet est le développement d'un modèle géochimique du fonctionnement de la Têt. Il pourra servir comme outil pour une meilleure gestion des actions anthropiques et pourra également fournir des informations afin d'étudier l'impact des apports dans le milieu marin. Le bassin versant de la Têt a été choisi pour différentes raisons :

- ❖ La Têt représente l'essentiel des ressources en eaux du département des Pyrénées-Orientales.
- ❖ Il présente divers faciès, des zones de montagnes à l'amont à la plaine du Roussillon à l'aval.
- ❖ Le bassin a subi des modifications anthropiques, comme par exemple le contrôle de l'écoulement par le barrage de Vinça, des prélèvements d'eaux pour l'irrigation, des pollutions dues aux déversements des eaux agricoles et urbaines.

b. Géologie et morphologie du bassin

Le bassin se situe dans la zone primaire axiale pyrénéenne et est réparti sur deux grands domaines géologiques distincts (Courtois *et al.*, 2001) :

Le domaine de socle, que la Têt traverse de sa source jusqu'à Vinça. Il est composé de roches plutoniques (massif de Mont-Louis), de roches métamorphiques (massifs de Jujols, du Canigou) et de terrains de la couverture sédimentaire du primaire et du secondaire.

Le domaine plio-quadernaire du bassin sédimentaire du Roussillon s'étend de Vinça à la Méditerranée. Le bassin sédimentaire compte de nombreuses terrasses alluviales.

La partie amont du bassin (au-dessus du barrage de Vinça) est une région montagneuse, avec une altitude moyenne de 1025 m et une pente moyenne importante de 22,6°. Dans la partie aval du bassin, la morphologie du bassin est plus douce avec une altitude moyenne de 280 m et une pente moyenne de 8,9°.

c. Hydrologie et climatologie

La plupart des eaux de la Têt proviennent des montagnes bien arrosées et enneigées dans sa partie amont et participent ensuite à l'alimentation des nappes phréatiques du Roussillon dans sa partie aval. L'écoulement du fleuve est caractérisé par de longues périodes sèches interrompues par de courtes périodes de crues parfois très violentes. Ces variations sont typiques d'un fleuve sous un climat méditerranéen. Elles impliquent une forte variabilité du débit saisonnier, mais aussi une forte variabilité inter-annuelle. En effet, le débit moyen sur les seize dernières années est de 9,2 m³/s avec une valeur minimale de 1,7 m³/s en 1998 et une valeur maximale de 21,2 m³/s en 1992.

Au niveau du barrage de Vinça le débit est de l'ordre de 10,8 m³/s (calculé sur les deux dernières décennies). Le débit est souvent supérieur à Vinça qu'à Perpignan en raison de l'alimentation des nappes phréatiques par le fleuve et des prélèvements d'eau pour l'irrigation en agriculture.

Les précipitations présentent également une forte variabilité annuelle. La valeur moyenne annuelle est de 750 mm/an (minimum en 1998 avec 475 mm et maximum en 1996 avec 1195 mm). A Perpignan, la valeur moyenne des précipitations est de 556 mm/an.

Le barrage de Vinça a été mis en service en 1978 dans le but d'écrêter les crues et de constituer une réserve d'eau pour soutenir l'étiage. Sa capacité est de 24,6 Mm³. La recharge du barrage s'effectue entre janvier et juillet. La vidange débute en juillet pour atteindre le minimum (0,98 Mm³) aux alentours du 15 octobre (Courtois, 2001).

d. Localisation des sites de mesures

Le CEFREM (Centre de Formation et de Recherche sur l'Environnement Marin), à Perpignan, a débuté en septembre 2000 un suivi régulier de la composition chimique des eaux de la Têt sur 7 stations de prélèvements (Figure 53). Durant la première année, un suivi hebdomadaire a été réalisé. Ensuite (à partir de septembre 2001), les prélèvements ont été effectués mensuellement. A l'exception des deux stations proches de l'exutoire (station 6 et 7), les stations de prélèvement se situent aux niveaux des stations de jaugeages de la Direction Départementale de l'Eau et de la Direction Départementale de l'Agriculture.

Pour le $\delta^{13}\text{C}$ du CID, les échantillonnages sont moins réguliers (sur la période du 24 mars 2001 au 09 octobre 2002) et sont effectués sur les 5 stations en amont de Perpignan (station de 1 à 5). La localisation et les dates des prélèvements pour le $\delta^{13}\text{C}$ sont reportées dans le Tableau XVI.

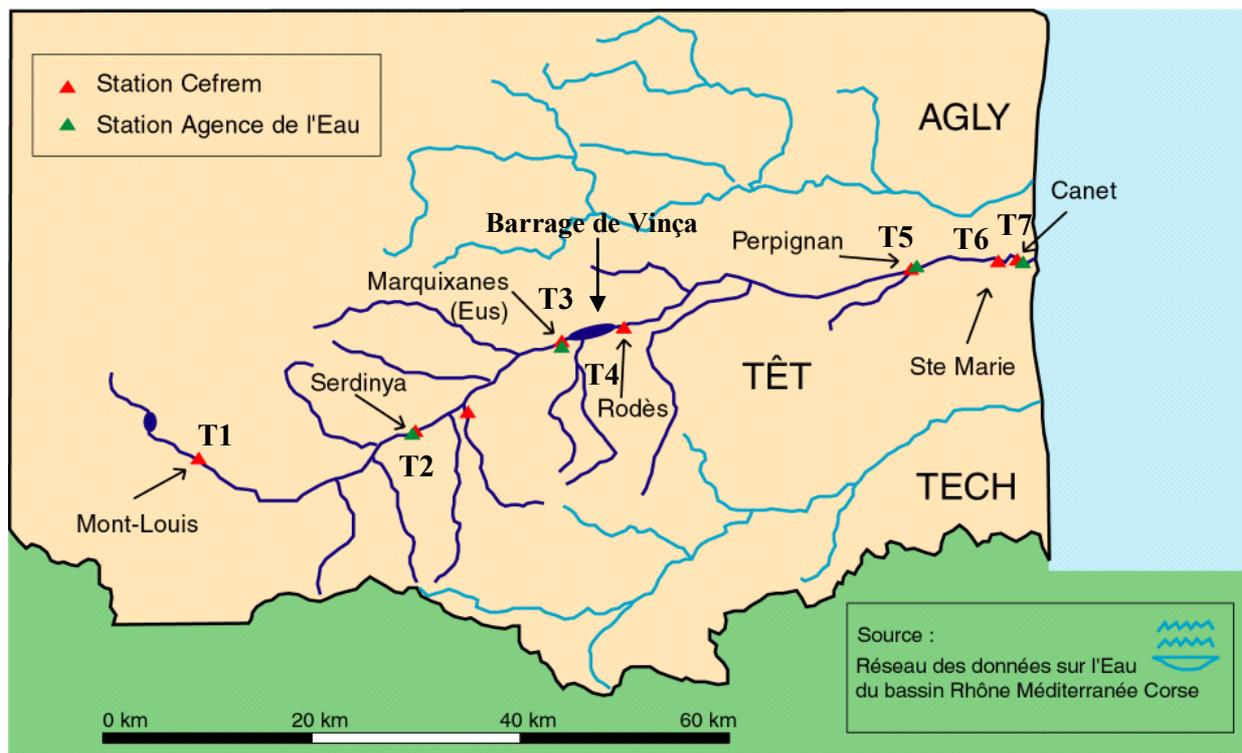


Figure 53 : Localisation des stations de prélèvement

Tableau XVI : Récapitulatif des dates et stations de prélèvement sur le bassin de la Têt

Date des prélèvements	Localisations				
	Station 1	Station 2	Station 3	Station 4	Station 5
24/04/2001	x	X	x	x	x
10/07/2001	x	X	x		x
21/08/2001	x	X	x	x	x
09/10/2001	x	X	x	x	x
16/11/2001					x
08/01/2002			x		x
11/04/2002	x	X	x		x
28/05/2002	x		x	x	x
09/10/2002			x	x	x

2. Résultats

Du fait du manque de régularité de l'échantillonnage, il faut faire attention dans l'interprétation des variations saisonnières. Les variations temporelles sont représentées sur la Figure 54.

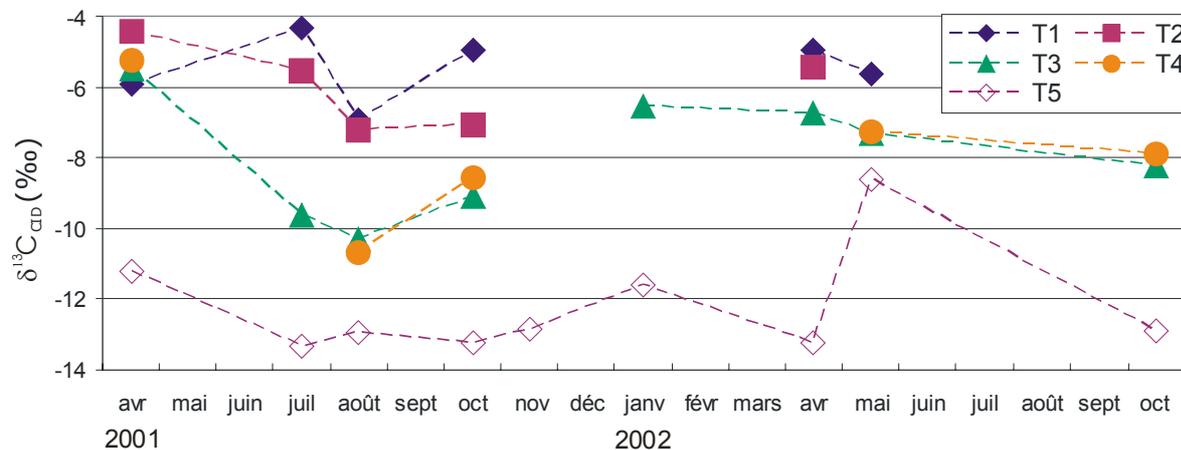


Figure 54 : Variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux cinq stations de prélèvement sur le bassin de la Têt

❖ Aux stations les plus en amont (stations 1 et 2), le $\delta^{13}\text{C}$ du CID varie entre $-7,2\text{‰}$ et $-4,3\text{‰}$. Les valeurs observées, à ces deux stations, sont les plus fortes du bassin. Les signaux isotopiques et les variations temporelles de ces deux stations sont assez proches. Ces deux stations permettent de caractériser la composition isotopique du CID dans la partie amont (montagneuse) du bassin versant. Rappelons que la surface du

bassin drainée au niveau de ces stations se situe en amont de la zone carbonatée. Donc les valeurs élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont dues à une forte contribution de CO_2 atmosphérique et non la dissolution des roches carbonatées.

❖ Les stations 3 et 4 sont situées au niveau du barrage de Vinça, l'une en amont (station 3) et l'autre en aval (station 4). Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont quasiment identiques, et sont plus faibles que celles observées dans la partie amont du bassin (stations 1 et 2). Les variations sont les mêmes aux deux stations. L'influence du barrage de Vinça n'est donc pas visible sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Cela peut s'expliquer par le fait que les valeurs en amont du barrage sont déjà élevées et montrent un fort contrôle par le CO_2 atmosphérique.

❖ A la station 5, le $\delta^{13}\text{C}$ varie entre $-13,2\text{‰}$ et $-11,2\text{‰}$, à l'exception du prélèvement du mois de mai 2002 où le $\delta^{13}\text{C}$ atteint une valeur de $-8,6\text{‰}$. Les variations sont très faibles. Ces valeurs sont les négatives observées sur le bassin.

Les variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}$ montrent des variations différentes aux diverses stations.

Spatialement, une décroissance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est observée entre les stations 1-2 et 3-4 pour chacune des missions. Cette diminution du signal isotopique est légère entre les deux premières stations (il y a même une augmentation lors de la mission du mois d'avril 2001). Elle est plus prononcée entre les stations 2 et 3 (Chute du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre 2‰ et 4‰ selon la saison). Entre les stations 3 et 4, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne montre aucune variation. La présence du barrage ne semble pas avoir d'influence sur la signature isotopique du CID. A la station 5, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a diminué pour osciller autour d'une valeur de -13‰ . Ces variations spatiales sont présentées sur la Figure 55.

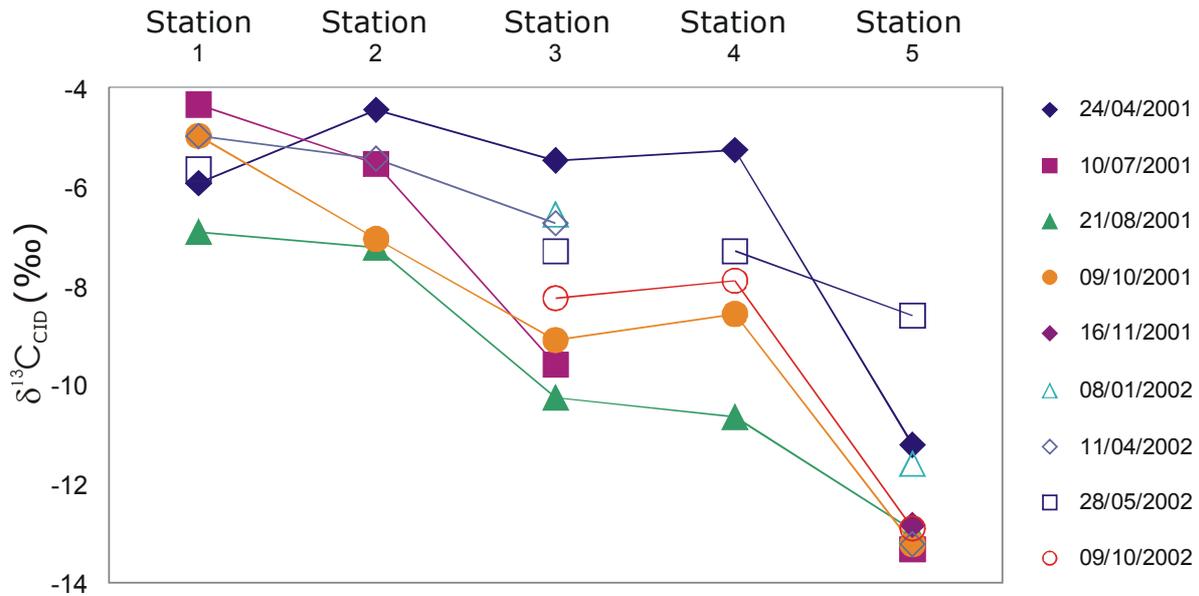


Figure 55 : Variations spatiales du $\delta^{13}C_{CID}$ aux cinq stations de prélèvement sur le bassin de la Têt

Ces résultats mettent en évidence **deux observations** :

(1) les valeurs mesurées en amont du bassin sont très élevées et sont les plus fortes du bassin. Il y a une diminution du $\delta^{13}C$ entre l'amont et l'aval. Ce résultat est inverse à celui observé sur d'autres bassins versants, comme par exemple le Strengbach (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999)

(2) les résultats en amont et aval du barrage de Vinça (stations 3 et 4) montrent que le barrage n'a pas d'effet sur le $\delta^{13}C_{CID}$. Nous reviendrons sur ces résultats dans la partie discussion.

Les valeurs élevées du $\delta^{13}C_{CID}$ sur les stations amont (principalement les stations 1 et 2) indiquent clairement un contrôle exclusif par du CO_2 atmosphérique. En effet, dans cette région montagneuse, il n'y a ni carbonates ni végétation de type C4 (qui sont deux sources de CID avec des $\delta^{13}C$ élevées). Seul l'atmosphère peut donc contribuer à de telles valeurs.

3. Discussion

a. Relation avec le Carbone Inorganique Dissous

Les mesures de l'alcalinité et le calcul de la pCO_2 pour l'ensemble du bassin sont présentés dans le Tableau XVII. On observe une augmentation de l'alcalinité de la station la plus amont (station 1 : 100-150 $\mu mol.l^{-1}$) à la station aval (station 5 : 1500-2500 $\mu mol.l^{-1}$). Cette augmentation est importante entre les stations 1 et 3. Ceci reflète la

contribution d'alcalinité provenant de zone de roches carbonatées, entre les stations 2 et 3. Ensuite, au niveau du barrage de Vinça (entre les stations 3 et 4), l'alcalinité est à peu près constante (entre 700 et 1500 $\mu\text{mol.l}^{-1}$). L'alcalinité augmente à nouveau entre les stations 4 et 5. Ceci nous indique l'arrivée dans les fleuves de CID provenant de la plaine du Roussillon. Cette alcalinité provient essentiellement de CO_2 des sols qui participent à l'altération des roches dans la plaine. Les pCO_2 sur l'ensemble du bassin de la Têt varient entre $10^{-3,59}$ atm et $10^{-2,66}$ atm. Contrairement aux alcalinités, les valeurs de pCO_2 ne montrent pas de tendance spatialement. Notons cependant que les valeurs les fortes de pCO_2 sont observées à la station amont (station 1) et que les valeurs les plus faibles, aux alentours de $10^{-3,5}$ atm, sont enregistrées à la station 3. A cette station, la pCO_2 dans les eaux de la Têt sont donc en équilibre avec le CO_2 atmosphérique. Ensuite dans la plaine, et même à la station juste après le barrage, les pCO_2 sont plus élevées.

Tableau XVII : Valeurs des alcalinités mesurées (en $\mu\text{mol.l}^{-1}$) et des pCO_2 calculées (en atm) pour l'ensemble des prélèvements sur le bassin versant de la Têt

date	Station 1		Station 2		Station 3		Station 4		Station 5	
	Alc.	log pCO_2								
	$\mu\text{mol.l}^{-1}$	atm								
24/04/2001	197	-3,05	550	-3,22	690	-3,54	730	-3,35	1492	-3,17
10/07/2001	144	-3,01	458	-3,01	1301	-3,26	923	-3,09	2396	-3,27
21/08/2001	322	-3,14	838	-3,31	1607	-3,59	1303	-3,19	1985	-3,42
09/10/2001	306	-2,78	932	-2,74	1551	-2,85	1653	-3,04	2356	-3,09
16/11/2001									1443	-2,66
08/01/2002	196	-2,89	512	-3,30	934	-4,10	1110	-3,24	1913	-3,47
11/04/2002	183	-3,16	334	-3,21	334	-3,32	655	-2,82	1013	-2,90
28/05/2002	240	-2,97	450	-3,04	658	-3,16	658	-3,11	1704	-2,91
09/10/2002					896	-3,02	1181	-2,81	1277	-2,79

Il n'y a pas de relation entre la pCO_2 calculée et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Par contre il existe une relation entre la concentration en CID et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Cette relation est présentée sur la Figure 56. Entre la station amont (station 1) et la station aval (station 5) l'augmentation de la concentration en CID s'accompagne d'une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Une relation similaire a été observée par Pawellek et Veizer (1994) sur le Danube. En amont (principalement à la station 1), la teneur en CID et sa signature isotopique montrent que la source de ce carbone est l'atmosphère. Aux stations 3 et 4, la teneur en CID a augmenté (1 mmol.l^{-1}) et le $\delta^{13}\text{C}$ varie entre -11‰ et -6‰ . On peut attribuer cette évolution à la contribution de la zone carbonatée. En aval (station 5), on observe des teneurs en CID un peu plus forte (entre 1 et 2,5 mmol.l^{-1}) et des $\delta^{13}\text{C}$ plus négatif (entre -14‰ et -11‰). Ceci reflète une incorporation dans le fleuve de CID provenant de la plaine du Roussillon. Dans cette région, dont la principale activité est l'agriculture, il n'y a pas de carbonates, la principale source de CID est donc le CO_2 des sols.

On distingue donc trois zones en fonction des facteurs de contrôle de la composition isotopique du CID :

- ❖ Dans la partie amont (stations 1 et 2), le $\delta^{13}\text{C}$ reflète un contrôle par le CO_2 atmosphérique. Les teneurs sont faibles.

- ❖ Dans la partie intermédiaire du bassin (stations 3 et 4), les concentrations en CID sont plus fortes (de l'ordre de 1 mmol.l^{-1}) et le $\delta^{13}\text{C}$ est de l'ordre de -8‰ . Ces valeurs correspondent à la contribution de CID provenant de l'altération des roches carbonatées par du CO_2 des sols. Ce résultat est similaire à ceux observés sur des petits bassins (Dandurand *et al.*, 1982 ; Kendall *et al.*, 1992) ou sur de plus grand bassin comme par exemple sur le Danube (Pawellek et Veizer, 1994) drainant des roches carbonatées.

- ❖ Dans la partie aval du bassin (station 5), l'augmentation de la teneur en CID et la baisse du $\delta^{13}\text{C}$ indiquent la contribution d'une nouvelle source de carbone : le CO_2 des sols résultant de l'oxydation de la matière organique et de la respiration racinaire.

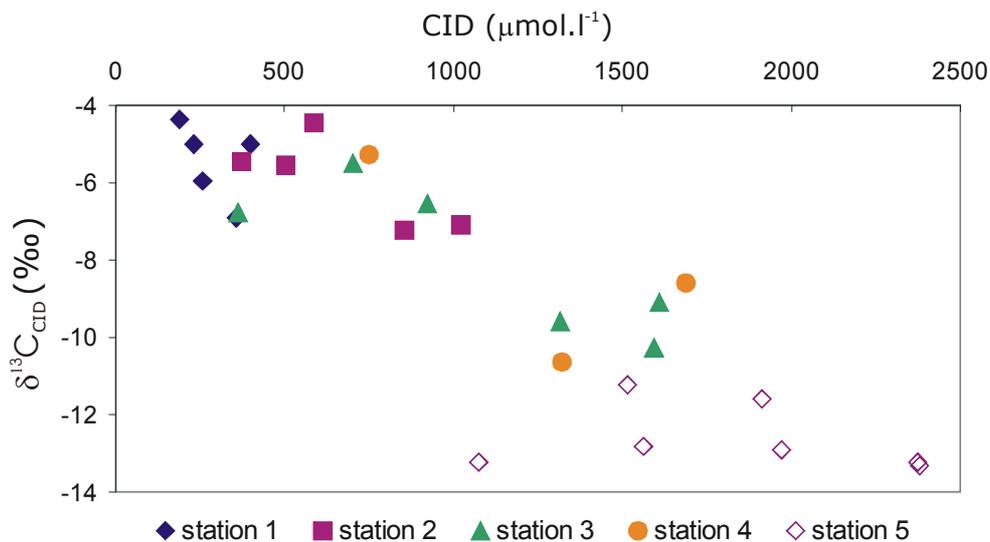


Figure 56 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la concentration du CID dans les eaux de surface du bassin versant de la Têt

b. Rôle du carbone organique

Les teneurs en COD mesurées sur l'ensemble du bassin sont assez homogènes. Il n'y a pas, ou très peu, de variations spatiales. Cependant temporellement, on observe les teneurs les plus fortes durant les mois d'avril (avril 2001 et 2002), où l'on atteint des valeurs de $5 \text{ à } 6 \text{ mg.l}^{-1}$ alors que durant les autres missions, les teneurs sont de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ mg.l}^{-1}$. Cette forte augmentation en avril peut s'expliquer par la reprise de l'activité biologique après la période hivernale (après la fonte des neiges).

Par contre, on n'observe pas de relation avec les isotopes de CID ($\delta^{13}\text{C}$) (Figure 57). Ce résultat met en évidence le fait que le contrôle n'est quasiment effectué que par les échanges avec le CO_2 atmosphérique et la dissolution des roches carbonatées. Cette hypothèse est en accord avec les relations que nous avons mis en évidence entre le CID et sa signature isotopique. En effet nous avons vu que pour les stations amont, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique et la teneur en COD n'influence pas $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, même durant les périodes printanières (avril et mai) où la teneur en COD est importante (6 mg.l^{-1}). Ensuite sur la partie intermédiaire du bassin, la signature isotopique est représentative de la contribution de carbone provenant de la dissolution des roches carbonatées par le CO_2 des sols. Dans la partie aval (station 5), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a des valeurs plus négatives (au alentours de -13%), ceci indique une origine biogénique. Cependant, on ne voit pas non plus pour cette station de relation avec le COD comme on a déjà pu l'observer sur d'autre bassin comme par exemple le Strengbach, ou les fleuves de Patagonie (cette étude).

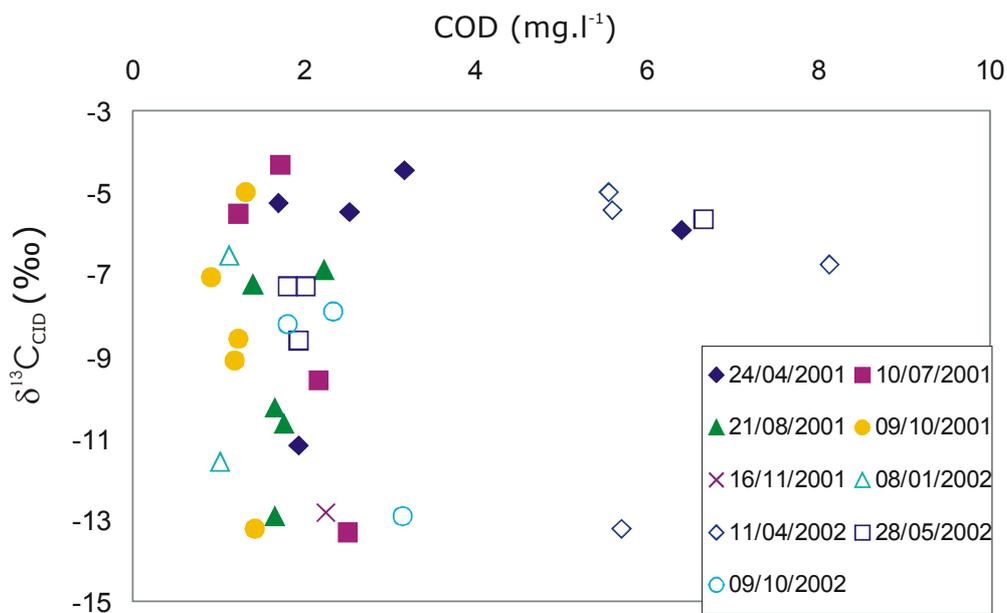


Figure 57 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la teneur en COD lors des différentes campagnes de prélèvement sur le bassin versant de la Têt.

4. Conclusion

Nous avons vu que sur le bassin versant de la Têt, la signature isotopique du CID décroît de l'amont vers l'aval. Cette décroissance est observée à chacune des campagnes de prélèvement, quelque soit la saison. Il y donc une évolution spatiale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Temporellement, Nous ne disposons pas de données suffisantes pour observer des variations saisonnières. Ces deux observations nous amène à penser que les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont dues à différentes sources sur le bassin.

En effet, nous avons mis en évidence que pour les stations amont (stations 1 et 2), le contrôle est exclusivement effectué par le CO_2 atmosphérique. Le rôle joué par la matière organique des sols et la respiration racinaire, qui donne leur signature isotopique au CO_2 du sol, est masqué par ces échanges avec l'atmosphère. Un résultat similaire a été observé par Cerling (1991) sur un bassin versant de montagne pendant la saison hivernale. Dans le cas de notre étude sur le bassin versant de la Têt, nous observons que le contrôle, sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, par le CO_2 atmosphérique est constant tout au long de la saison.

Dans la partie intermédiaire du bassin versant, aux stations 3 et 4, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ montrent que le CID provient essentiellement de la dissolution des roches carbonatées, qui se situent entre les stations 2 et 3. Cette observation à l'aide du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est confirmé par l'augmentation de l'alcalinité entre les stations 2 et 3. Dans cette partie du bassin, se situe le barrage de Vinça, entre les stations 3 et 4. La présence de ce barrage ne modifie pas la signature isotopique du CID. Le temps de résidence de l'eau n'est pas suffisant pour permettre de voir un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique, comme par exemple sur le Saint-Laurent (Yang *et al.*, 1996) ou sur certains fleuves de Patagonie (Brunet *et al.*, 2004).

En aval, dans la plaine du Roussillon (station 5), les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont les plus négatives. Le signal varie légèrement autour d'une valeur de -12‰ . Ceci nous indique la présence d'un autre source de carbone : le CO_2 des sols dans la plaine. Ce CO_2 , provenant de la dégradation de matière organique et de la respiration racinaire de la végétation, va donner une signature négative au CID dans les eaux de surface.

IV. LES BASSINS VERSANTS DE L'HERAULT ET DU RHONE

1. Présentations des bassins versants

Les bassins versants de l'Hérault et du Rhône sont deux bassins fluviaux qui drainent la région Sud-est de la France. Leurs exutoires se situent dans le Golfe du Lion (Mer Méditerranée). Cette étude sur la signature isotopique du CID s'inscrit également dans le cadre du projet ORME (Observatoire Régional Méditerranéen sur l'Environnement).

Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas de données pour étudier spatialement ces bassins. En effet, les prélèvements sur ces deux bassins sont effectués uniquement aux stations aval, avec un pas d'échantillonnage mensuel. Cette étude nous permettra néanmoins de caractériser les signaux isotopiques de ces flux de carbone exportés vers le Golfe du Lion.

A ce jour, seulement une partie des échantillons a été analysée, ce qui ne nous permet pas d'étudier les variations de ce $\delta^{13}\text{C}$ sur un cycle annuel.

Notons également que Aucour *et al.* (1999) ont réalisé une étude spatiale et temporelle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur le bassin du Rhône. (sur la période mars 1996 – septembre 1996).

a. L'Hérault

Le bassin versant de l'Hérault draine une superficie de 2500 km² et parcourt 150 Km avant de se jeter dans la mer Méditerranée. D'un point de vue géologique, le bassin peut se diviser en trois parties :

Le bassin amont : cette région est dominée par des silicates (batholite hercynien). Le sous-sol paléozoïque est constitué de schistes cambrien, de métacalcaires et de métadolomites.

La partie intermédiaire du bassin est constituée d'argiles et grès triasiques avec quelques évaporites constituant une couverture mésozoïque près de la zone des mines Pb-Zn des Malines et autour de la zone uranifère du bassin péliétique (permien) de Lodève. Les couches supérieures sont formées par des calcaires avec quelque dolomites, argiles et marne-calcaires. Les calcaires du Jurassique et du Crétacé sont pliés et fortement karstifiés.

Le bassin aval est constitué de la plaine alluviale, avec des dépôts tertiaires et quaternaires.

La végétation du bassin est caractérisée par des chênes, hêtres et sapins dans la partie amont, une végétation de type méditerranéenne sur la zone carbonatée et par une zone agricole, principalement viticole dans la plaine.

Le climat est de type méditerranéen sub-humide, caractérisé par des irrégularités du régime des précipitations. La précipitation moyenne annuelle est de 750 mm.

b. Le Rhône

Le Rhône, long de 816 Km, draine une bassin de 97 800 Km². Le débit annuel mesuré sur la période 1965-1997 est de 54 km³ par an (Pont, 1997). La géologie de ce bassin est caractérisée par des roches carbonatées et des roches sédimentaires siliceuses et carbonatées. Le bassin du Rhône, qui prend sa source en Suisse, s'étend sur quatre zones montagneuses : Les Alpes, le Jura, les Cévennes et les Vosges.

2. Résultats

L'ensemble des résultats obtenus pour ces deux bassins sont répertoriés dans le Tableau XVIII.

Tableau XVIII : $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface de l'Hérault et du Rhône

Hérault		Hérault		Rhône	
Date	$\delta^{13}\text{C}$	Date	$\delta^{13}\text{C}$	Date	$\delta^{13}\text{C}$
11/03/2002	-11,0	23/03/2003	-11,9		
26/03/2002	-11,5	26/05/2003	-10,9	07/02/2001	-10,7
05/04/2002	-10,4	27/06/2003	-11,39	01/03/2001	-10,0
12/04/2002	-14,4 (*)	28/07/2003	-10,56	02/04/2001	-11,0
04/02/2003	-10,9	25/08/2003	-10,03	20/04/2001	-10,9
03/03/2003	-12,3				

(*) valeur non garantie à cause d'une fuite lors de l'extraction sur la rampe

a. L'Hérault

A ce jour, nous avons seulement des données sur la période du 11 mars 2002 au 12 avril 2002 (quatre échantillons) et sur la période du 03 mars au 25 août 2003 (un échantillon par mois). Les résultats sont présentés sur la Figure 58. Ces résultats préliminaires montrent que le signal isotopique du CID ne varie quasiment pas. En effet, les résultats obtenus sont compris entre -12‰ et -10‰, à l'exception de l'échantillon du 12 avril 2002, où l'on a mesuré une valeur de -14,4‰. Cependant, lors de l'extraction de cet échantillon, une possible fuite a été remarquée. Ceci ne nous permet pas de confirmer cette valeur.

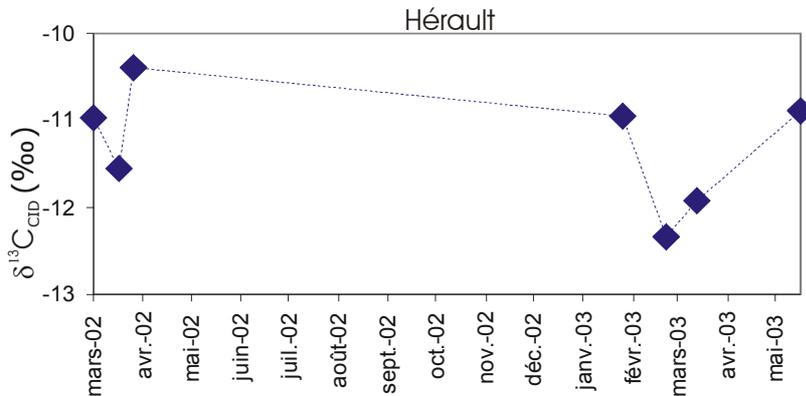


Figure 58 : Variations temporelles du $\delta^{13}C_{CID}$ sur l'Hérault

b. Le Rhône

Comme pour le bassin de l'Hérault, nous avons seulement quelques résultats à l'exutoire du bassin sur la période du 07 février au 20 avril 2001. Les valeurs que l'on observe sont similaires à celles de l'Hérault, avec une valeur moyenne de $-10,65\text{‰}$.

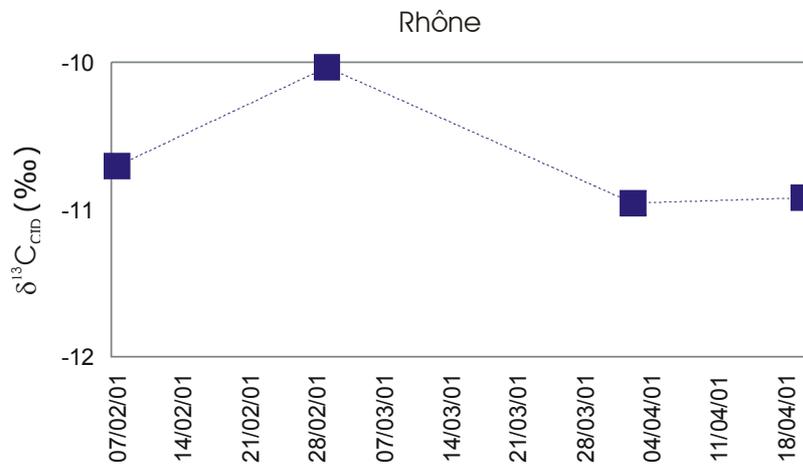


Figure 59 : Variations temporelles du $\delta^{13}C_{CID}$ sur le Rhône

3. Discussion

A ce jour, le peu de données que nous avons sur ces deux bassins versants ne nous permettent pas de déterminer tous les mécanismes qui entrent en jeu dans le transport de CID par ces fleuves. Mais elles nous donnent une première idée sur ces

processus et nous renseignent sur la signature isotopique du flux de CID exporté par ces deux fleuves de la Méditerranée.

Sur le bassin de l'Hérault, le suivi mensuel sur l'année 2003 montre que le signal est homogène tout au long de cette année d'étude. La valeur moyenne de -10‰ est en accord avec la lithologie du bassin. En effet, en considérant que le CID provient de la dissolution des carbonates par le CO_2 des sols, sa signature isotopique est voisine de -10‰ . Cette valeur de -10‰ est proche de celle observée sur des petits bassins carbonates dans les Pyrénées (Dandurand *et al.*, 1982) ou aux U.S.A. (Kendall *et al.*, 1992). Le fait que le signal soit homogène quelque soit la saison indique que la contribution de CID est constante toute au long de la période étudiée.

Sur le bassin du Rhône, nous n'avons pas encore assez de données pour essayer de déterminer des variations, mais ces premiers résultats sont en accord avec ceux de Aucour *et al.* (1999) qui observent un signal de -10‰ à l'exutoire du bassin. Ce résultat indique, comme sur le bassin de l'Hérault, que le CID provient de la dissolution des carbonates sur le bassin.

4. Conclusion

Ces résultats préliminaires sur les bassins versants de l'Hérault et du Rhône indiquent que le CID est produit par la dissolution des carbonates par le CO_2 des sols. Nous n'observons pas de variations saisonnières à l'exutoire de ces bassins, ce qui nous laisse penser, à priori, que la lithologie de ces bassins est le facteur dominant sur le CID, quelque soit la saison.

V. LES BASSINS VERSANTS DE L'INDE

1. Présentation des bassins

Nous avons étudié neuf des principaux bassins versants des fleuves indiens : le Gange, le Brahmapoutre, le Mahanadi, le Godavari, le Krishna, le Cauvery, le Nethravati, le Tapti et le Narmada. Le climat de l'Inde est caractérisé par le mécanisme de Mousson. La mousson débute au mois de juin et se termine fin septembre.

Les bassins **du Gange et du Brahmapoutre** (G-B), avec une superficie de $1,66.10^6 \text{ km}^2$ drainent plusieurs pays : l'Inde, le Tibet, le Népal, le Bhoutan et le Bangladesh. Leurs exutoires se situent dans le Golfe de Bengale. Les débits annuels de

ces fleuves sont de 459.10^9 m^3 et 612.10^9 m^3 respectivement (GDRC, 1994). Ces bassins peuvent se diviser en quatre régions : la plaine du G-B, les montagnes et plateaux indiens (au Sud de la plaine), l'Himalaya et le Sud du plateau du Tibet. Ces quatre zones du bassin correspondent à des superficies respectives de 42%; 20% ; 18% et 16% de la superficie totale du bassin. Ces différentes régions contribuent respectivement à 32% ; 9% ; 52% et 7% du débit total (Galy et France-Lanord, 1999). Ceci montre l'importance de la chaîne Himalayenne. D'un point de vue géologique, le sud des plateaux tibétains est formé par des terrains appartenant à la série des sédiments Tethien (TSS), composé principalement de roches carbonatées et sédiments clastiques. Dans la zone himalayenne, les roches sont des ortho et para-gneiss, des migmatites et des marbres fortement métamorphisés. Dans la partie basse de l'Himalaya, ce sont principalement des sédiments précambrien métamorphisés. Et enfin dans la plaine, on trouve des sédiments détritiques du mio-pliocène. Le climat sur ces bassins est très différents selon la région. En effet, le sud et la plaine sont fortement affectés par la mousson alors que les plateaux tibétains correspondent à une région froide et aride.

Le Mahanadi, qui se situe au Sud du bassin du Gange, draine un bassin de $1,42.10^5 \text{ km}^2$. Long de 850 km, il déverse dans le Golfe de Bengale $5,1.10^{10} \text{ m}^3/\text{an}$ d'eau et 27.10^6 tonnes de matières en suspension. Notons que 99% des MES sont exportées pendant la période de la mousson (Ray *et al.*, 1995). La géologie de ce bassin est caractérisée par des granites, gneiss et schistes du précambrien, des calcaires, grès et schistes argileux du carbonifère supérieur et du trias inférieur. Le delta est composé de dépôts alluviaux récents.

Le Godavari et le Krishna se situent au sud du Mahanadi. Avec une superficie de $3,1.10^5 \text{ km}^2$ et un débit de $1,05.10^{11} \text{ m}^3/\text{an}$, le Godavari est le troisième plus grand bassin indien (Sarin *et al.*, 1985). La géologie est composée de basaltes des trappes du Deccan (48%), des granites, khondalites et charnockites de l'archéen (39%), de roches sédimentaires du précambrien et du Gondwana (11%) et de dépôts alluviaux dans la région estuarienne (2%) (Bishkam et Subramanian, 1988). Le climat est semi-aride, à l'exception de la saison de la mousson (mi-juin à fin octobre). 80% des précipitations ont lieu durant cette période, et contribuent à 85% du débit annuel (Gupta *et al.*, 1987). Le bassin du Krishna draine une superficie de $2,6.10^5 \text{ km}^2$. Son débit est de $6.10^{10} \text{ m}^3/\text{an}$. Les caractéristiques géologiques et climatiques sont semblables à celles du Godavari (Sarin *et al.*, 1985).

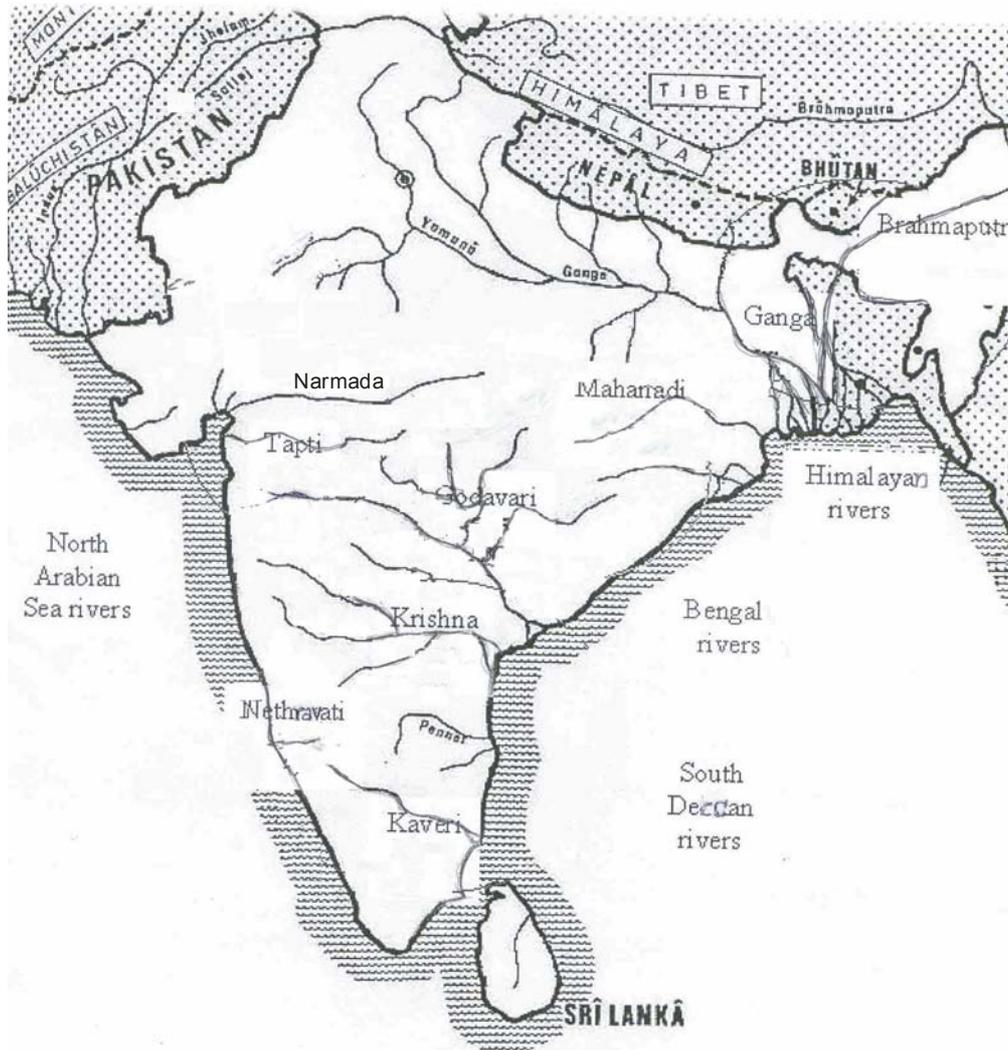


Figure 60 : Carte de localisation des neuf fleuves

Le bassin du Cauvery se situe dans le sud de l'Inde, son exutoire est sur la cote sud-est de l'Inde (cote de Coromandel). Sa superficie est de $9 \cdot 10^4$ km² (Ramanathan *et al.*, 1994). Le débit annuel est de $2 \cdot 10^{10}$ m³/an (Sharma et Rajamani, 2001). D'un point de vue géologique, les roches granitiques, gneiss et charnockites (archéen) sont dominantes. Le climat de cette région est semi-aride, la température moyenne est de 25°C, mais atteint les 40°C pendant l'été. Les précipitations annuelles sont de 1100 mm par an, dont 75% pendant la période de la mousson (juin-août). Pendant cette période, 73% du débit et 85% des MES sont exportés par le fleuve (Vaithyanathan *et al.*, 1992).

Le bassin du Nethravati se situe sur la cote sud-ouest de l'Inde, dont l'exutoire est proche de Mangalore, sur la cote Malabar. La superficie de ce bassin est de 4000 km². Long de 148 km, le Nethravati a un débit de $12 \cdot 10^9$ m³/an et exporte $140 \cdot 10^{10}$ g de MES par an (Shankar et Manjunatha, 1994). La géologie du bassin est caractérisée par

des roches du socle précambrien (granite, gneiss, charnockite) des latérites du tertiaire, des graviers et galets du quaternaire ainsi que des alluvions récents.

Le Tapti et le Narmada sont deux fleuves au nord de la péninsule, qui s'écoulent d'est en ouest pour se jeter dans la mer d'Oman. Leurs superficies sont de $0,62.10^5$ km² et $0,9.10^5$ km² respectivement et leurs débits sont de $1,8.10^{10}$ m³/an et $4,07.10^{10}$ m³/an respectivement. Ces deux fleuves drainent des bassins sur des terrains basaltiques (trappes du Deccan). Notons que la mousson contribue à 77% et 94% du débit pour le Tapti et le Narmada respectivement (Borole *et al.*, 1982).

Tableau XIX : Caractéristiques hydrologiques des neuf bassins

Fleuves	Superficie km ²	Débit km ³ /an	Références
Gange	$1,05.10^6$	459	GDRC, 1994
Brahmapoutre	$0,58.10^6$	612	GDRC, 1994
Mahanadi	$1,42.10^5$	51	Ray <i>et al.</i> , 1995
Godavari	$3,1.10^5$	105	Sarin <i>et al.</i> , 1985
Krishna	$2,6.10^5$	60	Sarin <i>et al.</i> , 1985
Cauvery	9.10^4	20	Ramanathan <i>et al.</i> , 1994
Nethravati	4000	12	Shankar et Manjunatha, 1994
Tapti	$0,62.10^5$	18	Borole <i>et al.</i> , 1982
Narmada	$0,9.10^5$	40,7	Borole <i>et al.</i> , 1982

Les caractéristiques hydrologiques de ces bassins sont résumées dans le Tableau XIX. Ces neuf fleuves ont été prélevés, à des stations proches de l'exutoire, au cours de deux missions : la première mission s'est déroulée en février 2001, pour obtenir des données en période pré-mousson, c'est-à-dire, pendant la saison sèche. La seconde mission s'est déroulée en août 2001, au cours de la mousson. La localisation des bassins et des stations de prélèvements est présentée sur la Figure 60.

2. Résultats

Les résultats obtenus sur ces neuf fleuves à deux saisons différentes nous permettent d'étudier si la mousson a une influence sur la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Le peu de données ne permet pas de comprendre spatialement, pour chaque fleuve, l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mais nous renseigne sur le signal du flux de CID exporté par ces fleuves. Les résultats sont reportés dans le Tableau XX.

Tableau XX : $\delta^{13}\text{C}$ du CID mesurés dans les neuf fleuves au cours des deux missions (février et août 2001)

Fleuves	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (‰)	
	Mission 1	Mission 2
Gange	-5,8	-8,4
Brahmapoutre	-7,1	-7,4
Mahanadi	-8,1	-11,5
Godavari	-8,8	-12,1
Krishna	-8,3	-8,2
Cauvery	-9,2	-8,8
Nethravati	-9,1	-14,3
Tapti	-8,1	-12,2
Narmada	-	-11,1

Le Gange et le Brahmapoutre ont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ les plus fortes (entre -8‰ et -5‰) quelle que soit la période de prélèvement. Ceci reflète la contribution des carbonates et les échanges avec le CO_2 atmosphérique dans la plaine du Gange. Ce résultat est similaire à ceux obtenus par Galy et France-Lanord (1999).

Le Mahanadi, Krishna et Tapti ont des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'ordre de $-8,1\text{‰}$ pendant la saison sèche. Le Godavari est légèrement plus négatif avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de $-8,8\text{‰}$. Les valeurs les plus négatives ($-9,2\text{‰}$) sont observées sur le Cauvery et le Nethravati. Ces résultats indiquent que, pour tous ces bassins, il y a des échanges avec le CO_2 atmosphérique qui tendent à amener le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ vers des valeurs moins négatives. En effet, compte tenu de la lithologie de ces bassins, les roches carbonatées sont peu ou pas présentes, donc le CID provient uniquement du CO_2 des sols qui a participé à l'altération des roches, principalement des roches granitiques et basaltiques, selon les bassins versants. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ d'une telle source est attendue vers des valeurs de -15‰ , voir légèrement moins avec la présence de cultures de type C4 dans les plaines (sorgho, millet). Or les valeurs observées sont comprises entre $-9,5\text{‰}$ et -8‰ . Cette différence est due à des échanges avec le CO_2 atmosphérique.

Pendant la saison de la mousson, on observe une diminution des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour l'ensemble des fleuves, à l'exception du Brahmapoutre, Krishna et du Cauvery.

Pour le Gange, Mahanadi et Godavari, dont les exutoires se situent dans le Golfe de Bengale, la diminution est comprise entre $2,6\text{‰}$ et $3,4\text{‰}$. Pour les fleuves de la cote Ouest, Tapti et Nethravati (On n'a pas de données pour le Narmada en saison sèche, mais pendant la mousson, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est du même ordre que celui du Tapti, $-11,1\text{‰}$) la diminution est plus importante, entre $4,1\text{‰}$ et $5,2\text{‰}$. Cette chute des signatures isotopiques du CID durant la période de la mousson signifie que l'équilibrage avec le CO_2 atmosphérique est moins efficace et que le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est plutôt réalisé par l'origine biogénique du CID. Sachant que pendant cette période, la contribution, en terme

de débit ou de MES exportés, est de 80%, l'altération est donc beaucoup plus importante.

3. Discussion

a. Relation avec la $p\text{CO}_2$

La $p\text{CO}_2$ dans les fleuves varie entre $10^{-3,83}$ atm et $10^{-2,97}$ atm lors de la saison sèche et entre $10^{-3,5}$ atm et $10^{-2,96}$ atm au cours de la mousson. Même si les gammes de variations de l'ensemble de ces fleuves est la même lors des deux saisons, on observe que, pour chaque fleuve, à l'exception du Cauvery, la $p\text{CO}_2$ est plus forte pendant la saison de mousson (août 2001). Cette augmentation peut s'expliquer par un apport plus important de CO_2 des sols.

La Figure 61 représente l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la $p\text{CO}_2$. Sur le bassin du Gange, la $p\text{CO}_2$ ne varie pas entre les deux saisons, seule le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diminue pendant la mousson. Ceci indique que la contribution des roches carbonatées est moindre : par contre, ce sont les roches cristallines de l'Himalaya qui sont altérées pendant la mousson, et qui ont donc un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ plus négatif. Le Brahmapoutre a une $p\text{CO}_2$ et un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à peu près constant et la composition isotopique du CID ne semble pas affectée par la mousson.

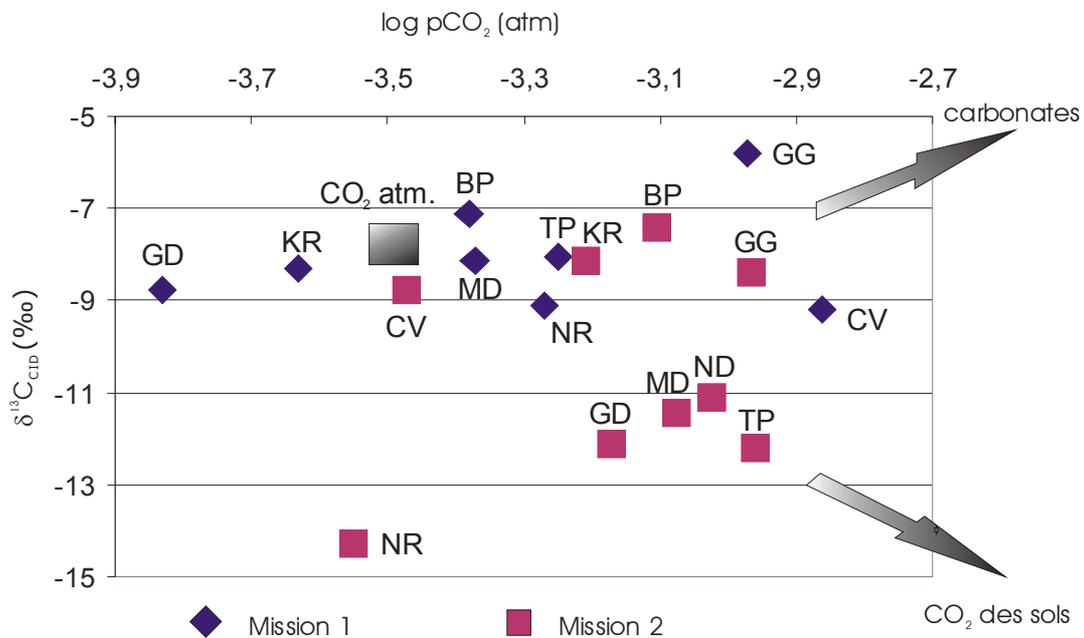


Figure 61 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la $p\text{CO}_2$ lors des deux missions

(GG : Gange, BP : Brahmapoutre, MD : Mahanadi, GD : Godavari, KR : Krishna, CV : Cauvery, NR : Nethravati, TP : Tapti, ND : Narmada). Les trois sources de carbone sont représentées : l'atmosphère, le CO_2 des sols et les roches carbonatées

Sur le Mahanadi et le Godavari, les $p\text{CO}_2$ durant la saison sèche sont en équilibre, voire même inférieures à celle de l'atmosphère. De plus, leurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indiquent aussi une contribution atmosphérique. Pendant la saison de mousson, les $p\text{CO}_2$ sont plus fortes (aux alentours de 10^{-3} atm) et les $\delta^{13}\text{C}$ sont plus négatifs. Ceci indique que la signature provenant du CO_2 des sols est plus marquée pendant cette période.

Une évolution similaire est observable sur le Tapti. Sur le Narmada, on observe aussi une $p\text{CO}_2$ plus forte durant la saison de mousson.

Le Krishna, dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est constant lors des deux missions, a une $p\text{CO}_2$ qui passe de $10^{-3,6}$ atm en saison sèche à $10^{-3,2}$ atm pendant la mousson. Comme dans les autres fleuves, la $p\text{CO}_2$ est plus forte en août, indiquant que le CID provient essentiellement des sols. Cependant, ceci n'est pas visible sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

Le Cauvery et le Nethravati ont un comportement différent des autres fleuves. Les $p\text{CO}_2$ sont plus fortes pendant la saison sèche que pendant la période de mousson. Les eaux de ces fleuves sont en équilibre avec le CO_2 atmosphérique en août. Pour le Cauvery, il n'y a pas de relation avec le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, car celui-ci est constant lors des deux missions. Dans le cas du Nethravati, la diminution de la $p\text{CO}_2$ en août s'accompagne d'une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Ce résultat est inverse à ceux des autres fleuves. En effet, ces deux paramètres indiquent des tendances inverses : la $p\text{CO}_2$ montre que le CID est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique durant la mousson, alors que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre que le contrôle par le CO_2 atmosphérique est plus important pendant la saison sèche. Ce résultat indique, pour ce fleuve, que le CO_2 atmosphérique n'est pas la facteur dominant qui contrôle le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

A l'exception du Cauvery et du Nethravati, on observe que la $p\text{CO}_2$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montrent un contrôle atmosphérique pendant la saison sèche. Durant la saison humide (août), les $p\text{CO}_2$ sont plus élevées et les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus négatifs. Il y a donc un contrôle plus efficace par le CO_2 des sols, au détriment du contrôle par le CO_2 atmosphérique.

b. Relation avec le rapport CO_2 /alcalinité

Nous avons reporté sur la Figure 62 le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport CO_2 /alcalinité calculé ainsi que les courbes d'évolution théorique du $\delta^{13}\text{C}$ dans les eaux basées sur différentes valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 . Pour chaque bassin étudié, en saison des pluies (août 2001), les mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus négatives et les rapports CO_2 /Alcalinité sont légèrement plus élevées que celles en saison sèche, à l'exception des résultats sur le Cauvery. On observe donc deux nuages, correspondant aux deux missions. Le premier nuage, correspondant à la mission en basses eaux (février 2001), se situe entre les courbes théoriques d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 comprises entre -22‰ et -18‰. Pour le deuxième groupe (échantillons en hautes eaux, août 2001), le

nuage de points se situe entre les iso courbes dont les $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 sont comprises entre -27‰ et -20‰ . Ce résultat montre que le signal isotopique du CID est plus influencé par une contribution de CO_2 biogénique en hautes eaux. Notons que dans cette hypothèse, la contribution de la dissolution des roches carbonatées est négligée ainsi que la végétation de type C4.

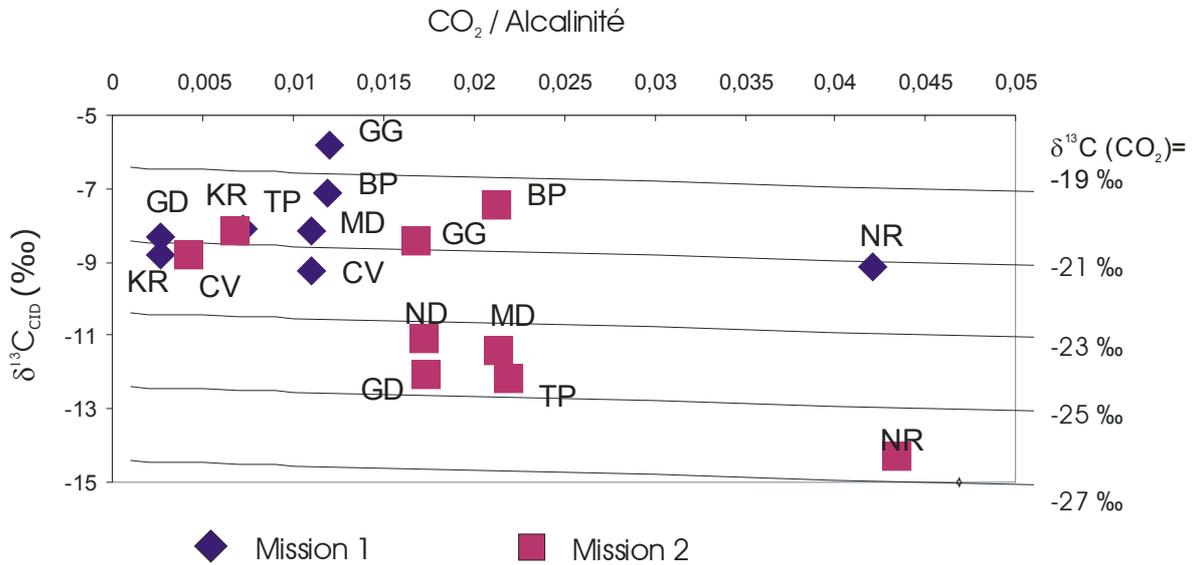


Figure 62 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport CO_2 /alcalinité

Les courbes en pointillés représentent les évolutions théoriques du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en équilibre avec une signature isotopique du CO_2

c. Rôle du Carbone Organique Dissous

Nous venons de voir que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est principalement contrôlé par le CO_2 atmosphérique durant la saison sèche, mais que ce contrôle est moins efficace pendant la saison humide. Durant la saison humide, le CO_2 des sols est aussi un facteur qui influence le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Pour vérifier cette hypothèse, il est intéressant de regarder la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le COD dans les eaux de surface. La Figure 63 représente cette relation.

Sur le Brahmapoutre, le Krishna et le Cauvery, dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est constant lors des deux missions, il n'y a pas de relation. La teneur en COD est constante entre les deux missions, sauf pour le Krishna où elle est deux fois plus faible au mois d'août (saison humide). Cette diminution peut s'expliquer par un effet de dilution.

Pour le Tapti, on observe aussi une diminution de la teneur en COD lors de la saison humide. Cela signifie que l'effet de dilution masque les apports plus importants de

carbone (provenant des sols) lors de la mousson. Par contre cet apport par le sol est visible sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CID.

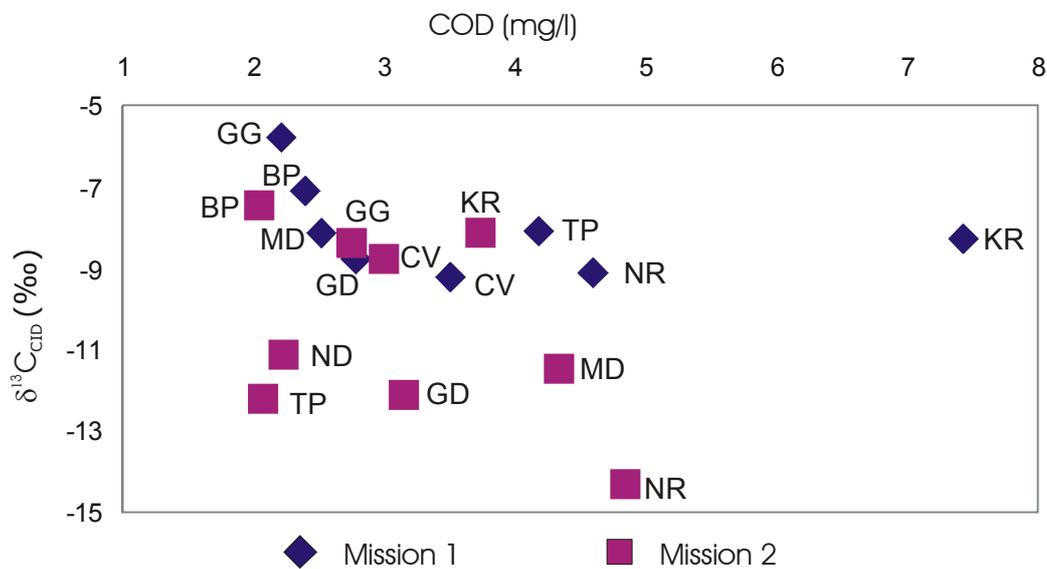


Figure 63 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (en ‰) et la teneur en COD (mg/l)

Pour les autres fleuves, Gange, Mahanadi, Godavari et Nethravati, les teneurs en COD sont plus importantes lors de la saison humide. Ceci reflète des processus d'altération plus efficace. Cette observation est en accord avec les données du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. En effet, nous avons vu que, durant la période de mousson, la signature isotopique du CID montre que la contribution du CO_2 des sols est plus importante que celle du CO_2 atmosphérique. Cette relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la teneur en COD indique que lorsque la teneur en COD est élevée, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est contrôlé par la signature du CO_2 des sols. Cette relation illustre le fait que le CO_2 des sols et le COD proviennent essentiellement de la même source : la matière organique des sols et la végétation.

d. Isotopes du Carbone Organique

Nous avons fait faire des analyses isotopiques du COD et du COP. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau XXI.

Les analyses isotopiques du COD ont été réalisées au Laboratoire des isotopes stables, à Ottawa, Canada. Les résultats obtenus pour l'ensemble des fleuves varient entre $-26,6\text{‰}$ et $-23,2\text{‰}$. Le signal isotopique du COD est assez homogène sur l'ensemble de ces fleuves et ne montre que de faibles variations entre la saison sèche et la saison humide. On peut donc supposer que la source de COD est identique quelque soit la saison, de plus, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ montrent que ce carbone est issu principalement de végétation de type C3. Ce résultat est un peu surprenant car il ne fait pas apparaître la contribution des végétations de type C4 présentes sur les bassins du

Gange et de la Narmada (Les bassins de ces deux fleuves étant ceux où le rapport C3/C4 est le plus faible).

Tableau XXI : $\delta^{13}\text{C}$ du COD pour les deux missions et concentration (en % du poids de MES) et $\delta^{13}\text{C}$ du COP lors de la première mission (février 2001)

Fleuves	$\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ (‰)	COP (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ (‰)
	Mission 1	Mission 2	Mission 1	Mission 1
Gange	-25,1	-23,2	0,07	-26,1
Brahmapoutre	-25,6	-25,4	0,25	-23,1
Mahanadi	-25,2	-25,4	1,35	-24,2
Godavari	-25,7	-24,9	0,85	-28,3
Krishna	-23,6	-23,3	2,06	-24,4
Cauvery	-23,3	-25,8	-	-
Nethravati	-26	-25,4	0,79	-27,9
Tapti	-25,3	-27	0,94	-26,6
Narmada	-23,4	-26,6	0,12	-19

Les analyses de teneur et de la composition isotopique du COP ont été réalisées sur les échantillons de la première mission seulement. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire des isotopes stables, CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), Université de Sao Paulo, campus de Piracicaba, Brésil. Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ varient entre $-28,8\text{‰}$ et $-23,1\text{‰}$ pour l'ensemble des fleuves, à l'exception du Narmada. Pour ces fleuves, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ reflète une matière organique issue de végétation de type C3. Ces résultats sont semblables à ceux observés sur le COD et indiquent aussi que la source est la végétation de type C3. Par contre pour le Narmada, Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ est de -19‰ . Ce résultat indique un mélange entre du carbone organique provenant de végétation de type C3 et C4.

La Figure 64 représente l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique dissous en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans les principaux fleuves indiens lors des deux missions de prélèvement. Nous n'observons pas de relation claire comme celle que nous avons mis en évidence avec la teneur en COD. Ceci peut s'expliquer par la modification de la signature isotopique du CID par le CO_2 atmosphérique. En effet nous avons vu que le rôle du CO_2 atmosphérique n'a pas la même influence lors des deux missions. En saison de mousson, son impact est moins important, alors que le $\delta^{13}\text{C}$ du COD est assez homogène au cours des deux missions. Cependant on observe une tendance générale, avec les valeurs les plus négatives du $\delta^{13}\text{C}$ du CID qui correspondent aux valeurs les plus négatives du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$. Ceci confirme donc le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le processus d'oxydation de matière organique.

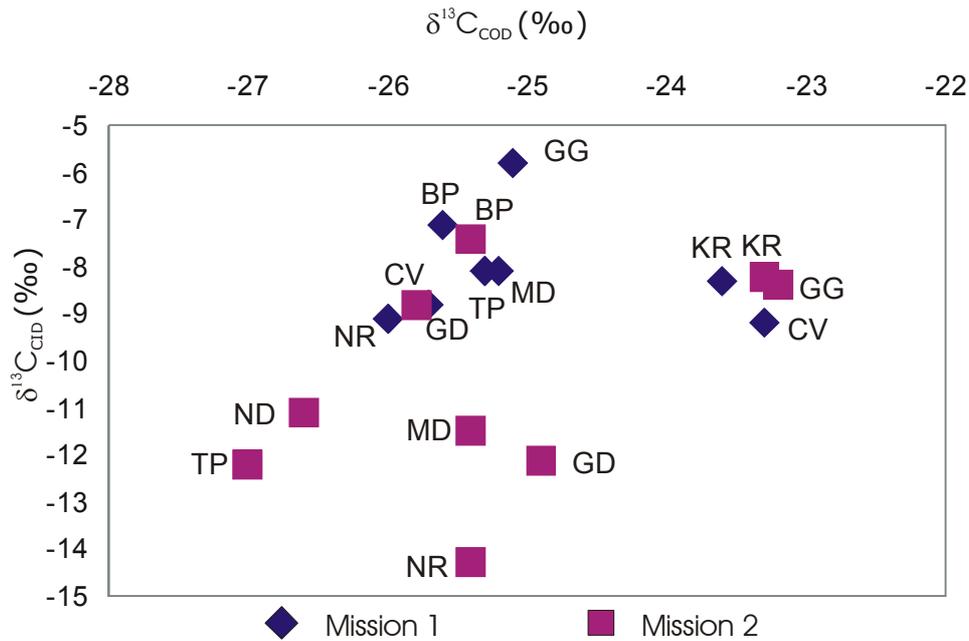


Figure 64 : Relation entre les compositions isotopiques du carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de surface des fleuves de l'Inde

4. Conclusion

Cette étude est la première du genre à réaliser une cartographie des signaux isotopiques du carbone inorganique dissous (CID) sur l'ensemble des principaux fleuves indiens, au cours de deux saisons : la saison sèche (février) et pendant la période de mousson (août). Durant la saison de pré-mousson (février 2001), nous avons observé des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ qui varient entre $-9,2\text{‰}$ et $-5,8\text{‰}$. Les signaux isotopiques sont un peu plus négatifs pendant la période de mousson (août 2001), variant entre $-14,3\text{‰}$ et $-7,4\text{‰}$.

Cette différence entre les deux missions s'explique par une contribution plus importante du CO_2 d'origine biogénique (produit dans les sols par la respiration racinaire ou par dégradation de matière organique) pendant la mousson. Ce résultat est en accord avec le fonctionnement hydrologique de ces bassins. En effet, pour l'ensemble de ces bassins, entre 70% et 95% du débit annuel et des charges dissoutes et particulières sont exportées pendant la saison de mousson. En saison sèche, les $\delta^{13}\text{C}$ sont élevés et les pCO_2 , proche d'un équilibre avec le CO_2 atmosphérique, nous indiquent que le CID est fortement influencé et contrôlé par le CO_2 atmosphérique. Pendant la période de mousson, les échanges avec le CO_2 atmosphérique sont toujours présent mais leur influence sur le $\delta^{13}\text{C}$ est moins prépondérante car l'influence du CID issue de l'altération

est plus importante. Notons aussi que ces valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ élevées pour le Gange et le Brahmapoutre sont aussi représentatives de l'altération des roches carbonatées.

Les données sur $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique nous renseignent sur l'origine de ce carbone (principalement pour distinguer le type de végétation, C3 ou C4). Pour le COD, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont comprises entre $-26,6\text{‰}$ et $-23,2\text{‰}$. Ces valeurs sont caractéristiques de carbone qui provient de végétation de type C3. Il en est de même pour les données du COP, à l'exception du Narmada ($\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$), qui indique un mélange de C3 et C4. Ces résultats sont assez surprenants pour les bassins du Gange et du Narmada et Tapti où l'on s'attendait à voir une contribution plus importante de carbone issue de la végétation C4. Notons de plus, une tendance entre les compositions isotopiques du carbone organique et inorganique. Ceci peut s'expliquer par la contribution et le contrôle du CO_2 atmosphérique qui n'a pas la même influence lors des deux missions.

VI. LE BASSIN DU PARANA ET DE L'URUGUAY

1. Présentation du bassin

Le Paraná et l'Uruguay forment le Rio de Plata. Celui-ci se jette dans l'Océan Atlantique Sud. Le bassin de la Plata, avec une superficie de $3,1 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, est le deuxième plus grand bassin de l'Amérique du Sud, derrière l'Amazone. Il s'étend entre la Serra de Goias, au sud du bouclier brésilien, et l'immense estuaire du Rio de la Plata. Il est aussi le 5^{ème} plus grand bassin versant à l'échelle de la planète.

D'environ 4000 Km de long, le Paraná naît, au Brésil, de la confluence de deux branches mères : le Paranaíba, qui prend sa source dans la Serra do Canastra, et le Rio Grande, provenant de la Serra da Mantiqueira, à 150 Km de Rio de Janeiro. Son affluent principal, le Paraguay, (confluence à Corrientes) prend sa source aussi au Brésil dans les plateaux de Mato Grosso, une région avec des savanes et des forêts tropicales. Le Paraguay reçoit deux affluents provenant de la cordillère des Andes, le Pilcomayo et le Bermejo. Les sources de ces deux fleuves dans les Andes se situent dans un région aride à semi-aride.

Le débit moyen du Paraná est de $470 \text{ km}^3/\text{an}$, ce qui le classe au rang de 6^{ème} fleuve. Les bassins du Paraná et de l'Uruguay sont considérés comme des bassins tropicaux car 50% de ces bassins sont à des latitudes tropicales. Le Paraná exporte $90 \cdot 10^6 \text{ t}$ de matière en suspensions par an (Depetris et Paolini, 1991). Notons que le Bermejo, avec une superficie de $0,13 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ (4% de la superficie totale du bassin du

Paraná) contribue à 44% de MES exportées vers l'Océan Atlantique Sud (Depetris et Paolini, 1991).

Après sa confluence avec le Paraguay, le Paraná forme une large plaine d'inondation de 900 Km de long et 30 Km de large. Cette plaine d'inondation est le lieu d'échanges d'eaux et de matières lors des saisons humides. Les variations du niveau d'eau du Paraná sont de l'ordre de 2 à 3 m (dus à la plaine d'inondation) (Depetris et Kempe, 1993). Notons aussi que le fonctionnement hydrologique du Paraná est affecté par le phénomène El Niño (Depetris *et al.*, 1996).

D'un point de vue lithologique, le bassin du Paraná est caractérisé par : 46% de roches détritiques argileuses, 25% de sables et grès, 13% de basaltes et le reste (16%) de carbonates (Henry *et al.*, 1996).

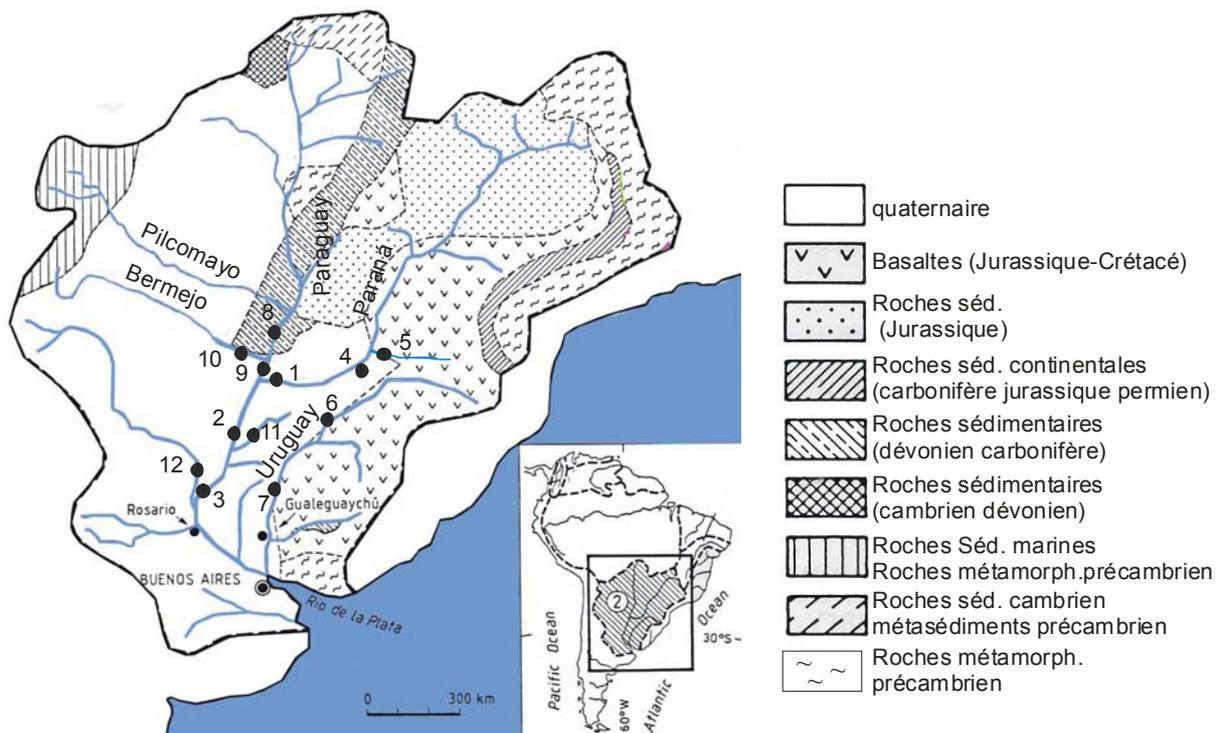


Figure 65 : Carte géologique du bassin du Paraná et localisation des stations (cf tableau XXII) de prélèvements (d'après Henry *et al.*, 1996).

Nous avons réalisé des prélèvements sur les bassins du Paraná et de l'Uruguay en Argentine. La mission s'est déroulée fin juin 2001 (du 28 juin au 6 juillet), pendant la saison sèche. Nous avons collecté 12 échantillons dont 2 sur l'Uruguay, 3 sur le Paraná, 4 sur des affluents du Paraná (Iguaçu, Paraná I Guaçu, Corrientes et Salado), 2 sur le Paraguay et 1 sur le Bermejo, affluent du Paraguay. La localisation des stations d'échantillonnage est présentée dans le Tableau XXII et la Figure 65.

Tableau XXII : Date et localisation des stations de prélèvement

Localisation		Station	Fleuve	Type de prélèvement
Sur la fig	Date			
65				
1	02/07/2001	Paseo de la patria	Paraná	Bateau
2	04/07/2001	Goya	Paraná	Bateau
3	05/07/2001	Paraná	Paraná	Bateau
4	30/06/2001	Monte Carlos	Paraná I guaçu	Pont
5	01/07/2001	Iguaçu	Iguaçu	Bateau
6	30/06/2001	Santo Tomé	Uruguay	Bateau
7	29/06/2001	Salto Grande	Uruguay	Pont
8	03/07/2001	Formosa	Paraguay	Bateau
9	02/07/2001	Paseo de la patria	Paraguay	Bateau
10	03/07/2001	RN 10	Bermejo	Pont
11	05/07/2001	Goya	Corrientes	Pont
12	05/07/2001	Esperanza	Salado	Pont
	12/1997 et 04/1998	Rosario	Paraná	Bateau
	12/1997 et 04/1998	Gualeyguachu	Uruguay	Bateau

Durant les campagnes de prélèvements des fleuves de Patagonie (Gaiero et al, 1999), entre 1995 et 1998, quelques échantillons ont été prélevés sur le Paraná, à la station de Rosario et sur l'Uruguay, à la station de Gualeyguachu. Les dates et localisations de ces prélèvements sont également présentées dans le Tableau XXII et la Figure 65.

2. Résultats

Nous avons réalisé des mesures isotopiques sur le CID mais aussi sur le COD, le COP dans les MES et dans les sédiments déposés sur les berges. Les gammes de variations des $\delta^{13}\text{C}$ des différentes formes de carbone sur les différents cours d'eau du bassin du Paraná sont présentées sur la Figure 66. Pour le carbone inorganique dissous, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ varient entre $-10,8\text{‰}$ et $-2,8\text{‰}$. Le carbone organique a des $\delta^{13}\text{C}$ entre $-27,7\text{‰}$ et $-19,5\text{‰}$.

Sur l'**Uruguay**, la signature isotopique du CID décroît entre la station amont et aval (de $-8,2\text{‰}$ à -10‰). Il en est de même pour le $\delta^{13}\text{C}$ du COD, passant de $-20,5\text{‰}$ à $-24,5\text{‰}$. Dans les sédiments, le $\delta^{13}\text{C}$ du COP, à la station amont, est 4‰ plus négatif

que le COD. A la station aval, le COP dans les MES a une signature isotopique identique à celle de COD (-23,6‰).

Le CID du **Bermejo** a un $\delta^{13}\text{C}$ de -7,9‰. Cette valeur indique une contribution du CO_2 atmosphérique. Pour le carbone organique, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ sont de -20,9‰, -23,1‰ et -23,4‰ pour le dissous, les sédiments de fond et les MES respectivement. Ces valeurs montrent que la végétation du bassin n'est pas exclusivement de type C3. En effet, si on considère deux pôles, les C3 avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -26‰ et les C4 avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -12‰, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique montrent un mélange avec 75% de C3 et 25% de C4. Ceci peut aussi expliquer la valeur plus élevée du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

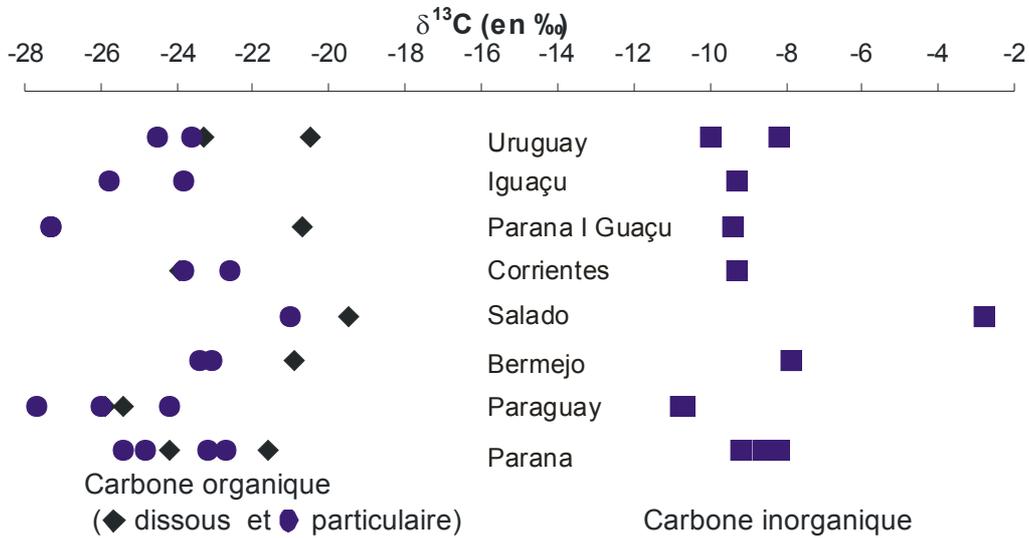


Figure 66 : Variations du $\delta^{13}\text{C}$ (en ‰) du carbone organique (COD, COP) et carbone inorganique (CID)

Sur le **Paraguay**, on n'observe pas de variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre les deux stations. Avec des valeurs de -11‰, le Paraguay a le signal le plus négatif observé sur l'ensemble du bassin. Les valeurs obtenues pour le carbone organique sont aussi les plus négatives du bassin. Le COD est aussi constant avec une valeur de -25,5‰. Pour le COP, il y a une diminution du signal. En amont, les $\delta^{13}\text{C}$ sont de -27,7‰ et -26‰ respectivement dans les sédiments et les MES. Ceci reflète la végétation C3 du bassin. Et en aval, les deux signaux atteignent une valeur de -24,2‰. Ceci peut s'expliquer par la contribution du Bermejo, qui est très riche en MES (environ 1g/l) et dont le $\delta^{13}\text{C}$ est moins négatif.

Dans sa partie amont, avant la confluence avec le Paraguay, le **Paraná** a des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de $-8,2\text{‰}$, $-21,6\text{‰}$, $-22,7\text{‰}$ et $-25,4\text{‰}$ pour le CID, COD, COP (sédiments) et COP (MES) respectivement. Le second prélèvement, en aval de la confluence avec le Paraguay, montre une légère diminution du $\delta^{13}\text{C}$ pour le CID et le COP. La valeur du COD est constante. Cette diminution du $\delta^{13}\text{C}$ est visible aussi à la station 3 (la plus en aval) pour chacune des formes de carbone. Les valeurs obtenues sont de $-9,2\text{‰}$, $-24,2\text{‰}$, $-24,8\text{‰}$ et $-23,2\text{‰}$ pour le CID, COD COP (sédiments) et COP (MES) respectivement. Cette diminution est cohérente avec la contribution du carbone provenant des eaux du Paraguay, dont les signaux isotopiques sont un peu plus négatifs que ceux du Paraná amont.

Le **Paraná I Guaçu** et l'**Iguaçu** sont deux affluents du Paraná dans sa partie amont. Le CID des ces deux fleuves ont des $\delta^{13}\text{C}$ de $-9,3\text{‰}$. Ces valeurs sont 1‰ plus négatives que celles observées dans le Paraná. Pour le **Paraná I Guaçu**, on observe une différence de 7‰ entre le $\delta^{13}\text{C}$ du COD et du COP. Le COP a une signature de -27‰ , représentant clairement le type de végétation du bassin (Forêt), alors que le COD a un signal de -20‰ . Sur le **Iguaçu**, nous n'avons pas de données sur le $\delta^{13}\text{C}$ du COD. Le COP a un $\delta^{13}\text{C}$ de $-23,8\text{‰}$ et $-25,8\text{‰}$ dans les sédiments et les MES respectivement. Ces résultats indiquent aussi que la végétation principale de ce bassin est de type C3.

Le **Corrientes** a un $\delta^{13}\text{C}$ du CID égal à celui du Paraná au niveau de sa confluence ($-9,3\text{‰}$). Pour le carbone organique, les résultats sur les différentes formes sont assez homogènes, autour d'une valeur de $-23,3\text{‰}$. Notons aussi dans ce fleuve la présence de CIP dans les sédiments avec un $\delta^{13}\text{C}$ de $-14,3\text{‰}$.

Le **Salado** se distingue par des valeurs très fortes de $\delta^{13}\text{C}$ ($-2,8\text{‰}$, $-19,5\text{‰}$, -21‰ et $-17,8\text{‰}$ pour le CID, COD, COP et CIP respectivement). Pour le CID, on interprète cette très forte valeur par la présence de carbonates en amont du bassin, et des échanges importants avec le CO_2 atmosphérique. Les données du carbone organique nous laissent aussi penser à une contribution non négligeable de plantes en C4.

A l'exception du Salado, les données du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les bassins du Paraná et de l'Uruguay varient entre -11‰ et -8‰ . Ces résultats indiquent à première vue que les deux facteurs contrôlant le $\delta^{13}\text{C}$ sont le carbone organique (CO_2 biogénique) et l'atmosphère. Pour le carbone organique, il semble que la végétation de type C3 soit la végétation dominante de ces bassins. Dans le cas du Salado, qui est un fleuve évaporitique, il est clair que les échanges avec le CO_2 atmosphérique ont le contrôle de la

signature isotopique du CID. De plus la dissolution de roches carbonatées, situé dans la partie amont de ce bassin, est aussi une source de CID dont le $\delta^{13}\text{C}$ est proche de 0‰.

Les données de missions précédentes (durant les campagnes de prélèvements sur les fleuves de Patagonie, entre 1995 et 1998) nous donnent des valeurs de $-7,4\text{‰}$, $-8,3\text{‰}$, $8,4\text{‰}$ et $-7,5\text{‰}$ sur le Paraná, à Rosario, une station un peu plus en aval que notre station. Sur l'Uruguay, à Guleguyachu (là aussi une station en aval) les $\delta^{13}\text{C}$ sont de $-6,6\text{‰}$, $-8,4\text{‰}$ et $-8,3\text{‰}$. Ces résultats, un peu moins négatifs que ceux de la mission de juillet 2001, semblent indiquer un contrôle plus important par le CO_2 atmosphérique. Les stations de ces prélèvements sont plus en aval que les stations de la mission de juillet 2001. On peut donc supposer que ces valeurs moins négatives reflètent un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère, qui augmente le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface dans les parties aval des ces bassins. Les mesures de débits ne sont pas disponibles, il est donc difficile de vérifier si cette différence est due à des variations de débits.

3. Discussion

Les données de cette étude nous permettent seulement d'avoir une image spatiale de la composition isotopique du CID dans le Paraná et ses affluents. Cette étude a été réalisée pendant la saison sèche (juillet 2001). Dans cette partie, nous discuterons tout d'abord des résultats obtenus durant cette mission, puis nous y ajouterons les données des missions précédentes.

a. Rôle du carbone inorganique

Comme nous l'avons vu dans les études précédentes, il est intéressant de regarder le comportement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ avec la pCO_2 , le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ et la teneur en COD dans les fleuves pour tenter de déterminer la contribution des diverses sources de carbone possibles et les processus biogéochimiques qui agissent dans les fleuves.

La pCO_2 est, comme le $\delta^{13}\text{C}$, homogène sur l'ensemble des bassins et varie entre 10^{-2} et 10^{-3} atm, à l'exception du Paraná I Guaçu et de l'Iguaçu avec des pCO_2 d'environ $10^{-1,5}$ atm. La Figure 67 représente l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ en fonction des pCO_2 calculées.

Pour l'**Uruguay**, la baisse du $\delta^{13}\text{C}$ ne s'accompagne pas de variations de la pCO_2 . Pour le **Paraná I Guaçu** et l'**Iguaçu**, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont identiques, mais les pCO_2 sont très différentes, avec une pCO_2 très forte pour le fleuve Iguaçu. Dans le cas de ces

deux fleuves, comme pour l'Uruguay, il ne semble pas y avoir de relation entre ces deux paramètres.

Par contre sur le **Paraná** et le **Paraguay**, on observe que la $p\text{CO}_2$ augmente de l'amont vers l'aval pendant que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diminue. On peut supposer que cette évolution reflète des processus d'oxydation de matière organique dans les fleuves. Il en est de même avec le **Corrientes** dont la forte $p\text{CO}_2$, $10^{-1,5}$ atm, est représentative de ce processus. Ce résultat est en accord avec les observations de Depetris et Kempe (1993). En effet, dans la plaine d'inondation, une partie non négligeable de carbone organique est labile, donc facilement oxydable.

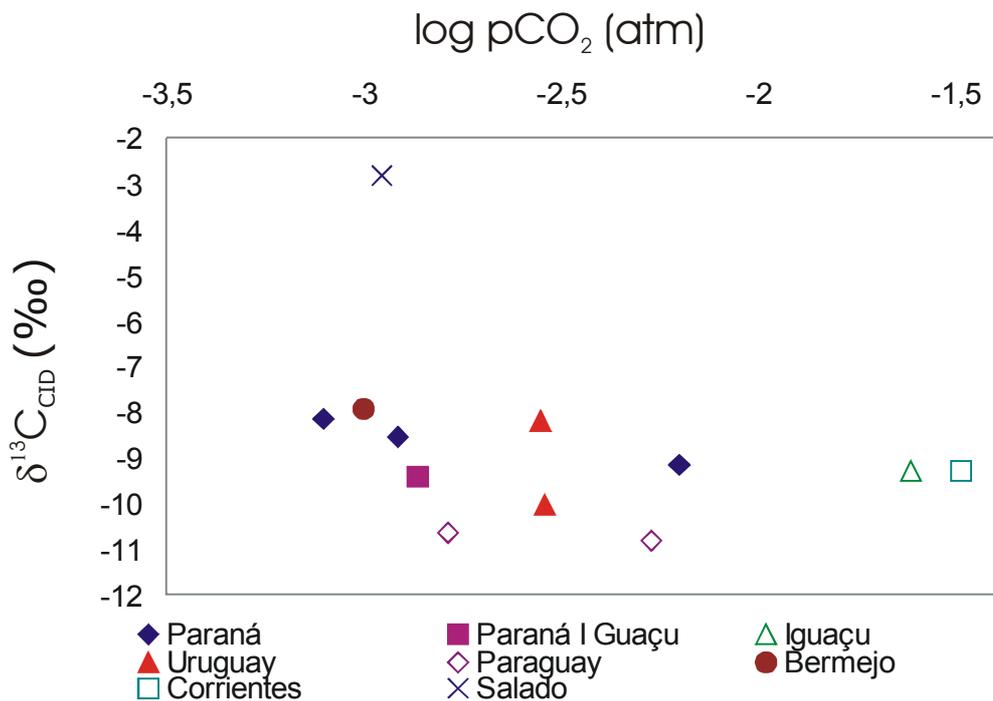


Figure 67 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le log de la $p\text{CO}_2$ dans les eaux

Dans le cas du **Bermejo**, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($-7,9\text{‰}$) et la $p\text{CO}_2$ (10^{-3} atm) indique une tendance à un équilibre entre le CID et le CO_2 atmosphérique.

Le **Salado**, par son $\delta^{13}\text{C}$ très fort, ne se retrouve pas dans le nuage des données de l'ensemble du bassin.

Les données des missions précédentes s'ajoutent dans le nuage de points observés sans améliorer les relations.

b. Relation avec le rapport $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$

Nous avons représenté sur la Figure 68, l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$. Notons tout d'abord que, pour construire les iso-courbes d'équilibre avec une valeur du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 , nous avons fait l'hypothèse que $\text{alcalinité} =$

ions bicarbonates. De plus, ce calcul n'est représentatif que si le CID provient uniquement de CO_2 , qu'il soit d'origine atmosphérique ou biogénique. Ainsi, dans le cas de notre étude, les résultats sont à prendre avec précaution et la valeur que l'on va déterminer pour le CO_2 à l'origine du CID est sur-estimée.

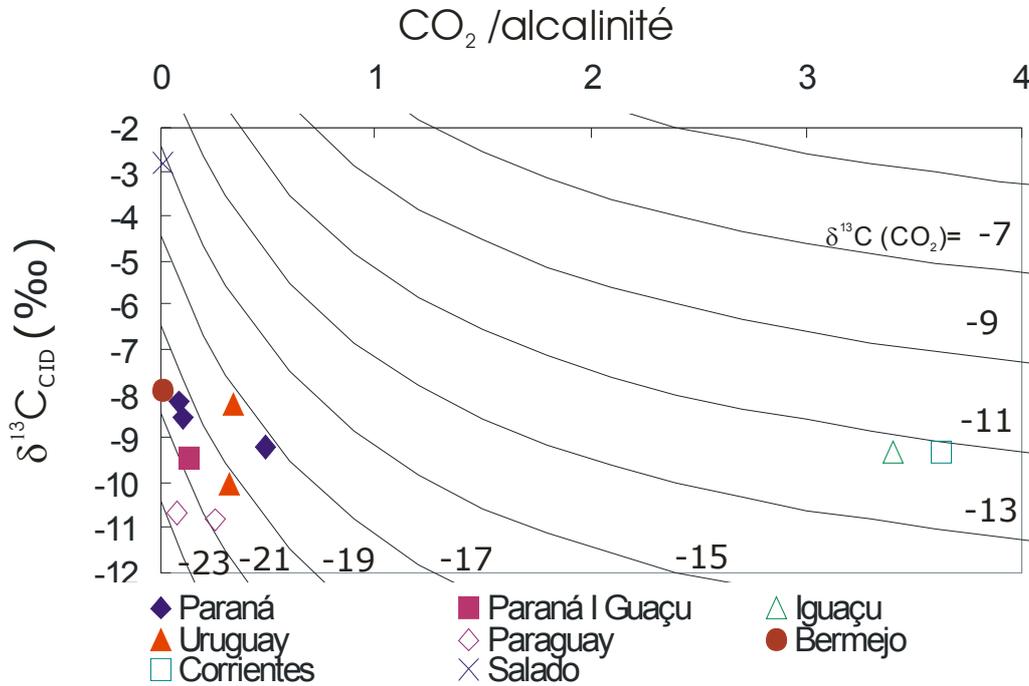


Figure 68 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$

Nous observons un nuage de points entre les iso-courbes de CO_2 dont les $\delta^{13}\text{C}$ varient entre -23‰ et -17‰ , dont les rapports $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$ sont faibles. Ce nuage de points est formé par les données du Paraná, Paraguay, Bermejo, Uruguay et Paraná-I-Guaçu. Ces valeurs de CO_2 (inférieures à -17‰) indiquent que le contrôle par le CO_2 biogénique (issu de la dégradation de matière organique et processus de respiration) est important. Les valeurs observées ne s'alignent pas sur une seule courbe théorique car d'une part l'importance des processus qui jouent sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie d'un fleuve à l'autre, et d'autre part dans chaque fleuve, la contribution de ces processus évolue entre l'amont et l'aval.

Le Corrientes et l'Iguaçu présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ similaires à celles des autres fleuves dans le nuage de points mais les rapports $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$ sont différents et compris entre 3 et 4. Dans les eaux de surface de ces deux fleuves, le CO_2 est donc l'espèce carbonée majoritaire. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont assez proche de la courbe théorique du CID produit à partir de CO_2 avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -11‰ . Rappelons que sur ces deux bassins, il n'y a pas de roches carbonatées, donc ce résultat indique une forte contribution du CO_2 atmosphérique. Le fait que le CO_2 soit l'espèce majoritaire dans les eaux de surface permet un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique plus efficace.

Le Salado, qui est un fleuve évaporitique, a un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ élevé ($-2,8\text{‰}$) et un rapport $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$ très faible (1.10^{-2}). Comme nous l'avons vu précédemment, le processus de dégazage de CO_2 et la contribution de la dissolution des roches carbonatées sont importants dans l'évolution du CID dans les eaux de surface de ce fleuve.

c. Rôle du carbone organique dissous

La Figure 69 représente le $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de la teneur en COD dans les eaux de surface. Si nous faisons abstraction du fleuve Salado, on observe une relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD. En effet, par exemple sur le Paraná, la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ s'accompagne d'une augmentation du COD. Une tendance similaire a déjà été remarquée dans d'autres fleuves (Barth *et al.*, 1998 ; Telmer et Veizer, 1999). Notons cependant que sur le Paraná I Guaçu et l'Iguaçu, cette relation n'est pas aussi nette. En effet, les teneurs en COD dans ces deux fleuves sont faibles et le contrôle du CID est aussi effectué par le CO_2 atmosphérique. Il y a, en fait, compétition entre ces deux processus : d'un côté, l'oxydation de carbone organique, qui va diminuer le $\delta^{13}\text{C}$, et de l'autre, des échanges avec le CO_2 atmosphérique qui vont l'augmenter. Donc, lorsque la teneur en COD est faible, la contribution atmosphérique est plus efficace. Sur le Salado, nous avons vu que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est fortement contrôlé par le CO_2 atmosphérique et la dissolution des roches carbonatées, et donc même si la teneur en COD est élevée (11,5 mg/l), son influence sur $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est très faible. Notons aussi que sur ce bassin, il y a de la végétation de type C4, et donc que le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 d'origine biogénique est compris entre -26‰ et -12‰ selon la proportion de plantes en C3 et C4.

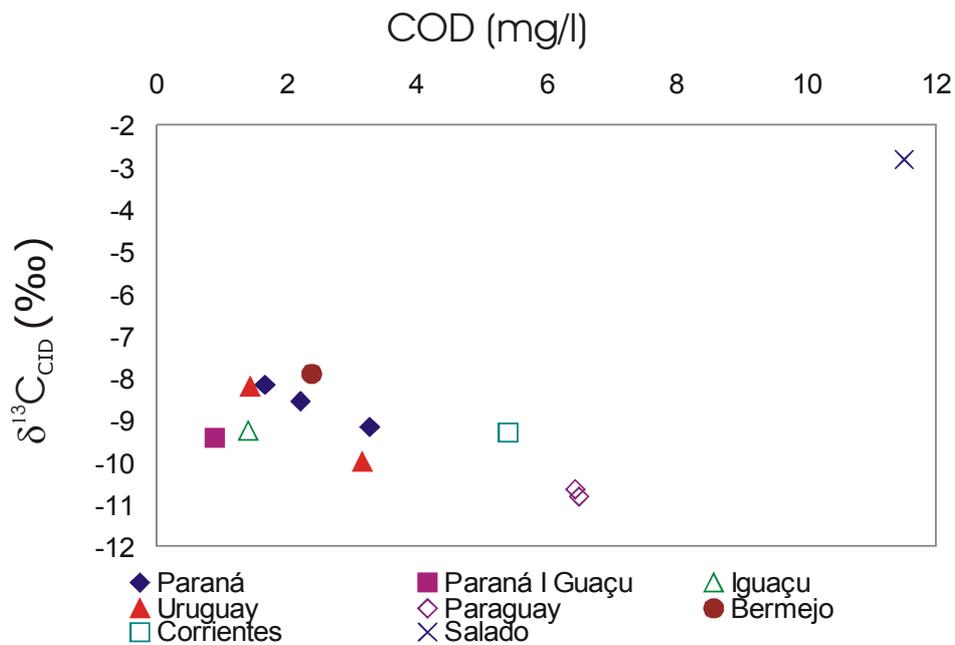


Figure 69 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux

d. Isotopes du Carbone Organique

Le CID est contrôlé par des processus d'oxydation de matière organique, quelque soit le lieu où se passe ces processus : dans les sols ou dans les fleuves. Cette relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la teneur en COD est confirmée par les données isotopiques du carbone organique. En effet, les signatures isotopiques des deux formes de carbone (organique et inorganique) sont corrélées ($R^2 = 0.69$, $n=10$). Cette relation est présentée sur la Figure 70. La droite de corrélation et son coefficient (R^2) sont calculés pour tous les points à l'exception du Salado. En effet, nous avons vu précédemment que le Rio Salado, fleuve évaporitique, est principalement contrôlé par l'atmosphère. Sur cette figure, nous avons choisi de représenter les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du CID en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ du COD. Des relations similaires sont aussi observées lorsque l'on réalise la même figure à partir des données du COP dans les sédiments ou dans les MES (Figure 71).

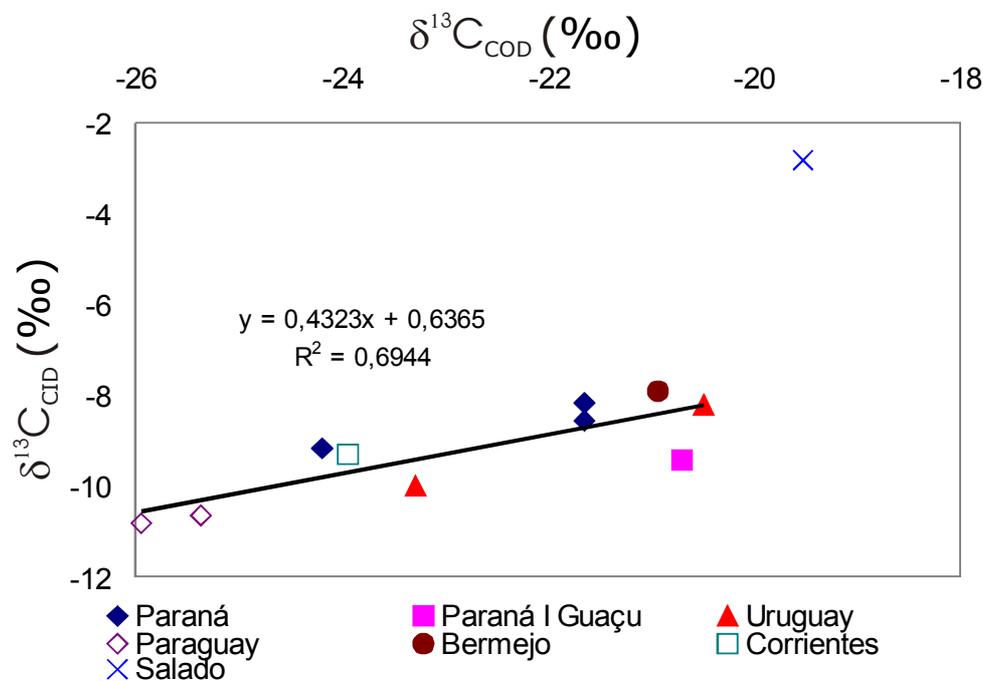


Figure 70 : Relation entre les $\delta^{13}\text{C}$ du CID et du COD dans les eaux de surface du bassin du Paraná

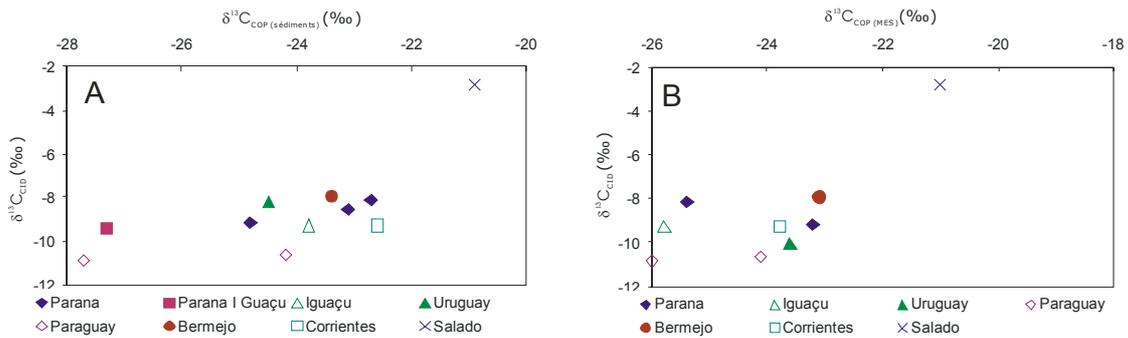


Figure 71 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et le $\delta^{13}C$ du COP (A) dans les sédiments et (B) dans les MES

e. Bilan à l'Océan Atlantique Sud

Nous avons calculé à partir des concentrations en CID, des débits, et des mesures du $\delta^{13}C_{CID}$ la valeur du flux de CID exporté par l'ensemble du bassin du Paraná et de l'Uruguay vers l'Océan Atlantique Sud. Nous avons, de plus, calculé la signature isotopique moyenne de ce flux. Pour le Paraná, nous avons 5 mesures (4 échantillons prélevés à Rosario et 1 échantillon prélevé à Paraná). Pour l'Uruguay, nous avons 4 données (3 échantillons prélevés à Gualeguachu et 1 à Santa Tomé). Nous avons estimé ce flux de CID à $3,7 \cdot 10^9$ g. C par an et un $\delta^{13}C$ moyen de $-7,8\text{‰}$. La valeur du flux de CID calculé dans cette étude est comparable à l'estimation de Ludwig *et al.* (1996). Ce flux correspond à environ 25% du flux global de CID exporté par les fleuves vers l'Océan Atlantique Sud (Ludwig *et al.*, 1996). En terme de signature isotopique, cette estimation est, à ce jour, la seule sur ce bassin.

4. Conclusion

Cette étude sur les bassins versants du Paraná et de l'Uruguay est la première du genre à donner les signatures isotopiques de toutes les formes de carbone (CID, COD, COP et CIP) transportés vers l'Océan Atlantique Sud.

En ce qui concerne le carbone organique, qu'il soit sous la forme particulaire ou dissoute, sa signature isotopique, comprise entre -26‰ et -19‰ , reflète la végétation dominante de ce grand bassin (végétation de type C3).

Sur un bassin comme celui du Paraná, avec une grande diversité dans la végétation, la lithologie mais aussi le climat, il est difficile de pouvoir déterminer distinctement les sources de carbone de carbone inorganique seulement à l'aide des isotopes du carbone. Cependant, cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle du carbone organique sur le $\delta^{13}C$ du CID. En effet, comme nous l'avons remarqué sur

l'étude de bassins élémentaires, la teneur en COD et sa signature isotopique contrôlent le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Ce contrôle par le carbone organique est d'autant plus important que sa contribution est forte.

En terme de budget à l'Océan, nous avons estimé, à partir de nos mesures du $\delta^{13}\text{C}$, de la concentration en CID et des données de débits, que la signature isotopique du flux de CID exporté par le Paraná et l'Uruguay est d'environ -8‰ .

VII. LE BASSIN DE L'AMAZONE

1. Présentation générale

Le bassin amazonien se situe au Nord de l'Amérique du Sud, entre les latitudes 5°N et 20°S . D'une superficie totale de $6\,112\,000\text{ Km}^2$, il s'étend sur 7 pays : Le Brésil, le Pérou, la Bolivie, la Colombie, l'Equateur, le Venezuela et la Guyane. C'est le plus grand bassin versant de la planète (près de 5% des terres émergées). L'Amazone est aussi le fleuve qui a le débit le plus fort, avec un débit moyen annuel de $209\,000\text{ m}^3/\text{s}$, ce qui représente environ 15% des apports hydriques aux Océans. L'Amazone et le Congo contribuent, ensemble, à 60% des apports fluviaux à l'Océan Atlantique (Probst et al., 1994).

Le bassin Amazonien est formé de trois grandes structures géomorphologiques (Stallard et Edmond, 1983) : les boucliers (précambrien) composés de roches métamorphiques, la chaîne des Andes avec des roches carbonatées et des évaporites et le bassin amazonien caractérisé par des sédiments du tertiaire et des dépôts alluviaux du pléistocène qui occupent respectivement 44%, 11% et 45% de la superficie totale du bassin versant. La plaine d'inondation s'étend sur $100\,000\text{ Km}^2$. Cette zone est périodiquement connectée au chenal principal lors des montées des eaux (variations annuelles 10 m du niveau des eaux dans le fleuve). L'Amazone et ses affluents sont classés selon trois types d'eau : les eaux blanches, les eaux noires et les eaux claires. Les cours d'eau aux eaux blanches sont ceux qui proviennent des Andes. Les eaux de ces fleuves sont riches en matières en suspensions et en nutriments dissous. Citons par exemple le Río Solimões (l'Amazone avant la confluence avec le Río Negro) et le Río Madeira dont les eaux sont blanches. Les rivières aux eaux noires sont celles qui drainent la partie aval du bassin et la plaine d'inondation. Ces eaux sont caractérisées par de faibles teneurs en nutriments, en MES et par de fortes teneurs en matières organiques. Le Río Negro est l'exemple type. Les fleuves aux eaux claires sont ceux pauvres en

charges dissoutes et particulaires. Ces fleuves drainent principalement les zones riches en argiles des boucliers.

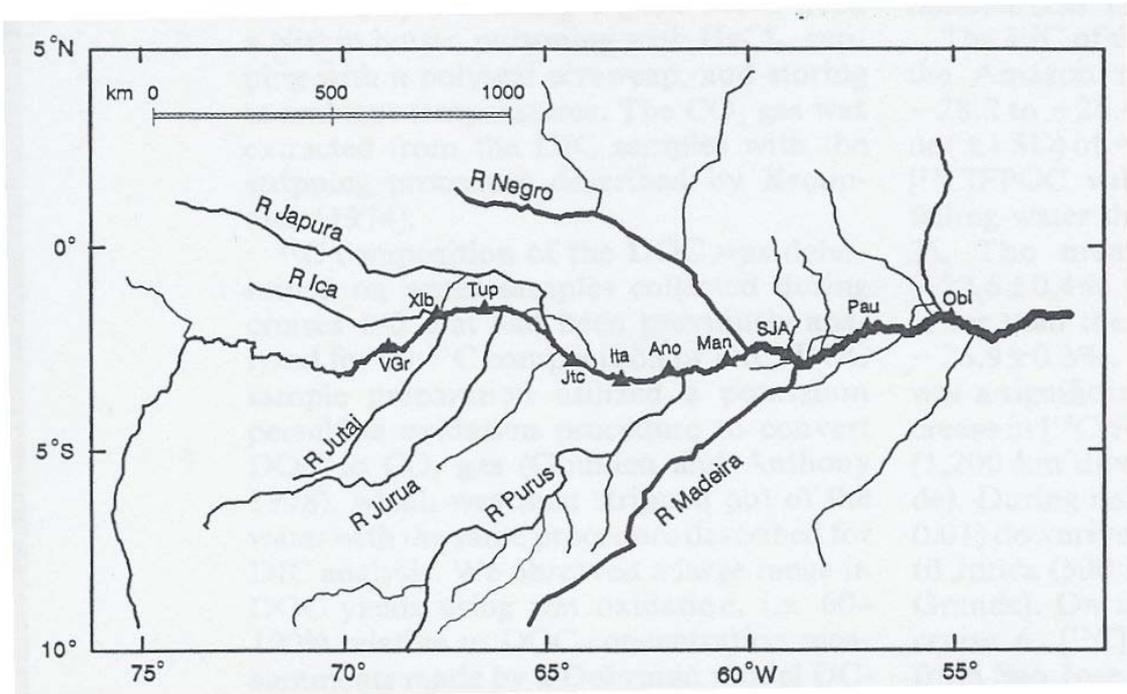


Figure 72 : Localisation des sites de prélèvements sur le bassin Amazonien

Vgr : Vargem Grande ; Xib : Xibeco ; Tup : Tupé ; Jtc : Jutica ; Ita : Itapeua ; Ano : Anori ; Man : Manacapuru ; SJA : São José de Amajari ; Pau : Paura ; Obi : Obidos

Les résultats obtenus, dans le cadre du projet CAMREX (Carbon in the Amazon River Experiment), ont permis une estimation des charges dissoutes et particulaires transportées par l'Amazone (Richey *et al.*, 1986, 1989, 1990 ; Devol *et al.*, 1987 ; Martinelli *et al.*, 1993). A partir de ces données, Mortatti et Probst (2003) ont estimé la consommation de CO₂ par l'altération des roches silicatées. Dans le cadre de ce projet, les compositions isotopiques du CID, COD et COP ont été mesurées au cours de sept campagnes de prélèvements (mission 2 à 8). Il n'y a pas eu de mesures isotopiques effectuées lors de la première campagne. Les dates de ces missions sont répertoriées dans le Tableau XXIII. Au cours de chacune de ces missions, onze prélèvements ont été effectués sur le Solimões/Amazone (entre Vargem Grande et Obidos) et sur six affluents (Río Ica, Río Jutai, Río Jurua, Río Japura, Río Madeira et Río Negro) (Figure 72). Quay *et al.* (1992) ont montré que les $\delta^{13}\text{C}$ du COP et du CID permettent de mettre en évidence la contribution de carbone des affluents de la partie aval et des plaines d'inondation au flux total de carbone exporté par l'Amazone. Ils déterminent que au moins 35% du COP exportés par l'Amazone provient de cette région et que 40% de la matière organique respirée dans le fleuve provient de plantes de type C4 des plaines d'inondations.

Les variations des débits sur le bassin Amazonien (partie aval à Vargem grande, partie intermédiaire à Manacapuru et partie aval à Obidos) sont présentées sur la Figure 73. Le niveau de l'Amazone, lors des campagnes de prélèvements est aussi répertorié dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII : Date des campagnes de prélèvement

Mission	Date	Niveau des eaux
1	Avril-Mai 82	montée des eaux (milieu)
2	Août-Sept 82	baisse des eaux
3	Nov-Dec 82	montée des eaux (début)
4	Mars-Avril 83	montée des eaux (milieu)
5	Juin-Juil 83	Hautes eaux
6	Oct-Nov 83	montée des eaux (début)
7	Fev-Mars 84	montée des eaux (milieu)
8	Juil-Août 84	Hautes eaux

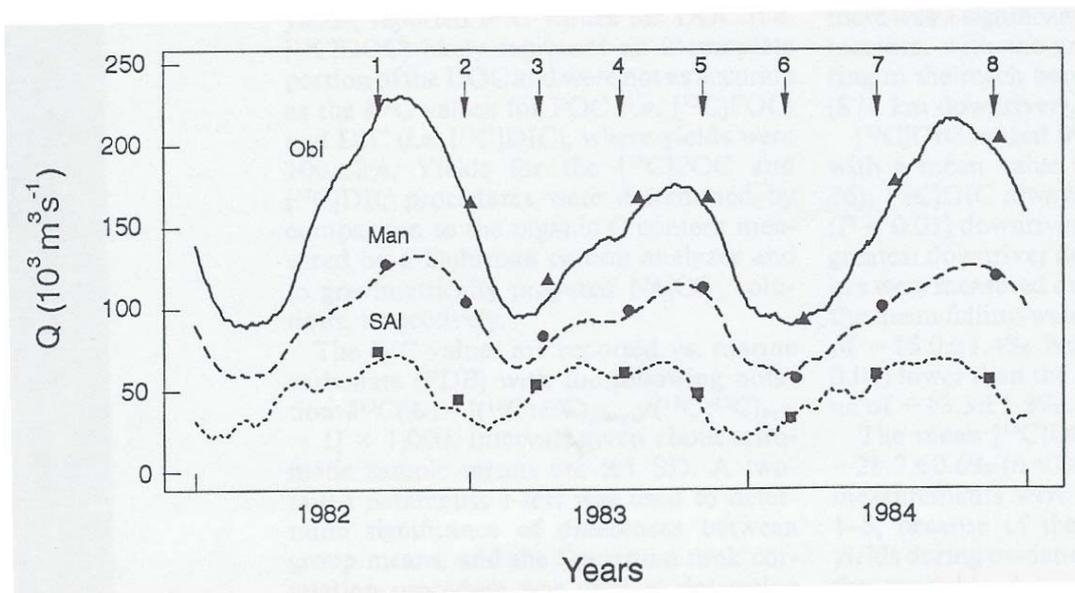


Figure 73 : Variations des débits dans la partie amont (station de Santo Antonio do Ica, SAI), la partie intermédiaire (station de Manacapuru, Man) et la partie aval (station de Obidos, Obi) de l'Amazone

2. Résultats

Les résultats exposés dans cette partie sont ceux obtenus dans le cadre du projet CAMREX. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurées sur le Solimões/Amazone sont comprises entre -18,91‰ et -11,56‰. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les affluents atteint des valeurs plus négatives,

comprises entre -26,82‰ et -12,41‰. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Longinelli et Edmond (1983).

a. Variations spatiales

Au cours des différentes campagnes de prélèvements, l'évolution amont-aval montre une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Ce résultat est donc inverse aux observations faites, par exemple sur le Danube par Pawellek et Veizer (1994), où l'on a une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'amont vers l'aval indiquant un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère. Dans le contexte du bassin amazonien, cette évolution s'explique par la contribution des différents affluents, dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus négatives. Sur la Figure 74, montrant l'évolution amont-aval du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ au cours des différentes missions, on peut aussi distinguer les résultats des missions effectuées en période de montée des eaux (missions 3, 4, 6 et 7) de celles effectuées en période de diminution du niveau des eaux (missions 2, 5 et 8). Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus fortes et la diminution amont-aval est plus faible en période de montée des eaux, avec des valeurs comprises entre -11,5‰ et -12‰ à la station de Vargem Grande et des valeurs comprises entre -12,9‰ et -15,2‰ à la station de Obidos. En période de baisse du niveau des eaux, les valeurs en amont sont comprises entre -12,5‰ et -13,2‰ (station de Vargem Grande) et diminuent jusqu'à des valeurs comprises entre -16,7‰ et -17,7‰, à la station d'Obidos. Notons que lors de la mission 7, Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux stations de Itapeua (Ita) et Manacapuru (Man) ont des valeurs plus négatives.

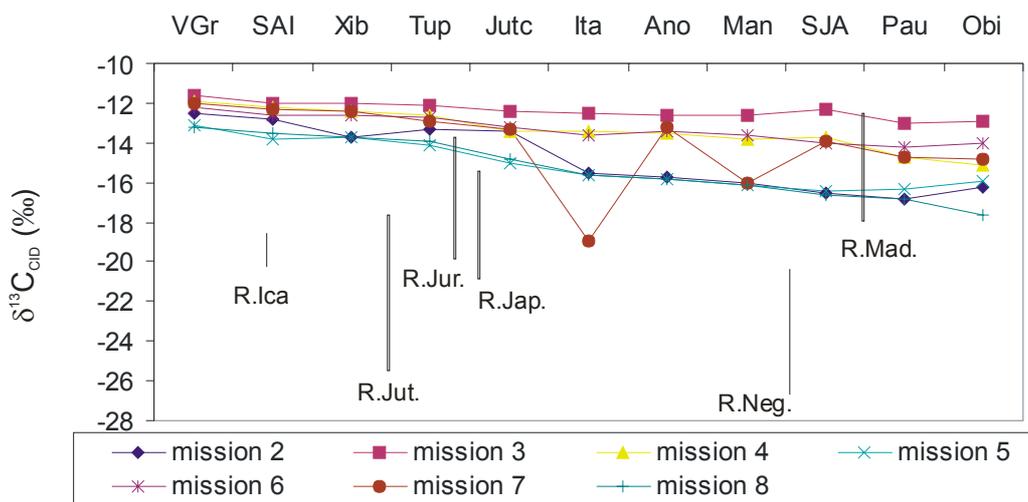


Figure 74 : Variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans le cours principal du Solimões/Amazone et ses affluents

Sur les affluents, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont généralement plus négatives que dans le fleuve principal (comprises entre -12,4‰ et -26,8‰). Les valeurs les plus fortes sont observées sur le Río Madeira, considéré comme un fleuve aux eaux blanches et proviennent de la région andine. Ces valeurs similaires à celles observées sur la partie amont du Solimões reflètent la signature du CID issu de la Chaîne des Andes. Le Río Negro est l'affluent qui présente les valeurs les plus négatives. Le Río Negro est un bon exemple de fleuve noir qui draine la plaine d'inondation. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, observées sur ce fleuve, nous donne donc la signature isotopique caractéristique de cette région. Ces valeurs négatives (comprises entre -20,2‰ et -26,8‰) sont similaires à celles observées dans les zones marécageuses du Nyong au Cameroun et de la zone saturée en fond de vallée sur le petit bassin versant du Strengbach. Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ observées sur les autres affluents ont des valeurs intermédiaires entre celles de ces deux fleuves (Río Madeira et Río Negro).

Ces résultats indiquent que soit le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par les processus d'oxydation de carbone organique et de respiration racinaire sont plus importants dans les affluents que dans le chenal principal, soit que le processus de dégazage est plus important dans le chenal principal. Des résultats similaires ont déjà été observés sur le bassin du Rhin (Buhl *et al.*, 1996) et sur le bassin du Saint Laurent (Barth et Veizer, 1999).

b. Variations temporelles

Les variations temporelles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur le chenal principal du Solimões/Amazone sont présentées sur la Figure 75.A et Figure 75.B. Les variations sont similaires à chaque station. Les valeurs maximales sont observées au cours de la troisième campagne de prélèvement et les valeurs minimales au cours de la cinquième et de la huitième mission. Rappelons que la troisième mission s'est déroulée au début de la période de montée des eaux (donc en basses-eaux), alors que les missions cinq et huit sont en période de baisse des eaux (hautes-eaux). Ce résultat, déjà observé sur le Nyong, indique que le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le CO_2 atmosphérique est plus important durant la période de basses eaux. En hautes eaux, la source de carbone biogénique est plus importante, notamment grâce à la contribution des lacs et varzées dans la plaine d'inondation qui sont en connexion avec le fleuve principal. On observe de faibles variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ aux stations amont. Ces variations sont plus prononcées aux stations aval. Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus importantes aux stations situées en aval (de la station Ita à la station de Obidos). On peut supposer que cette différence dans l'amplitude des variations est due à la contribution des différents affluents.

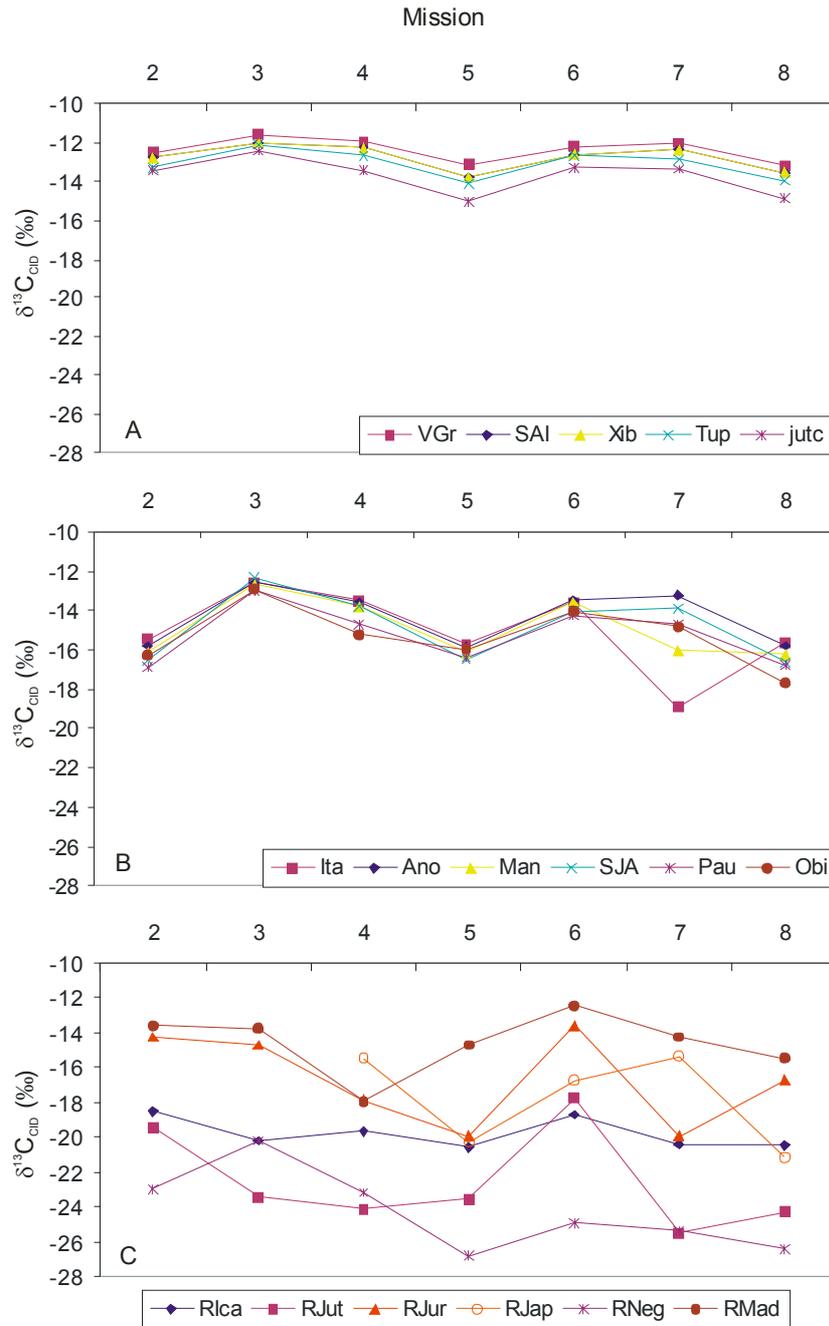


Figure 75 : Variations temporelles du $\delta^{13}C$ du CID dans les eaux de surface du Solimões/ Amazone (A et B) et de ses affluents (C)

Sur les affluents, les variations temporelles (Figure 75.C) sont différentes d'un fleuve à l'autre. Sur les fleuves du Sud (Río Jutai, Río Jurua et sur Río Madeira) le $\delta^{13}C_{CID}$ est maximum pendant la mission six, période de début de montée des eaux. Les données sur le Río Ica sont celles qui présentent le moins de variations temporelles, avec une valeur moyenne de $-19,7\text{‰} \pm 0,9\text{‰}$. Sur le Río Japura, le maximum est atteint au cours de la septième mission. Pour le Río Negro, le signal est maximum au cours de la troisième mission et ensuite décroît.

3. Discussion

a. Relation avec le débit

Les relations entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit sur le Solimões/Amazone et ses affluents sont représentées respectivement sur la Figure 76.A et la Figure 76.B. On observe sur l'Amazone (Figure 76.A) que, pour chaque mission, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ décroît lorsque le débit augmente. Cette tendance montre la contribution des eaux des différents affluents, dont les signatures isotopiques sont plus négatives que dans le fleuve principal. Les débits les plus élevés et les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ les plus négatifs sont mesurés au cours des missions 2, 5 et 8, en période de hautes eaux.

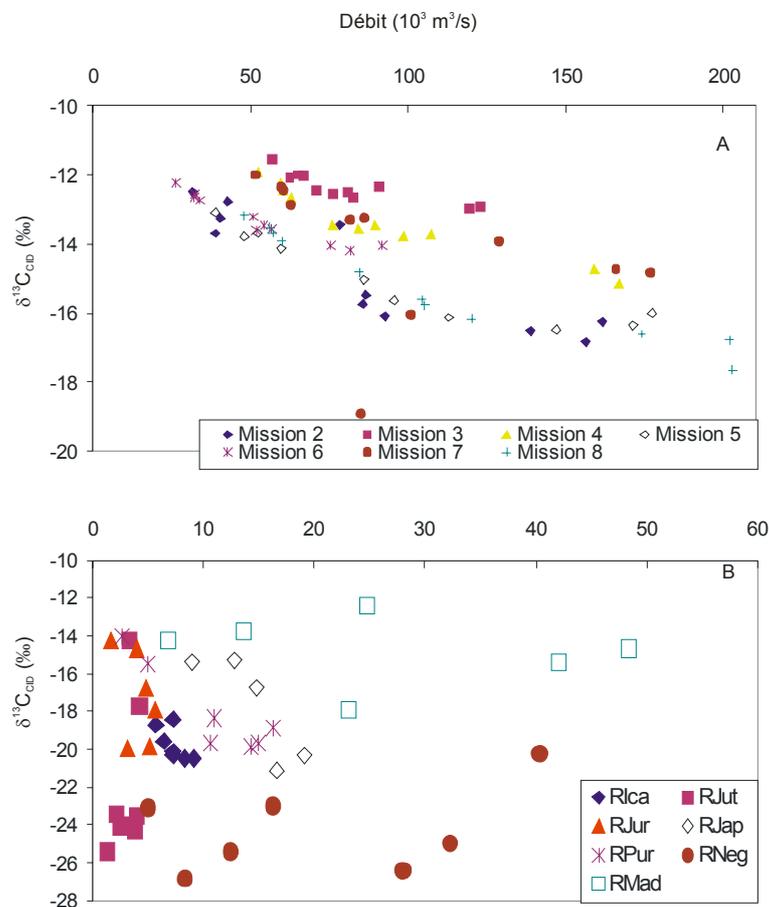


Figure 76 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit (A) sur l'Amazone et (B) sur ses affluents

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le débit n'est pas visible sur tous les affluents. En effet, il n'y a pas de relation sur le Río Jutai, le Río Negro et le Río Madeira. Sur le Río Jutai, les variations de débits sont faibles. Sur le Río Negro et le Río Madeira, les variations de débits sont importantes mais le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne semble pas être affecté. Sur le Río Negro, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont toujours inférieures à -20‰ et montrent un fort

contrôle par le CO₂ d'origine biogénique, principalement produit dans la plaine d'inondation. Sur le Río Madeira, les variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont aussi assez faibles mais sont beaucoup moins négatives et indiquent plutôt un contrôle par le CO₂ atmosphérique.

b. Relation avec le carbone inorganique dissous

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO₂ (Figure 77) met en évidence le dégazage de CO₂ qui tend à diminuer la pCO₂ et augmenter le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface. Notons que cette évolution peut aussi s'expliquer par la production de phytoplancton qui consomme du CO₂ sachant que la photosynthèse est un processus qui utilise préférentiellement le ¹²C. Une relation similaire est aussi observée sur les affluents (Figure 78), à l'exception du Río Negro, pour lequel il n'y a pas de relation. Sur ce fleuve, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est très négatif et semble peu influencé par les processus d'échanges avec le CO₂ atmosphérique. Cette relation est cependant plus diffuse que dans le fleuve principal et, généralement, pour une même valeur de pCO₂ le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est plus négatif dans les cours d'eau tributaires que le cours principal. Ce résultat montre aussi que le contrôle par le CO₂ atmosphérique est plus important dans le fleuve principal que dans ses affluents (cf encart Figure 78). Dans la plaine d'inondation et dans les fleuves qui drainent cette région, notamment le Río Negro, les pressions partielles de CO₂ sont élevées et les teneurs en oxygène sont très faibles (Richey *et al.*, 1988). Ces résultats indiquent un processus de respiration important dans ces zones. On peut donc expliquer les valeurs plus négatives de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et les pCO₂ plus élevées dans la partie aval de l'Amazonie par le drainage de la plaine d'inondation et par des processus de respiration in situ.

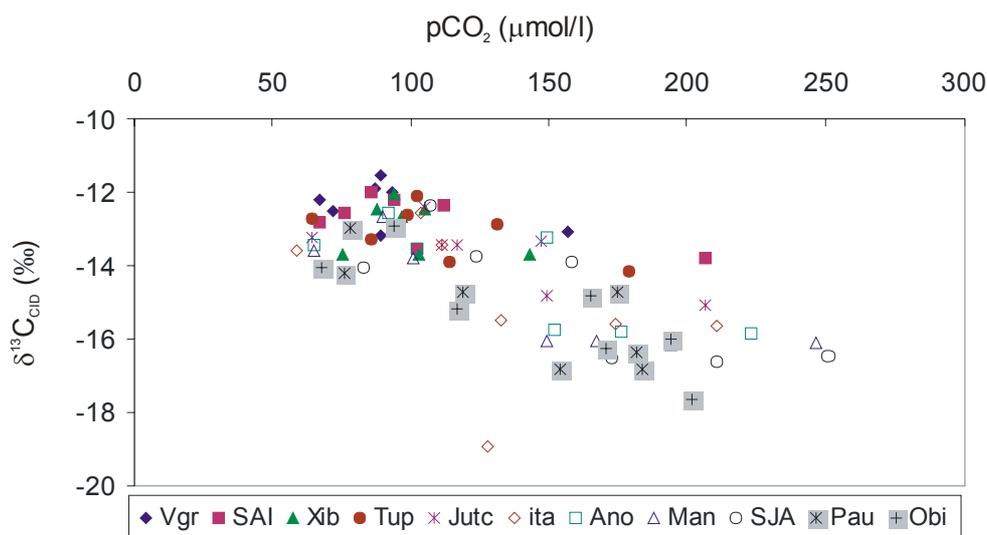


Figure 77 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pCO₂ dans les eaux de surface de l'Amazonie

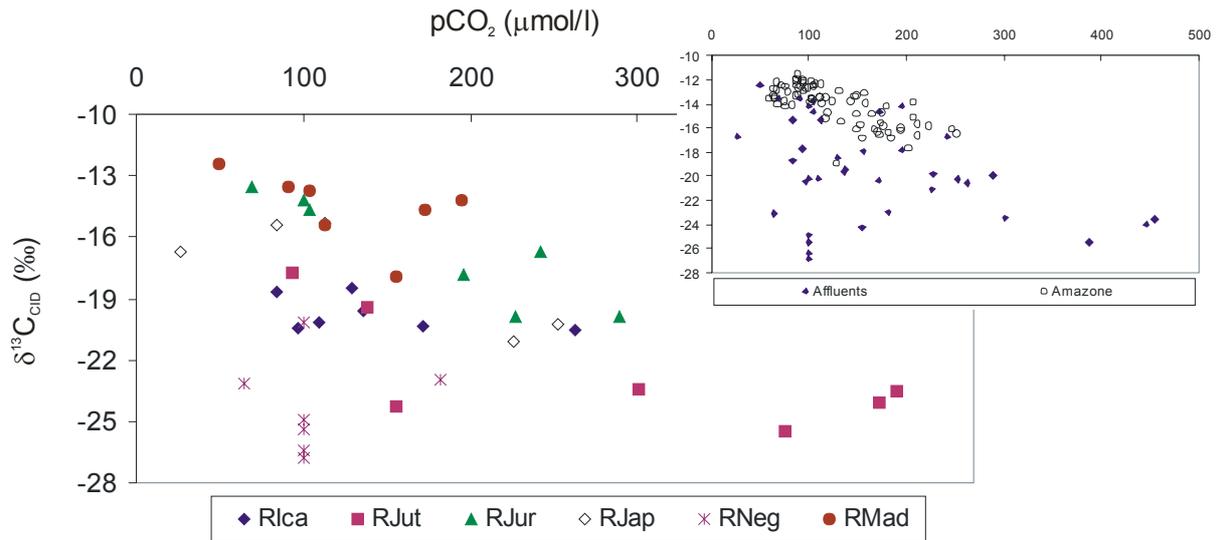


Figure 78 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la $p\text{CO}_2$ dans les eaux de surface des affluents de l'Amazonie

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et le rapport $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$ permet de voir que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de l'Amazonie (Figure 79.A) est principalement contrôlé par ce rapport puisque les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont quasiment alignées sur une courbe d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ calculée pour une valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ comprise entre -23‰ et -26‰ . Les rapports $\text{CO}_2/\text{Alcalinité}$ les plus élevés, correspondants à des échantillons où l'espèce CO_2 est plus importante dans le réservoir de CID, indiquent une contribution plus importante du CO_2 respiré et donc tend à faire diminuer le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Quay *et al.* (1992) estime que le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 respiré a une valeur de -22‰ .

Sur les affluents (Figure 79.B) le rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ est plus élevé et les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus négatives. Ces valeurs montrent que, dans les affluents, la concentration de CO_2 dissous, d'origine biogénique, est importante dans le CID.

Cependant le nuage de points est compris entre les courbes d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ pour des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ comprise entre -23‰ et -26‰ , comme sur le fleuve principal (encart sur la Figure 79.B). Ce résultat indique que la source de CID dans le fleuve principal et ses affluents est la même ou du moins elle a la même signature isotopique.

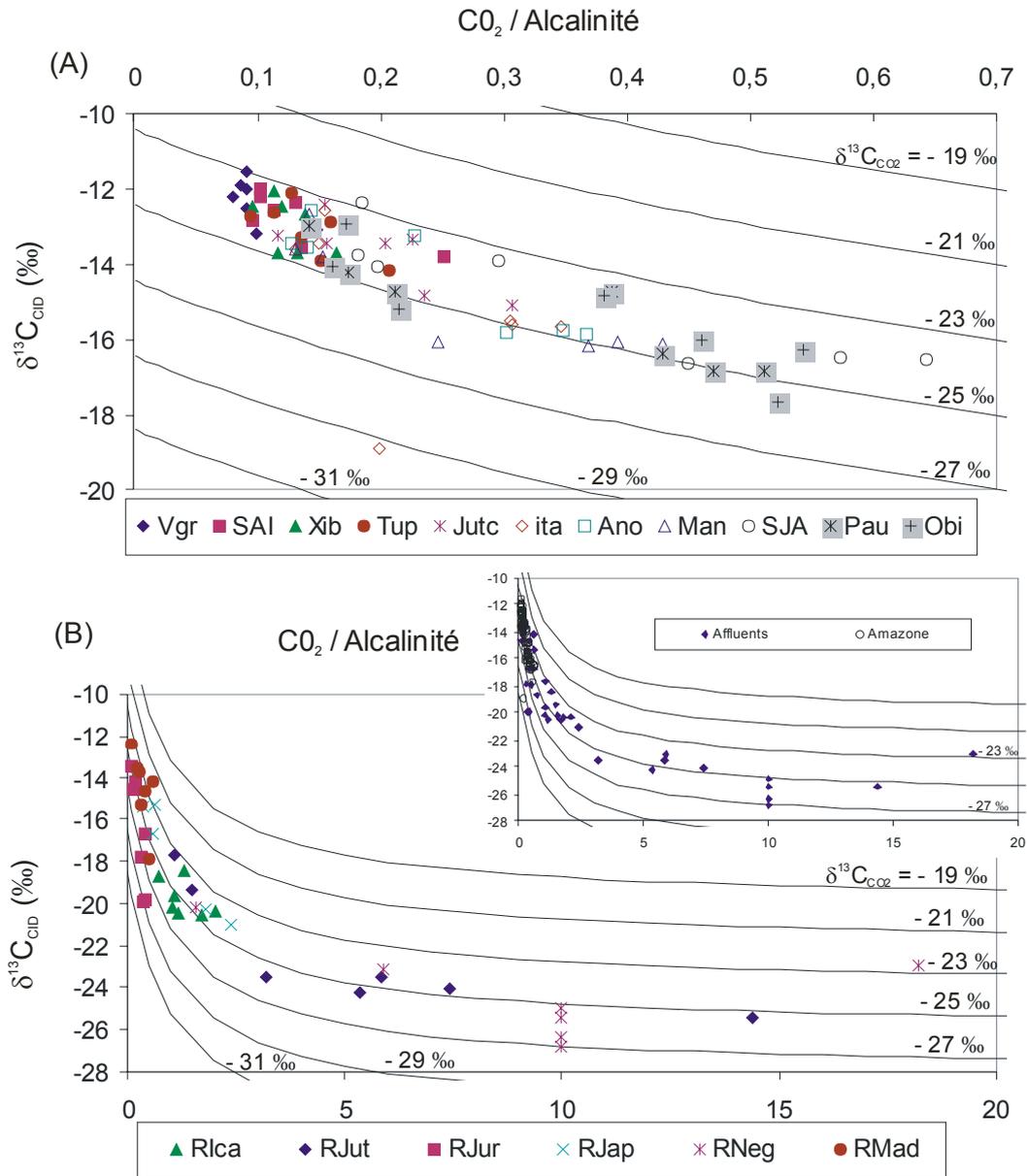


Figure 79 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et le rapport $CO_2/Alcalinité$ dans les eaux de surface de l'Amazonie (A) et de ses affluents (B)

c. Relation avec le carbone organique dissous

Les teneurs en COD dans le Solimões/Amazonie varient entre 2,5 et 5 mg/l, elles sont beaucoup plus fortes dans les affluents (comprises entre 1,7 et 10,6 mg/l). Notons que dans les affluents, les faibles teneurs en COD sont observées dans les « fleuves blancs », qui viennent des Andes et sont chargés en matières en suspension minérales, comme par exemple sur le Río Madeira, et que les fortes teneurs en COD sont associées aux « fleuves noirs » qui drainent la plaine d'inondation de l'Amazonie et qui sont donc fortement chargés en matières organiques.

La Figure 80 représente la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux du Solimões/Amazone. On remarque que pour les stations amont (Vargem Grande (VGr), Santo Antonio do Ica (SAI), Xibeco (Xib), Tupe (Tup)) il n'y a pas de relation. Lorsque l'on regarde sur les stations plus en aval dans le bassin (à partir de la station de Itapeua (Ita) et jusqu'à la station de Obidos (Obi)), il y a une tendance de diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de l'augmentation de la teneur en COD. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD n'est pas très prononcée dans le fleuve principal de l'Amazone, surtout dans sa partie amont, où les teneurs en COD y sont les plus faibles. Cependant on observe quand même un nuage de points qui indique un contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le carbone organique, lorsque les teneurs en COD augmentent.

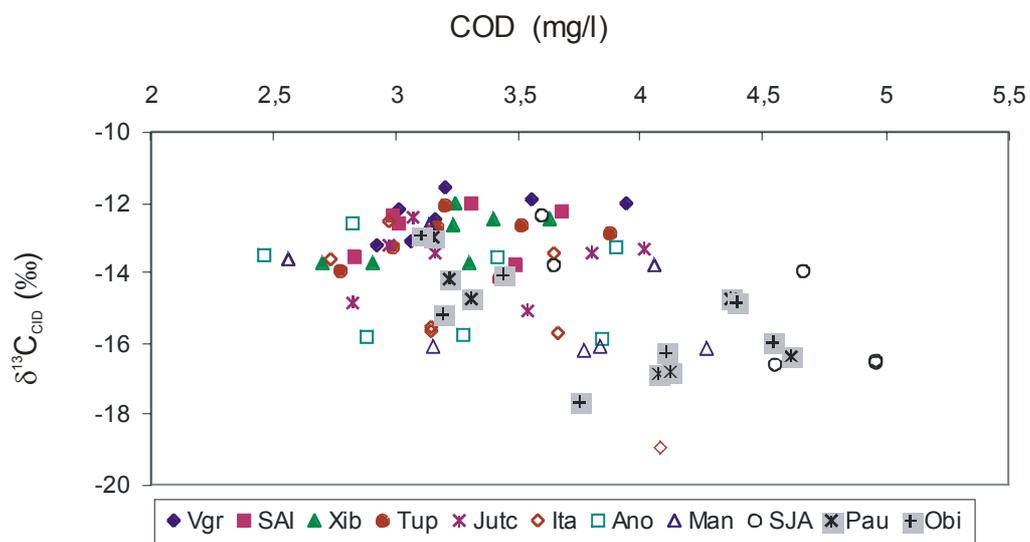


Figure 80 : Relation entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans le fleuve principal de l'Amazone

La Figure 81 représente la relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les affluents de l'Amazone. Cette relation est nettement meilleure que celle observée sur le fleuve principal. Ce résultat confirme donc notre hypothèse d'un contrôle plus important par le processus d'oxydation de carbone organique dans les affluents que dans le chenal principal. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD sur les affluents sont comprises entre celles du Río Madeira et celles du Río Negro. Le Río Madeira est un « fleuve blanc » avec de faibles teneurs en carbone organique et dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indique un contrôle par le CO_2 atmosphérique. Par contre, le Río Negro est un « fleuve noir » qui draine la partie aval du bassin amazonien (dont les plaines d'inondation) qui est très riche en matières organiques et dont le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre un contrôle par le CO_2 biogénique.

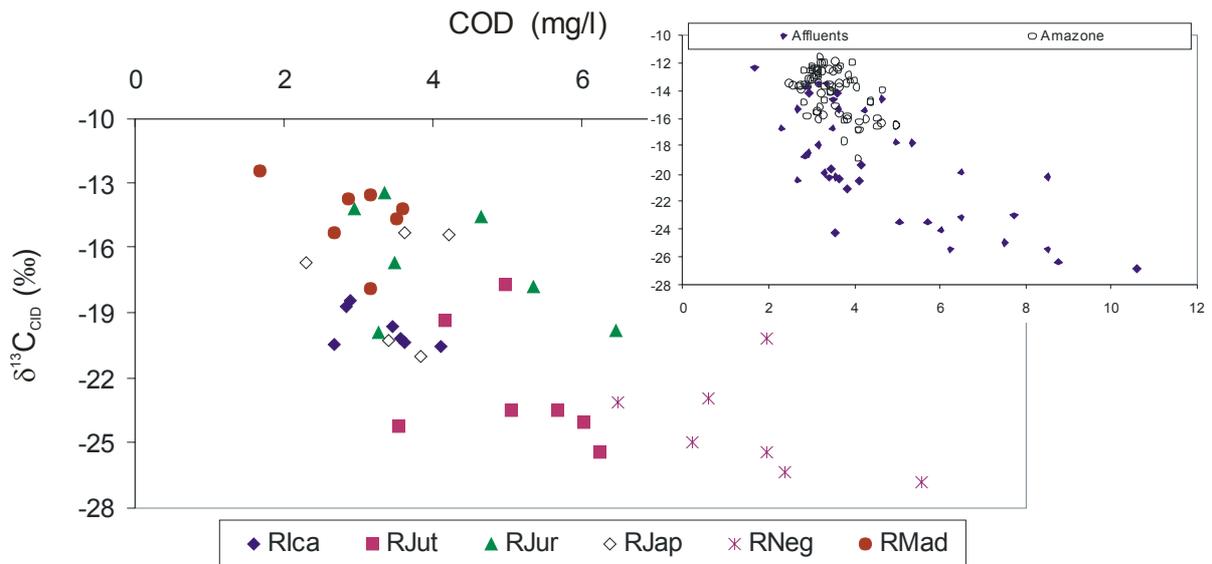


Figure 81 : Relation entre $\delta^{13}C_{COD}$ et la teneur en COD dans les tributaires de l'Amazonie

A l'échelle du bassin amazonien, on observe donc une diminution du $\delta^{13}C_{COD}$, dans un profil amont-aval, avec une augmentation de la teneur en COD. Ce résultat montre la contribution des affluents de l'Amazonie dans la partie aval du bassin. Sur l'encart de la Figure 81, on observe que le nuage de points des échantillons sur le Solimões/Amazonie est au dessus de celui de des échantillons des affluents. Cette relation montre que les affluents contribuent à la diminution du $\delta^{13}C_{COD}$ et à l'augmentation de la concentration en COD dans la partie aval de l'Amazonie.

d. Relation avec les isotopes du Carbone Organique

Des analyses isotopiques sur le COD ont été réalisées seulement au cours de missions 2, 3, 4 et 5 sur le fleuve principal et sur quatre affluents. Nous ne disposons pas de ces données, mais Quay et al. (1992) ont montré que la signature isotopique du COD est assez homogène sur un profil amont-aval, avec une valeur moyenne de $-28,7\text{‰} \pm 0,6\text{‰}$ sur l'ensemble des missions. Les résultats sur les affluents montrent une tendance similaire à celle observée avec le $\delta^{13}C$ du COP, c'est-à-dire que les $\delta^{13}C_{COD}$ les moins négatifs sont observés sur le Río Madeira, qui draine la partie amont du bassin et les valeurs les plus négatives sont observées sur le Río Negro qui draine la partie aval du bassin et la plaine d'inondation. La signature isotopique du carbone organique sur l'ensemble du bassin amazonien est représentative de végétation de type C3. Cependant, la végétation sur la partie amont du bassin a un $\delta^{13}C$ moins négatif ($\approx -26,8\text{‰}$) que celui de la végétation dans la plaine amazonienne ($\approx -28,8\text{‰}$).

Une distinction a été faite sur le COP, en considérant d'une part le FPOC (Fine Particulate Organic Carbon) qui correspond à la fraction $<63 \mu\text{m}$ et le CPOC (Coarse

Particulate Organic Carbon) qui correspond à la fraction $>63\mu\text{m}$. Les mesures de la composition isotopique du COP ont été réalisées sur ces deux fractions. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du FPOC et du CPOC sont comprises respectivement entre $-28,2\text{‰}$ et $-26,4\text{‰}$ et entre -29‰ et $27,3\text{‰}$ dans le Solimões/Amazone. Dans les affluents, les valeurs sont comprises entre $34,3\text{‰}$ et $25,7\text{‰}$ et entre $-32,4\text{‰}$ et $-26,2\text{‰}$ pour le FPOC et le CPOC respectivement. Les valeurs les plus négatives sont observées sur les affluents qui ont des eaux noires (Río Negro et Río Jutai) et les moins négatives sur le Río Madeira. Notons que l'ensemble de ces valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de carbone organique est inférieure à $-25,7\text{‰}$, on peut donc considérer que le carbone organique exporté par l'Amazone provient essentiellement de végétation de type C3. En terme de bilan de carbone exporté par l'Amazone à la station d'Obidos, Quay et al., (1992) ont montré que au moins 35% du COP provient de la plaine d'inondation. Cette estimation est calculée à partir des signatures isotopiques du COP dans la partie andine et dans la plaine, dont les $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ sont distincts.

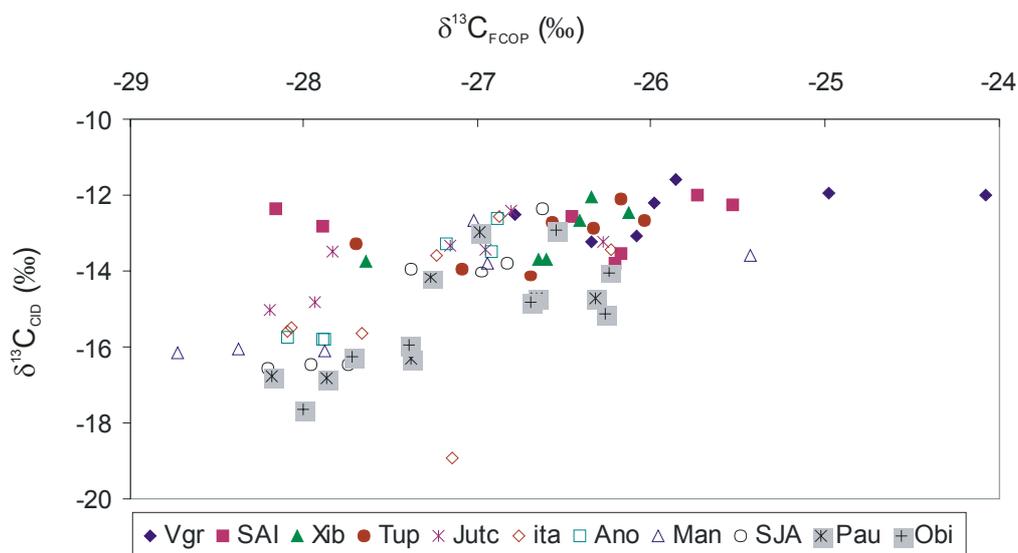


Figure 82 : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ du CID et le $\delta^{13}\text{C}$ du FPOC dans le cours principal de l'Amazone de l'amont vers l'aval

Dans le fleuve principal, le COP est composé à 90% de FPOC (Richey et al., 1990). La signature isotopique du FPOC montre, comme celle du CID, une diminution sur un profil amont-aval. La Figure 82 montre la relation entre les signatures isotopiques du CID et celles du FPOC dans les eaux du Solimões/Amazone. Ce résultat indique un contrôle de la signature isotopique du CID par celle du COP. Cela signifie que le $\delta^{13}\text{C}$ du CID permet de déterminer la contribution du CO_2 biogénique, produit par oxydation de matières organiques et par la respiration. Notons que, comme pour la relation avec le

COD, la relation entre les signatures isotopiques du CID et du FPOC n'est pas très nette aux stations amont.

4. Conclusion

Les résultats obtenus, au cours du projet CAMREX, sur les signatures isotopiques du CID, COD et COP dans le cours principal de l'Amazone et dans ses affluents ont permis de mettre en évidence les sources contributives de carbone sur le bassin amazonien. Ces résultats ont été publiés par Quay *et al.* (1992) qui ont utilisé essentiellement les compositions isotopiques du carbone organique. Nous avons repris ces résultats et axé la discussion sur la composition isotopique du CID.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur l'ensemble du bassin de l'Amazone sont les plus négatives observées à ce jour sur les grands fleuves. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Longinelli et Edmond (1983) lors d'une étude antérieure du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'Amazone. Ces valeurs négatives reflètent un contrôle important par le CO_2 d'origine biogénique, produit soit par oxydation des matières organiques dans les sols et dans la plaine d'inondation soit par des processus de respiration dans le fleuve.

Les compositions isotopiques du CID et du COP ont permis de distinguer la contribution du carbone qui provient de la partie amont du bassin et celui qui provient de la plaine d'inondation.

Les signatures isotopiques du carbone issu de la partie andine du bassin sont caractérisées par les résultats obtenus sur Río Madeira et sur le Solimões/Amazone à la station de Vargem Grande. Les $\delta^{13}\text{C}$ du CID et du COP (FCOP) ont des valeurs moyennes de -12,4‰ et -26,8‰ respectivement.

Dans la plaine d'inondation, les signatures isotopiques du carbone peuvent être caractérisées par les valeurs observées sur le Río Negro. Les valeurs moyennes pour le CID et le COP (FPOC) sont de -24,2‰ et -28,2‰ respectivement.

Dans la partie amont du bassin, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indiquent un important dégazage de CO_2 vers l'atmosphère. Cette hypothèse est en accord avec la relation observée entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la pression partielle de CO_2 . Notons aussi que ces valeurs peuvent refléter la contribution de CID provenant de la dissolution des roches carbonatées.

Dans la partie aval du bassin, la diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ s'accompagne d'une augmentation de la teneur en COD. Ce résultat montre que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est fortement influencé par la contribution du CID qui provient des affluents qui drainent la plaine d'inondation. Dans la plaine d'inondation, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont très négatives

(jusqu'à -26,8‰) Ce résultat est comparable à ceux observés dans les zones marécageuses du bassin du Nyong, au Cameroun et dans la zone saturée en fond de vallée sur le petit bassin du Strengbach. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est donc fortement contrôlé par le CO_2 biogénique. Quay et al. (1992) estiment que la plaine d'inondation est une source de carbone organique qui est ensuite respiré dans l'Amazonie. A partir des signatures isotopiques du CID et des végétaux (C3 et C4) dans la plaine d'inondation, ils estiment que 40% de ce carbone provient d'une végétation de type C4. Les mesures de la composition isotopique du carbone organique (COD, COP) sont inférieures à -25,7‰ et indiquent que la source de carbone est essentiellement de type C3. On peut donc supposer que les matières organiques issues de la végétation de type C4, essentiellement produites dans les varzées, sont ensuite minéralisées dans le fleuve.

VIII. CONCLUSION

Dans le chapitre précédent, les études sur les bassins versants élémentaires du Strengbach (France) et du Mengong (Cameroun) nous ont permis de mettre en évidence le rôle de deux principales « sources » de CO_2 (CO_2 atmosphérique et CO_2 biogénique) qui contrôlent et modifient la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Rappelons que sur ces deux bassins, la roche mère est de type silicaté (pas de carbonates).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à différents bassins fluviaux, dont les caractéristiques géologiques, hydrologiques, climatiques, ... sont plus complexes que celles des deux bassins versants élémentaires. En effet, vient tout d'abord s'ajouter une ou deux sources supplémentaires de carbone. La première de ces sources est le carbone provenant des roches carbonatées, comme par exemple sur les bassins de l'Hérault, du Rhône, du Gange et du Brahmapoutre. La deuxième source est la végétation de type C4, qui va donner une signature isotopique au CO_2 biogénique avec une valeur proche de -10‰, alors que lorsque la végétation est de type C3 le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 biogénique a une valeur proche de -20‰. C'est le cas par exemple sur le bassin du Gange.

Malgré la complexité du système carboné dans les sols et les eaux de surface, nous avons réussi, à l'aide des isotopes stables du carbone (inorganique, mais aussi organique) à mettre en évidence les sources et les processus qui jouent un rôle sur l'évolution du réservoir de carbone depuis la source vers l'exutoire des fleuves.

Cette quantification a été réalisée à partir des relations avec les teneurs des différentes espèces de carbone inorganique dissous (H_2CO_3^* , alcalinité) et les teneurs en carbone organique dans les eaux de surface.

Sur le Nyong, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous renseigne sur les variations saisonnières de la contribution de la zone marécageuse. En effet, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous permet de distinguer « les eaux claires » provenant des collines et les « eaux colorées » issues de la zone marécageuse. Lors de la saison humide, la contribution des eaux de la zone marécageuse est plus importante que pendant la saison sèche. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ suit ces variations avec des valeurs négatives pendant la saison humide, et on observe ensuite une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pendant la saison sèche, période pendant laquelle la contribution atmosphérique est la plus importante.

Sur le bassin de la Têt, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie en fonction de la teneur en CID. Au niveau de la source, en région montagneuse silicatée, le CID, dont les teneurs sont faibles, est contrôlé par le CO_2 atmosphérique. Ensuite plus en aval, la dissolution des roches carbonatées contribue à augmenter l'alcalinité et ramène le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ vers une valeur de -10‰ (reflétant la dissolution de carbonate (0‰) par du CO_2 biogénique (-20‰)). Dans la partie aval, l'apport de carbone provenant du CO_2 de sols, qui a participé à des processus d'altération dans la plaine du Roussillon, augmente la teneur en CID et diminue le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

Sur les bassins de l'Hérault et du Rhône, malgré le peu de données, nous avons pu mettre en évidence le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par la dissolution des roches carbonatées.

Sur certains bassins, comme par exemple sur le Paraná et les fleuves de l'Inde, nous avons aussi pu mettre en évidence le rôle du carbone organique sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, à l'aide des isotopes du carbone organique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$). En effet, la corrélation entre les compositions isotopiques du carbone organique et inorganique indique que la source de ces deux types de carbone est la même, c'est à dire issue essentiellement de la matière organique des sols. Notons que la différence isotopique entre ces deux réservoirs de carbone est liée aux différents fractionnements isotopiques entre les composés, mais aussi liée à des échanges avec l'atmosphère. Dans le cas du Paraná, cette contribution par l'atmosphère ne modifie pas la relation entre les réservoirs, alors que pour les fleuves indiens, la relation est masquée par le CO_2 atmosphérique. La présence de plantes de type C4 sur ces bassins peut aussi modifier la signature isotopique du réservoir de carbone organique

Sur le bassin de l'Amazone, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont les plus négatives observées sur les grands bassins fluviaux. Ces résultats indiquent que le $\delta^{13}\text{C}$ du CID est fortement contrôlé par le CO_2 biogénique, produit par dégradation des matières

organiques et la respiration racinaire. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les affluents sont très négatives sur ceux qui drainent la plaine d'inondation, comme par exemple sur le Río Negro, alors qu'elles sont moins négatives sur les affluents qui drainent la partie andine du bassin. Sur les fleuves de la plaine d'inondation le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est essentiellement par le CO_2 biogénique. Sur les fleuves de la partie amont, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ indique un contrôle par le CO_2 atmosphérique, lié au dégazage de CO_2 mais aussi par la contribution de CID issu de l'altération des roches carbonatées. Sur le cours principal de l'Amazone le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ décroît de l'amont vers l'aval. Cette décroissance indique l'apport de CID produit dans la plaine d'inondation par les affluents.

Ce contrôle par le CO_2 biogénique dans la plaine d'inondation de l'Amazone a déjà été observé sur le bassin du Nyong.

Nous avons aussi utilisé les isotopes du strontium, comme traceur de l'altération des roches, sur les huit bassins versants de la Patagonie. La relation entre le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous a montré que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne permet pas seulement de distinguer l'origine du CID (altération des silicates par le CO_2 des sols/dissolution des roches carbonatées) mais aussi de mettre en évidence les processus qui interagissent dans les fleuves, comme par exemple les échanges avec le CO_2 atmosphérique.

CHAPITRE V :
FACTEURS DE CONTRÔLE ET BILAN
GLOBAL A L'OCÉAN

INTRODUCTION

A partir des études sur les petits et grands bassins versants (réalisées dans le cadre de ce travail ou dans la littérature) nous avons mis en évidence les sources et les processus biogéochimiques qui contrôlent la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Cependant, nous avons aussi remarqué que, selon le bassin versant étudié, les processus sont identiques, mais que la contribution de ces différents processus (échanges avec l'atmosphère, oxydation de carbone organique, roches carbonatées, ...) diffère d'un bassin à l'autre.

On est donc amené à se poser la question suivante : « Quels sont les facteurs qui contrôlent ces processus dans les eaux de surface ? » Pour tenter de répondre à cette question, nous avons, pour chaque bassin versant, identifié les processus dominants et classé les bassins en fonction de ces processus. Ensuite, nous tenterons d'expliquer cette classification. Cette étape est indispensable pour aborder dans le chapitre suivant, la modélisation.

Enfin dans une dernière partie, nous donnerons une première estimation de la signature isotopique du flux de CID exporté par les fleuves vers les océans, à l'échelle globale. Cette estimation sera basée sur l'ensemble des données de $\delta^{13}\text{C}$ disponibles à ce jour.

I. SOURCES ET FACTEURS DE CONTROLE

1. A l'échelle des petits bassins élémentaires

La détermination des sources de CID et des processus biogéochimiques dans les eaux de surface est difficilement réalisable sur les grands bassins versants. En effet sur les grands bassins, comme celui du Paraná par exemple, la complexité du système (nombre de sources, différents processus d'une zone du bassin à l'autre, différents affluents, ...) rend difficile cette identification. Par contre sur des petits bassins versants, il est plus facile d'identifier les sources et de déterminer leur contribution aux transferts de carbone.

Les études réalisées sur les bassins versants du Mengong (Cameroun) et du Strengbach (Vosges, France) sont des cas très intéressants pour la compréhension du rôle de l'atmosphère sur le CID des eaux de surface. Le rôle des roches carbonatées a déjà été mis en évidence sur un petit ruisseau, La cascade de la Turasse, dans les

Pyrénées par Dandurand *et al.* (1982) et sur deux petits bassins versants au USA, Owens Creek et Shelter Run, par Kendall *et al.* (1992).

Les études sur le bassin du Strengbach (Vosges, France) ou du Nsimi Zoétéélé (bassin du Nyong, Cameroun) sont deux cas très intéressants pour comprendre les mécanismes qui contrôlent le $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface. Les raisons de cet intérêt sont multiples :

- ❖ Ces deux bassins servent de bassins expérimentaux, ils sont très bien équipés. Des suivis des caractéristiques de la chimie des eaux, de la nature des sols, de la végétation, des caractéristiques hydrologiques sont disponibles sur des cycles pluriannuels.

- ❖ Ce sont deux petits bassins monolithologiques silicatés. Il n'y a pas de roches carbonatées sur ces deux bassins. Donc, cela permet d'éliminer une des sources de CID. Le CID ne peut alors provenir que du CO_2 atmosphérique ou du CO_2 produit dans les sols par la respiration racinaire et la dégradation des matières organiques des sols.

- ❖ La végétation sur ces bassins est homogène. La couverture végétale de ces bassins est exclusivement de type C3 (principalement de la forêt). Donc le CO_2 des sols (biogénique), a un $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de -26‰ . En ce qui concerne le CO_2 atmosphérique, on considère une valeur moyenne de -8‰ .

Dans le cas du Strengbach, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ évolue dans le cours d'eau d'une valeur très négative (aux alentours de -20‰ près des sources) vers une valeur moyenne de -11‰ au niveau de l'exutoire du bassin. Le CID est donc en équilibre avec le CO_2 des sols en amont et ensuite, il y a un rééquilibrage avec le CO_2 atmosphérique lors de l'écoulement dans le bassin. Notons aussi que, dans la partie aval du bassin, se trouve une zone saturée. Les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans cette zone indiquent des valeurs très négatives (entre -30‰ et -20‰). Dans cette zone, le CID est exclusivement produit à partir de CO_2 biogénique. Par contre, la contribution de cette zone saturée ne semble pas influencer le $\delta^{13}\text{C}$ du CID du ruisseau en dehors des périodes de crues. En période de crue, la contribution à l'écoulement de la zone saturée est de 25% à 29% (Idir *et al.* 1998 ; Ladouche *et al.*, 2001), mais nous ne disposons pas, à ce jour, de données sur la signature isotopique du CID lors de ces périodes.

Pour le Nsimi, l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ est différente. Au niveau des sources, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varie entre -10‰ et -6‰ sur un cycle annuel. Ceci indique que le $\delta^{13}\text{C}$ est plutôt contrôlé par le CO_2 atmosphérique et non pas par le CO_2 biogénique comme sur le bassin du Strengbach. Cette différence de comportement est due à des différences de sols. En effet, sur les versants du bassin du Nsimi Zoétéélé, l'épaisseur de couche humifère est très mince (Ndam, 1997) et le CO_2 des sols est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique.

On observe donc des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ proche d'un équilibre avec le CO_2 atmosphérique. Dans la partie aval du Mengong s'étend une zone marécageuse, riche en matières organiques. Les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans cette zone indiquent des valeurs comprises entre -20‰ et -10‰. Ces variations sont saisonnières et cohérentes avec les variations de la contribution à l'écoulement de cette zone. En effet, lors de la saison humide, l'écoulement est alimenté par les eaux de la zone marécageuse (Ndam, 1997) et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a les valeurs les plus négatives. Ensuite, lors de la saison sèche, il y a une vidange des réservoirs (eaux des bas-fonds et eaux collinaires), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ prend alors des valeurs moins négatives. Nous avons aussi effectué des analyses de la composition isotopique du Carbone Organique Dissous (COD) dans les eaux du ruisseau dans cette zone marécageuse. Tout au long d'un cycle annuel, la valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ est stable, autour d'une valeur de $-28\text{‰} \pm 0,5\text{‰}$. Ceci nous confirme bien que la source de CID est constante quelque soit la saison et que la végétation est exclusivement de type C3. Donc, les variations observées sur le CID sont exclusivement dues aux contributions variables des deux réservoirs de CO_2 (CO_2 atmosphérique et CO_2 biogénique) au cours du temps.

Ces petits bassins versants expérimentaux sont des outils très importants pour la compréhension du cycle du carbone dans les eaux de surface. Ce sont « des cas simples » où il est possible d'extraire et d'identifier les différents processus. Dans ces deux études, nous avons mis en évidence le rôle de l'atmosphère (principalement sur le bassin du Strengbach) et celui de la matière organique des sols (notamment dans le bassin du Mengong).

Maintenant que nous avons vu ce qui se passe pour des bassins monolithologiques, avec une roche mère silicatée, ajoutons une nouvelle source de CID : les roches carbonatées. Kendall *et al.* (1992) ont étudié deux petits bassins aux USA, Owens Creek et Shelter Run, avec des affleurements de roches carbonatées. Sur ces deux bassins, des variations saisonnières des signatures isotopiques sont observées. En été, les signaux isotopiques, sur les deux bassins, varient entre -15‰ et -11‰. Ceci reflète un CID provenant de l'altération de carbonates ($\delta^{13}\text{C} = -4\text{‰}$) par du CO_2 des sols ($\delta^{13}\text{C} = -22\text{‰}$). Par contre en hiver, les $\delta^{13}\text{C}$ de ces deux bassins ont un comportement opposé. Dans le cas de Owens Creek, le $\delta^{13}\text{C}$ augmente (jusqu'à une valeur de -9‰) et semble indiquer qu'une partie du CID provient de l'altération de carbonates par un acide fort (autre que l'acide carbonique, provenant des eaux météoriques). Sur le bassin de Shelter Run, le $\delta^{13}\text{C}$ diminue (atteint une valeur de -20‰). Les contributions du CO_2 des sols et de l'altération des silicates sont plus importantes pendant cette période de l'année.

Dandurand *et al.* (1982) ont montré, dans un petit ruisseau dans les Pyrénées, drainant des roches carbonatées, que la signature isotopique du CID reflète la dissolution de ces carbonates par du CO₂ des sols. Les valeurs observées sont comprises en -15‰ et -10‰. Ces résultats sont similaires à ceux observés par Kendall *et al.* (1992) sur les petits bassins carbonatés aux USA.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous renseigne sur les sources de carbones dans les eaux de surface et nous aide aussi à distinguer les différentes zones contributives sur un bassin versant. Les variations dans les cours d'eau nous renseignent aussi sur les processus internes à ces cours d'eau, comme par exemple des échanges avec l'atmosphère (augmentation du $\delta^{13}\text{C}$) ou des processus d'oxydation de carbone organique (diminution du $\delta^{13}\text{C}$). Ces quatre études de petits bassins, ont permis d'identifier les différentes sources et de comprendre l'évolution du CID dans les eaux de surface. En se basant sur ces observations, nous allons maintenant nous intéresser à de plus grands bassins versants pour comprendre leur fonctionnement.

2. A l'échelle des grands bassins fluviaux

A ce jour, peu de données sont disponibles sur la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Pour déterminer les origines et comprendre les processus qui influencent le réservoir de CID et sa composition isotopique dans les eaux de surface, il est donc nécessaire de s'intéresser à la fois au carbone organique et inorganique. En effet, ces deux réservoirs de carbone sont liés par des réactions d'oxydation, des processus photosynthétiques, et la respiration. Notons que ces réactions peuvent aussi bien se produire dans les eaux de surface que dans les sols.

La relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ et la pCO₂ nous permet de mettre en évidence des processus d'échanges avec l'atmosphère. La teneur en COD est un bon indicateur de l'importance du CO₂ d'origine biogénique sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CID. A partir de ces relations, il est alors possible de comprendre les transferts de carbone du sol vers les océans et l'acquisition de leur signature isotopique. Cette identification des sources peut être affinée par un couplage avec les isotopes du carbone organique (dissous ou particulaire) et (ou) avec les isotopes du strontium.

La pression partielle de CO₂ dans les eaux de surface est généralement plus forte que dans l'atmosphère. De ce fait, il y a un dégazage de CO₂ du fleuve vers l'atmosphère, qui tend à équilibrer la pCO₂ entre ces deux réservoirs. Ce dégazage va s'accompagner d'échanges isotopiques pour tendre, comme pour les pressions, vers un

équilibre isotopique entre le CO₂ atmosphérique et le CID (via le CO₂ dissous dans les eaux). Lorsque la pCO₂ est élevée dans les eaux de surface, on peut considérer que ce CO₂ provient du sol et non de l'atmosphère. Son origine est donc biogénique et le CID qui résulte de ce carbone a un δ¹³C plus négatif que celui de l'atmosphère. Dans le cas d'un bassin dont la végétation est de type C3, le CID, issu de cette source, peut atteindre des valeurs de δ¹³C de -26‰. C'est le cas pour le bassin de l'Amazonie (Longinelli et Edmond, 1983), où le CO₂ biogénique contrôle le δ¹³C_{CID}. Inversement, sur le bassin du Saint Laurent (Yang *et al.*, 1996 ; Barth *et al.*, 1998 ; Barth et Veizer, 1999 ; Hélie *et al.*, 2002), le δ¹³C_{CID} est fortement contrôlé par le CO₂ atmosphérique.

Sur un profil « théorique » amont-aval d'un fleuve, on peut donc s'attendre à une diminution de la pCO₂ et une augmentation du δ¹³C_{CID}. Dans la pratique ce processus n'est pas le seul à prendre en compte. Notons par exemple l'oxydation de matières organiques qui a des effets inverses (augmentation de la pCO₂ et diminution du δ¹³C), la présence de lacs et les apports de carbone par les affluents. De ce fait, cette relation pCO₂-δ¹³C_{CID} n'est pas clairement identifiable sur tous les bassins. En effet, nous avons reporté, sur la Figure 83, les relations observées sur les bassins du Rhône (Aucour *et al.*, 1999), de l'Ottawa (Telmer et Veizer, 1999) du Nyong et des fleuves de Patagonie. Sur le bassin du Nyong, le nuage de points montre clairement cette relation, liée aux échanges avec le CO₂ atmosphérique. La relation observée sur le bassin du Rhône est due à la contribution de carbone par les affluents, comme sur le Rhin. Par contre, sur les bassins des fleuves de Patagonie où sur le bassin de l'Ottawa (Telmer et Veizer, 1999), le nuage de points est dispersé et il n'y a pas de relation nette entre le δ¹³C_{CID} et la pCO₂ dans les eaux de surface. Les échanges avec le CO₂ atmosphérique sont masqués par d'autres processus, comme par exemple l'oxydation de matières organiques. A l'échelle globale, la représentation des valeurs moyennes de pCO₂ et de δ¹³C_{CID} dans les eaux de surface (Figure 84) présente un nuage de points très dispersé qui montre Le nuage de points observé indique que la connaissance seule de la pCO₂ n'est pas suffisante pour comprendre l'évolution du δ¹³C_{CID} dans les eaux de surface.

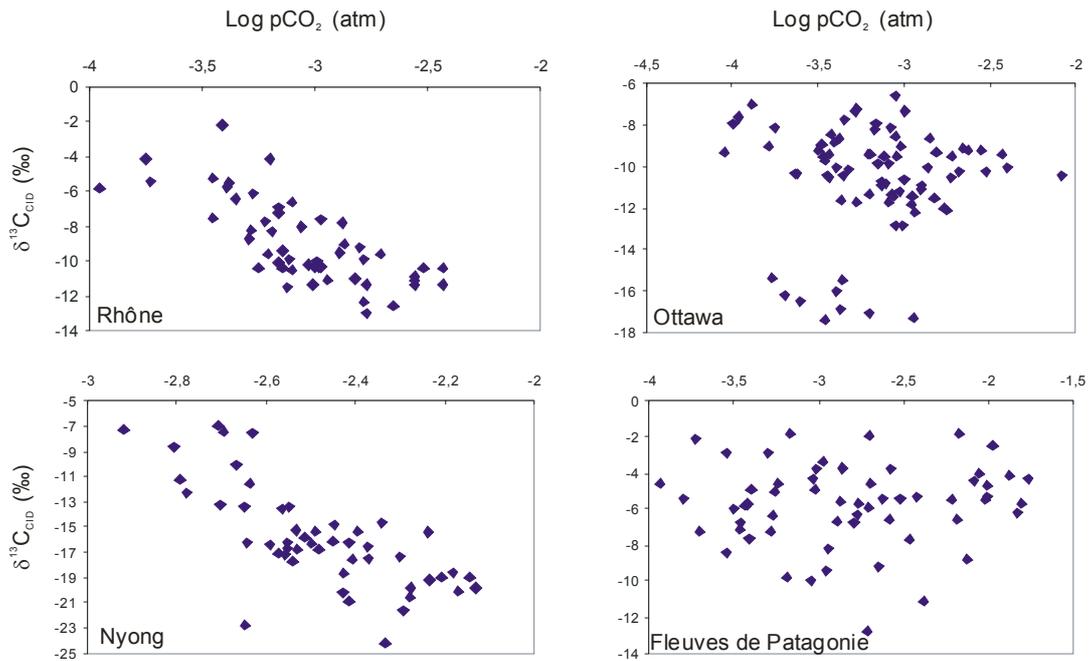


Figure 83 : Relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ (en ‰) et la pCO_2 (log pCO_2 en atm) dans les eaux de surface du Rhône (Aucour et al., 1999), de l'Ottawa (Telmer et Veizer, 1999), du Nyong et des fleuves de Patagonie

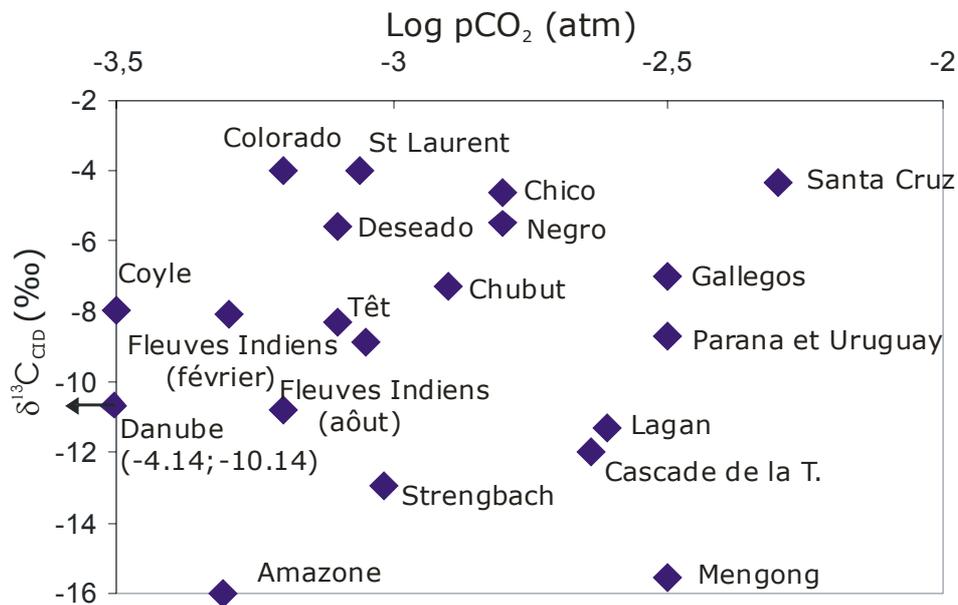


Figure 84 : Relation entre les valeurs moyennes (sur l'ensemble du bassin) de $\delta^{13}C_{CID}$ et de pression partielle en CO_2 dans les eaux de surface

Le **carbone organique** (dissous ou particulaire) est aussi un paramètre important dans la compréhension des transferts de CID par les fleuves. Les réservoirs de CID et COD-COP dans les eaux de surface sont liés. D'une part ils proviennent essentiellement de la même source : la matière organique des sols, et d'autre part les

processus de photosynthèse/respiration, dégradation dans les eaux connectent ces réservoirs. Cette relation entre carbone organique et inorganique est observée sur différents bassins. Citons par exemple, l'Amazonie (cette étude), les fleuves de la Patagonie (cette étude), le Saint Laurent (Barth et Veizer, 1999). La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD est présentée sur la Figure 85. Cette relation existe bien sur chacun des bassins mais la pente est différente. Il apparaît aussi un palier sous lequel les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne diminuent plus même si teneurs en COD augmentent.

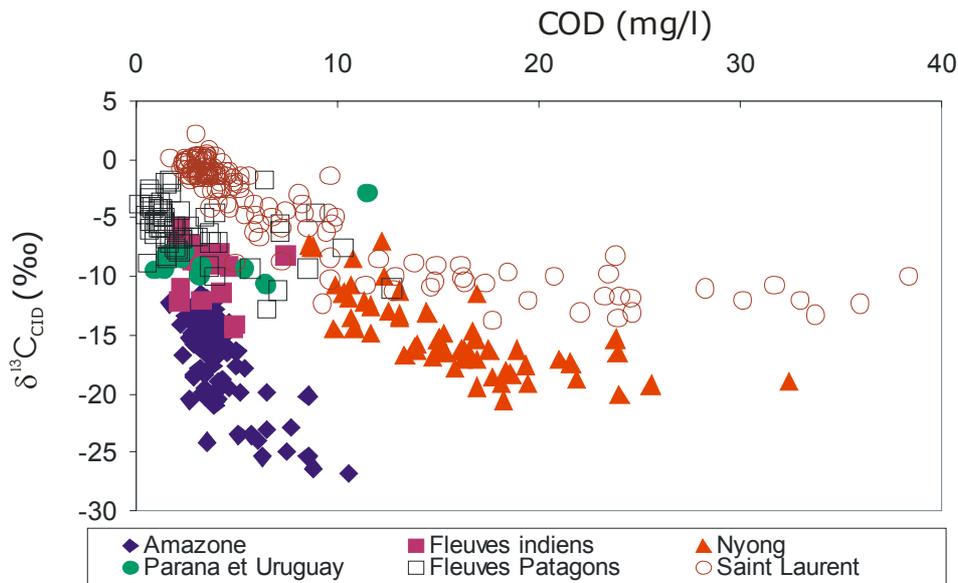


Figure 85 : Relation entre le du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en COD dans les eaux de l'Amazonie, des fleuves indiens, du Paraná, de l'Uruguay, des fleuves de Patagonie et du Saint-Laurent

Par exemple, sur le Saint Laurent, les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ atteignent des valeurs avoisinant une valeur de $-13,7\text{‰}$ lorsque les teneurs en COD sont supérieures à 17 mg/l . Par contre sur le bassin du Nyong, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diminuent (jusqu'à une valeur de -19‰) lorsque les concentrations de COD augmentent jusqu'à 18 mg/l . Pour les concentrations de COD supérieures à cette valeurs, il n'y a pas plus d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$. Sur le bassin de l'Amazonie, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont plus négatives (jusqu'à $-26,8\text{‰}$) avec des teneurs en COD inférieure à 10 mg/l . On peut supposer que le palier sur ce bassin se situe vers une valeur de -28‰ . Cette différence dans l'évolution de la composition isotopique du CID en fonction de la teneur en COD montre que le contrôle du CID n'est pas exclusivement effectué par ce carbone. Les échanges avec l'atmosphère et la présence de roches carbonatées interfèrent avec cette relation.

Cette valeur du palier des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nous renseigne sur la contribution maximale du CO_2 d'origine biogénique sur la signature isotopique du CID. En effet, nous avons vu (sur le fleuves Indiens, le Nyong, l'Amazonie) que le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le

CO₂ d'origine biogénique est maximum lors des périodes de hautes eaux, lorsque les teneurs en COD sont aussi maximales. On peut donc estimer la contribution de cette source de CID en considérant que la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ de ce palier est obtenue à partir d'un mélange de CO₂ biogénique et de CO₂ atmosphérique (Tableau XXIV). On observe alors que sur le l'Amazone, la contribution du CO₂ d'origine biogénique sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ peut atteindre jusqu'à 95%. Cette contribution est de 60% sur le bassin du Nyong. Sur le bassin du Saint Laurent, la contribution est seulement de 31,6‰. De plus cette valeur est sur estimée, car la contribution du CID issu de la dissolution des roches carbonatées n'a pas été prise en compte. On peut donc supposer que le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le CO₂ biogénique est inférieur à cette valeur.

Tableau XXIV : Calcul de la contribution (en %) du CO₂ biogénique sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CID

Fleuve	$\delta^{13}\text{C}$ biogénique	$\delta^{13}\text{C}$ atm.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ palier	Contribution Biogénique (%)
Amazone	-29	-8	-28	95
Nyong	-28	-8	-20	60
Saint Laurent	-26	-8	-13,7	< 31,6

Comme nous venons de le voir, le nombre de sources de CID et les différents processus qui entrent en jeu rendent l'identification complexe, surtout sur les grands bassins. Les relations avec la pCO₂ et avec le COD-COP permettent une première hypothèse de fonctionnement des transferts de carbone dans les eaux de surface. Pour mieux contraindre et comprendre ce système, le couplage avec une autre mesure isotopique est nécessaire. Durant cette étude, nous avons réalisé des mesures des isotopes du COD-COP ($\delta^{13}\text{C}$) et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

La mesure isotopique du **$\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique** a un intérêt double : (1) elle permet de déterminer la valeur de la source biogénique (la matière organique des sols ou le phytoplancton) et (2) permet de voir si les deux réservoirs sont en équilibre isotopique.

La détermination de la signature isotopique de la source est importante. Dans le cas où il y a un mélange de végétation de type C3 et C4, elle permet d'estimer les contributions respectives. Lorsque la végétation sur l'ensemble d'un bassin est du même type (même cycle photosynthétique), C3 par exemple, elle permet de déterminer les variations saisonnières ou spatiales. Par exemple sur la Sanaga (Cameroun), Bird et al. (1998) ont montré que le $\delta^{13}\text{C}$ du COP varie saisonnièrement. Ces variations s'expliquent par une contribution plus importante d'une partie du bassin, dont le couvert végétal est de type C4, en période de hautes-eaux. Sur le bassin versant du Mengong, nous avons observé

un $\delta^{13}\text{C}$ du COD constant tout au long d'un cycle annuel. La signature isotopique de la source de CID dans la zone marécageuse est fixe, donc les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont dues à des variations de la contribution à l'écoulement de cette zone. Ce résultat est en accord avec le fonctionnement hydrologique du bassin, où pendant la saison sèche, l'écoulement est fonction de la vidange des deux réservoirs (les eaux de la zone marécageuse et les eaux collinaires). Par contre sur le bassin du Paraná, les mesures isotopiques sur le carbone organique varient spatialement. Donc, ce paramètre est à prendre en compte pour l'explication des variations spatiales. De plus, sur ce bassin, nous avons observé une corrélation entre les $\delta^{13}\text{C}$ du CID et COP. Ceci confirme notre hypothèse de contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le carbone organique.

Par contre il n'est pas possible de déterminer la contribution du CID provenant de la dissolution des roches carbonatées. L'utilisation des **isotopes du strontium** comme traceur de l'altération des roches peut nous aider à quantifier cette contribution. En effet, plusieurs auteurs (Négre *et al.*, 1993 ; Semhi *et al.*, 2000) ont montré qu'il était possible de déterminer la contribution de l'altération des différentes sources lithologiques sur un bassin versant à partir des isotopes du strontium.

Par exemple, dans l'étude sur les huit bassins versants de la Patagonie, l'utilisation des mesures de strontium (concentration et rapport isotopique) a mis en évidence trois pôles lithologiques (les roches carbonatées, les basaltes et les rhyolites). La représentation graphique de l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure 86) nous donne deux renseignements :

(1) pour chaque bassin la composition isotopique en strontium est stable lors des différentes campagnes de prélèvements. La source de ce strontium (les roches altérées) est la même pour chaque mission. Ceci signifie que, sur un cycle saisonnier, le rapport entre l'altération des carbonates et des silicates est stable. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varient au cours des missions. Ces variations ne s'expliquent donc pas par des variations des zones altérées (comme par exemple sur deux petits bassins aux USA (Kendall *et al.*, 1992) où les variations saisonnières s'expliquent par des contributions différentes des zones carbonatées). Ces variations s'expliquent alors par des processus internes au cours d'eau (comme par exemple des échanges avec le CO_2 atmosphérique).

(2) Si pour chacun des fleuves on calcule la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et du rapport isotopique en strontium, pour les fleuves qui varient seulement entre les deux pôles, carbonates et basaltes, on observe alors une relation entre ces deux couples d'isotopes. En effet les faibles valeurs du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ correspondent aux valeurs les plus faibles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, et inversement. Ceci illustre bien le mélange entre le pôle basaltique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,704$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = -15\text{‰}$) et le pôle carbonate ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 0\text{‰}$).

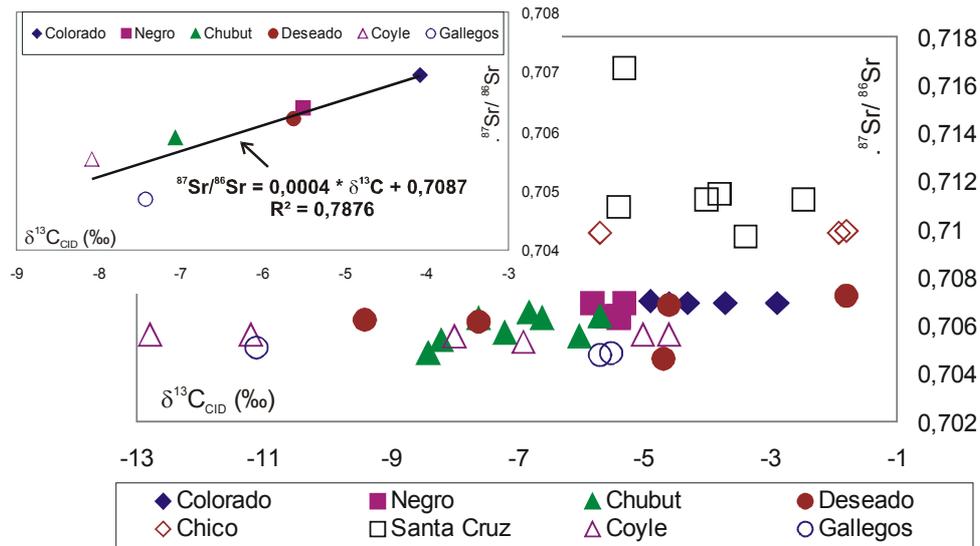


Figure 86 : Relation entre le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface des fleuves de Patagonie

3. Variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface

Les gammes de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour tous les bassins étudiés par d'autres auteurs sont répertoriées dans le Tableau II (cf p22). Les résultats de nos études sont répertoriés de la même manière dans le Tableau XXV. L'ensemble de ces résultats, ainsi que les valeurs différentes sources de CID, sont présentés sur la Figure 87 et la Figure 88. et. La Figure 88 correspond aux variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ observées sur les grands bassins versants fluviaux et la Figure 87 sur les petits bassins versants.

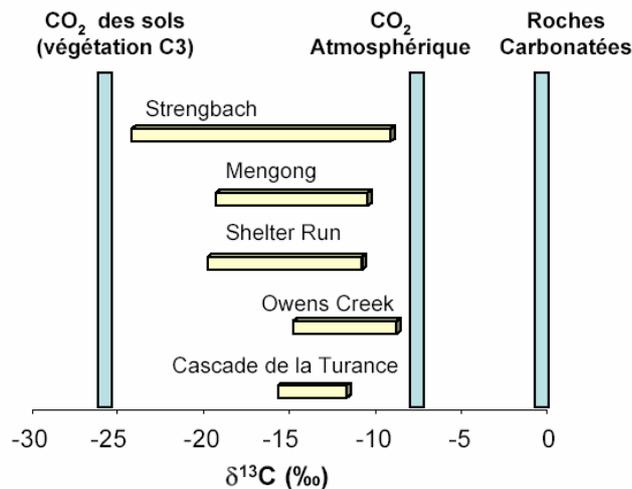


Figure 87 : Gamme de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface des petits bassins versants. Les références de ces données sont répertoriées dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.II** et Tableau XXV

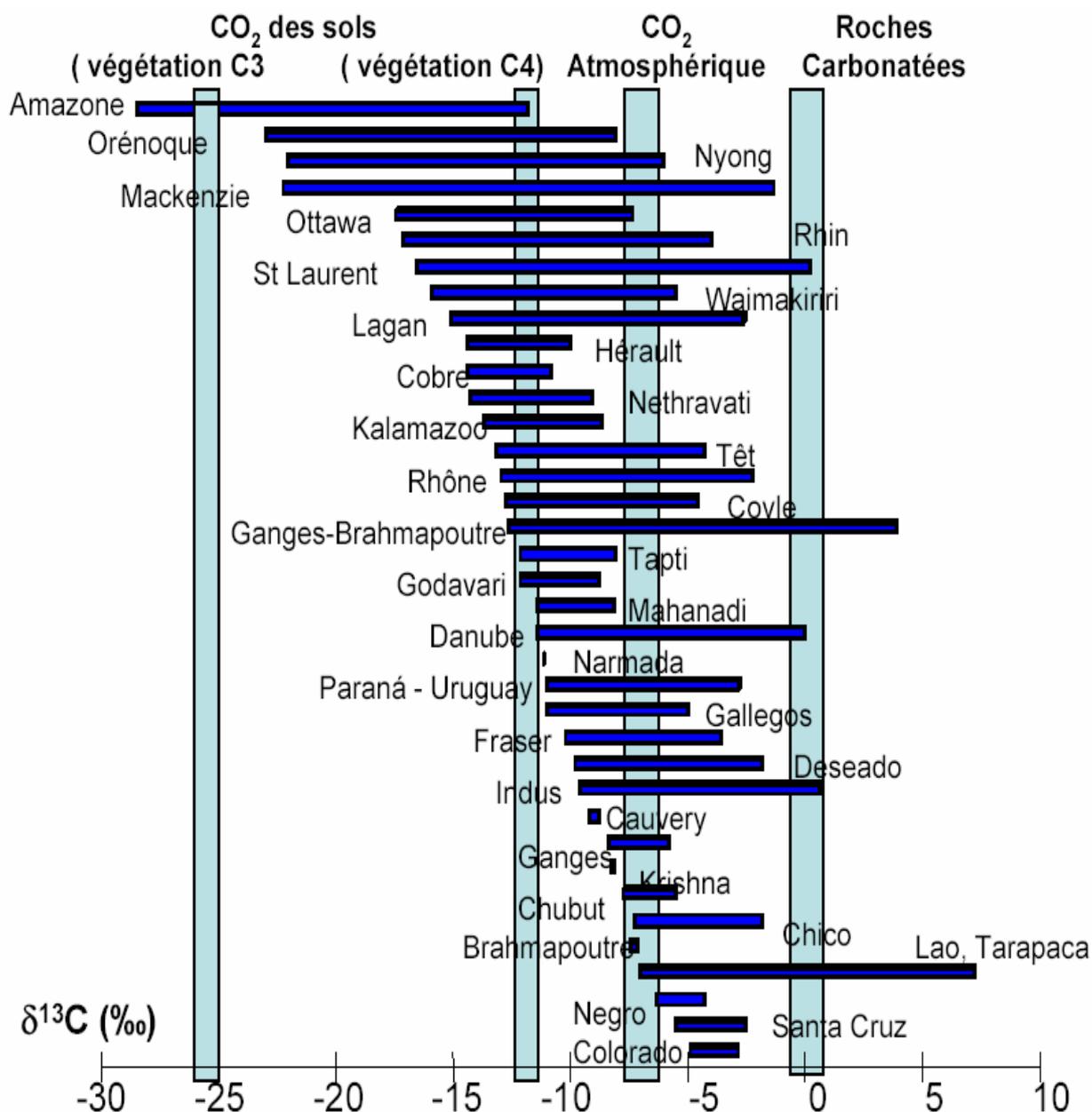


Figure 88 : Gamme de variations du $\delta^{13}C_{C1D}$ dans les eaux de surface des bassins fluviaux. Les références de ces données sont répertoriées dans les Tableau II (cf p22) et Tableau XXV

D'une manière générale, les $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface des bassins fluviaux se situent dans un intervalle de -20‰ à 0‰ , avec quelques exceptions sur les bassins tropicaux (Amazone, Orénoque, et Nyong) où les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont fortement contrôlés par les matières organiques. Notons aussi quelques valeurs inférieures à -20‰ sur certains affluents du Mackenzie et aux sources du Strengbach, et des valeurs positives observées sur les bassins du Lao, du Tarapaca au Chili et du Gange-Brahmapoutre en Inde.

Ces valeurs sont intermédiaires entre un pôle « biogénique » et un pôle « atmosphère + carbonate ». En effet, il y a un pôle négatif (-26‰) qui correspond à du CO_2 issu de la dégradation de matière organique, principalement dans les sols, et un pôle à 0‰ , qui correspond à un équilibre avec le CO_2 atmosphérique ou du CID provenant de la dissolution de roches carbonatées. Cependant, il y a certains bassins sur lesquels le CID est majoritairement contrôlé par un des pôles. C'est par exemple le cas de l'Amazone (Longinelli et Edmond, 1983 ; Quay *et al.*, 1992) et de l'Orénoque (Tan et Edmond, 1993) où le contrôle se fait uniquement par le pôle biogénique. En effet, ces deux bassins tropicaux sont caractérisés par une végétation très dense (principalement de la forêt tropicale). Il y a de grandes plaines d'inondation (varzéas), qui sont des zones très riches en matières organiques et sont le lieu de fortes activités bactériennes. Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurés peuvent atteindre des valeurs très négatives ($-28,5\text{‰}$ et -23‰ sur l'Amazone et l'Orénoque respectivement). Au dessus des fleuves, Longinelli et Edmond (1983) mesure des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique entre -21‰ et $-8,5\text{‰}$. Ces valeurs très négatives pour l'atmosphère sont la conséquence d'un processus de forte respiration par la végétation. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'Amazone récoltées au cours du projet CAMREX (Quay *et al.*, 1992 ; cette étude) confirment les observations de Longinelli et Edmond (1983) sur le bassin amazonien. Nous observons des valeurs négatives (jusqu'à -28‰) indiquant un fort contrôle par le CO_2 biogénique. Notons aussi que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est corrélé avec la teneur en COD (Figure 85). Dans l'étude réalisée sur le bassin du Nyong (Cameroun), nous avons aussi mis en évidence le rôle des zones marécageuses. Par contre sur le Nyong, le contrôle du $\delta^{13}\text{C}$ n'est pas uniquement fait par ces zones. En période sèche, on observe que le CID tend à s'équilibrer avec le CO_2 atmosphérique.

Tableau XXV : Gammes de variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ observées, dans cette étude, dans les eaux de surface

Fleuves	$\delta^{13}\text{C}$ min (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ max (‰)
Strengbach (exut)	-13,8	-9,3
source	-24,4	-12,9
piézomètres	-29	-16
ruisseau	-19,5	-9,3
Nyong	-22	-6
Patagonie	-12,8	-1,8
Paraná	-11	-2,8
Têt	-13,2	-4,3
Hérault - Rhône	-14,4	-10
Amazone	-26,82	-12
Inde	-14,3	-5,8

Un autre cas « extrême » est celui du Saint-Laurent (Yang et al. 1996 ; Barth et al., 1998 ; Barth et Veizer, 1999 ; Hélie et al., 2002). De part son alimentation par les grands Lacs, le $\delta^{13}\text{C}$ est pratiquement en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Yang et al., 1996). En effet, à Montréal, les eaux du Saint-Laurent sont en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, car le temps de résidence de l'eau dans les lacs est suffisamment long pour permettre au CID d'atteindre cet équilibre. Les apports de CID par les affluents, principalement le Ottawa, tendent à faire diminuer le $\delta^{13}\text{C}$. A l'exutoire du bassin, à Québec, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est encore très proche d'un équilibre avec l'atmosphère, malgré l'apport de CID d'origine biogénique des affluents. Notons aussi que les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans le chenal principal sont comprises entre -6,8‰ et 2,2‰, les valeurs les plus négatives sont observées dans les affluents.

Sur les grands bassins, comme par exemple le Mackenzie (Hitchon et Krouse, 1972), le Danube (Pawellek et Veizer, 1994), le Paraná (cette étude), on observe que le $\delta^{13}\text{C}$ à l'exutoire semble être stable au cours des saisons, et approche une valeur proche de -9‰. Ce résultat indique que, sur de tels bassins, le rôle joué par le CO_2 atmosphérique est important, et fait tendre la composition isotopique du CID vers des valeurs élevées. Notons cependant que ces valeurs ne représentent pas un équilibre total entre le CID dans les eaux de surface et le CO_2 dans l'atmosphère. Ce contrôle n'est pas total car, comme nous l'avons mis en évidence sur plusieurs bassins, la signature isotopique du CID est aussi contrôlée par sa principale source : la matière organique. Cette augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'amont vers l'aval qui est due à un équilibrage avec le CO_2 atmosphérique, est visible sur des bassins tels que l'Ottawa, le Rhin, le Strengbach. Buhl et al. (1991), sur le Rhin, ont remarqué que cet équilibrage est plus important dans

le chenal principal du fleuve que sur ses affluents. Cette observation a été confirmée par Telmer et Veizer (1999) sur l'Ottawa et par Yang *et al.* (1996) sur le Saint-Laurent. Cette différence s'explique par des temps de résidence souvent plus longs dans les cours principaux des fleuves et des surfaces à l'air libre plus grandes que sur les affluents.

Nous venons de décrire les processus qui modifient la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Cependant la modification de ce signal peut s'effectuer en amont de la rivière, c'est-à-dire dans les sols. En effet, jusqu'à présent nous avons considéré que le CO₂ dans les sols (qui est la source principale de CID, lorsqu'il n'y a pas de roches carbonatées) provient uniquement de la dégradation de la matière organique et de la respiration racinaire. Rightmire (1978) a montré que dans les sols, la pression partielle de CO₂ et le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ sont corrélés négativement et varient saisonnièrement. Ces variations sont dues à la diminution de l'activité bactérienne durant la saison hivernale. Sur un petit bassin de montagne, près de Brighton (Utah, USA), Solomon et Cerling (1987) observent des variations similaires de pCO₂ dans les sols. Dans l'étude sur le bassin versant de la Têt, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de la partie amont prend des valeurs proche de -5‰. Rappelons que dans la partie amont de ce bassin, région montagneuse, la végétation est constituée de quelques forêts et de prairies. Sur la partie la plus amont, la végétation est inexistante et la roche mère affleure. Les fortes valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ nous indiquent que la source de CO₂, dans cette région, est le CO₂ atmosphérique et non du CO₂ biogénique.

Cette observation est similaire à celle de Pawellek et Veizer (1994) sur le Danube. Les valeurs observées sur le haut Danube sont aussi de l'ordre de -5‰ (Pawellek et Veizer, 1994), sur un substratum silicaté.

Sur le bassin expérimental du Mengong, les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ au niveau de la zone collinaire sont aussi comprises entre -10‰ et -8‰. La couche humifère de ces sols est très mince et le CO₂ est en équilibre avec le CO₂ atmosphérique.

Les études sur des bassins versants où affleurent des roches carbonatées ont montré que la dissolution des carbonates joue un rôle important sur la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du CID, même si la surface occupée par ces roches carbonatées est faible. Citons par exemple les études de Dandurand *et al.* (1982) sur un bassin dans les Pyrénées, de Kendall *et al.* (1992) sur deux petits bassins aux USA, de Barth *et al.* (2003) sur le Lagan, en Irlande, de Pawellek et Veizer (1994) sur le Danube. Dans nos études sur les bassins versants des fleuves de la Méditerranée (dans le cadre de projet ORME), nos résultats indiquent aussi que la présence des carbonates joue un rôle essentiel sur le $\delta^{13}\text{C}$. Les résultats que nous avons obtenus sur le Rhône sont similaires aux observations de Aucour *et al.* (1999). Sur la Têt, on observe un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de l'ordre de

-9‰ à la station situé en aval de la zone carbonatée. Sur les bassins de l'Hérault et du Rhône, les premiers résultats obtenus à la station proche de l'exutoire sont voisins de -10‰. Ces signaux correspondent à un CID qui provient de la dissolution de carbonates par du CO₂ des sols.

Sur le système fluvial du Gange-Brahmapoutre, Galy et France-Lanord (1999) ont mis en évidence que le CID sur ces bassins est fortement influencé par la dissolution des carbonates, et par les processus d'échanges avec l'atmosphère dans la plaine du Gange. Sur certains affluents, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ supérieures à 0‰ représentent des sources hydrothermales de CID. Notons que Aravena et Suzuki (1990) observent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ comprises entre -7‰ et +7‰ sur deux petits bassins au Chili. Ces valeurs indiquent une alimentation en CID d'origine hydrothermale.

Dans notre étude sur les principaux bassins versants des fleuves indiens, à partir de deux missions de prélèvement (l'une en période de pré-mousson et l'autre une autre durant la période de mousson), nous avons pu mettre en évidence les variations de l'influence de l'atmosphère sur la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. En effet, nous remarquons que, durant la saison sèche (février 2001), les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface de ces bassins sont plus élevées que ceux durant la saison de mousson (août 2001). Ce résultat nous montre donc que la contribution de l'atmosphère sur le CID est plus efficace pendant la saison sèche que pendant la saison humide. Notons que nous avons observé un résultat similaire sur le bassin du Nyong. Ce résultat peut se confirmer aussi par les relations avec les pressions partielles de CO₂ dans les eaux, et/ou avec les teneurs en COD. En effet, les calculs de la pCO₂ effectués lors de ces deux missions indiquent que les pCO₂ sont plus fortes pendant la saison de mousson que pendant la saison sèche. De plus les pCO₂ durant la saison sèche sont proches de la valeur du CO₂ atmosphérique. Ceci signifie donc que les échanges avec l'atmosphère sont plus efficaces pendant cette saison. En ce qui concerne les teneurs en COD, elles sont plus importantes pendant la saison de mousson, à l'exception du Krishna et du Tapti. Pour ces deux fleuves, la baisse des teneurs en COD peut s'expliquer par un effet de dilution (environ 90% du débit s'écoule pendant la saison de mousson). Ceci nous indique que, durant la mousson, les processus d'altération sont plus importants et la signature isotopique du CID est fortement influencée par son origine biogénique.

Jusqu'à présent, nous avons distingué le CID provenant du CO₂ des sols et celui venant soit de l'atmosphère, soit de la dissolution des roches carbonatées, en considérant que le CID d'origine biogénique est négatif (de l'ordre de -20‰) alors que celui de l'atmosphère ou des carbonates est voisin de 0‰. Ceci est vrai seulement lorsque la végétation présente sur le bassin est une végétation qui suit le cycle photosynthétique de Calvin (C3). En présence de végétation de type C4, principalement

dans des régions tropicales, la signature isotopique du CID issue de cette végétation (soit par respiration racinaire soit par dégradation de la matière organique), est plus proche de celle du CO₂ atmosphérique. Dans ce cas, il est plus difficile de déterminer les proportions de carbone biogénique et atmosphérique (et provenant de la dissolution des roches carbonatées, quand celles ci sont présentes sur le bassin). La combinaison des données sur la pCO₂ et la teneur en COD, ainsi qu'une connaissance des sources possibles de CID sur le bassin peut cependant nous permettre d'identifier les différentes sources de carbone.

II. BILAN AUX OCEANS

L'impact de l'altération continentale sur le cycle global du carbone et la quantification des flux de carbone exportés par les fleuves vers les océans ont été étudiés par plusieurs auteurs : Berner *et al.* (1983), Meybeck (1987), Amiotte-Suchet et Probst (1993a, 1993b, 1995), Ludwig *et al.* (1998, 1999), Gaillardet *et al.* (1999), Amiotte-Suchet *et al.* (2003). Par contre, en ce qui concerne l'estimation de la signature isotopique du flux de CID exporté par les fleuves vers les océans, il n'y a pas de donnée. Seul Mook *et al.* (1991) propose une valeur de -11‰ pour ce flux de carbone en se basant sur les signatures isotopiques des différentes sources et des équations de fractionnement entre les espèces carbonées. Il est intéressant de connaître cette valeur du flux car elle est utilisée dans les modèles de circulation du carbone dans les océans.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface varie sur une large gamme (de -28‰ à 7‰). A partir de l'ensemble des données disponibles (dans la littérature et nos résultats) et en utilisant les données de débits et de concentration en bicarbonates des fleuves compilées par Meybeck et Ragu (1997), à l'exception de l'Indus (Pande *et al.*, 1994), nous avons calculé un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ moyen de -11,8‰ (Tableau XXVI). Cette valeur moyenne a été calculée en pondérant la valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le flux de bicarbonates exportés sur chaque bassin versant. La valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de chaque bassin est calculée à partir des valeurs mesurées à la station la plus proche de l'exutoire. Le flux de carbone exporté par l'ensemble de ces bassin est de 0,079 Gt de C par an. Ces bassins contribuent à 17,2% du flux global de CID exporté par les fleuves vers les océans.

Cette signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ est la première estimation du flux de CID exporté par les fleuves à partir de données de terrain. Le peu de données disponibles ne permet pas de la considérer comme la signature isotopique du flux global de CID exporté par les fleuves vers les océans. En effet Cette valeur est estimée à partir de seulement 17,2%

du flux global. Nous ne disposons pas de données sur les fleuves d'Afrique et de Sibérie. Elle correspond plutôt à un ordre de grandeur. Cette valeur est un peu plus négative que celle proposée par Mook et Tan (1991). La contribution de l'Amazonie est en partie responsable de cette valeur. En effet, Tous les signaux isotopiques observés sont généralement supérieur à -10‰ , excepté l'Amazonie et l'Orénoque.

Tableau XXVI : Estimation des signaux isotopiques à l'échelle régionale et globale

Fleuve	Débits (km^3/an)	HCO_3^- ($\mu\text{mol/l}$)	Flux de HCO_3^- (10^9mol/an)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
					Régional	Global
Amazonie	6590	344	2266,96	-20,7	-20,12	-11,8
Orénoque	1135	164	186,14	-13,1		
Paraná	568	690	391,92	-8,2	-7,89	
Uruguay	145	426	61,77	-8,33		
Patagonie			50	-4,9		
Mackenzie	308	1803	555,324	-9,1	-8,66	
Fraser	112	841	94,192	-6,1		
Saint Laurent	337	1656	558,072	-2,44	-2,44	
Gange	493	1951	961,843	-9,15	-9,28	
Brahmapoutre	510	951	485,01	-9,2		
Godavari	105	1721	180,705	-10,45		
Narmada	39	2869	111,891	-11,1		
Krishna	30	2049	61,47	-8,25		
Cauveri	21	2902	60,942	-9		
Mahanadi	66	998	65,868	-9,8		
Indus	90	2130	191,7	-8,2		
Rhin	69,4	2590	179,746	-8,2	-8,2	
Rhône	54	2881	155,574	-9,7	-9,7	
Danube	207	3328	688	-4,5	-4,5	

A l'échelle régionale, la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ proposé par Mook et Tan (1991) est souvent sous-estimé. Citons par exemple l'Océan Atlantique Sud, où le flux de CID exporté par les fleuves drainant l'Amérique du Sud (Parana, Uruguay, Colorado, Negro, Chubut, Deseado, Coyle, Chico, Santa Cruz et Gallegos) a une signature isotopique de $-7,9\text{‰}$. Pour tenter d'améliorer cette estimation, il faudrait faire des campagnes de prélèvements sur plusieurs cycles annuels et augmenter le nombre de sites d'étude. Cette démarche laisse beaucoup de perspectives ouvertes. Une autre démarche consiste à utiliser la modélisation. Malheureusement, il n'y a pas, à ce jour, de modèle numérique de transfert de carbone dans les eaux de surface qui détermine la signature isotopique de

ce flux. Pour palier à ce manque, nous avons commencé à développer un modèle. Les premières simulations de ce modèle, ainsi que le modèle, sont présentées dans le chapitre suivant.

III. CONCLUSION

Nous avons vu qu'il était assez facile de déterminer l'origine du carbone inorganique dissous lorsque l'on travaille à une échelle réduite (petits bassins versants). Le passage à une échelle plus grande est plus difficile. Cependant, ces études de processus sur les BVRE sont nécessaires pour pouvoir ensuite recadrer ces processus dans des études de plus grandes envergures. En effet, sur les petits bassins, on travaille dans un environnement où les caractérisations des sources sont mieux contraintes et l'on peut alors regarder l'évolution dans le cours d'eau. Sur les grands bassins, il faut, à partir de la mesure isotopique, remonter toute l'histoire de carbone : Quels sont les processus ? Quelles contributions pour chaque source ? Les réponses à ces questions passent tout d'abord par une bonne connaissance des scénarios possibles et ensuite par la détermination d'autres paramètres chimiques. Dans ce travail, nous avons mis en avant quatre paramètres :

La pression partielle de CO₂. Elle nous permet de quantifier les échanges avec l'atmosphère.

La teneur en carbone organique dissous ou particulaire. Elle nous renseigne sur la contribution de la source de CO₂ biogénique.

Les isotopes du carbone organique. Ils nous donnent des informations sur la signature isotopique de la source de CO₂ biogénique. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ permet de voir si, dans les eaux de surface, le CID est en équilibre avec le réservoir de carbone organique.

Les isotopes du strontium. Ils nous permettent de quantifier la contribution des roches carbonatées sur un bassin versant.

Nous avons vu que les processus qui contrôlent le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diffèrent d'un bassin à l'autre. La gamme de variation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est de -28,5‰ à 0‰. Les valeurs les plus négatives sont observées dans les bassins tropicaux où il y a de grandes zones marécageuses (très riches en matière organique). Ces zones constituent l'alimentation principalement de CID. Citons l'Amazonie, l'Orénoque et le Nyong. Les valeurs les plus élevées sont observées sur le bassin versant du Saint-Laurent. L'alimentation de ce fleuve est principalement effectuée par les Grands Lacs. De par le temps de résidence très long (1 an) et par l'importance de l'interface eau-air, le CID est en équilibre avec le CO₂ atmosphérique.

Les résultats des autres bassins versants ont des valeurs intermédiaires entre ceux de ces bassins. La caractérisation des processus dominants sur chaque bassin passe par la connaissance des caractéristiques hydrologiques, climatiques, géologiques, de la biomasse.

En terme de bilan aux océans, nous avons estimé que la signature du flux de CID exporté par les fleuves est de $-11,8\text{‰}$. Cette valeur, plus négative que celle de Mook *et al.* (1991), montre la forte contribution du bassin amazonien. Cette étude a permis de mettre en évidence de larges différences des signatures isotopiques des flux de CID exportés par les fleuves. Ce résultat va permettre de réviser le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du flux de CID exporté par les fleuves dans les modèles de circulation océanique du carbone.

CHAPITRE VI :
PREMIERS ÉLÉMENTS D'UNE
MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION
DU $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ DANS LES EAUX DE
SURFACE

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, la modélisation est devenue un outil interactif très utilisé dans les Sciences de la Terre. La modélisation a souvent été utilisée pour comprendre les cycles biogéochimiques à l'échelle globale, pour tenter de reconstruire les climats. Citons par exemple le modèle BLAG (Berner *et al.*, 1983), les modèles GCM (François et Walker, 1992 ; François *et al.*, 1993 ; Goddard et François, 1995), les modèles GEOCARB (Berner, 1991, 1994, 1997). Notons aussi les modèles GEM-CO₂ de Amiotte-Suchet et Probst (1993 a et b, 1995) et Ludwig *et al.* (1996) simulant respectivement la consommation de CO₂ par l'altération continentale et les transferts de carbone organique. Les modèles globaux sont nombreux. Par contre, les modélisations des flux d'éléments exportés par les fleuves à l'échelle du bassin versant sont plus rares. Dans cette catégorie, citons les modèles de Eatherall *et al.* (1998a, 1998b), Lewis *et al.* (1997), Whitehead *et al.* (1997). D'autres modèles sont plus ciblés et s'intéressent à un ou plusieurs éléments, comme par exemple le modèle de Flipo *et al.* (2004) sur le plancton et le phytoplancton.

A ce jour il n'y a pas de modèle, à l'échelle du bassin versant, qui simule le flux d'un élément chimique ainsi que sa composition isotopique. Pour palier ce manque, nous avons donc commencé à développer un modèle de transfert de carbone dans les eaux de surface. Ce modèle permettra de déterminer la signature isotopique du CID exporté par un fleuve.

Les études de la composition isotopique du CID dans les différents bassins versants réalisées dans ce travail et les résultats d'études similaires publiées nous ont permis de mettre en évidence les différents processus qui contrôlent la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Nous avons ensuite décrit ces processus par des équations mathématiques afin de réaliser un modèle numérique de transfert de CID dans les eaux de surface. Ce modèle appelé δ -Carb, nous permet de déterminer pour un bassin versant la spéciation chimique et la composition isotopique du CID à l'exutoire du bassin, connaissant ses compositions au niveau de la source. Etant donné que nous ne disposons que de très peu de « données terrain », nous avons utilisé le modèle CARAIB pour déterminer les stocks de carbone sur le bassin versant étudié et évaluer les apports de matières organiques terrestres ainsi que leur composition isotopique (en relation avec le type de photosynthèse de la végétation : C3 et C4). Ces estimations sont utilisées pour contraindre les conditions initiales du modèle δ -Carb.

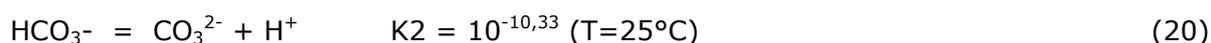
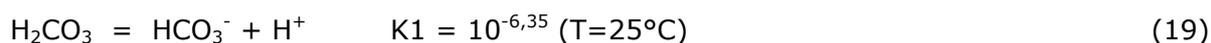
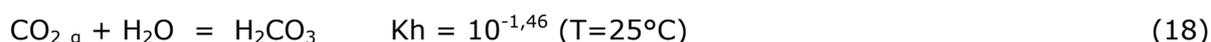
I. PRESENTATION DES DEUX MODELES : δ -CARB ET CARAIB

1. Le modèle δ -Carb

Ce modèle a été réalisé au cours de ce travail. L'objectif de ce modèle est de quantifier l'évolution de la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Ce modèle permettra donc de déterminer le $\delta^{13}C$ du CID à l'exutoire d'un bassin versant. Les processus biogéochimiques, mis en évidence dans les études isotopiques du CID dans les eaux de surface, sont incorporés dans le modèle sous la forme d'équations mathématiques. Dans cette première version, le modèle simule l'évolution du $\delta^{13}C$ sur un volume fixe d'eau et il est basé sur de quatre « réservoirs » de carbone.

Le premier réservoir correspond au Carbone Inorganique Dissous. Ce réservoir est caractérisé par la teneur en CID, les teneurs de chaque espèce carbonée ($CO_{2\text{aqueux}}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) ainsi que les signatures isotopiques correspondantes ($\delta^{13}C$ du CID, du $CO_{2\text{aqueux}}$, des ions bicarbonates et carbonates). A chaque pas de temps, le modèle recalcule la spéciation des espèces carbonées et les $\delta^{13}C$. Les valeurs initiales sont des paramètres d'entrées du modèle que l'utilisateur fixe pour chaque simulation. Pour quantifier l'état initial de ce réservoir, il est donc nécessaire de connaître la concentration en CID, l'alcalinité, la température de l'eau et la signature isotopique du CID ($\delta^{13}C$).

Le système carboné est contrôlé par les équations suivantes :



Les constantes d'équilibre K_h , K_1 , K_2 , sont dépendantes de la température (Stumm et Morgan, 1996).

Les fractionnements isotopiques entre les espèces carbonées, dans la gamme de pH des eaux de surface, sont aussi dépendants de la température (Zhang *et al.*, 1995). Les équations de fractionnements sont présentées dans le tableau I (cf chapitre I).

Le second réservoir correspond au CO_2 de l'atmosphère. Les caractéristiques de ce réservoir sont considérées comme constantes. La pression partielle de CO_2 et sa signature isotopique sont donc fixes dans le modèle. A l'échelle du bassin versant, ces deux paramètres sont en réalité variables et dépendent des processus de photosynthèse et respiration de la biomasse qui impliquent des variations diurnes et saisonnières. Dans cette version du modèle, ces variations ont donc été négligées.

Les troisième et quatrième réservoirs correspondent aux deux réservoirs de carbone organique. En effet, nous avons vu que l'on peut définir deux types de carbone organique dans les eaux de surface : le carbone autochtone, produit dans la rivière par des processus de photosynthèse, et le carbone organique allochtone, qui provient de l'érosion de la matière organique des sols du bassin versant. Le carbone d'origine terrigène est généralement réfractaire, alors que le carbone autochtone est plus labile. C'est pour cette raison que le modèle distingue les deux types de carbone organique. Le taux d'oxydation du carbone organique terrigène a donc été choisi plus faible que celui du carbone organique autochtone. Ces deux réservoirs sont caractérisés par la teneur en carbone organique et la signature isotopique de ce carbone. Pour ces deux types de carbone on prendra en compte uniquement la teneur en Carbone Organique Dissous (COD). Nous avons choisi ce paramètre car il correspond aux données dont nous disposons. En effet nous ne disposons que de très peu de données sur le Carbone Organique Particulaire dans les eaux de surface. De plus nous avons vu, à travers les études géochimiques sur différents bassins versants réalisées dans ce travail, que la relation entre le $\delta^{13}C_{CID}$ et le carbone organique est visible quelque soit la forme (dissoute ou particulaire) du carbone organique. Le fait de quantifier le réservoir de carbone organique par la teneur en COD ne signifie pas que seul le COD est une source de CID. Il est évident que la dégradation du COP est aussi une source de CID. En effet Vessy et al. (1996) ont montré que dans l'estuaire de la Gironde, près de 50% du COP apporté par la Garonne est minéralisé.

La teneur en COD et sa signature isotopique sont des paramètres d'entrée du modèle que l'utilisateur ajuste aux caractéristiques de la végétation du bassin versant étudié. Le $\delta^{13}C$ de ce réservoir va dépendre de la proportion de plantes en C3 et en C4 sur le bassin, il va donc varier entre -28‰ (plantes en C3) et -10‰ (plantes en C4). Cette signature isotopique du COD est estimée à partir des résultats des simulations du modèle CARAIB. Le modèle ne prend pas en compte d'éventuels apports supplémentaires de carbone lors du transport fluvial. Lors de la simulation, ce réservoir produit du CO_2 par une réaction d'oxydation. La signature de ce CO_2 est égale à la signature isotopique du carbone organique car il n'y a pas de fractionnement lors de la réaction d'oxydation.

Pour le carbone organique produit in situ, sa concentration évolue au cours de la simulation. La teneur de carbone organique autochtone est initialisée à zéro pour chaque simulation. Dans cette version du modèle, le taux de production est considéré comme fixe et le taux de respiration dépend de la concentration de carbone et de la constante d'oxydation du carbone (éq 26). La signature isotopique de ce réservoir de carbone

organique est calculée à partir du $\delta^{13}C$ du CO_2 dans les eaux. Comme pour le carbone allochtone, la dégradation du carbone autochtone produit du CO_2 , dont la signature isotopique est la même que celle du carbone organique d'origine.

La Figure 89 représente le schéma de ce modèle et les interactions entre les différents réservoirs.

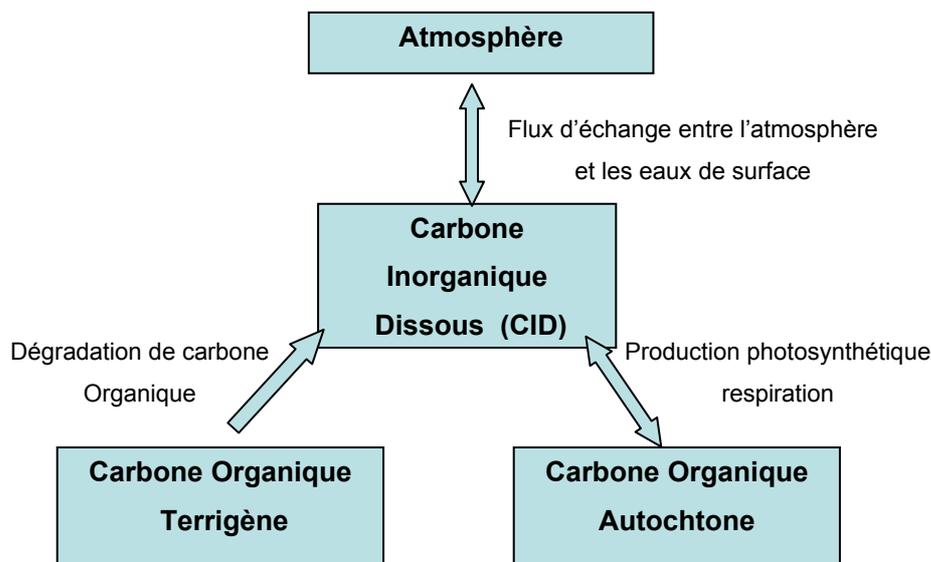


Figure 89 : Schéma des différents réservoirs et processus utilisés par le modèle δ -Carb

a. Paramétrages des constantes et des variables d'entrée du modèle

Les trois réservoirs (atmosphère, carbone organique allochtone et carbone organique autochtone) sont en relation avec le réservoir de CID par les processus de dégazage et d'échange avec le CO_2 atmosphérique, les processus de dégradation de matière organique, et les processus de photosynthèse/respiration. Chacun de ces processus est décrit par une équation mathématique.

$$d[CID]/dt = - F + F_{oxi} - prod + F_{oxim} \quad (21)$$

avec $[CID]$ la concentration de carbone inorganique dissous dans les eaux, F , F_{oxi} , F_{oxim} les taux respectifs de dégazage avec l'atmosphère, d'oxydation du carbone organique terrigène et autochtone, $prod$ correspond au flux de production photosynthétique dans le

fleuve. Le taux d'échange avec l'atmosphère se décompose en deux : un taux de dégazage ($F_{CO_2 \text{ atm}}$) et un taux d'assimilation de CO_2 par la rivière ($F_{CO_2 \text{ riv}}$). Le taux F résultant s'écrit :

$$F = F_{CO_2 \text{ atm}} - F_{CO_2 \text{ riv}} \quad (22)$$

Les variations de la composition isotopique du CID sont décrites par l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} d(\delta_{CID})/dt = & ((\delta_{org} - \delta_{CID}) * F_{oxi} + (\delta_{atm} - \delta_{CID}) * F_{CO_2 \text{ riv}} - (\delta_{gaz} - \delta_{CID}) * F_{CO_2 \text{ atm}} \\ & - (\delta_{gaz} - \epsilon_p - \delta_{CID}) * \text{prod} + (\delta_{orgm} - \delta_{CID}) * F_{oxim}) / [CID] \end{aligned} \quad (23)$$

les variables sont répertoriées dans le Tableau XXVII.

Tableau XXVII : Descriptions des variables utilisées dans le modèle δ -Carb

Variables	Description
δ_{CID}	Signature isotopique du CID (‰)
δ_{org}	Signature isotopique du COD terrigène (‰)
δ_{atm}	Signature isotopique du CO_2 atmosphérique (‰)
δ_{gaz}	Signature isotopique du CO_2 dans les eaux de surface (‰)
δ_{orgm}	Signature isotopique du carbone organique autochtone (‰)
ϵ_p	Fractionnement isotopique lors de la photosynthèse (‰)

Les échanges avec l'atmosphère :

Broecker et Peng (1974) ont déterminé que le flux d'échange de CO_2 entre un réservoir d'eau (océans, lacs, fleuves, ...) et l'atmosphère peut être estimé par l'équation suivante :

$$F = k_{atm} * S * (C_{riv} - C_{atm}) \quad (24)$$

$$F = k_{atm} * S * C_{riv} - k_{atm} * S * C_{atm} = F_{CO_2 \text{ atm}} - F_{CO_2 \text{ riv}} \quad (25)$$

Avec F le taux d'échange de CO_2 de la rivière vers l'atmosphère (en $mol.m^{-3}.jour^{-1}$), k_{atm} la constante d'échange de CO_2 et C_{atm} et C_{riv} les concentrations de CO_2 dans l'atmosphère et dans les eaux de surface respectivement. S correspond à la surface par volume spécifique (surface par volume d'eau, en m^2/m^3) de l'interface eau-atmosphère

La constante d'échange, k_{atm} , dépend des coefficients de diffusion du CO_2 et de l'épaisseur de couche d'échange au niveau de l'interface. C'est cette épaisseur, dépendant des conditions climatiques (vitesse du vent) et hydrologiques (turbulence créée par les courants), qui va contrôler les échanges.

La pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère ainsi que sa signature isotopique sont fixes. Les valeurs de ces deux paramètres sont respectivement de 360 ppm et de -8‰.

L'oxydation de carbone organique allochtone

Pour les échanges entre le COD (allochtone) et le CID, nous avons considéré que la dégradation du carbone organique dans le fleuve suit une équation de Michaelis-Menten :

$$F_{oxi} = k_{oxi} * [COD] / ([COD] + [COD_{cri}]) \quad (26)$$

avec F_{oxi} le taux d'oxydation du carbone organique, k_{oxi} la constante d'oxydation, $[COD]$ la teneur en carbone organique dissous (valeur donnée par l'utilisateur) et $[COD_{cri}]$ la valeur critique de la concentration de COD. La valeur critique de COD permet de limiter l'oxydation du carbone organique lorsque la concentration de COD dans les eaux est supérieure à cette valeur critique.

L'oxydation de carbone organique autochtone

En ce qui concerne les échanges avec le carbone organique d'origine autochtone, il y a un terme de production et un terme de dégradation. Initialement, ce réservoir est nul. Dans cette version, le taux de production est considéré comme constant. Par contre, le taux de dégradation est dépendant des dimensions du réservoir. L'équation de ce taux est semblable à celle du calcul du taux de dégradation du carbone organique allochtone :

$$F_{oxim} = k_{oxim} * [COD_m] / ([COD_m] + [COD_{m-cri}]) \quad (27)$$

Le carbone organique produit dans les cours d'eau a un caractère plus labile que celui produit dans les sols. Afin de faire cette distinction entre ces deux processus de dégradation de carbone organique, nous avons choisi de prendre la constante d'oxydation du carbone organique autochtone (k_{oxim}) un ordre de grandeur supérieur à celle du carbone organique allochtone (k_{oxi}).

Les constantes k_{atm} et K_{oxi} sont les deux paramètres qui nous permettent de quantifier les deux principaux processus qui contrôlent l'évolution du $\delta^{13}C_{CID}$ dans les eaux de surface. Le peu de données dont nous disposons sur les bassins étudiés ne permet pas de contraindre correctement ces deux paramètres, on a donc remplacé ces deux constantes par la constante K , qui correspond au rapport entre la constante d'échange de CO_2 avec l'atmosphère (k_{atm}) et la constante d'oxydation de carbone organique (k_{oxi}) :

$$K = k_{atm}/k_{oxi} \quad (28)$$

En effet, l'évolution du $\delta^{13}C$ du CID dans les eaux de surface est fonction de la contribution du dégazage de CO_2 vers l'atmosphère et du CO_2 biogénique. On définit de la même manière la constante K_m , pour le rapport entre la constante d'échange de CO_2 avec l'atmosphère (k_{atm}) et la constante d'oxydation de carbone organique autochtone (k_{oxim}) :

$$K_m = k_{atm}/k_{oxim} = K/10 \quad (29)$$

La constante K est calculée à partir d'une valeur de la constante de dégazage de CO_2 vers l'atmosphère ($k_{atm}=0,18.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{ppm}^{-1}.\text{jour}^{-1}$). Cette valeur de k_{atm} est estimée à partir des valeurs observées sur d'autres fleuves (comme sur le Rhône (Aucour *et al.*, 1999), sur la Garonne (Abril *et al.*, 2000), sur l'Amazone (Richey *et al.*, 1988), sur le Rhin (Buhl *et al.*, 1991)). L'ordre de grandeur de la constante d'oxydation de carbone organique est estimé à partir des études réalisées sur l'Amazone (Richey *et al.*, 1980 ; Quay *et al.*, 1992) et des estimations de Thurman (1985).

L'ensemble des valeurs de ces constantes et des concentrations critiques de COD allochtone et autochtone est répertorié dans le Tableau XXVIII. La valeur de la constante de dégazage de CO_2 a été choisie fixe, et ce sont les valeurs des constantes d'oxydation que nous avons fait varier pour obtenir les différentes valeurs des constantes K et K_m .

Tableau XXVIII : Gamme de variations des paramètres du modèle

Constante	gamme de variation
k_{atm} (mol.m ⁻² .ppm ⁻¹ .jour ⁻¹)	0,18.10 ⁻³
K	36.10 ⁻³ ---- 36.10 ⁻⁵
K_m	0,05 ----- 0,5
[COD _{-cri}] en ppm	5
[COD _{m-cri}] en ppm	5

b. Approximations du modèle

Nous venons de voir que la détermination des constantes des processus mis en jeu dans le modèle (dégazage de CO₂ vers l'atmosphère et dégradation de carbone organique) sont peu contraintes. L'évolution du $\delta^{13}C$ du CID est fonction de la contribution de ces deux processus, on a donc utilisé une seule constante (K) pour paramétrer ces deux processus. Cela nous permet donc de mieux contraindre les effets de ce deux processus. L'inconvénient de cette paramétrisation est que l'on ne peut pas quantifier l'intensité des processus (F , F_{oxi} , F_{oxim}).

Les paramètres d'entrée du modèle (concentrations et signatures isotopiques du CID et du COD au niveau des sources des fleuves) sont aussi estimés. Les signatures isotopiques du CID et du COD sont estimées à partir des résultats des simulations réalisées avec le modèle CARAIB. Pour chaque bassin, on a déterminé la signature isotopique du COD en prenant la valeur moyenne des $\delta^{13}C_{org}$ du carbone organique dans les sols de la partie amont des bassins. Cette moyenne a été calculée en pondérant par le stock de carbone organique (Biom) dans les sols et le runoff (run) sur l'ensemble du bassin (n cellules de grille) :

$$\delta^{13}C_{org} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta^{13}C_{org,i} \times Biom_i \times run_i}{\sum_i Biom_i \times run_i} \quad (30)$$

La signature isotopique du CID a été aussi estimée à partir de cette valeur du $\delta^{13}C$ du carbone organique dans les sols et des fractionnements isotopiques entre les espèces carbonées (eq de Zhang et al., 1995). Cette valeur de $\delta^{13}C_{CID}$ dépend de la spéciation entre les espèces carbonées. Nous ne disposons pas des concentrations du CID, de l'alcalinité et du COD aux sources. Ces valeurs ont donc été estimées à partir des valeurs mesurées aux différentes stations amont (mesures de terrain).

c. Les limites du modèle

La principale limite de cette version du modèle vient du fait que la géomorphologie et les dimensions du fleuve ne sont pas prises en compte. Le fleuve est considéré comme un chenal dans lequel il n'y a aucun apport supplémentaire de carbone. Cela signifie que l'on suppose qu'il n'y a pas d'alimentation par des eaux de nappes ou par des affluents. De plus le modèle simule l'évolution du CID et sa signature isotopique sur un volume fixe d'eau ($V=1m^3$). Le flux d'échange avec le CO_2 atmosphérique (F) dépend de la surface (S) de l'interface entre l'eau et l'atmosphère. Nous avons donc choisi de simuler un profil de profondeur. Le profil choisi est un profil en exponentiel (éq 31) :

$$h=0.5+9.5*(1-\exp(-t/2)) \quad (31)$$

où t correspond au temps d'écoulement en jours. Le temps $t=0$ correspond à la source. Cela signifie que la surface spécifique de l'interface ($S = 1/h$) sera importante dans la partie amont du bassin et va diminuer lorsque l'on s'en éloigne. Ce profil permet donc d'augmenter le flux de dégazage de CO_2 dans la partie amont du bassin.

L'évolution de la composition isotopique du CID simulée par le modèle δ -Carb est une évolution temporelle. Les différents flux mis en jeu sont des flux journaliers. Nous ne disposons pas de données sur le temps nécessaire pour qu'un volume d'eau donné (V) parcoure la distance entre la source et l'exutoire sur les fleuves de Patagonie. Nous avons donc fait l'hypothèse que l'écoulement est de l'ordre de 1m/s. Cette estimation permet d'obtenir une évolution du $\delta^{13}C_{CID}$ dans les eaux de surface en fonction de la distance parcourue depuis la source. La distance source-exutoire a aussi été estimée avec cette vitesse d'écoulement.

Nous avons négligé les processus de dissolution/précipitation de carbone inorganique particulaire. En effet le CIP peut être considéré comme un puits ou une source de CID dans les eaux de surface. Ces processus ont été négligés, car sur les bassins sur lesquels nous avons effectué les premières simulations, les eaux sont sous-saturées par rapport à la calcite.

Enfin, nous avons considéré que la production photosynthétique était fixe tout au long du fleuve.

2. Le modèle CARAIB

Le modèle CARAIB (CARbon Assimilation In the Biosphere) est un modèle mécaniste développé par Pierre Warnant et Louis François au LPAP (Warnant, 1999, Warnant *et al.* 1994). Le but de ce modèle est de simuler le cycle du carbone dans la biosphère continentale. Il permet d'estimer les contenus des différents réservoirs continentaux de carbone, les flux de carbone entre ces différents réservoirs et des échanges de carbone avec l'atmosphère. La version du modèle que nous avons utilisée dans cette étude nous renseigne également sur les compositions isotopiques des stocks de carbone dans les sols. La végétation est classée en huit types de plantes. Cette classification permet de les différencier par type de photosynthèse (C3 et C4), par type d'occupation des sols (culture et herbacées naturelles), par l'importance de la biomasse (herbacées ou arbres), par la saisonnalité (persistants ou caduques), et par l'adaptation aux milieux chauds ou froids (conifères ou feuillus). Cette classification est présentée dans le Tableau XXIX.

Tableau XXIX : Classifications des plantes dans le modèle CARAIB

Types de plantes	
1	Herbacées naturelles C3
2	Herbacées naturelles C4
3	Cultures C3
4	Cultures C4
5	Conifères persistants
6	Conifères caducs
7	Feuillus persistants
8	Feuillus caducs

Les paramètres d'entrée du modèle CARAIB sont des paramètres climatiques (température, précipitation), pédologiques (texture des sols, ...), de biomasse (carte de végétation) et hydrologiques (drainage, teneur en eau dans les sols). Les paramètres

hydrologiques sont obtenus à partir d'un modèle hydrologique, le modèle IBM (Improved Bucket Model) développé par Louis François (Hubert et al., 1998). La résolution spatiale du modèle que nous avons utilisé est de 10'x10'.

Les valeurs de la composition isotopique du carbone organique dans le sol sont estimées à partir des fractionnements isotopiques lors de la photosynthèse. La valeur de ce fractionnement dépend du type de végétation (C3 et C4). Pour chaque type de végétation, ce fractionnement Δ (‰) est calculé en fonction des pressions partielles de CO₂ intercellulaire dans le stroma (C_i) et de l'atmosphère (C_a) (François et al., 1998) :

$$\Delta_{C3} = -4,4 - 22,6 * (C_i / C_a) \quad (32)$$

$$\Delta_{C4} = -4,4 - 1,4 * (C_i / C_a) \quad (33)$$

Où Δ_{C3} , Δ_{C4} correspondent respectivement au fractionnement pour les végétations de types C3 et C4.

Il n'y a de fractionnement lors de la respiration.

Les paramètres d'entrée

La première étape de la modélisation consiste à paramétrer les données d'entrée du modèle de manière à les rendre compatibles entre elles et lisibles par le modèle. La carte de végétation que nous avons utilisée est adaptée de celle Wilson et Henderson-Sellers (1985) Cette carte a une résolution de 1°x1°. Nous avons donc interpolé cette carte pour obtenir une résolution de 10'x10' sur la région que nous avons choisie (dans notre étude sur la Patagonie). La climatologie utilisé est celle New et al. (2002). Les simulations ont été réalisées après avoir vérifié la mise en forme des différents paramètres du modèle hydrologique (IBM) et de CARAIB. Ces simulations ont permis d'obtenir des cartes (cf chapitre 6- Résultats) représentant les données de sortie du modèle sur toute la région de la Patagonie. En vue de les exploiter à l'échelle du bassin versant, ces cartes ont été découpées aux limites des bassins versants. Pour réaliser ce découpage des bassins, des cartes SIG des différents bassins versants ont été superposées sur celles produites par CARAIB. Ces cartes SIG ont été récupérées sur le site Web de l'USGS (<http://edcdaac.usgs.gov/gtopo30/gtopo30.html>).

II. PREMIERS RESULTATS ET DISCUSSION

Comme nous venons de le voir dans la description du modèle δ -Carb, ce modèle n'est qu'à sa première version et les approximations sont nombreuses. Cependant, il est le premier à tenter de prédire la composition isotopique du CID à l'exutoire d'un bassin, connaissant les valeurs en amont.

Afin de contraindre au maximum les différents paramètres du modèle δ -Carb, nous avons choisi de le calibrer sur les fleuves de Patagonie. Le choix s'est porté sur ces fleuves car ce sont ceux où nous disposons du plus grand nombre de données de terrain. Néanmoins, ces données sont insuffisantes pour calibrer l'ensemble des paramètres du modèle. De plus, nous ne disposons pas des valeurs des compositions chimiques et isotopiques (COD et CID) au niveau des sources de ces fleuves. Nous avons seulement des données sur la partie amont des bassins. Nous avons donc utilisé le modèle CARAIB sur cette région pour déterminer les stocks de carbone organiques des sols et leurs signatures isotopiques.

Les résultats du modèle CARAIB seront présentés dans une première partie car ces résultats vont nous servir pour le modèle δ -Carb.

1. Le modèle CARAIB

Les résultats des simulations que nous avons réalisées avec le modèle CARAIB sur la Patagonie sont présentés sous forme de cartes (Figure 90 et Figure 91). Le modèle CARAIB est utilisé, dans cette étude, pour connaître les réservoirs de carbone dans les sols et les compositions isotopiques de ces réservoirs. Dans cette partie nous ne traiterons que les cartes relatives à ces paramètres. La carte de biomasse annuelle, correspondant au stock de carbone dans les sols (en $gC.m^{-2}$) est présentée sur la Figure 90. Le modèle calcule le fractionnement isotopique lors de la photosynthèse pour chaque type de plante. En se fixant une valeur du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique, on peut donc déterminer la composition isotopique du carbone organique dans les sols. La carte de cette signature isotopique est présentée à la Figure 91. D'autres cartes réalisées avec les résultats de la simulation CARAIB, comme par exemple la production primaire brute (GPP : Gross Primary Production) ou la production primaire brute (NPP : Net primary Production) sont présentées en annexe.

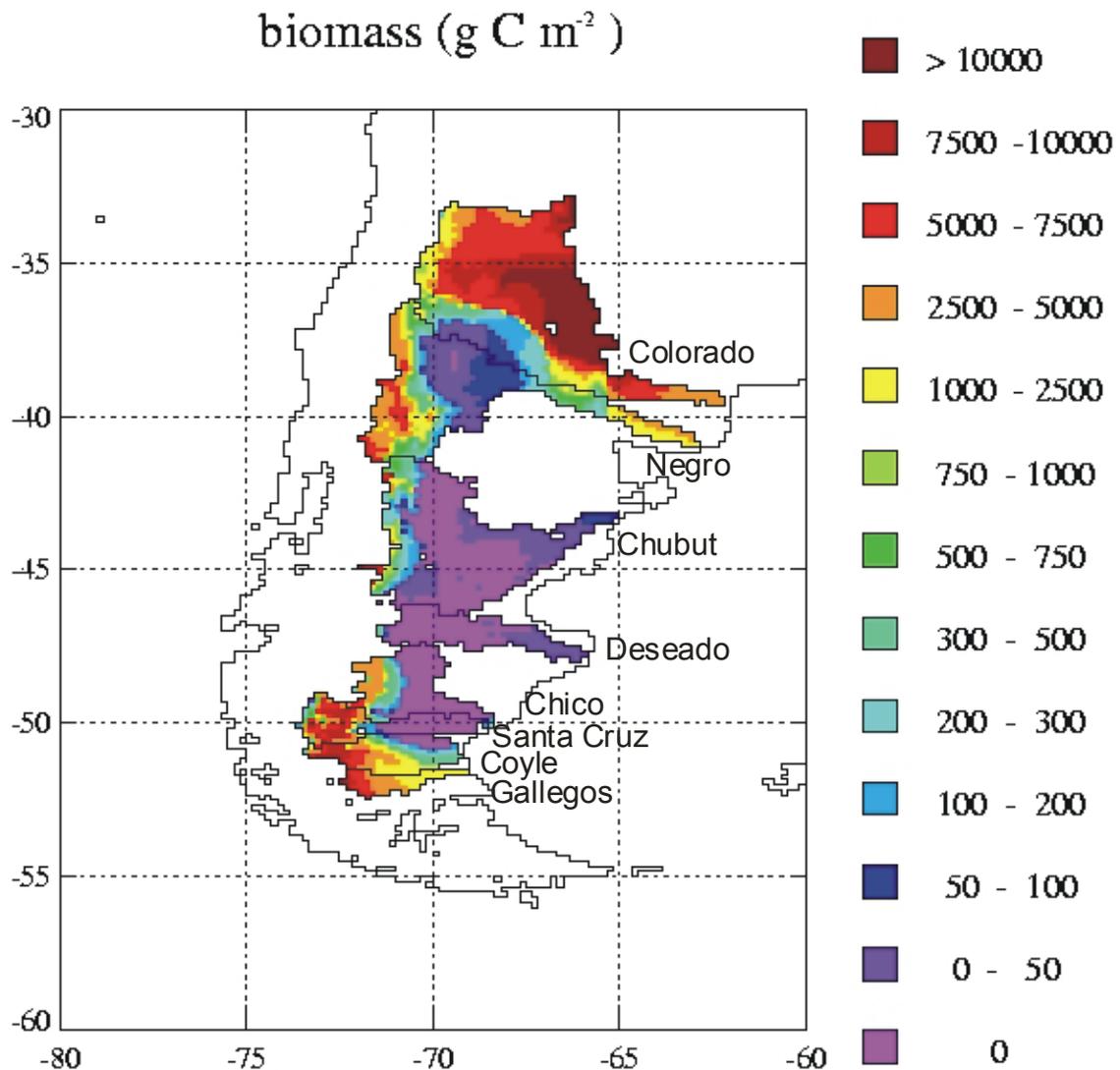


Figure 90 : Carte des biomasses (en g de C .m⁻² par an) sur les bassins versants des fleuves de Patagonie estimées à partir du modèle CARAIB

La carte des biomasses (Figure 90) montre clairement la distinction entre la zone andéenne, près des sources des fleuves, avec une biomasse importante et la zone des plateaux Patagons, avec une biomasse presque nulle. Ces résultats, obtenus par la simulation de CARAIB, sont en accord avec les observations faites sur le terrain. En effet, les bassins des fleuves de Patagonie peuvent se découper en deux zones inégales. La première correspond à une bande d'environ 50 Km le long de la cordillère des Andes. Cette zone est principalement recouverte par des forêts. La deuxième zone, correspondant aux plateaux Patagons est semi-aride, avec une végétation limitée à des herbacées naturelles. La simulation de CARAIB renforce notre hypothèse sur la

localisation des sources de carbone dans la partie amont des bassins. Ces observations sont valables pour les bassins versants situés au Sud du bassin du Négro. La répartition de la biomasse sur les bassins est différente pour le Négro et le Colorado, les deux bassins les plus au Nord de la Patagonie. Au niveau des sources, on observe toujours des biomasses importantes, en relation avec les forêts qui couvrent ces régions, cependant dans les parties aval de ces deux bassins, les stocks de biomasse restent du même ordre de grandeur qu'au niveau des sources. Sur le bassin du Negro, la partie intermédiaire du bassin présente des faibles valeurs de biomasses. Sur le Colorado, la différenciation entre la zone riche et la zone pauvre, en terme de biomasse, se fait selon une orientation Nord Sud. La partie Sud, proche du Negro, est celle dont la biomasse est la plus faible. Notons que ces deux bassins, sont ceux où l'on retrouve le plus de zones agricoles. C'est aussi une des régions les plus peuplées de Patagonie.

La carte des valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique dans les sols nous renseigne sur le type de végétation présente sur les bassins. Un découpage des zones similaire à celui de la carte des biomasses est observé sur cette carte.

Sur la zone andéenne, les $\delta^{13}C$ sont compris entre -30‰ et -22‰. Ces valeurs, sont représentatives d'une végétation de type C3 (essentiellement de la forêt). Les valeurs les plus négatives sont observées dans les régions les plus humides où la végétation a un rapport C_i/C_a (pression de CO_2 intercellulaire / pression de CO_2 atmosphérique) plus élevé. Dans les régions plus arides, ce rapport est plus faible, donc la signature isotopique du carbone organique est moins négative. En effet les valeurs les plus négatives, comprises entre -30‰ et -24‰ sont observées sur les bassins les plus au Sud (Chubut, Deseado, Chico, Santa Cruz, et Gallegos). Sur les bassins du Negro et du Colorado, le $\delta^{13}C$ du carbone organique atteint des valeurs un peu plus élevées (-22‰).

Sur les bassins les plus au Sud de la Patagonie, le Coyle et le Gallegos, la carte de des biomasses a montré qu'il y avait un peu de carbone organique dans les sols de la partie aval. La signature isotopique de ce carbone est similaire à celle observée dans la partie andine du bassin, c'est à dire inférieure à -26‰. Ce résultat indique donc une végétation de type C3. Ce résultat est cohérent avec le climat froid de cette région, où il ne peut y avoir de plantes en C4.

Sur le Santa Cruz et le Chico, la biomasse est nulle dans la partie aval (d'après le modèle CARAIB), donc il n'y a pas de carbone organique dans les sols.

Sur le Deseado et le Chubut, une grande région de la partie aval présente aussi un valeur de la biomasse nulle. Cependant, au niveau des exutoires, il y a un peu de carbone organique dans les sols. La signature isotopique de ce carbone est de l'ordre de -12‰. Ceci reflète donc une végétation de type C4, certainement des herbacées.

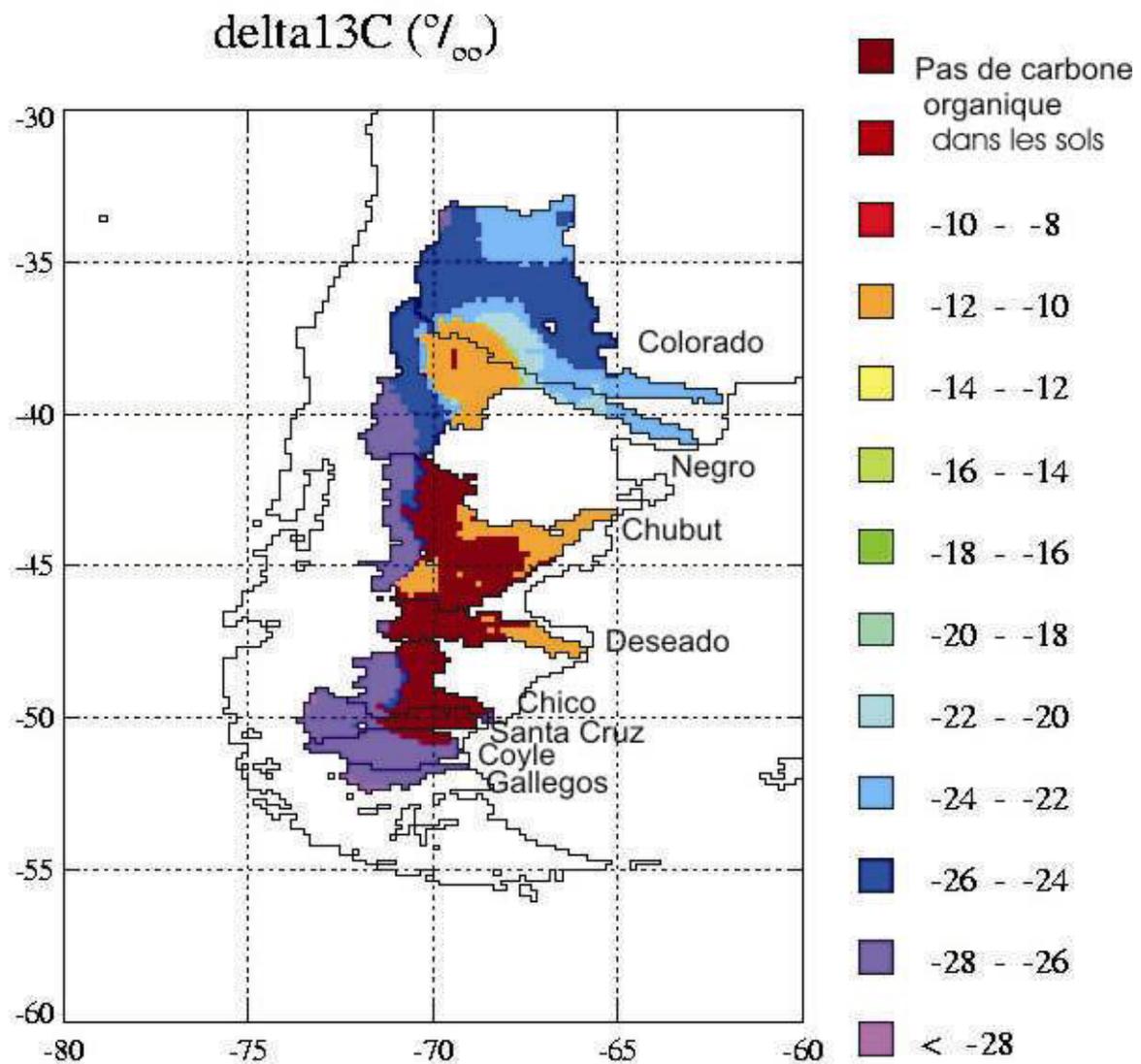


Figure 91 : carte des valeurs de $\delta^{13}C$ du carbone organique dans les sols des bassins versants de Patagonie

Le bassin du Negro se situe à la transition entre les forêts de Chaco (C3) et la steppe de Patagonie (C3 et C4). Sur la partie intermédiaire du bassin du Negro, les valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique dans les sols sont comprises entre -12‰ et -10‰. Ces valeurs reflètent donc une végétation de type C4. La partie aval du bassin a des valeurs de $\delta^{13}C$ intermédiaires entre une source de type C3 (-26‰) et de type C4 (-12‰). Notons aussi que c'est une région où l'on trouve des zones cultivées (type C4) et des zones avec des herbacées naturelles de type C3.

Sur la partie Sud du bassin du Colorado, la valeur de la biomasse annuelle et la signature isotopique de ce carbone organique sont similaires à celles observées sur le

bassin du Negro, avec des valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique comprises entre -24‰ et -10‰, indiquant un mélange de végétation de type C3 (forêts et cultures) et C4 (herbacées naturelles et cultures). Dans la partie Nord de ce bassin, les valeurs du $\delta^{13}C$ de ce carbone sont plus négatives (comprises entre -26‰ et -20‰) indiquant une prédominance de la végétation de type C3, essentiellement des forêts.

Nous avons calculé pour chaque bassin la signature isotopique moyenne du carbone organique dans les sols. Cette valeur moyenne du $\delta^{13}C$ a été calculée (éq. 30) en pondérant par le stock de carbone organique dans les sols (stock * runoff). Un calcul similaire a été réalisé sur la partie amont du bassin. La limite entre la partie amont et la partie aval du bassin a été choisie arbitrairement en se basant sur la carte des altitudes. L'altitude choisie est de 800 m pour tous les bassins, à l'exception du Gallegos où l'altitude est de 300 m car l'altitude maximale de ce bassin est de 560 m. Cette altitude permet de séparer la partie andine et les plateaux patagons. L'ensemble de ces résultats est présenté sur le Tableau XXX. On observe que, pour chaque bassin, la valeur calculée pour l'ensemble du bassin et celle calculée seulement sur la partie amont sont assez proches. Cela indique que la contribution du carbone des plateaux patagons est minime. Donc même si le choix de l'altitude pour séparer la partie amont de la partie aval n'est pas exacte, l'erreur sur l'estimation du $\delta^{13}C$ amont est négligeable.

Tableau XXX : valeurs des $\delta^{13}C$ du carbone organique sur l'ensemble des bassins versants de Patagonie

Bassin	$\delta^{13}C_{org}$ bassin	$\delta^{13}C_{org}$ amont
Colorado	-23,27	-23,48
Negro	-24,66	-24,69
Chubut	-24,29	-24,38
Deseado	-22,97	-23,03
Chico	-25,02	-25,3
Santa Cruz	-26,99	-27,09
Coyle	-27,05	-27,48
Gallegos	-27,53	-27,6

2. Le modèle δ -carb

Les résultats obtenus avec le modèle CARAIB nous permettent d'obtenir les signatures isotopiques du carbone organique et inorganique. Concernant le carbone organique, ce $\delta^{13}C$ est donné à chaque point du bassin directement par le modèle. La valeur moyenne sur la partie amont a donc été calculée avec ces données (éq. 30). Pour le carbone inorganique dissous, il est nécessaire de connaître la spéciation entre les

espèces, car le fractionnement isotopique entre le CO_2 et les espèces carbonées varie selon l'espèce (cf Chapitre 1). Nous avons utilisé la spéciation du CID calculée aux stations amont. Rappelons que ces stations sont à une distance d'environ 100 Km des sources, et donc qu'il y a eu sûrement un dégazage de CO_2 ou/et des apports latéraux. La teneur en carbone organique est aussi estimée avec les valeurs mesurées à ces stations amont. La signature isotopique du CO_2 biogénique est enrichie de 4,4‰ par rapport à celle des matières organiques. En effet, lors de la dégradation du carbone organique, le fractionnement est négligeable, mais il y a ensuite un enrichissement de 4,4‰ (Cerling *et al.*, 1991) lié à la diffusion du CO_2 dans les sols. A partir de cette valeur de CO_2 biogénique estimée par le modèle CARAIB, de la spéciation des espèces carbonées, et des équations de fractionnement entre les espèces carbonées, calculées par Zhang *et al.* (1995), nous avons déterminé la composition isotopique du CID pour la partie amont du bassin. Les valeurs des $\delta^{13}C$ du carbone organique et inorganique estimées à partir des données du modèle CARAIB, ainsi que les valeurs mesurées sur le terrain aux stations amont sont présentées sur le Tableau XXXI.

Tableau XXXI : Valeurs du $\delta^{13}C$ (en ‰) du carbone organique et inorganique estimées avec le modèle CARAIB et celles du carbone inorganique mesurées sur le terrain aux stations amont

Bassin	$\delta^{13}C_{COD}$ amont (CARAIB)	$\delta^{13}C_{CID}$ amont	
		(estimé à partir de CARAIB)	$\delta^{13}C_{CID}$ terrain
Colorado	-23,48	-10,65	
Negro	-24,69	-16,74	-5,3
Chubut	-24,38	-11,16	-7,2
Deseado	-23,03	-14,84	-4,7
Chico	-25,3	-15,92	-8,8
Santa Cruz	-27,09	-16,69	-3,8
Coyle	-27,48	-14,56	-8
Gallegos	-27,6	-14,82	

Avant de commencer les simulations, on remarque que les valeurs du $\delta^{13}C$ du CID estimées avec le modèle CARAIB sont plus négatives que celles mesurées sur le terrain. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'estimation du $\delta^{13}C$ basée sur les données de CARAIB considère que tout le CID provient uniquement de CO_2 d'origine biogénique. Or le CO_2 des sols est un mélange de CO_2 biogénique et atmosphérique. Par ailleurs les stations amont sont à une distance d'environ 100 Km des sources, on peut donc supposer qu'une partie du CO_2 de la rivière a déjà dégazé. De plus sur les bassins du Colorado, Negro et Chubut, la contribution de CID provenant de la dissolution des roches carbonatées n'est pas prise en compte dans l'estimation du modèle.

Les premières simulations ont été réalisées sur le bassin du Chico pour déterminer l'ordre de grandeur de la constante K , qui permet de quantifier l'importance des deux principaux processus qui contrôlent le $\delta^{13}C_{CID}$ dans les eaux de surface. Nous avons choisi de travailler sur le bassin du Chico car c'est un petit bassin où il n'y a pas de lacs et de barrages. De plus, sur ce bassin, nous disposons de données sur une station amont (à environ 120 Km des sources). La constante K est calibrée à partir des simulations entre les deux stations (amont et aval), car nous avons vu que la caractérisation des concentrations de CID, d'alcalinité et de COD aux niveaux des sources est incomplète.

Après ce test sur la constante K pour en estimer l'ordre de grandeur, nous avons réalisé deux séries de simulations sur les huit fleuves de Patagonie. Dans la première série, les simulations ont été réalisées en utilisant la valeur de la constante, K , qui a permis d'obtenir des résultats proches de ceux mesurés sur le bassin du Chico. Les résultats de ces simulations montrent que la valeur de ce paramètre, K , n'est pas adaptée à tous les bassins ou que les contraintes du modèle ne sont pas suffisantes (notamment sur les conditions initiales, la géomorphologie et les temps de résidence de l'eau). Ces résultats sont présentés ultérieurement. Dans la deuxième série de simulations, la constante K a été ajustée, pour chaque fleuve, de manière à obtenir les valeurs proches de celles observées sur le terrain aux stations aval.

Pour ces deux séries de simulations, les paramètres d'entrées du modèle sont identiques et sont déterminés en combinant les résultats du modèle CARAIB et les mesures effectuées aux stations amont (lorsque ces données sont disponibles). La mission de décembre 1996 est celle où l'on dispose du maximum de données au niveau des sous bassins amont. Les simulations ont donc été réalisées à partir des observations de cette mission.

a. Influence de la constante K

Les simulations ont été réalisées pour trois valeurs de la constante K ($4 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-2}$; 4) sur le bassin du Chico. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 92. La valeur mesurée, à la station aval est aussi représentée par un figuré.

La simulation avec la valeur de K minimale ($K=4 \cdot 10^{-4}$) montre une légère augmentation du $\delta^{13}C$ en début de simulation (sur les premiers kilomètres) indiquant un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère, puis le signal décroît lentement. Ce résultat indique que dans la partie amont du bassin, le $\delta^{13}C_{CID}$ est principalement contrôlé par le CO_2 atmosphérique, et ensuite c'est l'oxydation de carbone organique qui devient plus influent. Cependant la valeur estimée au niveau de la station aval est plus négative que celle mesurée sur le terrain. La valeur de la constante K est donc probablement sous-

estimée. Il faut donc augmenter la valeur de K pour que la contribution de l'atmosphère, qui tend à augmenter le $\delta^{13}C$, soit plus importante.

Sur la simulation réalisée avec une valeur de K maximale ($K=4$), le $\delta^{13}C$ du CID évolue vers des valeurs moins négatives, indiquant que c'est le processus de dégazage qui contrôle le $\delta^{13}C$. La valeur simulée est supérieure à celle mesurée à la station aval. Dans ce cas, on peut donc supposer que la valeur de la constante K est probablement sur-estimée. Cela signifie que la contribution du CO_2 d'origine bionique n'est pas assez élevée.

La simulation faite avec une valeur de la constante K ($K=4 \cdot 10^{-2}$) montre que les deux processus (dégazage vers l'atmosphère et oxydation de carbone organique) jouent simultanément sur les valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$. On observe ainsi des valeurs intermédiaires entre les deux sources (CO_2 atmosphérique et CO_2 biogénique). Ces simulations nous renvoient des valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$ qui sont proches de celles obtenues par l'analyse des échantillons. On peut donc supposer qu'avec une telle valeur de la constante K, les contributions des deux principaux processus (dégazage vers l'atmosphère et oxydation du carbone organique) sont bien simulées par le modèle.

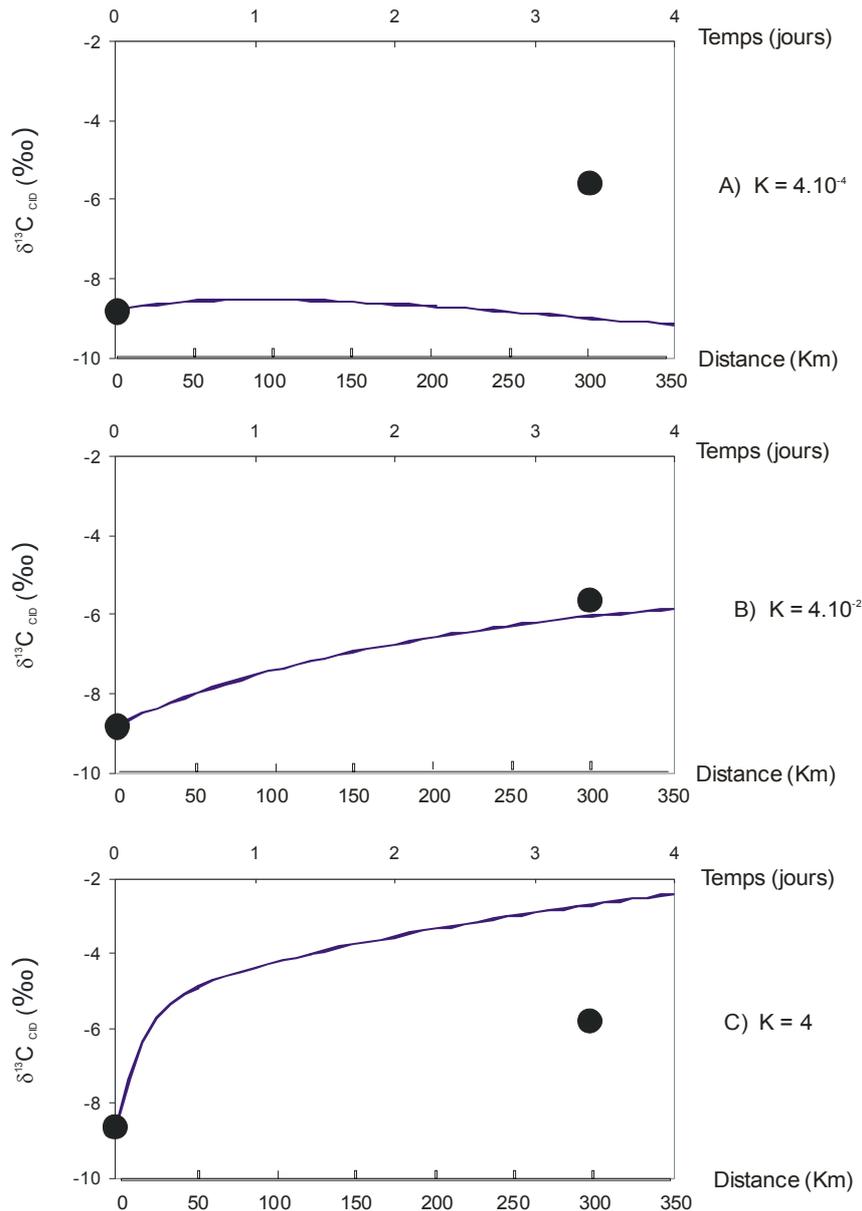


Figure 92 : Simulation des variations du $\delta^{13}C$ sur le Chico pour différentes valeurs de la constante K

b. Simulation sur les huit bassins versants de Patagonie (K fixe = 4.10^{-2})

Les simulations sont réalisées en prenant comme conditions initiales les signatures isotopiques estimées avec le modèle CARAIB et les concentrations mesurées aux différentes stations amont. Notons que pour le Colorado et le Gallegos nous ne disposons pas de données pour la partie amont. Pour le Colorado, les concentrations (en CID et COD) sont estimées à partir des mesurées effectuées sur la partie amont du bassin du Negro à une station (sur le Rio Neuquén). Les caractéristiques (lithologie, végétation,

climatologie, ...) de ce sous-bassin sont assez proches de celles du bassin amont du Colorado. Pour le Gallegos, les valeurs sont prises égales à celles de la station aval. Ces conditions initiales sont répertoriées dans le Tableau XXXII pour chaque bassin.

Tableau XXXII : Valeurs des paramètres d'entrée du modèle δ -Carb pour les fleuves de Patagonie

Bassin versant	$\delta^{13}C$ org (‰) (CARAIB)	$\delta^{13}C$ CID (‰) (estimé à partir de CARAIB)	COD (ppm) (terrain)	CID (mmol/l) (terrain)	Alcalinité (meq/l) (terrain)
Colorado	-23,48	-10,65	2,1	1,443	1,37
Negro	-24,69	-16,74	1,2	0,93	0,61
Chubut	-24,38	-11,16	1,63	1,380	1,392
Deseado	-23,03	-14,84	0,47	0,958	0,453
Chico	-25,3	-15,92	0,58	0,88	0,526
Santa Cruz	-27,09	-16,69	0,22	0,411	0,288
Coyle	-27,48	-14,56	2,1	1,118	1,144
Gallegos	-27,6	-14,82	2,59	0,923	0,84

Les résultats des simulations pour les huit bassins versants de Patagonie sont présentés sur la Figure 93. Pour chaque bassin, les valeurs mesurées sur le terrain, aux stations amont et aval, sont représentées par des figurés. Les valeurs simulées par le modèle sont très négatives par rapport à celles mesurées sur le terrain, que ce soit dans la partie amont ou aval. Cette différence entre les valeurs simulées et mesurées peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas de données sur les concentrations aux niveaux des sources. On peut supposer que, entre la source et la station amont, il y a un fort dégazage de CO_2 . En effet, la pression partielle de CO_2 dans les sols est généralement beaucoup plus forte ($10^{-1,5}$ atm) que dans l'atmosphère ($10^{-3,5}$ atm). Donc au niveau de la source, la différence de pression entre l'eau et l'atmosphère est importante, il y a donc un dégazage important entre la source et la station amont. Comme nous l'avons vu précédemment, l'estimation de la valeur du $\delta^{13}C_{CID}$ à la source n'est pas exacte, car le mélange entre le CO_2 atmosphérique et biogénique dans les sols et la contribution de la dissolution des carbonates ne sont pas pris en compte. Nous avons donc choisi de refaire ces simulations en prenant comme conditions initiales les valeurs mesurées sur le terrain aux stations amont. Les valeurs des signatures isotopiques du carbone organique et inorganique sont présentées dans le Tableau XXX (les valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique utilisées sont celles fournies par le modèle CARAIB, mais les valeurs pour le CID sont celles mesurées sur le terrain). Les valeurs des concentrations sont répertoriées dans le Tableau XXXII. Les résultats de ces simulations sont présentés à la Figure 94.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs simulées sont en désaccord avec les mesures de terrain, à l'exception du Chico sur lequel la constante K a été calibrée. Il n'y a pas de simulation sur les bassins du Colorado et du Gallegos car nous ne disposons pas de données sur la partie amont de ces deux bassins. Cependant ces résultats nous permettent de voir que les évolutions du $\delta^{13}C_{CID}$ sont différentes d'un bassin à l'autre.

On observe sur le Negro, le Deseado, le Chico et le Santa Cruz, que le $\delta^{13}C_{CID}$ augmente rapidement. Ces courbes indiquent que le dégazage de CO_2 vers l'atmosphère est le processus principal de contrôle du $\delta^{13}C_{CID}$. Sur ces bassins les concentrations de carbone organique sont faibles (<1 mg/l) et donc la contribution de CO_2 biogénique, produit à partir de ce carbone, est faible. Sur le Negro, le $\delta^{13}C$ du CID se stabilise (vers une valeur de -1,3‰) après un écoulement de 400 Km à travers les plateaux patagons. Le $\delta^{13}C$ est en équilibre avec l'atmosphère et le carbone organique dans les eaux. Sur le Deseado, le Chico et le Santa Cruz, le $\delta^{13}C_{CID}$ n'atteint pas ce palier. Notons que la distance entre les stations amont et aval est de l'ordre de 300 Km sur ces bassins alors qu'elle est de 800 Km sur le Negro. Sur ces bassins, la valeur estimée par le modèle est inférieure à celle mesurée sur le terrain, indiquant que le modèle sur-estime les échanges avec l'atmosphère.

Sur les bassins du Chubut et du Coyle, l'évolution du $\delta^{13}C_{CID}$ vers des valeurs moins négatives est moins rapide que sur les autres bassins. Les teneurs en carbone organique sont aussi plus élevées. L'équilibrage avec le CO_2 atmosphérique est moins rapide que sur les autres fleuves, à cause de l'oxydation de ce carbone, qui est plus importante. Sur le bassin du Chubut, la valeur estimée par le modèle δ -Carb est inférieure à celle mesurée, le modèle sous estime la contribution atmosphérique. Par contre sur le Coyle, la valeur mesurée est inférieure à celle simulée par le modèle. Dans ce cas, c'est la contribution du CO_2 biogénique qui est sous-estimée.

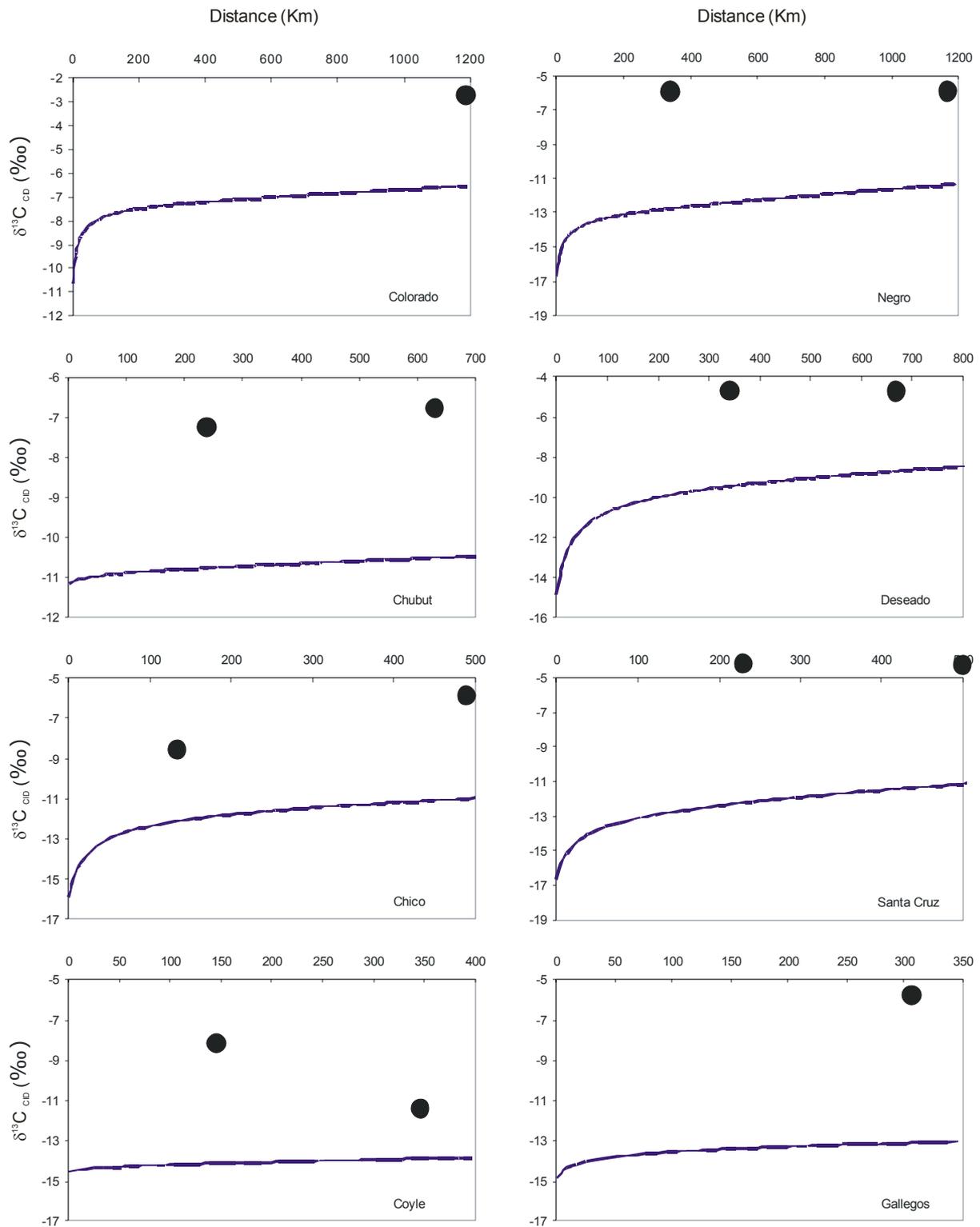


Figure 93 : Résultats des simulation du modèle δ -Carb sur les huit bassins versants des fleuves de Patagonie ($K=4.10^{-2}$)

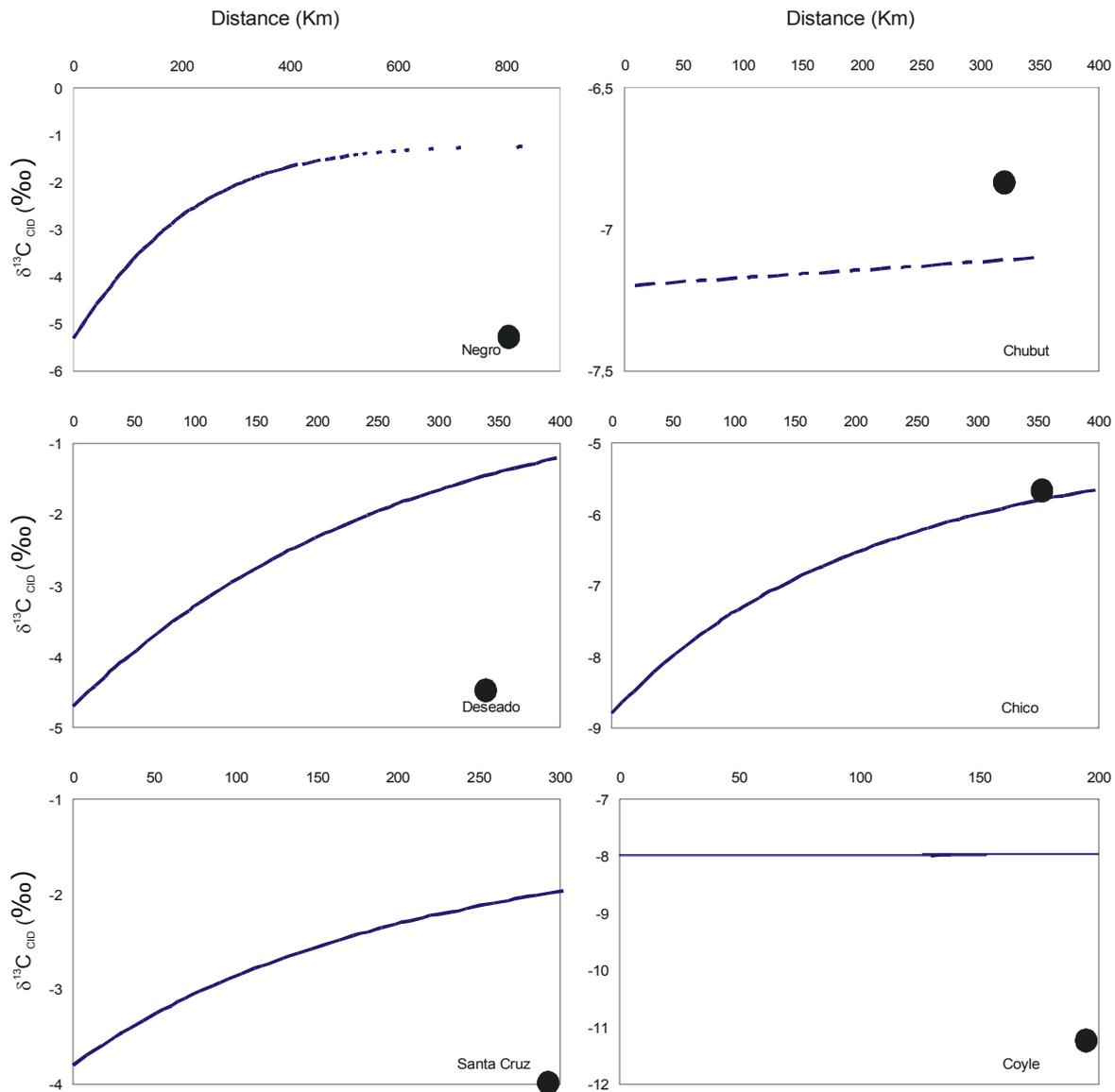


Figure 94 : Résultats des simulation du modèle δ -Carb ($K=4.10^{-2}$) entre les stations amont et aval des fleuves de Patagonie, à l'exception du Colorado et du Gallegos où les données aux stations amont ne sont pas disponible

c. Les simulations avec une constante K variable

Les simulations, sur les huit bassins versants des fleuves de Patagonie, ont montré que d'un bassin à un autre, la contribution des différents processus n'est pas la même. Cette différence est aussi présente spatialement sur chaque bassin versant, notamment le dégazage de CO_2 qui est plus important dans la partie amont des bassins. Nous avons vu que la différence entre les $\delta^{13}C$ du CID estimé à partir des résultats du modèle CARAIB et ceux mesurés aux stations amont, et le manque de données sur les teneurs en carbone dans les fleuves au niveau des sources ne permettent pas de réaliser des simulations sur l'ensemble du bassin (depuis la source jusqu'à l'exutoire). Nous

avons donc choisi de diviser chaque bassin en deux parties : le sous-bassin au niveau de la station amont et le sous bassin entre la station amont et la station aval. Pour chacun de ces sous-bassins, nous avons déterminé une valeur de la constante K pour obtenir des résultats proches de ceux mesurés. Ces simulations permettront de visualiser, à l'échelle du bassin, l'évolution des contributions des deux principaux processus qui contrôlent le $\delta^{13}C_{CID}$. Ces simulations ont été réalisées sur les six bassins sur lesquels nous disposons des mesures sur la partie amont. Il n'y a donc pas eu de simulation effectuée sur les bassins du Colorado et du Gallegos.

Pour les simulations concernant la partie amont des bassins, les données d'entrée du modèle sont issues des résultats du modèle CARAIB ($\delta^{13}C$) et les concentrations sont celles mesurées à la station amont (Tableau XXXII). Pour les simulations, les données d'entrée du modèle sont les mesures effectuées à la station amont ($\delta^{13}C_{CID}$ et concentrations), les valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique sont celles estimées par le modèle CARAIB (Tableau XXXI et Tableau XXXII).

Les valeurs des K obtenues sont présentées dans le Tableau XXXIII. Les valeurs sur les parties amont de ces bassins sont très élevées en comparaison à celles observées sur les parties aval. Ces résultats indiquent que le dégazage de CO_2 est un processus qui est plus important dans la partie amont des bassins, mais qui n'est pas identique sur chaque bassin.

Les résultats aux stations amont

Sur le bassin du Negro, la valeur de la constante K (la plus élevée sur tous les bassins) indique une contribution importante du processus de dégazage de CO_2 vers l'atmosphère par rapport à la contribution de CO_2 biogénique. La présence de lacs dans la partie amont de ce bassin peut justifier cette forte contribution atmosphérique. De plus, il y a des roches carbonatées. On peut donc supposer que le modèle compense cette contribution de CID avec un $\delta^{13}C$ voisin de 0‰ par une contribution plus importante du CO_2 atmosphérique.

La valeur sur le bassin du Chubut indique aussi un fort contrôle par le CO_2 atmosphérique. Comme sur le Negro, la présence de lacs et aussi des affleurements de roches carbonatées dans la partie nord du bassin, sont simulées par le modèle par une forte contribution atmosphérique.

Les valeurs observées sur le Deseado et le Santa Cruz sont similaires ($\approx 4,6$) et un peu moins élevées que celles sur le Chubut. Ces résultats, qui montrent aussi une contribution importante du flux de CO_2 vers l'atmosphère, reflètent l'alimentation par les

lacs et les glaciers au niveau des sources. Notons aussi qu'il y a des roches carbonatées sur le bassin du Deseado.

Sur les bassins du Chico et du Coyle, les valeurs de K sont respectivement de 2,82 et 5,8 et indiquent, comme sur les autres bassins que le processus de dégazage de CO_2 vers l'atmosphère est important.

Tableau XXXIII : valeurs des constantes K sur les parties amont et aval des bassins versants de Patagonie

Fleuve	K (amont)	K (aval) $\times 10^{-4}$
Negro	59,6	10
Chubut	7,76	580
Deseado	4,4	35
Chico	2,82	400
Santa Cruz	4,6	3,2
Coyle	5,8	4,65

Les résultats aux stations aval

Aux stations aval, les valeurs des K sont de 3 à 5 ordre de grandeur inférieures à celles estimées sur les sous-bassin amont. Dans les simulations sur la partie aval des bassins, les valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$ mesurées aux station amont et aval sont assez proches. Les valeurs des constantes K dans cette partie sont très différentes de celles estimées dans la partie aval. En effet, dans la partie amont, le modèle doit simuler une augmentation importante de $\delta^{13}C_{CID}$ (entre 5‰ et 10‰) sur une distance faible (entre de 150 Km à 300 Km) alors que dans la partie aval la variation de $\delta^{13}C_{CID}$ est faible (inférieure à 4‰) sur des distances plus grandes (entre 300 Km et 900 Km).

Sur les bassins du Negro, du Deseado et du Santa Cruz, les valeurs du $\delta^{13}C_{CID}$ aux stations amont et aval sont égales (à 0,1‰). Les constantes sont donc ajuster pour équilibrer les effets des deux processus sur le $\delta^{13}C_{CID}$.

Sur les bassins du Chubut et du Chico, le $\delta^{13}C_{CID}$ évolue de l'amont vers l'aval vers des valeurs moins négatives, ce qui indique un dégazage de CO_2 . La constante K sur deux bassins a les valeurs les plus élevées pour simuler cette évolution de $\delta^{13}C_{CID}$.

Sur le bassin du Coyle, le $\delta^{13}C_{CID}$ évolue vers des valeurs plus négatives, la valeur de la constante K est donc plus faible, lié à l'augmentation de la constante d'oxydation de carbone organique.

Ces résultats sur les parties amont et aval des bassins versants des fleuves de Patagonie montrent clairement que la contribution des facteurs qui contrôlent le $\delta^{13}C_{CID}$ dans les eaux de surface varient spatialement. Il apparaît que le processus d'échange avec le CO_2 atmosphérique est plus important dans la partie amont des bassins. Ce résultat est cohérent avec les observations de ce processus sur plusieurs bassins. En effet les pCO_2 sont généralement beaucoup plus élevées dans les sols que dans l'atmosphère (suite à la respiration racinaire et à la dégradation des matières organiques dans les sols) et les pCO_2 observées aux sources des rivières sont aussi généralement plus élevées ($10^{-2,5}$ atm) que dans l'atmosphère.

Discussion de la représentativité de la constante K.

Nous venons de voir que pour chaque bassin il est possible de déterminer une valeur de la constante K pour obtenir les valeurs de $\delta^{13}C$ du CID égales à celles mesurées sur le terrain. Lors des simulations sur la partie amont des bassins, le calibrage des données de $\delta^{13}C_{CID}$ a nécessité de considérer une valeur de la constante d'échange de CO_2 avec l'atmosphère un ordre de grandeur supérieur aux valeurs généralement observées. Comme nous ne disposons pas de mesures des compositions élémentaires et isotopiques du carbone organique et inorganique aux sources, la valeur de la constante K est représentative de plusieurs processus dans les sols et dans les cours d'eau. Deux approximations du modèle sont englobées dans la valeur de cette constante :

(1) La valeur du $\delta^{13}C_{CID}$ est estimée à la source en considérant que le CID provient uniquement de CO_2 d'origine biogénique. Le mélange possible de CO_2 atmosphérique et de CO_2 biogénique dans les sols n'est pas considéré. La contribution de CID issu de la dissolution des roches carbonatées n'est pas prise en compte (rappelons qu'il y a quelques régions avec des affleurements de roches carbonatées sur les bassins du Nord de la Patagonie). On peut donc supposer que la valeur de $\delta^{13}C_{CID}$ à la source est moins négative que celle de notre estimation. Pour compenser cette différence, la valeur de la constante d'échange avec l'atmosphère a donc été augmentée.

(2) Nous ne connaissons pas la pression partielle de CO_2 dans les eaux à la source. Nous avons donc pris la valeur mesurée à la station amont (qui se situe souvent à plus de 150 Km de la source). Cette approximation suppose qu'il n'y a pas de dégazage de CO_2 entre la source et la station amont. Cette hypothèse est fautive, puisque c'est dans cette partie que le dégazage est le plus efficace (lorsque la différence de pCO_2 entre l'atmosphère et la rivière est importante). La valeur de pCO_2 à la source est donc sous-estimée. Cela signifie que le taux de dégazage est moins élevé. Pour compenser cette erreur de pCO_2 , la valeur de k_{atm} a aussi été augmentée.

L'estimation de la distance entre les stations nécessite aussi une étude plus approfondie. En effet, nous ne possédons pas de données sur les vitesses d'écoulement de l'eau sur ces bassins. Nous avons donc estimé la distance entre les stations en considérant que la vitesse de l'écoulement est constante sur tout le bassin et sa valeur moyenne est de 1 m/s. Le modèle simule l'évolution du $\delta^{13}C_{CID}$ en fonction du temps. Il faut donc connaître cette vitesse pour déterminer au bout de combien de temps le volume d'eau atteint les stations de mesure et l'exutoire du bassin. En considérant cette vitesse constante, la présence de lacs et de barrages n'est pas prise en compte dans un premier temps. Ce paramètre est donc à prendre en compte dans la suite du développement de ce modèle.

3. Conclusion

Dans ce travail de modélisation, j'ai travaillé sur l'ensemble d'un bassin versant, en étudiant les signatures isotopiques de la biomasse à l'aide du modèle CARAIB et ensuite l'évolution du $\delta^{13}C$ dans les eaux de surface avec le modèle δ -Carb, développé dans cette thèse.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle CARAIB sur les stocks de carbone dans la biosphère sont en accord avec les observations et les connaissances géographique et climatique de la région. Nous avons vu (chapitre 4) que les bassins versants des fleuves de Patagonie peuvent se diviser en deux régions de superficie inégale. La première, correspondant à une bande de 50 Km de large le long de la cordillère des Andes, est une région dont la couverture végétale est principalement forestière. Le modèle a retranscrit cette région avec des biomasses importantes et des valeurs de $\delta^{13}C$ inférieures à -20‰. Dans la seconde partie de ces bassins, les rivières traversent un zone plutôt aride et la végétation est limitée à des herbacées. Les résultats du modèle montrent que la biomasse de cette région est presque nulle. Et lorsque l'on trouve de la végétation sa signature isotopique est proche de -12‰, indiquant des plantes en C4. En ce qui concerne les bassins du Nord de la Patagonie (Colorado et Negro), le climat est moins aride et l'on trouve aussi de nombreuses zones agricoles de ces régions. Ce changement de conditions climatiques et de végétation est aussi visible sur les résultats du modèle CARAIB. En effet, on observe, sur ces bassins, une biomasse plus importante que celle sur les bassins du Sud. Notons aussi que la biomasse de cette région est moins abondante que celle de la région proche de la Cordillère des Andes. Il en est de même sur la carte des valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone organique simulées par le modèle où l'on observe une moyenne inférieure à -23‰ sur chaque bassin. Ces valeurs indiquent que la contribution de la végétation en C4 dans la partie aval des bassins est très faible.

Dans un deuxième temps, j'ai réalisé un modèle numérique (δ -Carb) qui permet de simuler l'évolution de la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Cette première version du modèle utilise des équations mathématiques pour reproduire les différents processus biogéochimiques qui ont lieu dans les eaux de surface. Ces processus ont été identifiés à l'aide des diverses études géochimiques réalisées au cours de ce travail ainsi que celles disponibles dans la littérature.

Les premiers résultats montrent qu'il est possible, à partir des équations que nous avons choisies, de reconstruire l'évolution de la signature isotopique du CID dans les eaux de surface. Cependant les principaux problèmes rencontrés sont dus à des manques d'informations et de données sur la géomorphologie des fleuves et sur des eaux la géochimie au niveau des sources. Ces lacunes engendrent des difficultés sur la quantification de l'impact des différents processus. En effet, même si les équations mathématiques des processus sont correctes, l'impact d'un processus, par exemple du dégazage vers l'atmosphère, est différent d'un bassin à l'autre à cause de la géomorphologie. Par exemple, la présence d'un lac et le temps de résidence de l'eau vont modifier les processus de dégazage vers l'atmosphère. Pour le moment, cette première version du modèle ne prend pas en compte ces modifications de l'écoulement.

La quantification des processus de minéralisation de la matière organique dans les eaux de surface est aussi un des points qui nécessite un travail plus approfondi. Il est important de pouvoir différencier le carbone allochtone, qui est assez réfractaire, du carbone autochtone, qui est beaucoup plus labile. De même que dans le réservoir de carbone allochtone, selon l'origine et l'âge de la matière organique, les taux d'oxydation peuvent être très variables.

Les simulations réalisées sur les bassins de Patagonie ont permis de mettre en évidence l'évolution des contributions des processus de dégazage vers l'atmosphère et d'oxydation de carbone organique sur chaque bassin versant. Nous avons donc effectué des simulations sur les sous-bassins amont et sous bassins aval. Les résultats de ces simulations ont montré que le processus de dégazage de CO_2 est plus important dans les sous bassins amont. Dans les bassins aval, les deux processus (dégazage et oxydation de carbone organique) apportent chacun leur contribution pour faire évoluer le $\delta^{13}C_{CID}$.

La détermination complète des paramètres du modèle (notamment les valeurs des constantes des différents processus mis en jeu dans ce modèle) n'a pas pu être réalisée dans ce travail par un manque d'informations sur la géomorphologie des bassins et par un manque de données de terrain pour mieux contraindre ce modèle

Le modèle δ -Carb, qui est à ce jour le seul modèle sur la composition isotopique du CID dans les eaux de surface, est donc encore à l'état de développement. Cependant les premières simulations montrent déjà des résultats intéressants et encourageants pour la suite.

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans l'étude du cycle du carbone dans les rivières et les fleuves à travers le monde. Cette étude s'est focalisée sur l'utilisation des isotopes stables ($\delta^{13}\text{C}$) du carbone inorganique dissous dans les eaux de surface, dans le but d'identifier les sources de carbone et de comprendre les processus biogéochimiques qui contrôlent dans les cours d'eau les transferts de carbone. A ce jour le nombre de cas d'étude similaires est assez restreint. Les résultats obtenus ont donc permis d'augmenter la base de données des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les fleuves. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur deux petits bassins versants élémentaires pour mettre en évidence les principaux processus biogéochimiques qui contrôlent le $\delta^{13}\text{C}$ du CID. Nous avons ensuite étudié les compositions isotopiques du carbone inorganique dissous sur de grands bassins fluviaux, pour d'une part quantifier ces processus sur de tels bassins et d'autre part déterminer le $\delta^{13}\text{C}$ du flux de CID exporté par ces fleuves vers les océans. Les études du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont peu nombreuses et donc l'estimation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ du flux global de CID exportés par les fleuves vers les océans est encore peu précise. Cette signature isotopique du flux est importante pour la compréhension du cycle du carbone dans les océans (essentiellement pour la modélisation du cycle global du carbone océanique). Nous avons donc choisi de développer un modèle numérique, le modèle δ -Carb, sur l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les eaux de surface. Ce modèle est encore à un stade de développement.

Les sources de CID dans les eaux de surface sont le CO_2 atmosphérique, le CO_2 biogénique produit dans les sols et les ions bicarbonates et carbonates issus de la dissolution des roches carbonatées. Dans les cours d'eau, une partie du CID est exportée vers les océans et une autre partie est transformée. En effet, il y a généralement un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère pour équilibrer les pressions partielles de CO_2 de l'atmosphère et du fleuve. Il peut y avoir des processus de précipitation et dissolution de carbone inorganique, des processus de photosynthèse/respiration du phytoplancton et de la minéralisation de carbone organique terrigène. L'utilisation des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) a permis de quantifier la contribution de ces différents processus.

Pour mettre en évidence ces processus, les petits bassins élémentaires, comme celui du Strengbach en France ou du Mengong au Cameroun, sont des sites d'études très intéressants. En effet, ces bassins ont été choisis car se sont des petits bassins monolithologiques avec une roche mère silicatée. Les seules sources de CID, sur ces deux bassins, sont le CO_2 biogénique et le CO_2 atmosphérique. Le CO_2 biogénique est produit essentiellement dans les sols soit par dégradation des matières organiques, soit

par la respiration racinaire de la végétation. La végétation, principalement une couverture forestière, est homogène sur ces deux bassins. C'est une végétation de type C3. La signature isotopique du CO₂ produit à partir d'une végétation de type C3 est en moyenne de -26‰, alors que la valeur moyenne du CO₂ est proche de -8‰. Cette différence isotopique entre les deux sources peut donc nous servir pour quantifier les contributions respectives de ces deux sources. De plus ces deux bassins font l'objet de programmes approfondis depuis une dizaine d'années. Nous disposons donc de nombreuses connaissances sur les caractéristiques géologiques et géochimiques et sur le fonctionnement hydrologique de ces bassins.

Les valeurs des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurées sur les bassins du Strengbach et du Mengong sont comprises respectivement entre -29‰ et -9,3‰ et entre -19,5‰ et -6‰.

Dans le cas du Mengong, nous avons montré un comportement différent du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre les sources et l'exutoire du bassin. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ au niveau des sources est contrôlé par le CO₂ atmosphérique. Le CO₂ des sols, sur les versants, est proche d'un équilibre isotopique avec le CO₂ atmosphérique car l'horizon humifère est de faible épaisseur et la porosité de sols est forte. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire du bassin est plus négatif et varie saisonnièrement. Ces variations sont dues à la contribution du CID issu de la zone marécageuse, dont les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ reflètent un contrôle par le CO₂ biogénique. Les valeurs les plus négatives sont observées durant la saison des hautes eaux, lorsque la contribution à l'écoulement de la zone marécageuse est maximale (plus de 75%).

Pour le bassin du Strengbach, l'évolution spatiale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ montre que l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique se fait dans le ruisseau à l'interface eau-atmosphère. Au niveau des sources, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a des valeurs négatives (-20‰), indiquant une origine biogénique avec une très faible contribution du CO₂ atmosphérique. Ensuite, entre l'amont et l'aval du bassin, une augmentation rapide du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est observée. Elle reflète les processus de dégazage de CO₂ à l'interface eau-atmosphère et donc d'équilibrage avec le CO₂ atmosphérique. L'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction de la pCO₂ permet de mettre en évidence ce dégazage. Les mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans des piézomètres situés dans la zone saturée à l'exutoire du bassin montrent, avec des valeurs inférieures à -16‰, que le contrôle par le CO₂ biogénique est important dans la zone saturée.

Ces deux études ont permis de mettre en évidence le rôle du CO₂ atmosphérique et du CO₂ biogénique sur le CID sur des bassins silicatés. Dans ces deux études, on observe que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les zones saturées, riches en matières organiques, est fortement contrôlé par le CO₂ biogénique. La relation entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et la teneur en carbone organique dissous est aussi un bon indicateur de ce contrôle.

Les études de la composition isotopique du CID dans les grands bassins versants montrent qu'il est plus difficile de déterminer directement, uniquement en connaissant le

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, la contribution des différentes sources et les processus biogéochimiques dans les cours d'eau. Cependant nous avons montré qu'à partir des relations avec les compositions élémentaires en carbone organique et inorganique, il est alors possible de proposer un scénario d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les grands bassins versants.

Nous avons aussi utilisé la composition isotopique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) du strontium pour tenter de déterminer la contribution des différents types de roches (notamment des carbonates et des silicates). La relation entre le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne permet pas clairement d'identifier les différentes contributions lithologiques. Mais cette relation montre la variation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ due aux processus biogéochimiques internes au fleuve.

Sur les bassins tropicaux du Nyong (Cameroun) et de l'Amazone (Brésil), nous avons montré que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est fortement contrôlé par le processus d'oxydation des matières organiques, essentiellement issues des zones marécageuses et de la plaine d'inondation. Ce résultat confirme les résultats obtenus sur la zone marécageuse à l'exutoire du Mengong ou ceux obtenus sur la zone saturée du bassin du Strengbach.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur le bassin de l'Amazone est presque exclusivement contrôlé par le CO_2 biogénique dans la partie aval, notamment grâce à la contribution du CID des affluents qui drainent la plaine d'inondation. Les valeurs, sur la partie amont et les affluents qui drainent la région andine du bassin, sont moins négatives et montrent aussi un dégazage de CO_2 vers l'atmosphère. Ces valeurs indiquent aussi que la contribution de CID issu de la dissolution de roches carbonatées n'est pas négligeable.

Sur le bassin du Nyong, les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ varient selon la saison. Les valeurs les plus négatives sont observées en période de hautes eaux, indiquant une contribution plus importante du CID produit dans les zones marécageuses. Pendant la saison sèche, lorsque les zones marécageuses sont réduites, le CID le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ tend vers des valeurs moins négatives (jusqu'à $-7,4\text{‰}$), indiquant un contrôle par le CO_2 atmosphérique lié au dégazage de CO_2 .

Nous avons réalisé des analyses du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire des neuf principaux fleuves indiens (Gange, Brahmapoutre, Mahanadi, Godavari, Krishna, Cauvery, Nethravati, Tapti et Narmada) en période de basses eaux (février 2001) et en période de mousson (août 2001). Nous avons observé que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est généralement plus négatif lors de la période de mousson (entre $-9,2\text{‰}$ et $-5,4\text{‰}$ lors de la saison sèche et entre $-14,3\text{‰}$ et $-7,4\text{‰}$ en période de mousson). Ce résultat montre que le contrôle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le CO_2 biogénique est plus important en période de hautes eaux. Ce résultat est similaire à celui observé sur le bassin du Nyong. Notons aussi que les valeurs les plus élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$

sont observées sur le Gange et le Brahmapoutre, indiquant une forte contribution du CID produit par la dissolution de roches carbonatées.

Sur les bassins de Patagonie, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont comprises entre -12,8‰ et -1,8‰. Les valeurs à l'exutoire de ces bassins sont parmi les moins négatives observées dans les fleuves. Ces valeurs reflètent la présence de nombreux lacs dans les régions andines de ces bassins. La présence des lacs et des retenues d'eau permet un dégazage de CO_2 plus efficace, grâce à des temps de résidence de l'eau plus long et des surfaces d'échanges plus importantes. Ce contrôle par le CO_2 atmosphérique lié à des lacs, a déjà été observé sur le Saint Laurent par Yang *et al.* (1996).

Nous avons réalisé une étude sur la distribution spatiale des compositions isotopiques du carbone inorganique dissous et du carbone organique dissous et particulaire sur les bassins du Paraná et de l'Uruguay. Les valeurs élevées du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (comprises entre -11‰ et -1,8‰) ne permettent pas d'identifier clairement les sources et les processus biogéochimiques dans ces fleuves. Cependant la relation observée entre les signatures isotopiques du CID et du COD met en évidence le contrôle par le CO_2 d'origine biogénique malgré le dégazage de CO_2 vers l'atmosphère.

Nous avons réalisé un suivi spatial et temporel sur le bassin versant de la Têt. Les résultats de cette étude nous ont permis d'identifier les différents processus qui contrôlent le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur ce bassin. Dans la partie amont, une région montagneuse, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont proches de -6‰. Ces valeurs reflètent un fort contrôle par le CO_2 atmosphérique. On peut supposer que comme sur les versants du Mengong, le CO_2 des sols est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique. Dans la partie intermédiaire du bassin, les valeurs sont comprises entre -10‰ et -6‰, correspondant à du CID issu de la dissolution de roches carbonatées, situées dans une zone en amont de ce sous bassin. Enfin dans la partie aval du bassin, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ diminuent (jusqu'à des valeurs comprises entre -13,2‰ et -11,2‰) qui indiquent un apport de CID de plaine (CID issu de la dégradation de carbone organique originaire d'une végétation de type C3).

Nous disposons seulement de quelques mesures du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur les bassins de l'Hérault et du Rhône. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurées aux exutoires de ces deux bassins sont comprises entre -12,3‰ et -10‰, indiquant que le CID provient principalement de l'altération des roches carbonatées par du CO_2 biogénique. Les résultats sur le bassin du Rhône sont similaires à ceux obtenus par Aucour *et al.* (1999).

Au total, nous avons étudié le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sur vingt quatre bassins versants fluviaux (onze fleuves en Amérique du Sud, un au Cameroun, neuf en Inde et trois en France). Cette étude a donc permis de pratiquement doubler le nombre d'études existantes sur le $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les fleuves. Nous avons ensuite utilisé l'ensemble des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ à l'exutoire des bassins et les estimations moyennes des débits et des alcalinités de ces bassins (Meybeck et Ragu, 1997) pour donner une première estimation de la signature isotopique du flux de CID exporté par ces fleuves vers les océans. La signature isotopique moyenne de ce flux est estimée à $-11,8\text{‰}$. Cette valeur, est calculée pour un flux total de $0,079$ Gt de C par an. Mais ce flux correspond seulement à $17,2\%$ du flux total de carbone exporté par les fleuves vers les océans. Cette estimation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ est donc encore loin d'être représentative de la signature du flux global. Par contre, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, estimées pour chaque bassin versant, sont intéressantes dans le cadre d'une étude du cycle du carbone à une échelle régionale.

Dans une dernière partie nous avons commencé à développer un modèle, δ -Carb, de l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ dans les eaux de surface. Ce modèle a été réalisé en utilisant les études géochimiques sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pour déterminer les processus qui influencent cette signature. Ces processus ont été retranscrits sous forme d'équations mathématiques dans le modèle. Nous avons réalisé les premières simulations sur les huit fleuves de Patagonie pour calibrer les différents paramètres du modèle. Nous avons aussi utilisé le modèle CARAIB pour estimer les compositions isotopiques du carbone organique dans les sols et en déduire celles du CID issues uniquement de la dégradation de ce carbone. L'utilisation de ces données simulées et des mesures de concentrations et de compositions isotopiques du carbone inorganique dissous et du carbone organique dissous n'a cependant pas suffi à calibrer tous les paramètres du modèle.

A ce jour, ce travail de modélisation n'a pas encore abouti à un modèle qui permette de déterminer le $\delta^{13}\text{C}$ du CID à l'exutoire d'un bassin versant. Rappelons qu'il n'existe pas d'autre modèle sur l'évolution isotopique du CID dans les eaux de surface et que cette approche de modélisation est la première du genre. Les lacunes de ce modèle ont été identifiées et les modifications nécessaires pourront être effectuées à la suite de ce travail.

REFERENCES

Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V. et Frankignoulle, M. (2000). Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, v. 330, p. 761-768.

Amiotte-Suchet, P. (1995). Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. Sciences Géologiques, mémoire 97, p. 156 p.

Amiotte-Suchet, P. et Probst, J.L. (1993a). Flux de CO₂ consommé par altération chimique continentale : influence du drainage et de la lithologie. Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 317(II): 615-622.

Amiotte-Suchet, P. et Probst, J.L. (1993b). Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks : Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. Chemical Geology, 107(3-4): 205-210.

Amiotte-Suchet, P. et Probst, J.L. (1995). A global model for present day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂). Tellus, 47B: 273-280.

Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J.L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F. et Viville, D. (1999). $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment : the Strengbach case study (Vosges mountain, France). Chemical Geology, 159: 129-145.

Amiotte-Suchet, P., Probst, J.L. et Ludwig, W. (2003). Worldwide distribution of continental rock lithology : implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the ocean. Global Biogeochemical Cycles, 17(2)

Amundson, R., Stern, L., Baidson, T. et Wang, Y. (1998). The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. Geoderma, 82: 83-114.

Andrews, J.E., Greenaway, A.M., Dennis, P.F. et Barnes-Leslie, D.A. (2001). Isotopic effects on inorganic carbon in a tropical river caused by caustic discharges from bauxite processing. Applied Geochemistry, 16(2): 197-206.

Aravena, R. et Suzuki, O. (1990). Isotopic evolution of river water in the northern Chile region. water resources research, 26(12): 2887-2895.

Atekwana, E.A. et Krishnamurthy, R.V. (1998). Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique. Journal of Hydrology, 205(3-4): 265-278.

Aubert D. (1996). Variations du $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans les eaux de surface continentales en région tempérée. Rapport de D.E.A. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 30 p.

Aubert D. (2001). Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matières en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares. Cas du bassin versant du strengbach (Vosges, France). Thèse de doctorat, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 225 p.

Aucour, A.M., Sheppard, S.M.F., Guyomar, O. et Wattelet, J. (1999). Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. Chemical Geology, 159(1-4): 87-105.

Barnes, I., Downes, C.T. et Hulston, R.J. (1978). Warm springs, South Island, New Zeland, and thier potentiel to yield laumotite. American Journal of Science, 278 : 1412-1427.

Barth, J.A.C. et Veizer, J. (1999). Carbon cycle in the St Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. Chemical Geology, 159(1-4): 107-128.

- Barth, J.A.C., Veizer, J. et Mayer, B.** (1998). Origin of particulate organic carbon in the upper St Lawrence : Isotopic constraints. *Earth and planetary Sciences letters*, 162(1-4): 11-121.
- Barth, J.A.C., Cronin, A.A., Dunlop, J. et Kalin, R.M.** (2003). Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in a anthropogenically dominated catchment basin : evidence from major element and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland). *Chemical Geology*, 200: 203-216.
- Bedimo, J.P. et Boeglin, J.L.** (2002). Climatologie et hydrologie du bassin amont du Nyong. Rapport CRH-IRD, Yaoundé, 140 p.
- Berger F.** (1995). Utilisation des isotopes stables du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) pour tracer l'origine et le transfert de carbone inorganique dissous dans les eaux de surface : Application au bassin versant du Strengbach (Vosges). rapport de D.E.A. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 30 p.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. et Garrels, R.M.** (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science*, 283(7): 641-683.
- Berner, R.A.** (1991). A model for atmospheric CO_2 over phranerozoic time: *American Journal of Science*, v. 291, p. 339-376.
- Berner, R.A.** (1994). GEOCARB II : a revised model of atmosphere CO_2 over phranerozoic time: *American Journal of Science*, v. 294, p. 59-91.
- Berner, R.A.** (1997). The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO_2 : *Science*, v. 276, p. 544-546
- Bernier, A.M.**, Site web: <http://www.ustboniface.mb.ca/cusb/abernier/>.
- Bianchi, T.S., Mitra, S. et McKee, B.A.** (2002). Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. *Marine Chemistry*, 77(2-3): 211-223.
- Biksham G et Subramanian V** (1988). Elemental composition of Godavari sediments. *Chem. Geol* 70:275-286
- Bird M.I., Fyfe W.S., Pinheiro-Dick D. et Chivas A.R.** (1992). Carbon-isotope indicators of catchment vegetation in the Brazilian Amazon. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 293-306.
- Bird, M.I., Giresse, P. et Chivas, A.R.** (1993). $\delta^{13}\text{C}$ composition of sediments from the Sanaga River, Cameroon. *Chemical Geology*, 107: 211.
- Bird, M.I., Giresse, P. et Ngos, S.** (1998). A seasonal cycle in the carbon-isotope composition of organic carbon in the Sanaga River, Cameroon. *Limnology and oceanography*, 43(1): 143-146.
- Boeglin, J.L.** (2002). Le bassin amont du Nyong (Sud Cameroun). Synthèse sur le milieu naturel: Rapport CRH-IRD, Yaoundé, p. 22 p.
- Boeglin, J.L., Probst, J.L., Ndam Ngoupayou, J.R. et Braun, J.J.**, (2004a). Matter transfer and budget in the Nyong basin (South Cameroon), v. (in prép).
- Boeglin, J.L., Probst, J.L., Ndam Ngoupayou, J.R., Nyeck, B., Etcheber, H., Mortatti, J. et Braun, J.J.** (2004b). Soil carbon stock and river carbon fluxes in humid tropical environment : the Nyong River basin (South cameroun): In : *Erosion and Carbon Dynamics*. E. Roose, R. Lal, C. Feller, B. Barthès, B. Stewart Eds. *Advance in Soil Sciences*. CRC Publisher, v. (in press).
- Bonhomme M.** (1967). Ages radiogéniques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bulletin Serv. Carte Géologique Alsace Lorraine* 20(1), 101-106.

- Bonneau M. et Landmann G.** (1993). Pollution atmosphérique et dépérissement des forêts dans les montagnes françaises (Programme DEFORPA). INRA. Centre de Nancy.
- Borole DV, Krishnaswami, S. et Somayajulu, B.L.K.** (1982). Uranium isotopes in rivers, estuaries and adjacent coastal sediments in western India: their weathering, transport and oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 125-137.
- Boutin R., Montigny R. et Thuizat R.** (1995). Chronologie K-Ar et $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ du métamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants. *Géologie de la France* 1, 3-25.
- Boutton, T.W., Archer, S.R., Midwood, A.J., Zitzer, S.F. et Bol, R.** (1998). $\delta^{13}\text{C}$ of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. *Geoderma*, 82: 5-41.
- Broecker, W.S. et Peng, T.H.** (1974). Gas exchange rates between air and sea. *Tellus XXVI*, p. 21-35.
- Buhl, D., Neuser, R.D., Richter, D.K., Riedel, D., Roberts, B., Strauss, H. et Veizer, J.** (1991). Nature and nurture : Environmental isotope story of the river Rhine. *Naturwissenschaften*, 78: 337-346.
- Brunet, F., Gaiero, D.M., Probst, J.L., Depetris, P.J., Gauthier-Lafaye, F. et Stille, P.** (2004). $\delta^{13}\text{C}$ tracing of dissolved inorganic carbon sources in Patagonian rivers (Argentina). *Hydrological Processes*, (soumis).
- Cameron, E.M., Hall, G.E.M., Veizer, J. et Krousse, H.R.** (1995). Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system: Fraser river, British Columbia, Canada. *Chemical Geology*, 122: 149-169.
- Cerling T.E.** (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters* 71, 229-240.
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J. et Bowman, J.R.** (1991). On isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3403-3405.
- Courtois, N., Le Strat, P. et Marchal, J.P.** (2001). Synthèse hydrogéologique de la vallée de le Têt (Pyrénées Orientales). BRGM/RP-51321-FR: 49 pp.
- Craig, H.** (1953). Geochemistry of stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3: 53-92.
- Craig, H.** (1954). Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *The journal of geology*, 62(2): 115-149.
- Dandurand, J.L., Gout, R., Hoeffs, J., Menschel, G., Schott, J. et Usdowski, E.** (1982). Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring. *Chemical geology*, 36: 299-315.
- Davidson, G.R.** (1995). The stable isotopic composition and measurement of carbon in soil CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12): 2485-2489.
- Deines, P.** (1980). The isotopic composition of reduced organic compounds. In *Handbook of environmental Isotope Geochemistry*. Fritz, P. and Fontes, J.C.: 329-406.
- Depetris, P.J., Gaiero, D.M., Probst, J.L., Hartmann, J. et Kempe, S.** (2003). Biogeochemical output and typology of rivers draining Patagonia's Atlantic seaboard. *Journal of Coastal Research*, in press.
- Depetris, P.J. et Kempe, S.** (1993). Carbon dynamics and sources in the Parana River. *Limnology and oceanography*, 38(2): 382-395
- Depetris, P.J., Kempe, S., Latif, M. et Mook, W.G.** (1996). ENSO-controlled flooding in the Parana River (1904-1991). *Naturwissenschaften*, 83: 127-129.

- Depetris, P.J. et Paolini, J.E.** (1991). Biogeochemical aspects of south american rivers : The Parana and the Orinoco. *Biogeochemistry of major world rivers*: 105-125.
- Deuser, W.G. et Degens, E.T.** (1967). Carbon isotope fractionation in the system $\text{CO}_2(\text{gaz})\text{-CO}_2(\text{aqueous})\text{-HCO}_3^-(\text{aqueous})$. *Nature*, 215: 1033-1035.
- Devol, A.H., Quay, P.D. et Richey, J.E.** (1987). The role of gas exchange in the inorganic carbon, oxygen and ^{222}Rn budgets of the Amazon River: *Limnology and oceanography*, v. 32, p. 235-248.
- Dörr H. et Münnich K.O.** (1980). Carbon-14 and carbon-13 in soil CO_2 . *Radiocarbon* 22(3), 909-918.
- Duchaufour P. et Souchier B.** (1968). Note sur la migration sélective de l'aluminium dans les sols cryptopodzoliques. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 266, 204-206.
- Dupré B., Viers J., Dandurand J.L., Polve M., Benezeth P., Vervier P., et Braun J.J.** (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology* 160(1-2), 63-80.
- El Gh'mari A.** (1995). Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis au dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges France) : mécanismes, bilans et modélisations. Thèse de doctorat, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 202 p.
- Etchanchu, D.** (1988). Géochimie des eaux de du bassin de la Garonne, tranferts de matières dissoutes et particulaires vers l'océan Atlantique, 178 p pp.
- Eatherall, A., Boorman, D.B., Williams, R.J. et Kowe, R.** (1998a), Modelling in stream-water quality in LOIS: *The Science of The Total Environment*, v. 210-211, p. 499-517.
- Eatherall, A., Naden, P.S. et Cooper, D.M.** (1998b), Simulating carbon flux to the estuary: The first step: *The Science of The Total Environment*, v. 210-211, p. 519-533.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R. et Hubick, K.Y.** (1989). Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Ann. Rev. Plant Mol. Boil.*, 40: 503-537.
- Faure, G.** (1986). Principles of isotopes geology, 2nd edn. Wiley.
- Flintrop, C., Hohlmann, B., Jasper, T., Korte, C., Podlaha, O.A., Scheele, S. et Veizer, J.** (1996). Anatomy of pollution : Rivers of north Rhine-Westphalia, Germany. *American Journal of Science*, 296(1): 58-98.
- Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Tusseau-Vuillemin, M.H., Ameziane, T. et Dauta, A.** (2004). Biogeochemical modelling at the river scale ; plankton and periphyton dynamics Grand Morin case study, France: *Ecological Modelling*, v. 176, p. 33-347.
- Francois, L.M. et Walker, J.C.** (1992). Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater: *American Journal of Science*, v. 292, p. 81-135.
- François, L.M., Delire, C., Warnant, P. et Munhoven, G.** (1998). Modelling the glacial-interglacial changes in the continental biosphere: *Global and Planetary Change*, v. 16-17, p. 37-52.
- Freydier R., Dupre B., Dandurand J.L., Fortune J.P. et Sigha-Nkamdjou L.** (2002) Trace elements and major species in precipitation at African stations : concentrations and sources. *Bull. Soc. géol. France* 173(2), 129-146.
- Fritz, P., Reardon, E.J., Barker, J., Brown, R.M., Cherry, J.A., Killey, R.W. D. et McNaughton, D.** (1978). The carbon isotope Geochemistry of a small groundwater system in northeastern Ontario. *water resources research*, 14(6): 1059-1067.

- Gaiero, D.M., Probst, J.L., Depetris, P.J., Leleyter, L. et Kempe, S.** (2002). Riverine transfer of heavy metals from Patagonia to the Southwestern Atlantic Ocean: Regional Environment Change, v. 3, p. 51-64.
- Gaiero, D.M., Probst, J.-L., Depetris, P.J., Bidart, S.M. et Leleyter, L.** (2003). Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 67, p. 3603-3623.
- Gaiero, D.M., Depetris, P.J., Probst, J.-L., Bidart, S.M. et Leleyter, L.** (2004). The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations: Earth and Planetary Science Letters, v. 219, p. 357-376.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J. et Négrel, P.** (1997). Chemical and physical denudation in the Amazon river basin. Chemical Geology, 142: 141-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. et Allègre, C. J.** (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology, 159: 3-30.
- Galimov, E. M.** (1966). Carbon isotopes of soil CO₂. Geochemistry International, 3: 889-897.
- Galy, A. et France-Lanord, C.** (1999). Weathering processes in the Gange-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. Chemical Geology, 159((1-4)): 31-60.
- Games, L.K. et Hayes, J.M.** (1974). Carbon in groundwater at the Columbus Indian landfill. In : Waldrip, D.B. et Ruhe, R.V. Eds. Solid waste disposal by land burial in southern Indiana : Water Resources Research Center, Purdue University technical report, N°45 : 81-110
- Garrels, R.M. et Mackenzie, F.T.** (1971). Evolution of sedimentary rocks, 397 p pp.
- GDRC.** (1994). Hydrological regimes of the 20 largest rivers of the world - A compilation of the GDRC database-N°5. Global Runoff Data Center.
- Gleason, J.D., Friedman, I. et Hanshaw, B.B.** (1969). Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon-isotope analysis : USGS professional paper 650-D : 248-250.
- Godderis, Y. et Francois, L.M.** (1995). The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges: Chemical Geology, v. 126, p. 169-190.
- Gran, G.** (1952). Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Analyst, 7, p. 661-671.
- Guillet B.** (1971) Etude palynologique des podzols : III, la podzolisation sur granite dans les Vosges Hercyniennes de l'étage montagnard; Comparaison avec la podzolisation dans les Basses Vosges gréseuses et sur le plateau lorrain. Pollen et Spores 13(3), 421-426.
- Gupta et al.** (1997) Biogeochemistry of particulate organic matter transported by the Godavari river, India. Biogeochemistry 38:103-128
- Hedges J.I., Clark W.A., Quay P.D., Richey J.E., Devol A.H., et De M Santos U.** (1986) Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. Limnology and oceanography 31, 717-738.
- Helie, J.F., Hillaire-Marcel, C. et Rondeau, B.** (2002). Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River--isotopic and chemical constraint. Chemical Geology, 186(1-2): 117-138.

Hendy, C.H. (1971). The isotopic geochemistry of speleothems-I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 801-824.

Henry, F., Probst, J.L., Thouron, D., Depetris, P.J. et Garçon, V. (1996). Nd-Sr isotopic compositions of dissolved and particulate material transported by the Parana and Uruguay rivers during high (december 1993) and low (september 1994) water periods. *Sci. Geol. Bull*, 49(1-4): 89-100.

Hitchon, B. et Krouse, H.R. (1972). Hydrogeochemistry of the surface water of the Mackenzie River drainage basin, Canada-III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(1337-1357).

Hubert, B., François, L.M., Warnant, P. et Strivay, D. (1998). Stochastic generation of meteorological variables and effects on global models of water and carbon cycle in vegetation and soils: *Journal of Hydrology*, v. 212-213, p. 318-334.

Idir S., Probst A., Viville D. et Probst J.L. (1999). Contribution of saturated areas and hillslopes to the water and element fluxes exported during a storm event: tracing with dissolved organic carbon and silica. The Strengbach catchment case study (Vosges, France). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 328(2), 89-96.

Karim, A. et Veizer, J. (2000). Weathering in the Indus river basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen and strontium isotopes. *Chemical Geology*, 170(1-4): 153-177.

Keith, M. L. et Weber, J. N. (1964). Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1787-1816.

Kendall, C., Mast, M.A. et Rice, K.C. (1992). Tracing watershed weathering reactions with $\delta^{13}\text{C}$. Vol. 1 in : Kharaka, Maest (Eds.), *Proc. 7th Intern. Symp. on Water Rock Interaction*, WRI-7, Park City, UT, USA: 569-572.

Krusche, A.V., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Bernardes, M., De Camargo, P.B., Ballester, M.V. et Trumbore, S.E. (2002). Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River Basin). *Water Research*, 36: 2743-2752.

Kump, L.R., Kasting, J.F. et Crane, R.G., (1999). *The earth system*. Prentice Hall.

Kroopnick, P.M., Deuser, W.G. et Graig, H. (1970). Carbon-13 measurements on dissolved inorganic carbon in the North Pacific (1969) GEOSECS station: *Journal of Geophysical Research*, v. 75, p. 7668-7671.

Kroopnick, P. (1974). The dissolved $\text{O}^2\text{-CO}^2\text{-}^{13}\text{C}$ system in the eastern equatorial Pacific. *Deep Sea Research* 21, 211-227.

Ladouche B., Probst A., Viville D., Idir S., Baque D., Loubet M., Probst J.L. et Bariac T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology* 242(3-4), 255-274.

Levin I., Kromer B., Schoch-Fisher B., Bruns M., Münnich M., Berdau D., Vogel J.C. et Münnich K.O. (1994). $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 records from sites in central Europe. Trends'93, a compendium of data on global change, ORNL/CDIAC-65, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA, 203-222.

Lewis, D.R., Williams, R.J. et Whitehead, P.G. (1998). Quality simulation along rivers (QUASAR) : an application to the Yorkshire Ouse: *The Science of The Total Environment*, v. 194/195, p. 399-418.

- Lobbes, J.M., Fitznar, H.P. et Kattner, G.** (2000). Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17): 2973-2983.
- Longinelli, A. et Edmond, J.M.** (1983). Isotope geochemistry of the Amazon basin : a reconnaissance. *Journal of Geophysical Research*, 88(C6): 3703-3717.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Munhoven, G. et Probst, J.L.** (1998). Atmospheric CO₂ consumption by continental erosion: present-day controls and implications for the last glacial maximum. *Global and Planetary Change*, 16-17(1-4): 107-120.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P. et Probst, J.L.** (1996a). River discharges of carbon to the world's ocean : determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particular organic carbon. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 323(2a): 1007-1014.
- Ludwig, W., Probst, J.L. et Kempe, S.** (1996b). Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1): 23-41.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., et Probst, J.L.** (1999). Enhanced chemical weathering of rocks during the last glacial maximum: a sink for atmospheric CO₂ ? : *Chemical Geology*, v. 159, p. 147-161.
- Maurizot P., Abessolo A., Feybesse J. L., Johan V. et Lecompte P.** (1986). Etude et prospection minière du Sud-Ouest Cameroun. Synthèse des travaux de 1978 à 1985. BRGM, Direction des Activités Minières, 274 p.
- Mariotti, A.** (1991). Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux. *cahiers Orstom, sér. Pédologie*, 26(4): 299-313.
- Mariotti A., Gadel F., Giresse P. et King-Mouzeo.** (1991). Carbon-isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (central Africa) : Application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river. *Chemical Geology* 86, 345-357.
- Mariotti, A. et Peterschmitt, E.** (1994). Forest savanna ecotone dynamics in India as revealed by carbon isotope ratios of soil organic matter. *Oecologia*, 97: 475-480.
- Markert, B., Pedrozo, F., Geller, W., Friese, K., Korhammer, S., Baffico, G., Díaz, M. et Wölfl, S.** (1997). A contribution to the study of the heavy-metal and nutritional element status of some lakes in the southern Andes of Patagonia (Argentina): *The Science of the Total Environment*, v. 206, p. 1-15.
- Martinelli, L.A., Victoria, R., Dematte, J.L., Richey, J.E. et Devol, A.H.** (1993). Chemical and mineral composition of Amazon river floodplain sediments, Brazil: *Applied Geochemistry*, v. 8, p. 391-402.
- Meybeck, M. et Ragu, A.** (1997). River discharges to the oceans : an assessment of suspended solids.: Major ions and nutrients, p. 245 pp.
- Meybeck, M.** (1979). Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 21: 215-246.
- Meybeck, M.** (1982). Carbon, Nitrogen, and Phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science*, 282(4): 401-450.
- Meybeck, M.** (1986). Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Geol. Bull*, 39: 3-77.
- Meybeck, M.** (1987). Global geochemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287(5): 401-428.
- Mook, W.G.** (1968). Geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. Ph.D. Thesis, University of Groningen.

- Mook, W.G.** (1970). Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. In : Isotopes in hydrology, International Atomic Energy Agency, Vienna : 163-190.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. et Staverman, W.H.** (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22: 169-176.
- Mook W.G. et Tan F.C.** (1991) Stables carbon isotopes in rivers and estuaries. in *Biogeochemistry of Major World Rivers* (E.T. Degens, S. kemeo and J.E. Richey, eds) SCOPE Volume, John Wiley anSons, London , New York, 245-264.
- Mortatti, J. et Probst, J.L.** (2003). Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry : seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 197: 177-196.
- Nadelhoffer, K.J. et Fry, B.** (1998). Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. *Soil Sciences Society American Journal*, 52: 1663-1640.
- Ndam Ngoupayou J.R.** (1997) Bilans hydrogéochimiques sous forêt tropicale humide en Afrique : du bassin expérimental de Nsimi-Zoétéélé aux réseaux hydrographiques du Nyong et de la Sanaga (Sud-Cameroun). Thèse de doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, 214 p.
- New, M., Lister, D., Hulme, M. et Makin, I.** (2002). A high resolution dat set of surfac climate over global land areas: *Climate Research*, v. 21, p. 1-25.
- Nkounkou, R.R. et Probst, J.L.** (1987). Hydrology and geochemistry of the Congo river system. *Mitt. Geol.-paläont. inst.Univ. Hamburg*, SCOPE/UNEP Sonderb, 64: 483-508.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. et Lewin, E.** (1993). Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: the Congo basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120: 59-76.
- Négrel P. et Lachassagne P.** (2000). Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water±rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology* **237**, 212-233.
- Oliva P., Viers J., Dupre B., Fortune J.P., Martin F., Braun J.J., Nahon D. et Robain H.** (1999) The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoetele site, cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(23-24), 4013-4035.
- Olivie-Lauquet G., Allard T., Bertaux J. et Muller J.P.** (2000). Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chemical Geology* 170(1-4), 113-131.
- Olivry, J.C.** (1986). Fleuves et rivières du Cameroun. Coll. Monog. Hydro. 9 ORSTOM, Paris: 733 pp.
- Onstad, G.D., Canfield, D.E., Quay, P.D. et Hedges, J.I.** (2000). Sources of particulate organic matter in rivers from the continental usa: lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20): 3539-3546.
- Pande, K., Sarin, M.M., Trivedi, J.R., Krishnaswami, S., et Sharma, K.K.** (1994). The Indus river system (India-Pakistan) : major ion chemistry, uranium et Sr isotopes: *Chemical Geology*, v. 116, p. 245-259.
- Parada, C.B., Long, A. et Davis, S.N.** (1983). Stable istopic composition of soil carbon dioxide in the Tucson basin, Arizona, U.S.A. *Isotope Geoscience*, 1: 219-236.
- Pawellek, F. et Veizer, J.** (1994). Carbon cycle in the upper Danube and its tributaries: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ constraints. *Israel Journal of Earth Sciences*, 43: 187-194.

- Peterson, B.J. et Fry, B.** (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, 18: 293-320.
- Pont, D.** (1997) Les débits solides du Rhône à proximité de son embouchure : données récentes (1994-1995): *Rev. Geogr. Lyon*, v. 72, p. 23-33.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D. et Fritz, B.,** (1990a) Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spurce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France): *Journal of Hydrology*, v. 116, p. 101-124.
- Probst, A., Massabuau, J.C., Probst, J.L. et Fritz, B.,** (1990b). Acidification des eaux de surface sous l'influence des pluies acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges: *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, v. t. 311, p. 405-411.
- Probst, A., Fritz, B. et Stille, P.** (1992a). Consequence of acid deposition on natural weathering processes : field studies and modelling: *Water-Rock interaction*, p. 581-584.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B. et Dambrine, E.** (1992b). Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition : the Strengbach catchment study (Vosges Massif, France): *Water, Air and Soil Pollution*, v. 62, p. 337-347.
- Probst, A., Fritz, B. et Viville, D.** (1995). Mid-terms trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France): *Water, Air and Soil Pollution*, v. 79, p. 39-59.
- Probst A. et Viville D.** (1999). Bilan hydrogéochimique du petit bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (haut-Rhin). Rapport scientifique activités de recherche, 7e réunion du conseil de direction Ifare/DFIU, 66-72.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B. et McNutt, R.** (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France: *Chemical Geology*, v. 170, p. 203-219.
- Probst, J.L., Mortatti, J. et Tardy, Y.** (1994). Carbon river fluxes and weathering CO₂ consumption in the Congo and Amazon river basins. *Applied Geochemistry*, 9: 1-13.
- Probst, J.L., Nkounkou, R.R., Krempp, G., Bricquet, J.P., Thiébaux, J.P. et Olivry, J.C.** (1992). Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. *Journal of Hydrology*, 135: 237-257.
- Quay, P.D., Wilbur, D.O., Richey, J.E., Hedges, J.I. et Devol, A.H.** (1992). Carbon cycling in the Amazon River : implications from the ¹³C composition of particulate and dissolved carbon: *Limnology and oceanography*, v. 37, p. 857-871.
- Ramanathan, A.L., Vaithyanathan, P., Subramanian, V. et Das, B.K.** (1994). Nature and transport of solute load in the cauvery river basin, India. *Water Research*, 28(7): 1585-1593.
- Ray, S.B., Mohanti, M. et Somoyajulu, B.L.K.** (1995). Uranium isotope in the mahanadi river-estuarine system, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40: 635-645.
- Raymond, P.A. et Bauer, J.E.** (2001). Use of ¹⁴C and ¹³C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. *Organic Geochemistry*, 32(4): 469-485.
- Reardon, E.J., Allison, G.B. et Fritz, P.** (1979). Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO₂ at Trout Creek, Ontario. *Journal of Hydrology*, 43: 355-371.

- Richey, J.E., Brock, J.T., Naiman, R.J., Wissmar, R.C. et Stallard, R.F.** (1980). Organic carbon : oxydation and transport in the Amazon River: *Science*, v. 207, p. 1348-1351.
- Richey, J.E., Devol, A.H., Wofsy, S.C., Victoria, R., et Riberio, M.N.** (1988). Biogenic gases and the oxydation and reduction of carbon in the Amazon River and floodplain waters: *Limnology and oceanography*, v. 33, p. 551-561.
- Richey, J.E., Hedges, J.I., Quay, P.D., Victoria, R., Martinelli, L.A., et Forsberg, B.R.** (1990). Biogeochemistry of carbon in the Amazon river: *Limnology and oceanography*, v. 35, p. 352-371.
- Richey, J.E., Meade, R.H., Salati, E., Devol, A.H., Nordin, C.F. et Dos Santos, U.** (1986). Water discharge and suspended sediment concentrations in the Amazon river : 1982-1984: *Water Resources research*, v. 22, p. 756-764.
- Richey, J.E., Mertes, L.A.K., Dunne, T., Victoria, R., Forsberg, B.R., Tancredi, A.C.N.S. et Oliveira, E.** (1989). Sources and routing of the Amazon river flood wave: *Global Biogeochemistry Cycles*, v. 3, p. 191-204.
- Rightmire, C.T.** (1978). Seasonal variation in pCO₂ and δ¹³C contents of soil atmosphere. *Water Resources Research*, 14(4): 691-292.
- Rightmire, C.T. et Hanshaw, B.B.** (1973). Relationship between the carbon isotope composition of soil CO₂ and dissolved carbonates species in groundwater. *Water Resources Research*, 9(4): 958-967.
- Robain H.** (1993) Caractérisation et classification des sols de la zone forestière humide du Sud-Cameroun. Communication. Symposium sur les alternatives à l'agriculture sur brûlis. Kribi, 6-7 décembre 1993, 12 p.
- Sarin M.M., Rao, K.S., Bhattacharya, S.K., Ramesh, R. et Somayajulu, B.L.K.** (1985). Geochemical studies of the river-estuarine systems of Krishna and Godavari. *Mahasagar – Bulletin of the National Institute of Oceanography, Goa, India* 18: 129-143.
- Sarin M.M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B.L.K. et Moore, W.S.** (1989). Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53:997-1009.
- Schwartz, D., Mariotti, A., Lanfranchi, R. et Guillet, B.** (1986). ¹³C/¹²C ratios of soil organic matter as indicators of vegetation changes in the Congo. *Geoderma*, 39: 97-103.
- Semhi, K., Clauer, N. et Probst, J.L.** (2000) Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers : the Garonne river and its tributaries (SW France): *Chemical Geology*, v. 2000, p. 173-193.
- Shankar R et Manjunatha B.R.** (1994). Elemental composition and particulate metal fluxes from Nethravati and Gurgur rivers to the coastal Arabian Sea. *J. Geol. Soc. India* 43: 255-265.
- Sharma, A. et Rajamani, V.** (2001). Weathering of charnockites and sediment production in the catchment of the Cauvery river, southern India. *Sedimentary geology*, 143: 169-184.
- Smith, B.N. et Epstein, S.** (1971). Two categories of ¹³C/¹²C ratios for higher plants. *Plant Physiology*, 47: 380-384.
- Solomon, D.K. et Cerling, T.E.** (1987). The annual carbon dioxide cycle in a montane soil: observations, modeling, and implications for weathering. *Water Resources Research*, 23(12): 2257-2265.
- Stallard, R.F.** (1980). Major element geochemistry of the Amazon river system, Cambridge MA., 362 p pp.

Stallard, R.F. et Edmond, J.M. (1983). Geochemistry of the Amazon The influence of geology and weathering environment on the dissolved load: *Journal of Geophysical Research*, v. 88, p. 9671-9688.

Solomon D.K. et Cerling T.E. (1987). The annual carbon dioxide cycle in a montane soil: observations, modeling, and implications for weathering. *Water Resources Research* 23(12), 2257-2265.

Subramanian, V., Van'T Dack, L. et Van Grieken, R. (1985). Chemical composition of river sediments from the Indian sub-continent. *Chem. Geol* 48:271-279

Stumm W. et Morgan J.J. (1996). *Aquatic chemistry*. Third Edition. Wiley.

Szaran, J. (1997). Achievement of carbon isotope equilibrium in the system HCO_3^- (solution) - CO_2 (gas). *Chemical Geology*, 142: 79-86.

Szaran, J. (1998). Carbon isotope fractionation between dissolved and gaseous carbon dioxide. *Chemical Geology*, 150: 331-337.

Tan, F.C., Pearson, G.J., et Walker, R.W. (1973). Sampling, extraction and $\delta^{13}\text{C}$ analysis of total dissolved CO_2 in marine environments. Report series BI-R-73-16, Bedford institute of Oceanography, Nova Scotia.

Tan, F.C. et Edmond, J.M. (1993). Carbon Isotope Geochemistry of the Orinoco Basin. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 36(6): 541-547.

Tardy Y. (1969). *Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine, Strasbourg 31, 199 p.

Taylor, C.B. et Fox, V.J. (1996). An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of the North Canterbury Plains, New Zealand. *Journal of Hydrology*, 186(1-4): 161-190.

Telmer, K. et Veizer, J. (1999). Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada : carbon isotope perspectives. *Chemical Geology*, 159(1-4): 61-86.

Turner, J.V. (1982). Kinetic fractionation of carbon 13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1183-1191.

Thurman, E.M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/junk, Dordrecht: 497 pp.

Vaithyanathan, P., Ramanathan, A.L. et Subramanian, V. (1992). Sediment transport in the Cauvery river basin : sediment characteristics and controlling factors. *Journal of Hydrology*, 139: 197-210.

Viers J., Dupre B., Polve M., Schott J., Dandurand J.L. et Braun J.J. (1997). Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140(3-4), 181-206.

Viers J. (1998). *Altération chimique et transport des éléments (majeurs et en trace) en milieu tropical humide (Cameroun) ; Etude du fonctionnement géochimique d'une couverture latéritique à partir de profils de sol et de solutions (nappes, rivières)*. Thèse de doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 158 p.

Viers J., Dupre B., Braun J. J., Debert S., Angeletti B., Ndam Ngoupayou J. R. et Michard A. (2000). Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon) : Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environment. *Chemical Geology* 169, 211-241.

Warnant, P. (1999). Modélisation du cycle du carbon dans la biosphère continentale à l'échelle globale. Thèse de doctorat, faculté des Sciences, Université de Liège. 275 p

Warnant, P., Francois, L.M., Strivay, D., and Gérard, J.C. (1994). CARAIB : a model of terrestrial biological productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(3) : 255-270.

Whitehead, P.G., Williams, R.J. et Lewis, D.R. (1997). Quality simulation along rivers system (QUASAR) : model theory and development: *The Science of The Total Environment*, 194/195 : 447-456.

Wilson, M.F. et Henderson-Sellers, A. (1985). A global archive of land cover and soil data for use in general circulation climate models: *Journal of Climatology*, v. 5, p. 119-143.

Yang, C., Telmer, K. et Veizer, J. (1996). Chemical dynamics of the St Lawrence riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{LFATES}$, and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5): 951-866.

Zhang, J., Quay, P. D. et Walbur, D. O. (1995). Carbon isotope fractionation during gaz-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1): 107-114.

ANNEXES

Annexe 1 :

Construction des courbes théoriques d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ pour des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 gaz constante.

Construction des courbes théoriques d'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ pour des valeurs de du $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2_{gaz} constante.

Le $\delta^{13}\text{C}$ du CID dans les eaux de surface dépend de la spéciations des espèces carbonées et de leurs signatures isotopiques :

$$[\text{CID}] \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] + \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

où CID, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, sont les concentrations respectives de carbone inorganique dissous, de CO_2 dissous, des ions bicarbonates et des ions carbonates. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ correspondent aux signatures isotopiques respectives de ces espèces.

Dans les gammes de pH des eaux de surface sur les bassins que nous avons étudiées, les ions carbonates, CO_3^{2-} , sont négligeables. On peut donc écrire :

$$[\text{CID}] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] \quad (2)$$

L'équation 1 s'écrit alors :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]) / ([\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-]) \quad (3)$$

En considérant que le CID provient uniquement d'une source de CO_2_{gaz} (pas de la dissolution des roches carbonatées), On peut alors écrire :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2_{\text{gaz}}} + \varepsilon_1 \quad (4)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2_{\text{gaz}}} + \varepsilon_2 \quad (5)$$

avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2_{\text{gaz}}}$ la signature isotopique du CO_2_{gaz} .

ε_1 et ε_2 sont les facteurs d'enrichissement isotopique entre le CO_2_{gaz} les ions bicarbonates et les ions carbonates respectivement. Les valeurs de ces fractionnement, dépendant de la température, sont estimées d'après les équations de Zhang *et al.* (1995) (Chapitre 1, tableau I).

L'équation 3 peut alors s'écrire :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2_{\text{gaz}}} + \varepsilon_1 / (1 + [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]) + \varepsilon_2 (1 + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{HCO}_3^-]) \quad (6)$$

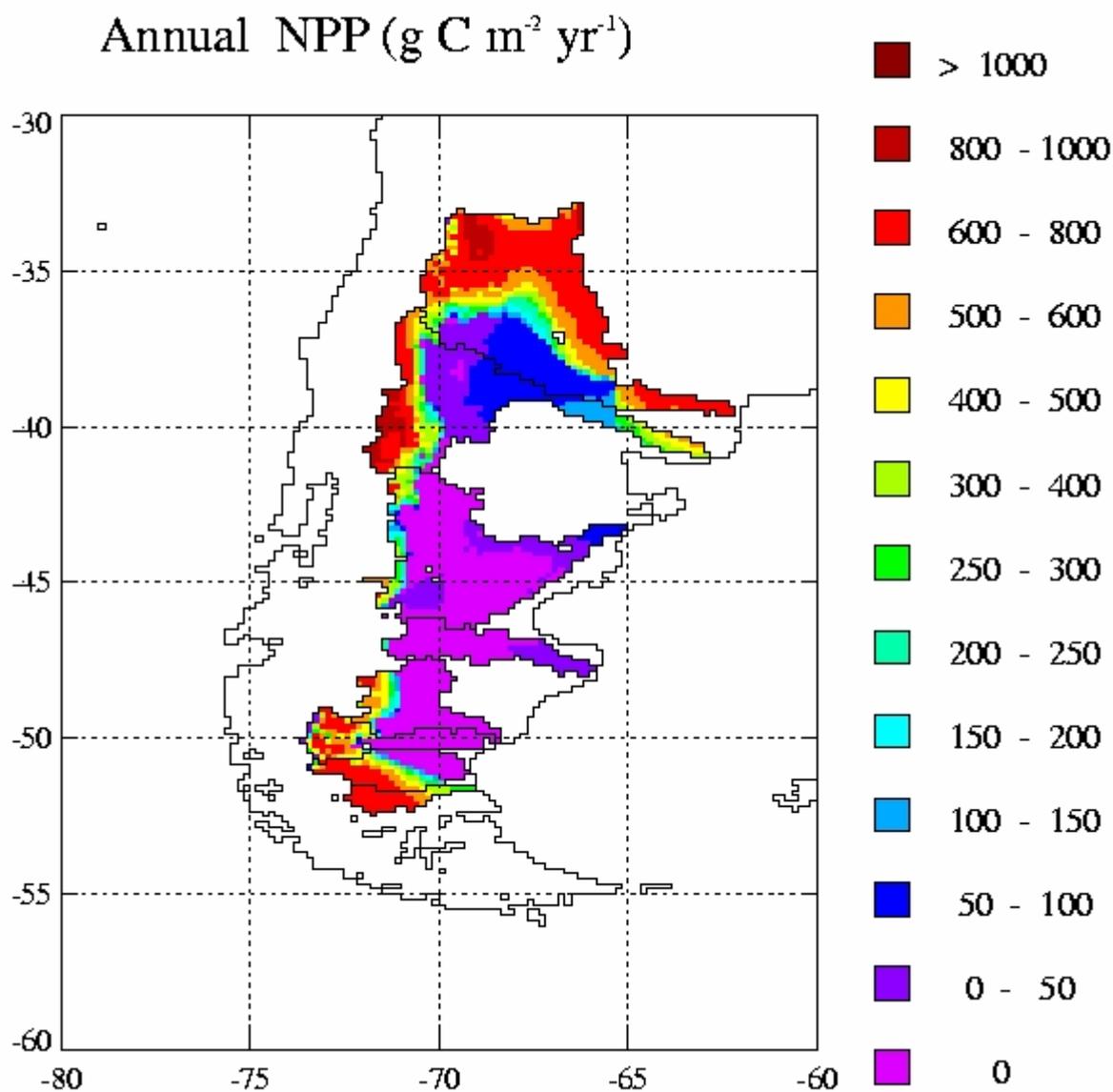
A partir de cette équation on peut donc déterminer la valeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en fonction du rapport $\text{CO}_2/\text{alcalinité}$ pour une valeur fixe du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2_{gaz} .

Annexe 2 :

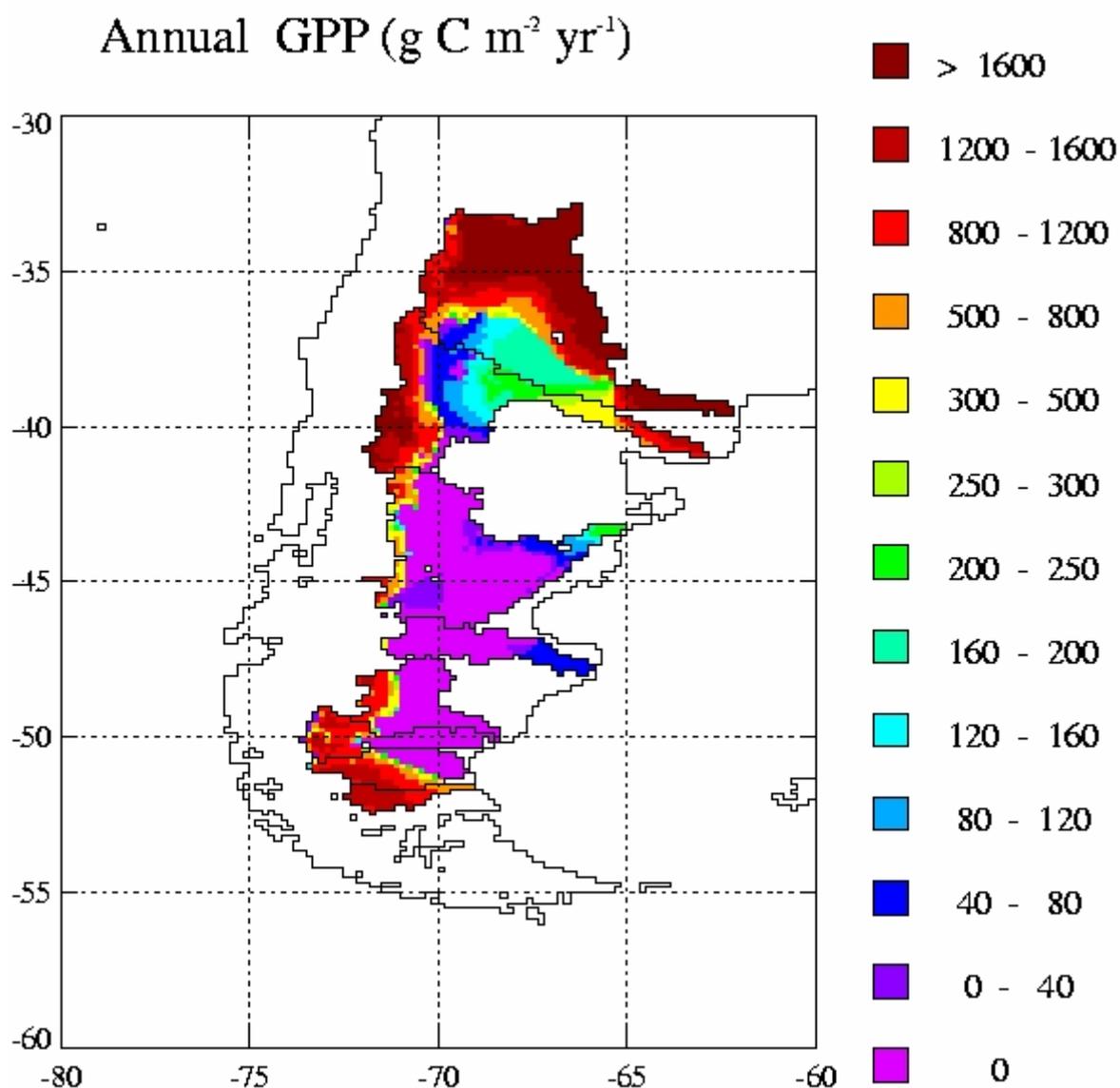
Cartes des productions primaires brutes (GPP) et nettes (NPP) moyennes annuelles sur les bassins versants de Patagonie (estimées par CARAIB)

Carte de la teneur moyenne annuelle en eau dans les sols des bassins versants de Patagonie (estimée par le modèle IBM)

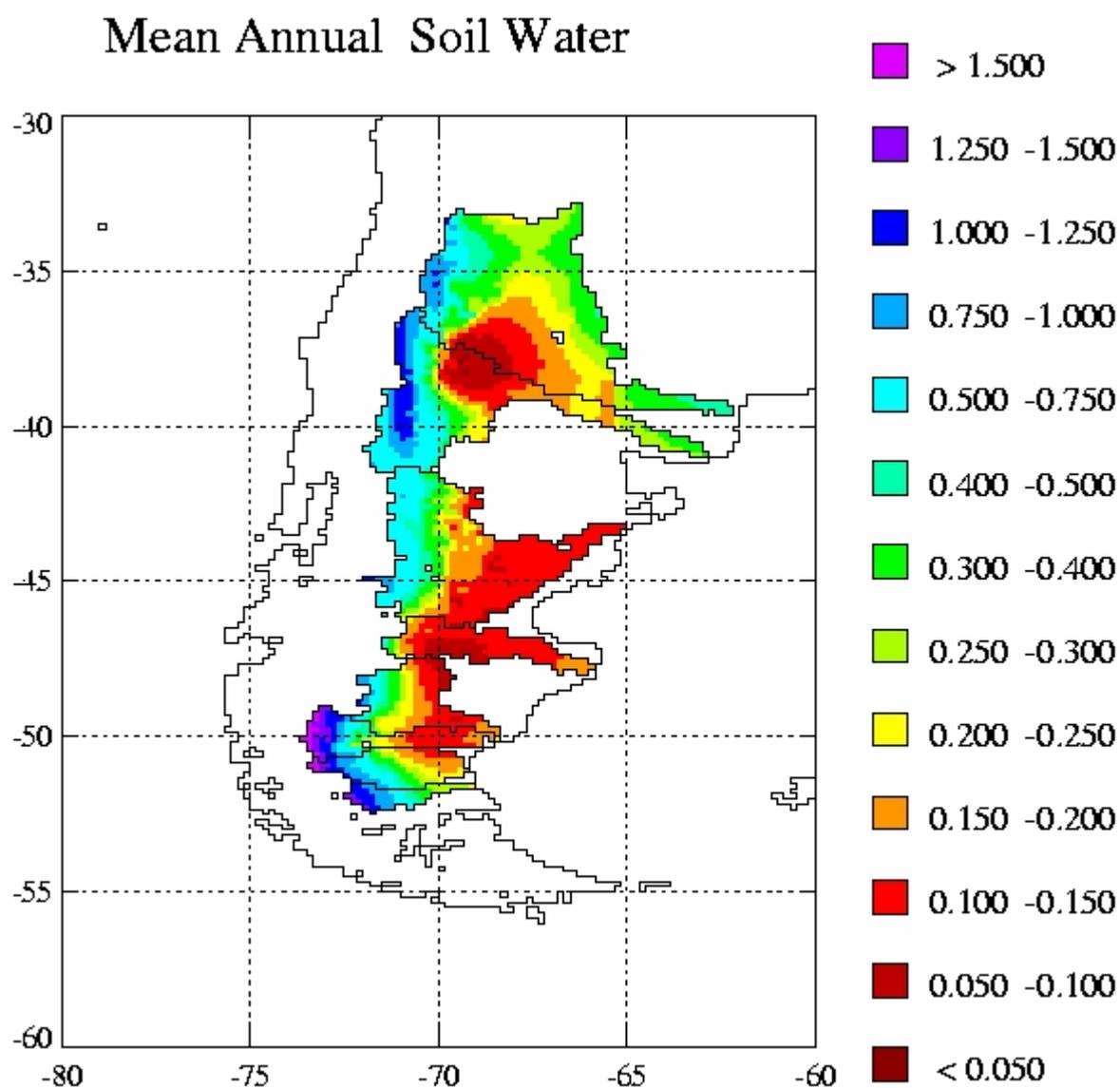
Carte de la Production Primaire Nette (NPP) annuelle sur les bassins versants de Patagonie, estimée par CARAIB.



Carte de la Production Primaire Brute (GPP :Gross Primary Production) annuelle sur les bassins versants de Patagonie, estimée par CARAIB.



Carte de la teneur moyenne annuelle en eau dans les sols des bassins versants de Patagonie, estimée par IBM.



AUTEUR : Frédéric BRUNET

TITRE : VARIATIONS DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE $\delta^{13}\text{C}$ DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS DANS LES RIVIÈRES ET FLEUVES

DIRECTEUR DE THÈSE : Jean-Luc PROBST
CO- DIRECTEUR DE THÈSE : Louis FRANÇOIS

RESUMÉ en français

L'objectif scientifique de ce travail est de mieux comprendre les transferts de carbone par les fleuves vers les océans et d'identifier les différents processus biogéochimiques susceptibles de contrôler ces transferts, à l'aide des signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du carbone. Pour ce faire, 25 bassins versants ont été étudiés à travers le monde, en allant de petits bassins versants élémentaires jusqu'aux grands bassins fluviaux. Les résultats obtenus mettent en évidence un contrôle majeur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ par le dégazage de CO_2 vers l'atmosphère et par l'oxydation du carbone organique (allochtone et autochtone). La signature isotopique moyenne $\delta^{13}\text{C}$ du flux de carbone inorganique vers les océans est estimée dans cette étude à $-11,8\text{‰}$. Enfin, les premiers éléments d'un modèle numérique ($\delta\text{-Carb}$) sont fournis dans cette étude pour simuler l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dans les rivières et les fleuves.

RESUMÉ en anglais

The scientific objective of this work is to better understand the riverine carbon transfers to the oceans and to identify the different biogeochemical processes controlling these transfers using carbon isotopic signature ($\delta^{13}\text{C}$). In order to do that, 25 watersheds have been investigated in the world, going from small catchments to large river basins. The results emphasize the major control of CO_2 degassing to the atmosphere and of organic carbon oxidation (allochthonous and autochthonous) on the riverine $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. The average isotopic signature $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of the inorganic carbon riverine flux into the oceans has been estimated in this study to be $-11,8\text{‰}$. Finally, a first approach of a numerical model ($\delta\text{-Carb}$) has been developed to simulate the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ evolution in rivers.

MOTS-CLÉS

Carbone inorganique dissous, isotopes du carbone, fleuves, processus biogéochimiques, bassins versants, CO_2 biogénique, CO_2 atmosphérique, altération des roches.

GÉOCHIMIE DE SURFACE

LABORATOIRE DES MÉCANISMES DE TRANSFERT EN GÉOLOGIE
14 avenue Edouard BELIN
31400 TOULOUSE