



**Mécanismes et taux de dénudation d'un bassin versant
élémentaire (Strengbach, France) : apport de l'étude
couplée des méthodes de datation isotopique
(déséquilibres U-Th-Ra, ^{10}Be in situ) et des méthodes
de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT)**

Julien Ackerer

► **To cite this version:**

Julien Ackerer. Mécanismes et taux de dénudation d'un bassin versant élémentaire (Strengbach, France) : apport de l'étude couplée des méthodes de datation isotopique (déséquilibres U-Th-Ra, ^{10}Be in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT). Sciences de la Terre. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAH002 . tel-01685700

HAL Id: tel-01685700

<https://theses.hal.science/tel-01685700>

Submitted on 16 Jan 2018

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.

Ecole Doctorale des Sciences de la Terre de l'Univers et de l'Environnement

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention Géochimie

Par

Julien Ackerer

Mécanismes et taux de dénudation d'un bassin versant élémentaire (Strengbach, France) : apport de l'étude couplée des méthodes de datation isotopique (déséquilibres U-Th-Ra, ^{10}Be in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT).

Soutenue le 7 juin 2017

F. Chabaux
P. Négrel
V. Vanacker
Y. Goddérès
C. France-Lanord
J. Van Der Woerd

Professeur, Université de Strasbourg, EOST, Strasbourg
Directeur Adjoint de la Direction des Laboratoires, BRGM, Orléans
Assistant Professor, University of Louvain, Belgium
Directeur de Recherche, CNRS, GET, Toulouse
Directeur de Recherche, CNRS, CRPG, Nancy
Chargé de Recherche, CNRS, IPGS, EOST, Strasbourg

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Co-encadrant

Remerciements

La première personne que je tiens à remercier est François Chabaux, mon directeur de thèse et mon encadrant principal lors de ce travail. Sa capacité à « pousser les raisonnements jusqu’au bout » et son expérience ont joué un rôle clé dans l’écriture des articles scientifiques associés à ce travail. Merci beaucoup pour la qualité de ton encadrement, et pour toutes ces journées de discussions scientifiques dont nous garderons de bons souvenirs.

La deuxième personne que je souhaite remercier est Eric Pelt. Que ce soit pour le développement des protocoles de préparation des échantillons, l’utilisation des spectromètres de masse, ou encore la maîtrise des chimies séparatives, c’est une chance pour moi d’avoir pu recevoir une formation de grande qualité à ses côtés. Sans son investissement, cette thèse n’aurait pas eu la rigueur analytique dont elle a pu bénéficier.

Je remercie également Jérôme Van Der Woerd et Elise Kali pour m’avoir formé aux techniques analytiques des isotopes cosmogéniques, mais également pour leurs compétences sur le terrain qui se sont révélées importantes pour l’échantillonnage des profils d’altération.

Ce travail est le fruit de la collaboration avec le BRGM d’Orléans, et je remercie chaleureusement Philippe Négrel pour avoir Co-encadré cette thèse et avoir permis un certain nombre d’analyses dans les laboratoires du BRGM. Je remercie également Catherine Lerouge et Robert Wyns pour leurs compétences en minéralogie et sur le terrain.

Cette thèse fut réalisée grâce au soutien financier du BRGM et de la région Alsace, et je les remercie pour leurs implications dans les recherches portant sur les sciences de la Terre et de l’environnement.

Les aspects de modélisation numérique et de simulation hydrogéochimique ont pu profiter des compétences de plusieurs personnes que je remercie : Yann Lucas, Alain Clément, Bertrand Fritz, Emilie Beaulieu, Raphael Di Chiara Roupert et Philippe Ackerer.

Je remercie également les autres membres du laboratoire pour leurs aides et leurs conseils : Marie Claire Pierret et Daniel Viville pour leurs connaissances sur le bassin versant du Strengbach, Sophie Rihs pour la spectrométrie gamma, René Boutin pour les analyses ICP, Thierry Perrone pour les analyses Sr-Nd, Mathieu Granet pour le coup de main lors des broyages, Gilles Morvan pour la microscopie et Amélie Aubert pour les analyses RX.

Je remercie enfin les membres du jury pour l’intérêt qu’ils ont porté à ce travail de thèse en acceptant de l’évaluer : Veerle Vanacker, Yves Goddérès et Christian France-Lanord.

Table des matières

Chapitre I : contexte scientifique et objectifs de la thèse (page 9)

1. Contexte scientifique (page 10)

1.1 Origine et enjeux du régolithe (page 10)

1.2 Le taux de production du régolithe (page 11)

1.3 Le taux de dénudation du régolithe (page 14)

1.4 Les relations entre l'altération chimique et l'érosion physique (page 16)

2. La méthodologie des isotopes U-Th-Ra (page 18)

2.1 Équilibre séculaire et déséquilibre radioactif (page 19)

2.2 Origine des déséquilibres radioactifs (page 19)

2.3 Application de la méthode U-Th-Ra pour la détermination des taux de production du régolithe (page 21)

3. La méthodologie du ^{10}Be (page 22)

3.1 ^{10}Be météorique et ^{10}Be in situ (page 23)

3.2 Application du ^{10}Be in situ pour la détermination des taux de dénudation du régolithe (page 25)

4. Les approches de modélisation hydrogéochimique (page 27)

5. Objectifs et plan de la thèse (page 29)

Chapitre II : présentation du site et méthodes (page 33)

1. Présentation du bassin versant du Strengbach (page 34)

1.1 Contexte bioclimatique et hydrologique (page 34)

1.2 Contexte géologie (page 34)

2. Méthodes analytiques (page 37)

- 2.1 Stratégie d'échantillonnage et préparation des échantillons (page 37)
- 2.2 Méthodes analytiques pour la mesure des éléments majeurs et des traces (page 41)
- 2.3 Méthodes analytiques pour le ^{10}Be in situ (page 42)
- 2.4 Méthodes analytiques pour les isotopes U-Th-Ra (page 43)

Chapitre III : étude de la dynamique du régolithe (page 47)

1. Présentation des caractéristiques pétrologiques et pédologiques des profils d'altération (page 48)

- 1.1 Etude de la fracturation du granite des fosses (page 48)
- 1.2 Etude pétrographique des lames minces (page 49)
- 1.3 Etude pédologique des sols (page 51)

2. Etude de l'évolution du régolithe à l'échelle millénaire par la combinaison des approches isotopiques U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ : le cas du profil d'altération au sommet (page 54)

3. Profil d'altération du sommet : modélisation du ^{10}Be in situ (page 79)

- 3.1 Approche numérique inverse : détermination des incertitudes sur les paramètres optimisés (page 79)
- 3.2 Validation des paramètres et quantification des effets de l'expansion volumique : approche de modélisation directe du ^{10}Be in situ (page 80)
- 3.3 Bilan des simulations du ^{10}Be (page 85)

4. Etude de la variabilité spatiale des processus d'altération le long de la pente: le cas du profil d'altération de la pente (page 86)

- 4.1 Minéralogie du profil d'altération de la pente (page 87)
- 4.2 Analyses et interprétations des éléments majeurs et en trace (page 89)
- 4.3 ^{10}Be in situ (page 92)
- 4.4 Isotopes U-Th-Ra (page 98)

5. Conclusion sur l'étude de la dynamique du régolithe solide (page 101)

Chapitre IV : modélisation hydrogéochimique des eaux (page 104)

1. Modélisation hydrogéochimique des eaux de source du bassin versant du Strengbach (page 105)

Conclusion générale et perspectives (page 153)

Bibliographie (page 159)

Annexes (page 173)

1. Analyses des éléments en trace, des isotopes Sr-Nd et des isotopes radioactifs à courte période (page 174)

2. Résultats préliminaires de modélisation des eaux profondes (page 185)

3. Tableaux des résultats (page 189)

4. Etude minéralogique des lames minces (page 194)

4.1 Profil d'altération du sommet (page 194)

4.2 Fosse de la pente (page 201)

5. Scripts Scilab (page 208)

Chapitre I : contexte scientifique et objectifs de la thèse

1. Contexte scientifique

1.1 Origine et enjeux du régolithe

La surface de la Terre est constituée d'un ensemble de formations superficielles résultant des interactions entre la lithosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. L'instabilité thermodynamique des roches aux agents météoriques et aux conditions de surface mène au développement progressif d'une couche de produits d'altération nommée le régolithe. Cet espace compris entre la roche mère et la surface des sols recouvre la quasi-totalité des continents et joue un rôle clé dans de nombreux cycles biogéochimiques d'une grande importance environnementale (Montgomery, 2007; Banwart et al., 2011; Hahm et al., 2014; Dixon and Riebe, 2014). Le régolithe apparaît en effet comme un véritable socle pour les écosystèmes, car sa présence conditionne la formation des sols et facilite l'assimilation des éléments chimiques de la lithosphère par les organismes vivants (Barrios, 2007; Graham et al., 2010). Le développement du régolithe est également fondamental dans l'évolution des paysages et dans l'acquisition de la composition chimique des eaux de surface (Gaillardet et al., 1999; Millot et al., 2002; Dosseto et al., 2012). À long terme, le régolithe contrôle en partie l'évolution climatique de la Terre, car la majorité des réactions d'altération des minéraux silicatés consommant du CO₂ atmosphérique ont lieu au cours de sa formation et de son évolution (Royer et al., 2004; Donnadieu et al., 2004; Beaulieu et al., 2010; Donnini et al., 2016).

Le rôle du régolithe dans l'évolution de la surface de la Terre en fait également un milieu d'une grande importance sociétale. Sa place centrale dans de nombreuses activités humaines dépendantes de la durabilité des sols comme l'agriculture, la gestion forestière, l'aménagement du territoire, mais également sa vulnérabilité face à son utilisation intensive ont amené la communauté scientifique à qualifier cet espace de zone critique (Anderson et al., 2007; Brantley et al., 2007). Des travaux scientifiques récents ont en effet mis en évidence l'impact de l'homme sur cette zone critique, pouvant modifier la composition chimique des eaux de surface via l'activité industrielle, l'exploitation minière ou les dépôts atmosphériques acides (Probst et al., 1992; Wesselink et al., 1995; Jonard et al., 2012). Les activités humaines peuvent également augmenter l'érosion physique des sols d'une manière significative via l'aménagement du territoire ou l'agriculture (Hewawasam et al., 2003; Montgomery, 2007; Bakker et al., 2008).

Malgré l'omniprésence et l'importance mondiale du régolithe, la quantification des processus contrôlant sa formation et son évolution reste un challenge en raison de la grande diversité des facteurs impliqués comme la lithologie, la topographie, l'hydrologie ou le climat (Brantley and White, 2009; Lebedeva et al., 2010; West, 2012). Une des difficultés réside également dans le fort couplage existant entre certains facteurs, comme par exemple entre le climat, l'hydrologie et la végétation. Ces

couplages peuvent notamment complexifier l'identification du rôle joué par chaque facteur. Au premier ordre, l'évolution des paysages est contrôlée par le bilan de masse du régolithe, ce bilan dépendant du budget entre deux paramètres clés qui sont les taux de production et de dénudation du régolithe (figure I.1).

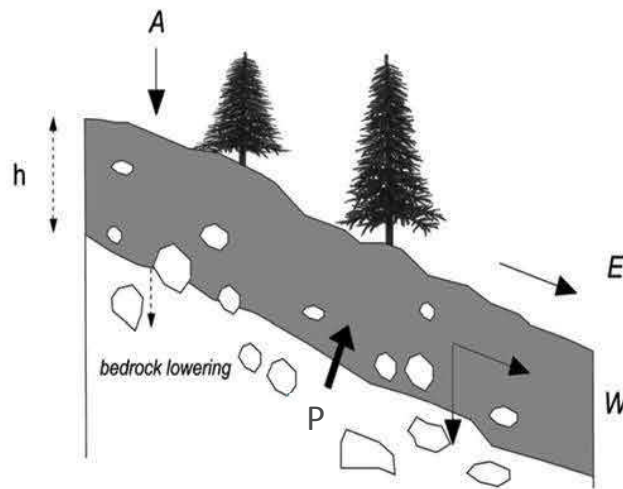


Figure I.1 : schéma conceptuel représentant les différents processus impliqués dans la formation et l'évolution du régolithe au sein d'un bassin versant élémentaire. A : apports atmosphériques. E : érosion physique. W : altération chimique. P : taux de production du régolithe. h : épaisseur du régolithe. Le taux de dénudation du régolithe (D) correspond à la perte de masse totale assurée par l'érosion physique et l'altération chimique soit $D=E+W$. Schéma d'après Egli et al., 2014.

La meilleure compréhension des processus impliqués dans la formation et l'évolution du régolithe fait l'objet d'un important effort de recherche scientifique, et les principaux facteurs déterminant les taux de production et de dénudation du régolithe vont être présentés et discutés dans ce qui suit.

1.2 Le taux de production du régolithe

Le taux de production du régolithe correspond à la vitesse de formation du régolithe par l'altération et la transformation d'une roche mère (figure I.1). Ce taux de production est communément exprimé en une hauteur de régolithe formé en un point donné et par unité de temps (fréquemment en mm/ka), ou en un flux spécifique représentant la masse de régolithe formé par unité de surface et de temps (fréquemment en T/km²/an). Les facteurs exerçant un contrôle de premier ordre sur le taux de production du régolithe sont la lithologie et l'hydrologie, cette dernière étant liée au contexte bioclimatique du site étudié.

1.2.1 Le facteur lithologique

La lithologie, et en particulier la minéralogie et l'état de fracturation de la roche mère, exercent un contrôle de premier ordre sur la vitesse des réactions d'altération (Heckman and Rasmussen, 2011). Les roches salines et évaporitiques sont les plus facilement altérables par les eaux météoriques, et les fleuves drainant une quantité importante de ces lithologies se caractérisent par une géochimie particulière (Gaillardet et al., 1999). Les roches carbonatées, et surtout les roches silicatées montrent une plus grande résistance aux processus d'altération. Parce que l'altération des roches carbonatées ne change pas le budget du CO₂ atmosphérique sur une échelle de temps long (Beaulieu et al., 2012; Donnini et al., 2016), l'étude de l'altération des roches silicatées prend toute son importance pour mieux comprendre les interactions entre la lithosphère, l'atmosphère et le climat. Pour les minéraux silicatés, plus l'environnement de cristallisation d'un minéral est différent des conditions de surface (température, pression), et plus ce minéral sera généralement sensible aux processus supergènes (Goldich, 1938; White and Buss, 2014), les réactions d'altération étant des réactions thermodynamiques spontanées et irréversibles. Ceci explique pourquoi les olivines et les pyroxènes sont plus altérables que les biotites ou les muscovites, et pourquoi le quartz est relativement résistant aux processus d'altération. Pour les feldspaths, le pôle calcique est le plus réactif, suivi par le pôle sodique et enfin par le pôle potassique.

Des études récentes ont confirmé d'une manière quantitative que les taux de production du régolithe sur une roche mère riche en minéraux mafiques, comme les basaltes, peuvent être bien supérieurs que sur des roches felsiques comme les granites ou les diorites (Dosseto et al., 2012). Enfin, il est également important de mentionner la présence de minéraux mineurs comme l'apatite ou la calcite dans le cas des substratums granitiques. La dissolution de ces minéraux mineurs peut modifier d'une façon significative la chimie des eaux de surface comme les eaux de source ou de rivière, en particulier pour les concentrations de calcium dissous (Aubert et al., 2001; Oliva et al., 2003). En raison de leurs fortes réactivités, ces minéraux peuvent même être amenés à totalement disparaître dans les horizons superficiels du régolithe.

1.2.2 Le facteur hydrologique et bioclimatique

L'hydrologie joue également un rôle important dans le contrôle de la vitesse d'altération d'une roche mère et dans les exports de matière en solution déterminant la composition des eaux de surface comme les eaux de source et de rivière (Musolff et al., 2015). En effet, dans de nombreux bassins versants, les flux d'altération exportés par les eaux de surface sont quasiment proportionnels aux débits des sources ou des rivières étudiées (Millot et al., 2002; Godsey et al., 2009; Clow and Mast,

2010; Viville et al., 2012). Ce comportement a été nommé de « chemostatique » pour décrire les systèmes d'altération où les concentrations varient relativement peu sur une large gamme de débits. Ce mode de fonctionnement implique que pour une lithologie donnée, l'intensité de l'altération chimique est fortement dépendante de la quantité d'eau disponible et de son temps de résidence dans le système (Maher et al., 2010). Ce temps de résidence de l'eau contrôle en partie la composition chimique des eaux de surface, liée aux degrés de saturation des minéraux primaires et à la précipitation des minéraux secondaires comme les oxydes, les hydroxydes ou les argiles.

Le facteur hydrologique est bien entendu lié aux conditions bioclimatiques du site, car les flux d'eau disponibles dépendent des précipitations reçues, mais également de la végétation présente qui contrôle l'évapotranspiration. Une végétation très active aura tendance à diminuer la quantité d'eau pouvant percoler au sein du régolithe, par le retour de l'eau dans l'atmosphère induit par l'interception et la transpiration des végétaux. Pour la température, les études récentes ont tendance à modérer son influence directe sur la formation du régolithe (Maher et al., 2011 ; Suresh et al., 2013), la relation entre la température et l'altération chimique étant difficile à établir de façon claire dans un certains nombres de bassins versants expérimentaux (Huh and Edmond, 1999; Riebe et al., 2001). Ces résultats ne démontrent pas que la température est un paramètre sans importance, mais plutôt que ce paramètre est de second ordre et se manifeste indirectement via d'autres facteurs, en influençant notamment le type de végétation ou l'état de surface des sols.

Les études s'intéressant au rôle spécifique des organismes vivants dans les processus d'altération se sont récemment multipliées (Amundson et al., 2007; 2015; Roering et al., 2010). Les organismes vivants modifient principalement le fonctionnement et la composition chimique de la partie supérieure du régolithe. Ces modifications impliquent aussi bien des apports d'éléments provenant de la dégradation de la matière organique de la litière que des prélèvements de nutriments servant à la croissance végétale, ou à la vie bactérienne. La capacité de la matière organique à complexer certains éléments peut parfois modifier leurs mobilités dans les profils d'altération, en particulier dans la partie supérieure des sols. Ce point sera discuté plus en détail lors des études géochimiques entreprises dans ce travail de thèse, et notamment lors de l'étude de la mobilité des éléments majeurs et des traces au sein de profils d'altération.

1.2.3 Les autres facteurs

Des travaux récents ont également montré une relation entre l'âge des profils d'altération étudiés et les taux de production du régolithe associés (Egli et al., 2014). Les taux de production calculés pour des sols très jeunes (< 100 ans) étant bien plus importants (> 300 T/km²/an) que les taux déterminés pour

les systèmes anciens ($> 10\,000$ ans, $< 100\text{ T/km}^2/\text{an}$; Egli et al., 2014). D'autres travaux ont mis en évidence une relation entre le taux de production du régolithe et l'épaisseur de régolithe déjà présente sur les versants étudiés, suggérant que le taux de production décroît exponentiellement avec l'épaisseur des altérites (Heimsath et al., 1997; Ma et al., 2010). Cependant, les différentes relations mises en avant par ces études ne doivent pas être interprétées comme d'autant de facteurs indépendants contrôlant la formation du régolithe, mais comme des paramètres liés au cours de son évolution. En effet, les profils d'altération jeunes se développant sur une surface d'érosion récente sont en général peu épais, bien drainés par les eaux de surface et riches en minéraux primaires altérables, ces conditions favorisant une formation rapide du régolithe. Par opposition, les profils très anciens sont fréquemment épais et riches en minéraux secondaires comme les argiles, pouvant protéger la roche mère de la circulation de surface, ces conditions impliquant une formation plus lente du régolithe. Enfin, il est nécessaire de préciser que les flux d'altération peuvent également être modifiés par les activités humaines, comme par exemple dans le cas des dépôts atmosphériques acides (Probst et al., 1992; Viville et al., 2012). Néanmoins, l'impact anthropique majeur se situe au niveau de la dénudation du régolithe via l'érosion physique des sols.

1.3 Le taux de dénudation du régolithe

Le taux de dénudation du régolithe correspond à la perte de masse totale du régolithe. Ce paramètre est communément exprimé dans les mêmes unités que le taux de production du régolithe (mm/kyr ou $\text{T/km}^2/\text{an}$). Le taux de dénudation du régolithe est assuré par l'érosion physique des sols en surface et par l'altération se poursuivant au sein du régolithe, et qui exporte des éléments chimiques en solution (figure I.1).

1.3.1 Les exports chimiques en solution

L'altération chimique se poursuivant au sein du régolithe implique une exportation de certains éléments chimiques en solution qui dépend principalement de la minéralogie du régolithe et des conditions hydrologiques en surface. La majorité des études portant sur des bassins versants expérimentaux de moyenne montagne montrent qu'à l'échelle des profils d'altération, et en terme de flux massique, les exports en solution sont souvent faibles par rapport à l'érosion physique (Riebe et al., 2001; 2003; Norton et al., 2010). En revanche, l'altération chimique au sein du régolithe joue un rôle important dans l'acquisition de la chimie des eaux de surface comme les solutions de sol (Prunier et al., 2015), ou les eaux de source et de ruisseau (Pierret et al., 2014). À grande échelle, les exports

chimiques en solution contrôlent les flux d'alcalinité exportés des surfaces continentales vers les océans (Négrel and Lachassagne, 2000; Millot et al., 2002). Au cours de cette thèse, la combinaison des approches géochimiques réalisée va permettre de distinguer le rôle des exports chimiques du rôle de l'érosion physique dans le bilan de masse du régolithe.

1.3.2 L'érosion physique

Les études ayant distinguées les flux de matière associés à l'érosion physique et à l'altération chimique montrent que l'érosion physique domine fréquemment les pertes de masse du régolithe (Riebe et al., 2001; 2003; Norton et al., 2010). Si l'altération chimique est fondamentale dans l'acquisition de la composition chimique des eaux de surface, c'est l'érosion physique qui contrôle principalement l'évolution de la géomorphologie des paysages. L'érosion physique des sols est principalement contrôlée par la pente, les conditions climatiques, l'état de surface du sol et la végétation présente (Kosmas et al., 1997; Dietrich et al., 2003; Vanacker et al., 2007; Hession et al., 2010; Cerdan et al., 2012). La pente est un facteur de premier ordre dans la mobilisation du régolithe par les processus gravitaires, et explique le rôle prépondérant des régions tectoniquement actives et des orogénèses récentes dans la génération des flux d'érosion mondiaux (France-Lanord and Derry, 1997; Ludwig et al., 1998). À l'échelle des bassins versants, les relations entre la topographie et l'érosion montrent que les vitesses d'érosion augmentent progressivement avec la pente jusqu'à un certain seuil, puis augmentent fortement et non linéairement dans les pentes raides affectées par les glissements de terrain (Montgomery and Brandon, 2002; figure I.2).

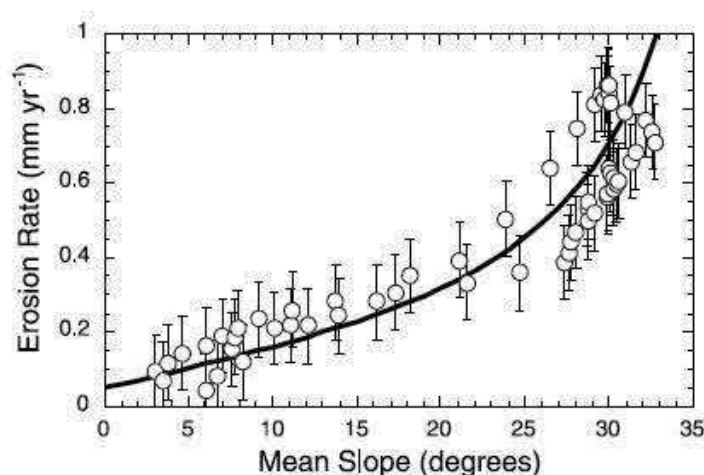


Figure I.2 : relations observées entre la pente moyenne et la vitesse d'érosion des sols dans un bassin versant situé dans les Olympic Mountains, USA (Montgomery and Brandon, 2002). L'apparition des glissements de terrain modifie la relation entre la pente et les vitesses d'érosion pour des inclinaisons supérieures à 25-30°.

Parce que l'eau est également un agent de transport de sédiments, l'érosion est aussi influencée par le climat, en particulier par l'intensité des précipitations et du ruissellement sur le site considéré (Kosmas et al., 1997). Au contraire de la pente et du ruissellement, la végétation joue un rôle important dans la protection et la stabilité des sols (Amundson et al., 2015). D'une part, le couvert végétal protège la surface des sols de l'effet de battance des pluies et d'autre part, le système racinaire des végétaux augmente le maintien des sols et limite leurs érosions lors des épisodes de précipitations importantes. D'une façon schématique, les environnements caractérisés par de fortes pentes, recevant des précipitations importantes et étant dénués de couvert végétal seront typiquement les systèmes les plus érosifs. Les environnements glaciaires représentent un cas particulier car les flux d'érosion peuvent être considérables, allant jusqu'à faire disparaître la couverture de régoilte et mettant à l'affleurement des surfaces de roche mère (Braun, 1989).

Enfin, l'impact anthropique récent sur les vitesses d'érosion des sols est majeur, faisant de l'homme moderne le principal agent dans les modifications des flux d'érosion du régoilte à l'échelle globale (Hooke, 2000). Des études ont notamment montré que l'érosion physique d'un sol subissant une exploitation agricole intensive peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à sa vitesse de formation naturelle (Montgomery, 2007; Dosseto et al., 2011 ; Négrel et al., 2014). Les modifications du couvert végétal induites par l'homme d'une manière directe par la déforestation (Hewawasam et al., 2003; Vanacker et al., 2013), ou d'une manière indirecte via les effets du réchauffement climatique peuvent également modifier les flux d'érosion à grande échelle (Nearing et al., 2005). C'est donc par l'augmentation importante des vitesses d'érosion des sols que la durabilité de cette couche de régoilte est le plus affectée par les activités humaines.

1.4 Les relations entre l'altération chimique et l'érosion physique

Plusieurs études récentes montrent que les taux de production et de dénudation du régoilte sont loin d'être indépendants (Anderson et al., 2002; Riebe et al., 2003; Gabet, 2007; Ferrier and Kirchner, 2008; Dixon and Von Blanckenburg, 2012; Larsen et al., 2014). Si l'existence de relations entre l'altération chimique et l'érosion physique est largement acceptée, l'ampleur et les limites du couplage, ainsi que la valeur maximale du taux de production du régoilte pouvant être atteinte sont encore débattus à ce jour. Des investigations réalisées à l'aide de modèles numériques suggèrent qu'un compromis existe entre la cinétique des réactions d'altération, la présence de minéraux altérables en surface et leurs temps de résidence au sein du régoilte, impliquant des relations non linéaires entre production et dénudation du régoilte (Ferrier and Kirchner, 2008 ; Dixon et al., 2012, figure I.3).

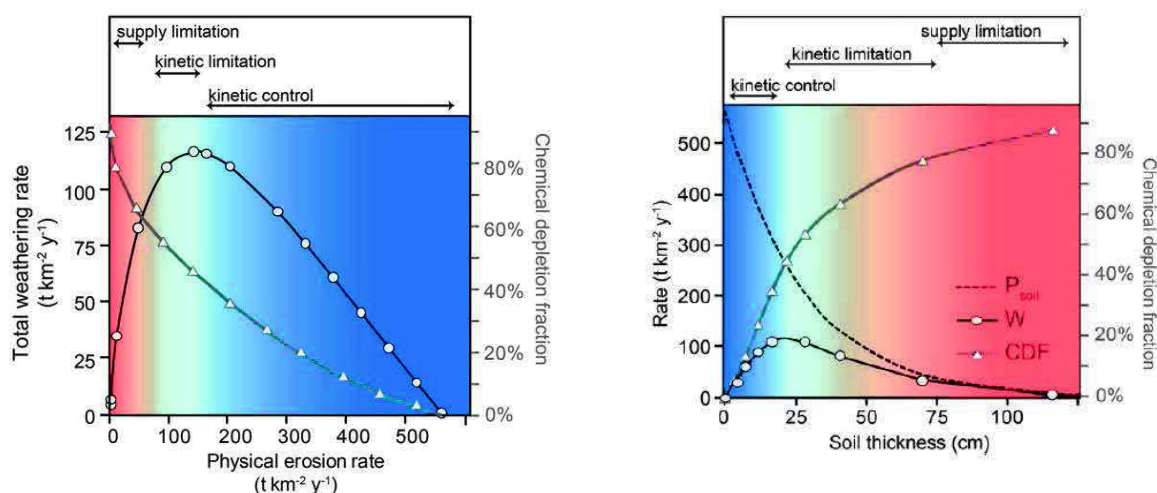


Figure 1.3: à gauche, relations calculées entre la chemical depletion fraction et les taux d'altération chimique et d'érosion physique. À droite, relations calculées entre le taux de production du régolithe (P_{soil}), l'altération chimique (W), la chemical depletion fraction (CDF) et l'épaisseur de régolithe formé. Ces relations ont été établies d'après les travaux de modélisation de Ferrier and Kirchner, 2008 et de Dixon et al., 2012. Les valeurs déterminées sont valables pour une lithologie et un contexte climatique donné.

Ces études proposent que pour les systèmes peu érosifs, l'altération chimique est limitée par le faible renouvellement du stock de minéraux primaires, et par l'accumulation des minéraux argileux bien plus stables aux conditions de surface. Ce cas de figure définit un domaine où toute augmentation de l'érosion physique favorise l'altération chimique, c'est la « supply limitation » (régime limité par l'apport). Ce mode de fonctionnement est assez fréquent pour les systèmes anciens et les environnements peu pentus caractérisés par une épaisseur de régolithe conséquente. Pour une certaine valeur du taux d'érosion, la production de régolithe atteint un maximum qui dépend de la cinétique des réactions d'altération, c'est la « kinetic limitation » (régime limité par la cinétique). Certaines études suggèrent qu'au-delà de ce seuil, le temps de résidence des minéraux dans la colonne de régolithe devient un facteur limitant dans le développement de profils d'altération (Ferrier and Kirchner, 2008; Gabet and Mudd, 2009). L'altération chimique dépend alors principalement de la cinétique des réactions d'altération et du temps de résidence du régolithe, c'est le « kinetic control » (régime contrôlé par la cinétique). Ce cas concerne certains environnements alpins, caractérisés par de fortes pentes où l'érosion intense limite le développement du régolithe à des sols très fins voir expose des surfaces de substratum rocheux.

De telles relations entre l'altération et l'érosion ont été observées dans les San Gabriel Mountains en Californie (Dixon et al., 2012), où l'intensité de l'altération est positivement corrélée à l'érosion pour les pentes modérées ($<25^\circ$) mais a tendance à diminuer lorsque l'érosion poursuit son augmentation dans les pentes fortes ($>25^\circ$). Par ailleurs, une limite du taux de production de régolithe de l'ordre de 320-450 T/km²/an a été proposée en faisant la synthèse des taux de dénudation obtenus par des

analyses d'isotopes cosmogéniques, et en se basant sur une hypothèse d'état stationnaire des sols étudiés (Dixon and Von Blanckenburg, 2012). Ces résultats semblent être en désaccord avec une synthèse réalisée à partir de différentes approches géochimiques dans les Alpes Européennes montrant que des taux de production du régolithe bien plus importants, allant jusqu'à 2000 T/km²/an, peuvent exister pour des profils d'altération particulièrement jeunes (Egli et al., 2014). Une étude récente portant sur les taux de production du régolithe dans une des chaînes les plus actives au monde, en Nouvelle-Zélande, suggère également que cette limite peut être dépassée (Larsen et al., 2014). D'une façon plus importante, cette étude montre que la corrélation positive entre l'altération chimique et l'érosion physique peut se poursuivre pour des systèmes extrêmement érosifs, remettant en cause le domaine du « kinetic control ».

Ces divergences peuvent provenir du contraste des conditions climatiques entre les sites étudiés mais également de la différence d'échelle temporelle à laquelle ces estimations sont parfois réalisées. Une des limites actuelles des travaux portant sur le régolithe réside dans la fréquente utilisation de l'hypothèse de l'état stationnaire des profils étudiés, cette simplification menant à considérer le taux de production du régolithe égal au taux de dénudation déterminé avec des isotopes cosmogéniques. Une autre limitation vient de la restriction assez fréquente des études à des échantillons de sol collectés en surface, ou à faible profondeur, ces approches ne permettant pas d'extraire les informations à la base du régolithe ou à la transition régolithe/roche mère. Afin de mieux comprendre les relations entre l'altération chimique et l'érosion physique, une étape importante consiste à développer des approches méthodologiques permettant d'estimer les taux de production et de dénudation du régolithe d'une manière indépendante.

Au cours de ce travail de thèse, nous montrerons que les taux de production et de dénudation du régolithe à long terme peuvent être déterminés de manière indépendante par le couplage des approches isotopiques U-Th-Ra et du ¹⁰Be in situ sur un même profil d'altération. Nous montrerons également l'intérêt des approches basées sur le suivi et la modélisation des eaux de surface pour l'étude des processus d'altération récents. Afin de bien comprendre le potentiel de ces différentes approches pour l'étude du régolithe, le développement et le cadre d'utilisation de ces méthodes sont présentés dans ce qui suit.

2. La méthodologie des isotopes U-Th-Ra

Pour la détermination du taux de production du régolithe, la sensibilité des isotopes de la série de l'uranium aux processus d'altération explique l'intérêt grandissant apporté aux analyses des radionucléides ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²²⁶Ra dans des échantillons de roche et de sol (Dequincey et al., 2002;

Ma et al., 2010; Dosseto et al., 2008; 2012; Chabaux et al., 2013; Suresh et al., 2013). La méthodologie basée sur l'analyse des isotopes U-Th-Ra s'est développée relativement récemment, en parallèle aux progrès réalisés en spectrométrie de masse, et permettant des mesures de plus en plus précises de ces isotopes lourds (Bourdon et al., 2003; Chabaux et al., 2008).

2.1 Équilibre séculaire et déséquilibre radioactif

Dans le cas d'une roche mère n'ayant pas subi de processus d'altération depuis 1 million d'année, les nucléides ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra ont la propriété d'être dans un état dit d'équilibre séculaire, c'est-à-dire que les activités radioactives de tous les isotopes au sein de la chaîne de décroissance sont égales à l'activité la plus faible de l'isotope père ^{238}U (équation I.1) :

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}\right) = 1 \quad (I.1)$$

Lorsque des processus d'altération entrent en jeu, comme lors de la mise en place du régolithe, les différents nucléides de la chaîne U-Th-Ra peuvent être mobilisés de façon différentielle. Cette mobilité entraîne un écart par rapport à l'état séculaire, appelé déséquilibre radioactif (équation I.2) :

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) \neq \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) \neq \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}\right) \neq 1 \quad (I.2)$$

L'ampleur du déséquilibre mesuré dépend de l'intensité de l'altération chimique mais également du temps écoulé depuis l'évènement ayant engendré le fractionnement. Le temps nécessaire au retour à un état d'équilibre dépend du couple isotopique considéré, et est fonction de la demi-vie de décroissance radioactive des isotopes. Les temps de retour à l'équilibre pour les couples ^{234}U - ^{238}U , ^{230}Th - ^{234}U et ^{226}Ra - ^{230}Th sont typiquement de 1.2 Ma, 400 ka et 8 ka, faisant des isotopes de la série de l'uranium un outil adapté à l'étude des processus d'altération du Quaternaire récent.

2.2 Origine des déséquilibres radioactifs

Au cours de l'altération supergène, les fractionnements dans la chaîne U-Th-Ra sont à la fois engendrés par des processus liés à la radioactivité et par les différences de propriétés chimiques entre les radioéléments. Lors de la désintégration radioactive de l'isotope père ^{238}U , l'isotope fils ^{234}U subit un mouvement de recul de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres suite à l'éjection d'une particule alpha (Cherdyntsev et al., 1955; Rosholt et al., 1983). Ce mouvement de recul, aussi appelé le recul alpha, est caractérisé par une énergie cinétique suffisante pour endommager le réseau cristallin du

minéral porteur, et favoriser la mise en solution du nucléide éjecté (Andersen et al., 2009). Dans le cas de l'uranium, le recul alpha engendre un appauvrissement en ^{234}U dans les minéraux primaires ayant subi une altération, et favorise un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) < 1 dans les solides résiduels. Par opposition, ce processus entraîne un enrichissement en ^{234}U dans les fluides, et favorise un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 dans les eaux de surface (figure I.4).

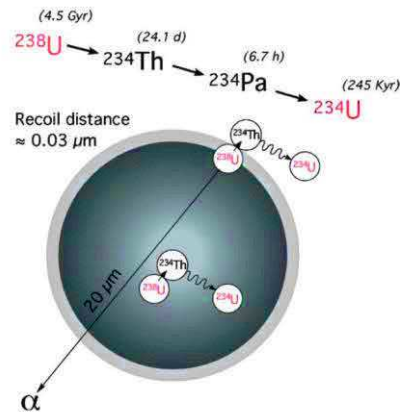


Figure I.4 : représentation schématique du processus de recul alpha (illustration d'après DePaolo et al., 2006). L'éjection de l'isotope fils ^{234}U lors du recul alpha favorise un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) < 1 dans les solides résiduels et un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 dans les fluides météoriques.

Ce processus de recul alpha explique, au moins en partie, pourquoi les minéraux secondaires précipitant à partir des eaux de surfaces comme les argiles ou les hydroxydes montrent fréquemment un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 (Andersson et al., 1998). Ces minéraux secondaires peuvent parfois modifier les signatures isotopiques mesurées au sein des profils d'altération (Dequincey et al., 2002). Les différentes propriétés des isotopes U-Th-Ra permettent donc d'interpréter les déséquilibres radioactifs mesurés au sein des profils d'altération en terme de lessivage de nucléides via la dissolution des minéraux primaires et/ou de gain via la précipitation des minéraux secondaires (figure I.5).

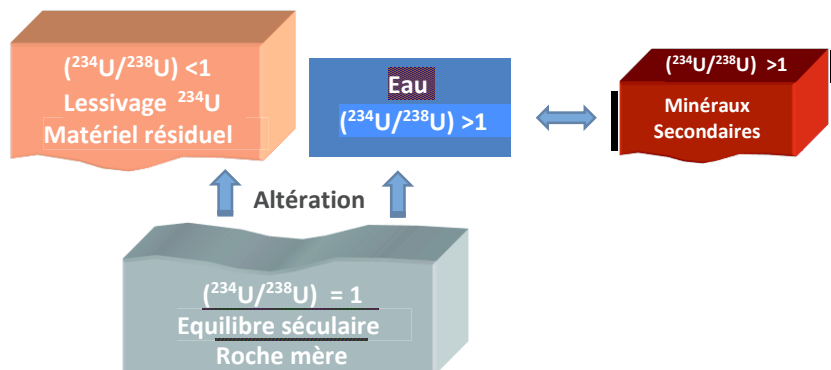


Figure I.5 : représentation schématique du fractionnement isotopique induit par les processus d'altération entre les isotopes ^{234}U et ^{238}U . Les rapports d'activité radioactive sont notés entre parenthèse. L'interprétation et la modélisation des déséquilibres radioactifs permettent d'estimer l'intensité des processus d'altération en cours dans les échantillons naturels analysés.

Les fractionnements au sein de la chaîne U-Th-Ra peuvent également être engendrés par les différences de propriétés chimiques des nucléides impliquant la solubilité ou l'affinité des éléments avec des ligands inorganiques ou organiques (Langmuir, 1978; Lenhart et al., 2000; Chabaux et al., 2003). L'uranium est relativement bien soluble dans les conditions oxydantes rencontrées en surface, notamment par la formation de l'ion uranyl (UO_2^{2+}). La capacité de l'uranium à complexer avec des espèces comme les carbonates ou les phosphates, et son affinité avec la matière organique peut également favoriser sa mobilité (Chabaux et al., 2003), notamment par absorption colloïdale (Jackson et al., 2005; Harguindeguy et al., 2014). La précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de fer et de manganèse peut au contraire incorporer et immobiliser l'uranium dans la structure de minéraux secondaires (Langmuir, 1978). Pour le thorium, sa très faible solubilité dans les eaux naturelles a conduit de nombreuses études à considérer cet élément comme étant immobile au cours des processus d'altération (Hastie et al., 2007). L'absorption du thorium sur des complexes organiques comme les acides humiques et fulviques peut néanmoins provoquer sa redistribution dans les horizons riches en matière organique (Langmuir, 1978). Des études récentes ont notamment montré que l'utilisation du thorium pour la datation des phénomènes d'altération peut être complexifiée par son affinité avec la matière organique ou les hydroxydes dans les horizons de sol superficiels (Rihs et al., 2011; 2016). Le radium est faiblement soluble dans les eaux de surface, mais peut être significativement affecté par les cycles biologiques liés à la végétation en raison de ces propriétés chimiques voisines du calcium, en particulier dans la partie superficielle des sols (Rihs et al., 2016). Des études ont également montré une influence des hydroxydes de fer et des minéraux argileux sur la mobilité du radium (Ames et al., 1983).

2.3 Application de la méthode U-Th-Ra pour la détermination des taux de production du régolithe

En raison de la grande diversité des processus physico-chimiques en jeu, il n'existe pas encore à ce jour d'approche modélisatrice permettant de déterminer la mobilité des nucléides U-Th-Ra en prenant en compte la totalité des facteurs impliqués. Face à cette complexité, les études récentes se sont basées sur une approche « intégratrice », en définissant pour chaque radionucléide des coefficients moyens de mobilité intégrant les différents processus de pertes et de gains (Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2011; 2013; Dosseto et al., 2008; 2011). En suivant cette démarche, l'évolution des déséquilibres le long d'un profil peut être modélisée afin de déterminer un âge d'altération Δt des différents échantillons analysés (figure I.6). Cet âge d'altération Δt ne donne pas une datation absolue des phénomènes supergènes, mais correspond à un temps d'évolution relatif entre les différents échantillons du profil, séparés d'une épaisseur de régolithe h (figure I.6). Cette approche peut être

utilisée pour estimer un taux de production moyen de régolithe sur une échelle de temps relativement long, allant de quelques milliers d'années à quelques centaines de milliers d'années (figure I.6).

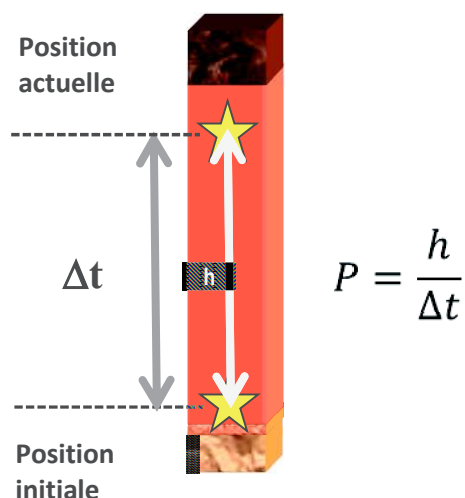


Figure I.6 : schéma conceptuel permettant d'estimer le taux de production du régolithe à long terme (P) à partir de l'épaisseur de régolithe considéré (h) et de l'âge d'altération Δt déterminé par la modélisation des déséquilibres radioactifs au sein du profil. L'âge d'altération est contraint en calculant les coefficients de pertes et de gains des différents nucléides expliquant au mieux les déséquilibres radioactifs mesurés.

Cette approche a été utilisée sur plusieurs types de lithologie incluant des granites, des granodiorites, des shales et également des carbonates, des basaltes ou des roches métamorphiques (Bourdon et al., 2009; Ma et al., 2010; 2012; Dosseto et al., 2008; 2012; Chabaux et al., 2013; Schoonejans et al., 2016). Cette méthodologie basée sur les isotopes U-Th-Ra présente l'avantage de ne pas reposer sur une hypothèse d'état stationnaire du bilan de masse du profil étudié. Cette approche permet d'estimer le taux de production du régolithe d'une manière complètement indépendante des approches cosmogéniques, qui sont fréquemment utilisées pour déterminer le taux de dénudation du régolithe, puis pour déduire le taux de production du régolithe en considérant une égalité entre ces deux vitesses. Dans ce travail de thèse, les méthodologies des isotopes U-Th-Ra et des isotopes cosmogéniques seront utilisées en parallèle pour déterminer d'une façon indépendante les taux de production et de dénudation du régolithe.

3. La méthodologie du ^{10}Be

Pour la datation des surfaces géomorphologiques et la détermination de taux de dénudation du régolithe à long terme, les méthodes basées sur l'analyse et l'interprétation des isotopes cosmogéniques ont connu un essor considérable en cours de ces dernières années (Anderson et al., 1996; Brown et al., 1998; Heimsath et al., 2000; Schaller et al., 2002; Braucher et al., 2009; Gosse and

Phillips, 2001; Dunai, 2010). Cet essor s'explique par les progrès réalisés pour la mesure précise de ces isotopes cosmogéniques, et en particulier par le développement et l'amélioration de la spectrométrie de masse par accélérateur (Raisbeck et al., 1983). Parmi les nombreux isotopes cosmogéniques utilisés, un isotope cosmogénique du béryllium, le ^{10}Be , occupe une place majeure dans les applications pour les sciences de la terre.

3.1 ^{10}Be météorique et ^{10}Be in situ

Il existe deux types d'isotopes cosmogéniques : les isotopes d'origine météorique et les isotopes produits in situ. Les isotopes cosmogéniques produits à la surface de la Terre par l'action du rayonnement cosmique sur les roches sont qualifiés d'isotopes in situ, par opposition aux isotopes météoriques produits dans l'atmosphère et déposés à la surface des sols par les dépôts atmosphériques. Ces deux modes de formation existent pour le ^{10}Be et sont représentés sur la figure I.7.

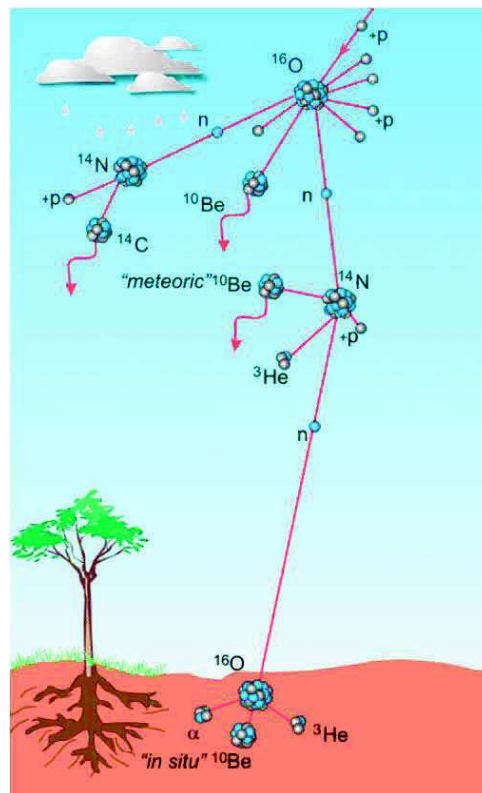


Figure I.7 : représentation schématique de la formation du ^{10}Be in situ et du ^{10}Be météorique (illustration d'après Von Blanckenburg and Willenbring, 2014). Les rayons cosmiques entrant dans l'atmosphère induisent une cascade de réactions nucléaires provoquant la formation des isotopes cosmogéniques. Les isotopes météoriques sont produits dans l'atmosphère puis déposés à la surface des sols par les dépôts secs ou les précipitations. Les isotopes in situ sont produits directement au sein des roches exposées aux rayons cosmiques.

Les concentrations typiques des isotopes d'origine météorique dans les sols sont beaucoup plus importantes que les concentrations des isotopes produits de façon in situ. En revanche, les isotopes météoriques ont l'inconvénient notable d'avoir une mobilité chimique post-dépôt (Jungers et al., 2009), à ce jour encore mal quantifiée, et pouvant parfois complexifier l'interprétation des concentrations mesurées (Egli et al., 2010). Cette mobilité chimique des isotopes d'origine météorique semble significative pour des sols acides étant affectés par des processus de podzolisation, notamment pour le ^{10}Be (Egli et al., 2010). Le ^{10}Be in situ présente l'avantage de ne pas être affecté par cette mobilité chimique post-dépôt, mais les concentrations bien plus faibles des isotopes in situ nécessitent un protocole analytique plus contraignant. Ce ^{10}Be in situ est produit au cœur des minéraux des roches par les réactions nucléaires induites par le rayonnement cosmique, à savoir les réactions de spallation provoquées par les neutrons secondaires et les réactions de capture muonique provoquées par les muons négatifs et rapides (Dunai, 2010). Les principaux atomes cibles sont les atomes d'oxygène, et d'une manière secondaire les atomes de silicium (Dunai, 2010). À proximité de la surface (<2m), la production de ^{10}Be in situ est dominée par la spallation car les neutrons secondaires ont une forte probabilité d'entrer en collision avec les atomes constitutifs des roches (Braucher et al., 2003). La contribution muonique dans la formation du ^{10}Be in situ s'accroît à mesure que la profondeur augmente, car les muons interagissent moins avec la matière et possèdent une longueur d'atténuation caractéristique bien plus grande que les neutrons (Braucher et al., 2003). Au-delà de 4m de profondeur, la production du ^{10}Be in situ est extrêmement faible, et dominée par les muons rapides (figure I.8).

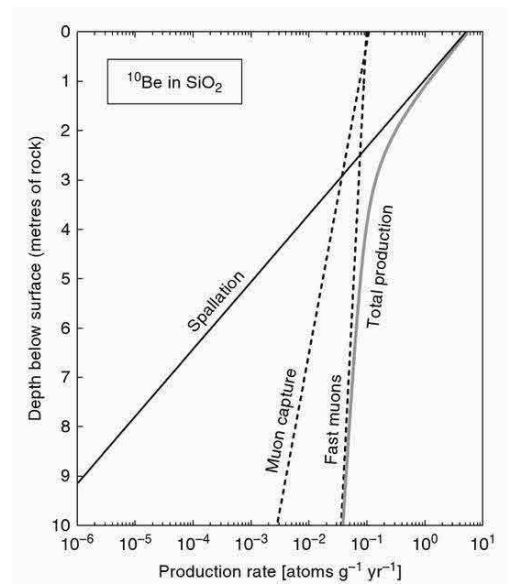


Figure I.8 : évolution du taux de production du ^{10}Be in situ dans le quartz en fonction de la profondeur (illustration d'après Dunai, 2010). Cet exemple est calculé en considérant une densité moyenne de 2.7 g/cm^3 sur l'ensemble du profil et en se plaçant au niveau de la mer. Les taux de production associés aux différentes particules sont également représentés avec la spallation (neutrons secondaires), et les muons négatifs et rapides.

Les études pionnières utilisant le ^{10}Be in situ se limitaient à l'analyse d'échantillon de surface, et à la prise en compte de la production induite par les neutrons, car les propriétés physiques des muons étaient encore mal connues (Nishiizumi et al., 1989; 1991; Brown et al., 1995). Dans ce cas, seul un âge minimum d'exposition pouvait être estimé en faisant l'hypothèse que la dénudation soit négligeable (équation I.3), ou seul un taux de dénudation maximum pouvait être déterminé en faisant l'hypothèse que l'âge d'exposition soit suffisamment long pour que les concentrations de ^{10}Be atteignent une valeur stationnaire (équation I.4) :

$$t_{\min} = -\frac{1}{\lambda} * \ln \left(1 - \frac{\lambda * [^{10}\text{Be}](0, t)}{P_0} \right) \quad (I.3)$$

$$\varepsilon_{\max} = \left(\frac{P_0}{[^{10}\text{Be}](0, +\infty)} - \lambda \right) * L_n \quad (I.4)$$

Avec $t_{\min}$ l'âge d'exposition minimum (an), $\varepsilon_{\max}$ le taux de dénudation maximum (cm/an), λ la constante de décroissance radioactive du ^{10}Be (an^{-1}), P_0 le taux de production du ^{10}Be in situ en surface (atomes/g quartz/an), L_n la longueur d'atténuation caractéristique des neutrons secondaires (g/cm^2) et $[^{10}\text{Be}](0, t)$ les concentrations de ^{10}Be mesurées en surface au temps t (atomes/g quartz). Ces équations ont été fréquemment utilisées pour estimer un taux de dénudation à l'échelle des bassins versants, en réalisant des analyses de ^{10}Be in situ dans les sédiments des rivières (équation I.4), ou pour estimer un âge d'exposition minimum sur les profils peu érosifs (équation I.3). Au cours des dernières années, les approches permettant une modélisation plus complète des profils d'altération se sont rapidement développées et vont être présentées dans ce qui suit.

3.2 Application du ^{10}Be in situ pour la détermination des taux de dénudation du régolithe

Relativement récemment, les avancées dans la connaissance des propriétés physiques des muons ont permis de prendre en compte ces particules dans la production du ^{10}Be in situ (Kim and Englert, 2004). Cette avancée a été fondamentale dans le développement des approches basées sur la collecte d'échantillons à différentes profondeurs le long d'un profil, et permettant de déterminer un âge d'exposition et un taux de dénudation à partir de la mesure d'un seul isotope cosmogénique (Siame et al., 2004; Braucher et al., 2009). Une des particularités du ^{10}Be est d'être un isotope cosmogénique

également radioactif, d'une demi-vie de décroissance radioactive de l'ordre de 1.38 Ma (Korschinek et al., 2009; Chmeleff et al., 2010). Cette période de demi-vie radioactive est bien plus courte que l'âge de la majorité des socles rocheux étudiés, ce qui implique que les concentrations de ^{10}Be in situ sont nulles au sein d'un substratum rocheux et à grande profondeur. Lors de l'exhumation des roches par l'érosion et/ou la surrection tectonique, la quantité de ^{10}Be in situ augmente au sein des roches en étant fonction du taux de production de ^{10}Be en surface, du temps d'exposition au rayonnement cosmique et du taux de dénudation (figure I.9).

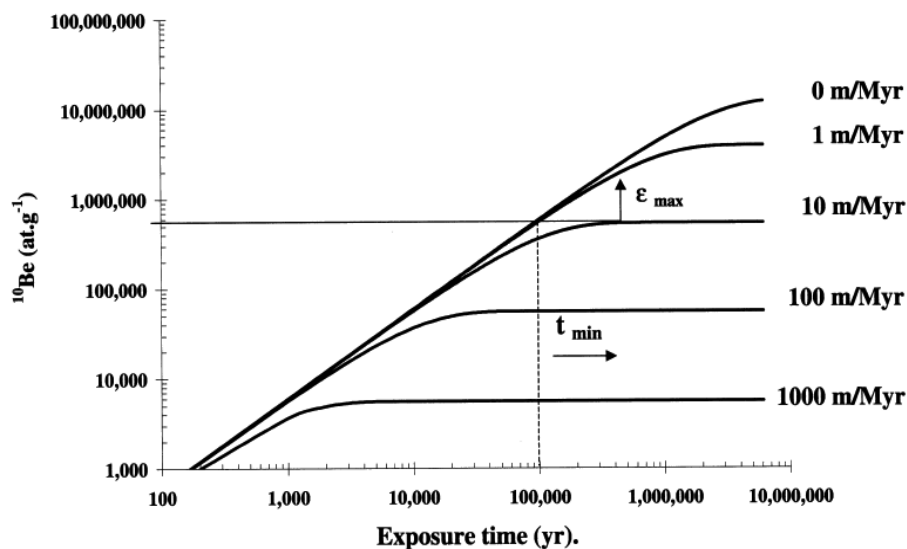


Figure I.9 : évolution théorique des concentrations de ^{10}Be in situ à la surface d'un profil en fonction de l'âge d'exposition et pour différents taux de dénudation (Braucher et al., 2000). La mesure des concentrations de ^{10}Be in situ dans des échantillons de sol ou de roche et la connaissance du taux de production de ^{10}Be en surface permettent de déterminer le taux de dénudation et l'âge d'exposition d'un profil d'altération.

Pour un système très peu érosif, la concentration de ^{10}Be augmente graduellement jusqu'à une valeur maximale déterminée par la compétition entre le taux de production du ^{10}Be en surface et la décroissance radioactive. Le taux de production de ^{10}Be en surface est spécifique à chaque profil, et dépend de la latitude, de la longitude et de l'altitude du profil étudié. Lorsque l'érosion devient significative, le renouvellement du régolithe implique une valeur limite de concentration de ^{10}Be in situ pouvant être atteinte. Plus l'érosion est intense, plus le temps de résidence d'un échantillon considéré dans la colonne de régolithe est court, et plus ce palier de concentration limite est rapidement atteint (figure I.9). Une fois le palier de concentration atteint, il n'est plus possible de déterminer l'âge d'exposition du profil, et seul un âge minimum d'exposition peut être proposé. Dans certains contextes, comme par exemple dans le cas des profils jeunes, ce palier de concentration de ^{10}Be in situ est loin d'être atteint et ne limite pas l'utilisation chronologique de l'approche. Dans ce dernier cas, il

est possible de déterminer le taux de dénudation moyen et l'âge d'exposition d'un profil à partir de la mesure et de la modélisation des concentrations de ^{10}Be in situ à différentes profondeurs. Au cours de ce travail de thèse, la réalisation et l'interprétation de profils de ^{10}Be in situ vont permettre à la fois de déterminer le taux de dénudation du régolithe sur une échelle de temps long et de proposer une datation des événements érosifs importants ayant affectés le régolithe.

4. Les approches de modélisation hydrogéochimique

D'une manière complémentaire à l'étude de la partie solide du régolithe, des approches basées sur le suivi et la modélisation de la composition chimique des eaux de surface ont été développées au cours des dernières années (Goddéris et al., 2006; Godsey et al., 2009; Clow and Mast, 2010; Maher, 2011). Ces approches donnent des informations sur les processus d'altération à des échelles de temps beaucoup plus courtes que les méthodes des isotopes U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ. Le suivi de la composition chimique des eaux de surface permet d'étudier le fonctionnement géochimique actuel d'un bassin versant, et de mieux caractériser les éventuelles perturbations en cours, notamment au niveau des eaux de source, de ruisseau ou de solutions de sol (Goddéris et al., 2006; Viville et al., 2012; Prunier et al., 2015). En parallèle, les approches modélisatrices permettent de tester l'influence des différents facteurs climatiques et hydrologiques sur l'altération chimique des roches (Maher et al., 2009; 2010), mais également de mieux comprendre les variations climatiques du passé (Donnadieu et al., 2004), et d'estimer l'évolution de l'altération des surfaces continentales dans le futur (Beaulieu et al., 2010; 2012).

Au cours des dernières années, les modèles géochimiques couplés prenant à la fois en compte les équations des réactions chimiques et les équations du transport de masse ont connu un essor important (Lucas et al., 2010; Maher, 2011; Moore et al., 2012). L'accroissement du degré de complexité des modèles a notamment permis de tester le rôle de l'hydrologie et du temps de résidence de l'eau dans la génération des flux d'altération à l'échelle des bassins versants (Maher, 2011). Pour un trajet donné, la vitesse de circulation de l'eau contrôle le temps d'interaction entre les fluides météoriques et la roche mère, et joue un rôle important dans l'acquisition de la chimie des eaux. Les concentrations des éléments comme la silice dissoute et les cations majeurs sont notamment déterminées par le budget entre la dissolution des minéraux primaires et la précipitation des minéraux secondaires. En général, les concentrations des espèces en solution augmentent progressivement le long d'un trajet de l'eau jusqu'à atteindre un palier stable. Ces concentrations stables sont atteintes lorsque le fluide est en équilibre avec le milieu traversé (figure I.10).

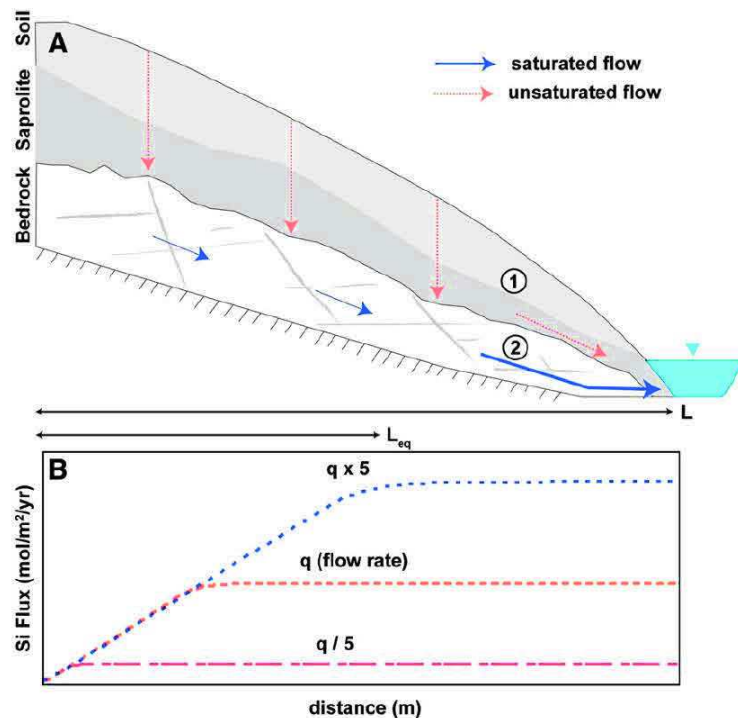


Figure I.10 : en haut : représentation schématique de l'écoulement de l'eau au sein d'un bassin versant élémentaire. En orange : infiltration de l'eau à travers le régo-lite et transfert latéral à l'interface avec le socle rocheux. En bleu : circulation de l'eau au sein de la roche mère. En bas : représentation schématique des flux chimiques exportés et de la longueur d'équilibre (L_{eq}) pour différents débits (Maher, 2011). Les approches de modélisation hydrogéochimique permettent de tester l'influence des différents paramètres hydrologiques sur l'acquisition de la chimie des eaux de surface.

Parce que les vitesses de circulation rapides favorisent le maintien des minéraux primaires hors d'un état d'équilibre vis-à-vis du fluide, cette distance d'équilibre est dépendante de la vitesse de circulation de l'eau au sein du substratum rocheux. Plus les débits sont importants, et plus la longueur nécessaire pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique est importante (figure I.10). Les flux chimiques exportés sont également plus importants dans les systèmes caractérisés par un fort drainage hydrologique (figure I.10).

Des études ont également exploré le rôle des phases secondaires dans l'acquisition de la composition chimique des eaux de surface et la génération des flux d'altération (Alekseyev et al., 1997; Maher et al., 2009). Ces études montrent que la nature des phases secondaires exerce également un rôle dans le contrôle de la dissolution des minéraux primaires, car la précipitation permet de maintenir les minéraux primaires dans un état hors équilibre vis-à-vis du fluide d'altération en transférant des éléments en solution vers les minéraux secondaires. Le rôle des phases secondaires a notamment été souligné dans des travaux de modélisation de la composition chimique de solutions de sol et d'eaux de source, en particulier pour le budget de la silice dissoute (Goddéris et al., 2006). La prise en compte des phases secondaires et la diversification des compositions chimiques des composés pouvant être

précipités a notamment fait l'objet d'un développement important au cours de ces dernières années (Marty et al., 2010; Ngo et al., 2014).

Enfin, le rôle des minéraux mineurs dans l'acquisition de la composition chimique des eaux a également été étudié par des approches numériques. Dans le cas des bassins versants granitiques, les minéraux en trace comme l'apatite ou la calcite peuvent fortement modifier la composition chimique des eaux de surface en raison de leurs fortes réactivités, en particulier pour les concentrations de calcium dissous (Blum et al., 2002; Oliva et al., 2004; Goddérès et al., 2006). Ces minéraux mineurs peuvent constituer une des limitations des travaux de modélisation actuels, car ils sont à la fois importants pour la composition chimique des eaux mais difficiles à caractériser précisément d'un point de vue minéralogique. La surface réactive de ces minéraux mineurs peut également être délicate à estimer car ces minéraux sont fréquemment en inclusion dans d'autres minéraux majeurs (El Gh'Mari, 1995). Ces points seront développés plus en détail dans la suite de ce travail de thèse.

5. Objectifs et plan de la thèse

Cette thèse se place dans la continuité des efforts de la communauté scientifique pour la compréhension et la quantification des processus gouvernant l'évolution du régolithe et la variabilité des eaux de surface. Si de nombreux travaux ont démontré le potentiel des approches géochimiques basées sur les isotopes U-Th-Ra et sur le ^{10}Be in situ, ainsi que l'intérêt des approches de modélisation hydrogéochimique, aucune étude n'a encore réalisée une combinaison de ces méthodes à l'échelle d'un bassin versant élémentaire. L'objectif de cette thèse est de pouvoir coupler ces différentes approches géochimiques et modélisatrices, afin d'apporter de nouvelles connaissances sur la dynamique du régolithe et sur l'acquisition de la composition chimique des eaux de surface à l'échelle d'un même site.

Ce travail de thèse s'est centré sur l'étude du bassin versant expérimental du Strengbach (OHGE), situé dans le massif des Vosges, sur la commune d'Aubure au nord-est de la France. Ce petit bassin versant est principalement granitique, situé dans un contexte climatique montagnard et présentant des pentes relativement fortes. L'instrumentation de ce bassin versant a débutée en 1986, avec comme sujet d'étude la problématique des dépôts atmosphériques acides et du dépérissement forestier (Probst et al., 1990; 1992; Fichter et al., 1998; Dambrine et al., 1998). Ce site a depuis fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques, mettant en jeu les différentes disciplines des sciences de la Terre (géologie, hydrologie, géophysique, géochimie), et portant sur les problématiques environnementales actuelles (ressource en eau, formation et érosion des sols, variations climatiques). Ces travaux se sont intéressés au fonctionnement des différents compartiments du bassin versant et comprennent des

études du substratum rocheux et de profils de sol (El Gh'Mari, 1995; Prunier, 2008; Rihs et al., 2011; Lemarchand et al., 2012), de solutions de sol (Gangloff et al., 2014; Prunier et al., 2015), de la végétation (Stille et al., 2006; 2012; Beaulieu et al., 2016), des dépôts atmosphériques (Schmitt and Stille, 2005), des sources (Viville et al., 2006; Pierret et al., 2014), et également du ruisseau du Strengbach (Viville et al., 2012). Ces études et le suivi scientifique réalisé depuis plus de 25 ans permettent de disposer d'une base importante de données hydrologiques et géochimiques (<http://ohge.unistra.fr/>), qui a servi de socle pour ce travail de thèse.

Cette thèse se découpe en deux grandes parties, la première partie porte sur l'étude de la formation, de l'évolution et du transport du régolithe sur la partie sud du bassin versant, par le couplage des bilans de masse géochimiques et des approches isotopiques U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ. Cette démarche permettra notamment de déterminer d'une manière indépendante les taux de production et de dénudation du régolithe, et de proposer une chronologie de son évolution au cours du Quaternaire récent. La deuxième partie porte sur l'étude et la modélisation hydrogéochimique des eaux de source émergentes au sein du bassin versant, et principalement sur la partie sud. Cette partie abordera la variabilité chimique des eaux de source dans l'espace et le temps, et cherchera à identifier les mécanismes impliqués. L'originalité d'une telle démarche est de pouvoir caractériser les processus d'altération et d'érosion du régolithe à des échelles spatiales et temporelles très différentes, à l'échelle locale mais intégrant un temps long sur les profils d'altération (1000 - 100 000 ans), et à l'échelle du versant mais intégrant un temps court pour les sources (1 - 30 ans; figure I.11).

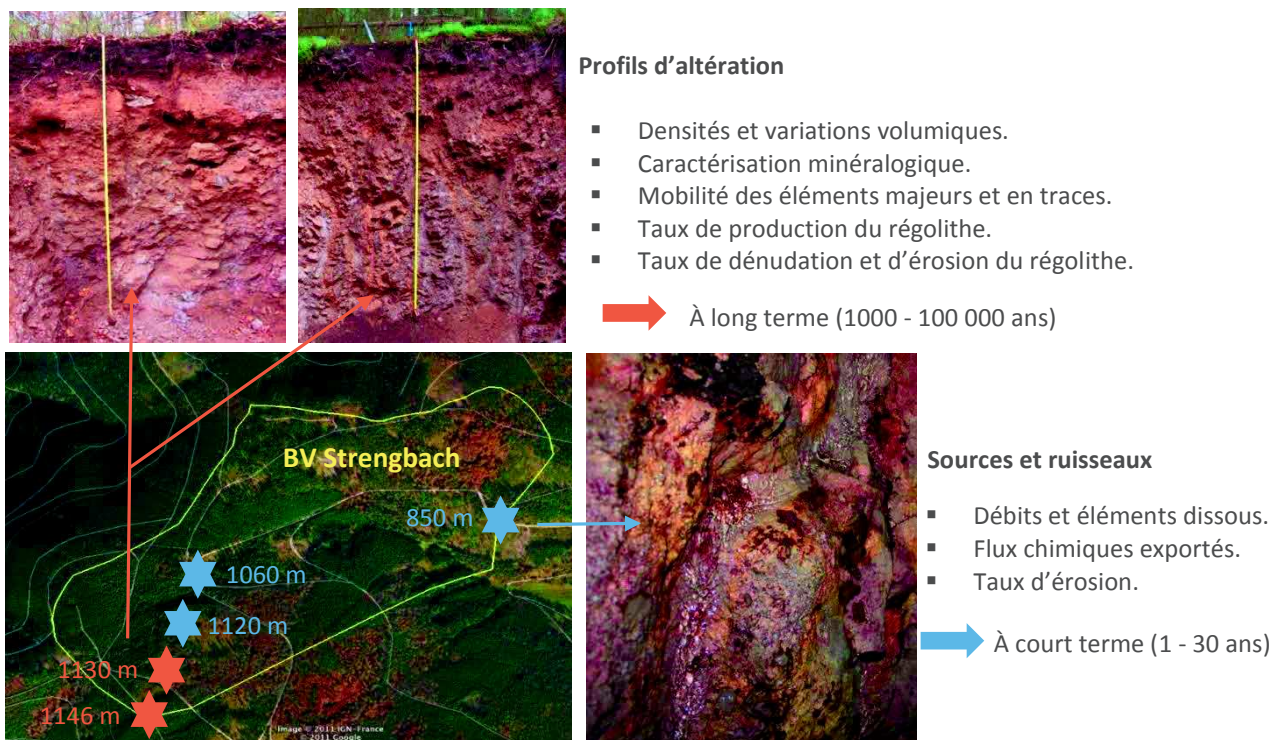


Figure I.11 : présentation du cadre méthodologique de ce travail de thèse réalisé au sein du bassin versant du Strengbach. L'étude combinée de profils d'altération et des eaux de surface permet d'apporter de nouvelles informations sur la formation et l'évolution du régolithe à différentes échelles spatiales et temporelles.

Ce travail s'articulera autour des chapitres suivants:

- le chapitre 2 présentera les nouvelles connaissances acquises sur la géologie du bassin versant, ainsi que la stratégie d'échantillonnage et les méthodes analytiques utilisées.
- le chapitre 3 se concentrera sur les résultats des analyses géochimiques réalisées sur les profils d'altération, en particulier sur la combinaison des mesures des éléments majeurs, des traces, et des isotopes U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ. L'ensemble des méthodes mises en œuvre pour interpréter les variations géochimiques au sein des profils d'altération, et permettant de quantifier l'évolution du régolithe, sera également présentée dans ce chapitre.
- enfin, le chapitre 4 portera sur l'étude et la modélisation de la composition chimique des eaux de source du bassin versant. Ce chapitre s'appuiera également sur la base de données acquise par l'observatoire hydrogéochimique de l'environnement depuis plus de 25 ans (OHGE).

Chapitre II : présentation du site et méthodes

1. Présentation du bassin versant du Strengbach

1.1 Contexte bioclimatique et hydrologique

Le bassin versant du Strengbach est situé dans le massif des Vosges, sur la commune d'Aubure en Alsace. Son altitude est comprise entre 883 et 1146 m. Ce site comporte deux versants principaux, l'un situé au nord et exposé vers le sud avec une pente forte (20-30°), l'autre situé au sud et exposé vers le nord avec une pente plus faible (10-15°). Le climat est de type montagnard avec une température moyenne annuelle de 6 °C et une pluviométrie moyenne annuelle de l'ordre de 1400 mm (données OHGE). Ces précipitations se font sous la forme de neige environ 3 à 4 mois par an, avec cependant une forte variabilité interannuelle des chutes de neige. Le ruissellement et l'évapotranspiration à l'échelle du bassin versant ont été estimés à environ 800 et 600 mm par an, respectivement (Viville et al., 2012). Les événements de crues se produisent en général à la fin de l'hiver lors de la fonte du manteau neigeux, et d'une manière plus ponctuelle lors des orages en été. La période d'étiage se situe typiquement entre la fin de l'été et la fin de l'automne. La forêt occupe la majorité de la superficie du bassin versant et est constituée d'environ 80 % d'épicéas et de 20 % de hêtres. Les arbres, et en particulier les épicéas, montrent des symptômes de dépérissement forestier assez marqués depuis les années 1980, et le phénomène tend à se poursuivre actuellement (Dambrine et al., 1998). Les sols présents sur le bassin versant du Strengbach font partie de la série des sols de type Alocrisol jusqu'aux Podzosols Ocriques.

1.2 Contexte géologie

Le bassin versant du Strengbach est dominé par un granite hercynien nommé le granite du Brézouard et daté à environ 330 Ma (Boutin et al., 1995). C'est un granite à grain très grossier, pauvre en cations basiques et de teinte claire gris-rosâtre typique d'un leucogranite. C'est un des granites intrusifs les plus récents des Vosges Moyennes (Bonhomme, 1967). L'histoire géologique de ce granite est complexe et intègre une succession d'évènements dont la datation précise reste encore mal connue. Ce granite a été touché par différents épisodes hydrothermaux, probablement peu de temps après sa formation, mais également plus tardivement avec une altération hydrothermale estimée à 180 Ma et ayant d'avantage affectée la partie nord que la partie sud du bassin versant (Fichter et al., 1998). Des circulations hydrothermales ont également pu avoir lieu lors de l'enfouissement du socle granitique sous la pile sédimentaire au Tertiaire.

Des investigations récentes sur le terrain, réalisées en partenariat avec le BRGM, ont également montré que ce granite a été affecté par des processus d'altération météorique anciens, et ayant

développé un profil d'altération latéritique au sein du socle. Ce profil d'altération latéritique sur granite comporte de bas en haut un horizon fissuré, un horizon feuilleté, une arène granitique meuble et une cuirasse latéritique (Wyns et al., 2003; Dewandel et al., 2006; Lachassagne et al., 2011; figure II.1).

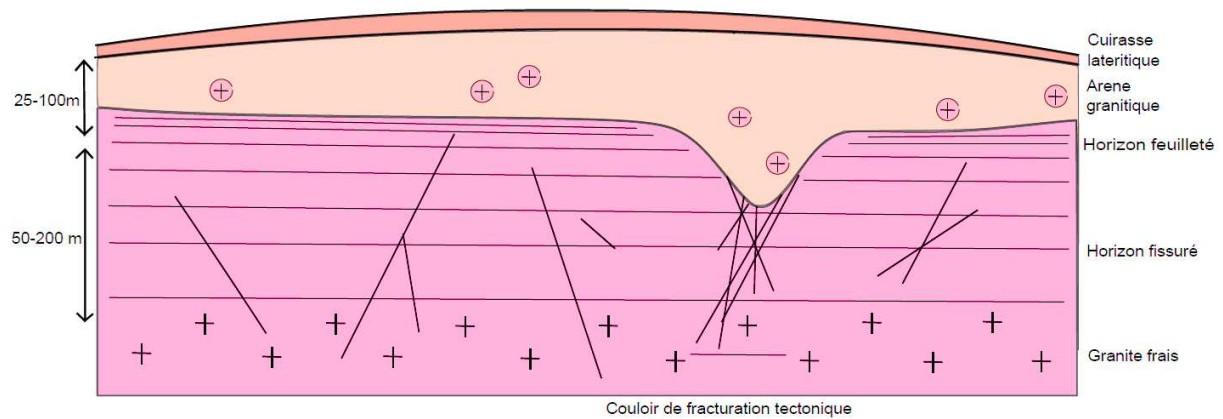


Figure II.1 : Schéma simplifié d'un profil d'altération latéritique sur granite. Ces profils d'altération se développent lors des grandes phases de surrection tectonique, permettant l'altération du socle rocheux sur un temps long nécessaire à la formation d'une couche d'altérites d'une telle extension verticale (Wyns et al., 2003).

Sur le site du bassin versant du Strengbach, et par les actions combinées de failles normales et des processus d'érosion ayant joué lors de la surrection du massif des Vosges, les sommets et les lignes de crête principales à 1100 m d'altitude sont constitués de l'horizon fissuré, alors que l'horizon feuilleté est bien visible en contrebas du bassin versant à environ 850 m d'altitude. Le long de la route menant à Aubure, vers 750 m d'altitude, il est possible d'observer le contact entre les arènes granitiques érodées et les grès du Trias. Bien que l'épaisseur d'arène érodée reste inconnue, il est possible de dater le profil d'altération d'une manière relative comme étant antérieur au Trias, car il est scellé par les grès triasiques. Les différentes parties du profil d'altération latéritique et la structure actuelle du massif du Brézouard sont représentées d'une manière schématique sur la figure II.2.

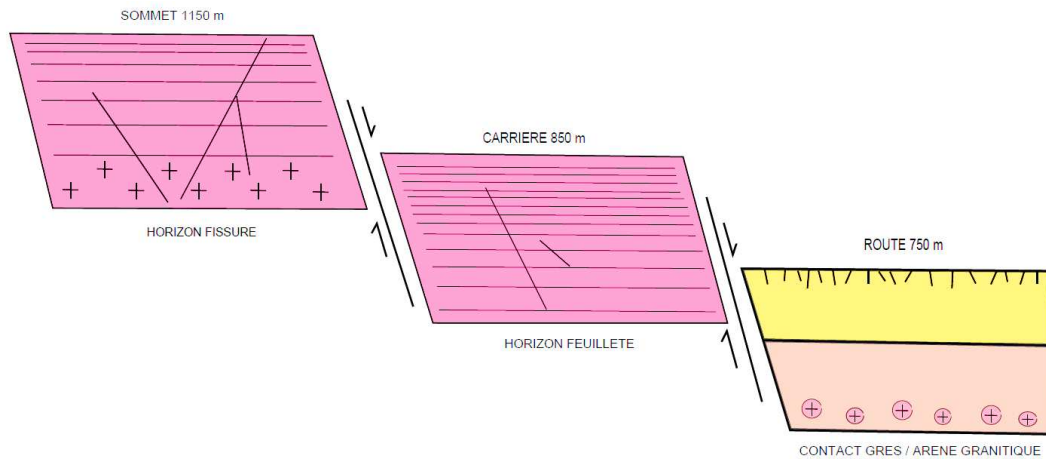


Figure II.2 : Schéma structural actuel du massif du Brézouard. Le bassin versant expérimental du Strengbach, situé entre 880 et 1150 m d'altitude, est constitué d'un horizon de socle granitique fissuré correspondant à un niveau profond d'un profil d'altération antérieur au trias.

Des horizons de ce profil d'altération antétriasique ont également été décrits dans le massif des Vosges à proximité du Hohneck ou sur le bassin versant du Ringelbach (Wyns et al., 2003; 2012). La mise en évidence de ces processus supergènes anciens montre que l'histoire d'altération du granite du Brézouard est polyphasée. Ces observations indiquent que l'altération récente à l'origine du développement des sols n'est pas le premier phénomène supergène ayant affecté le substratum granitique du bassin versant. Ce point est notamment important pour l'interprétation des analyses minéralogiques réalisées dans la suite de ce travail, l'altération antétriasique pouvant induire une certaine hétérogénéité dans le socle granitique, et ce indépendamment des processus d'altération du Quaternaire. Une des forces des approches basées sur les analyses et l'interprétation d'isotopes radioactifs, comme les isotopes U-Th-Ra, est de pouvoir s'affranchir des événements anciens par effet de retour à l'équilibre. Cette propriété peut être mise à profit afin d'étudier uniquement les processus d'altération récents du Quaternaire, à l'origine du régolithe recouvrant actuellement le bassin versant du Strengbach.

Pour pouvoir étudier ces processus d'altération et quantifier les taux de production et de dénudation du régolithe, des profils d'altération allant du socle granitique à la surface des sols ont été réalisés au sein du bassin versant. La stratégie employée pour l'échantillonnage des profils d'altération, ainsi que l'ensemble des méthodes analytiques utilisées dans ce travail de thèse sont présentées ci-dessous.

2. Méthodes analytiques

2.1 Stratégie d'échantillonnage et préparation des échantillons

Compte tenu de la caractérisation pétrologique du granite, la partie sud du bassin versant a été retenue pour la réalisation des profils d'altération, afin de réaliser les analyses géochimiques sur le facies le moins affecté par les hétérogénéités induites par l'hydrothermalisme. Un profil d'altération a été réalisé au sommet du versant sud pour étudier la formation et l'érosion du régolithe dans un contexte géomorphologique le plus simple possible. Un second profil en contrebas a permis d'étudier l'impact du transport de régolithe par les processus d'érosion le long de la pente. Les profils d'altération ont été échantillonnés en plaçant un mètre mesureur sur la paroi des fosses, et en réalisant une colonne verticale de prélèvement allant de la surface du sol jusqu'au socle granitique (figure II.3). Chaque échantillon collecté correspond à une tranche de 5 cm de hauteur dans la partie supérieure du régolithe, et de 10 cm de hauteur dans la partie inférieure du profil, pour une masse comprise entre 2 et 5 kg de roche totale. Afin de mesurer la densité de la matrice fine dans les horizons de sol et de régolithe, un prélèvement d'un volume connu a été réalisé à l'aide d'un cylindre en acier pour chaque échantillon (figure II.3). Une photographie permet également d'estimer la fraction des blocs qui ne peuvent pas être pris en compte avec la mesure de la densité de la matrice, mais dont la présence augmente la densité apparente des horizons, un point à prendre en compte pour la modélisation du ^{10}Be in situ. Dans la partie profonde où le granite est encore bien en place, les fragments de roche ont été débités au marteau et au burin, et quelques blocs ont été sélectionnés pour réaliser des lames minces permettant une caractérisation minéralogique du substratum.



Figure II.3 : À gauche (vue de profil), réalisation d'une colonne verticale de prélèvement le long du profil d'altération situé sur le sommet du bassin versant du Strengbach. À droite (vue de dessus), prélèvement au cylindre d'un volume connu de sol permettant d'estimer la densité de la matrice fine des horizons.

Une fois au laboratoire, les échantillons sont séchés à l'étuve à 60°C pendant 3-5 jours avant d'être stockés. Les caractéristiques pédologiques des sols ont été déterminées par l'INRA d'Arras, en suivant l'échantillonnage des différents horizons réalisé par l'entreprise Sol-Conseil. Après sélection des échantillons sur lesquels les analyses géochimiques et isotopiques seront réalisées, un premier quartage à la main permet de conserver une portion d'origine non modifiée (figure II.4).

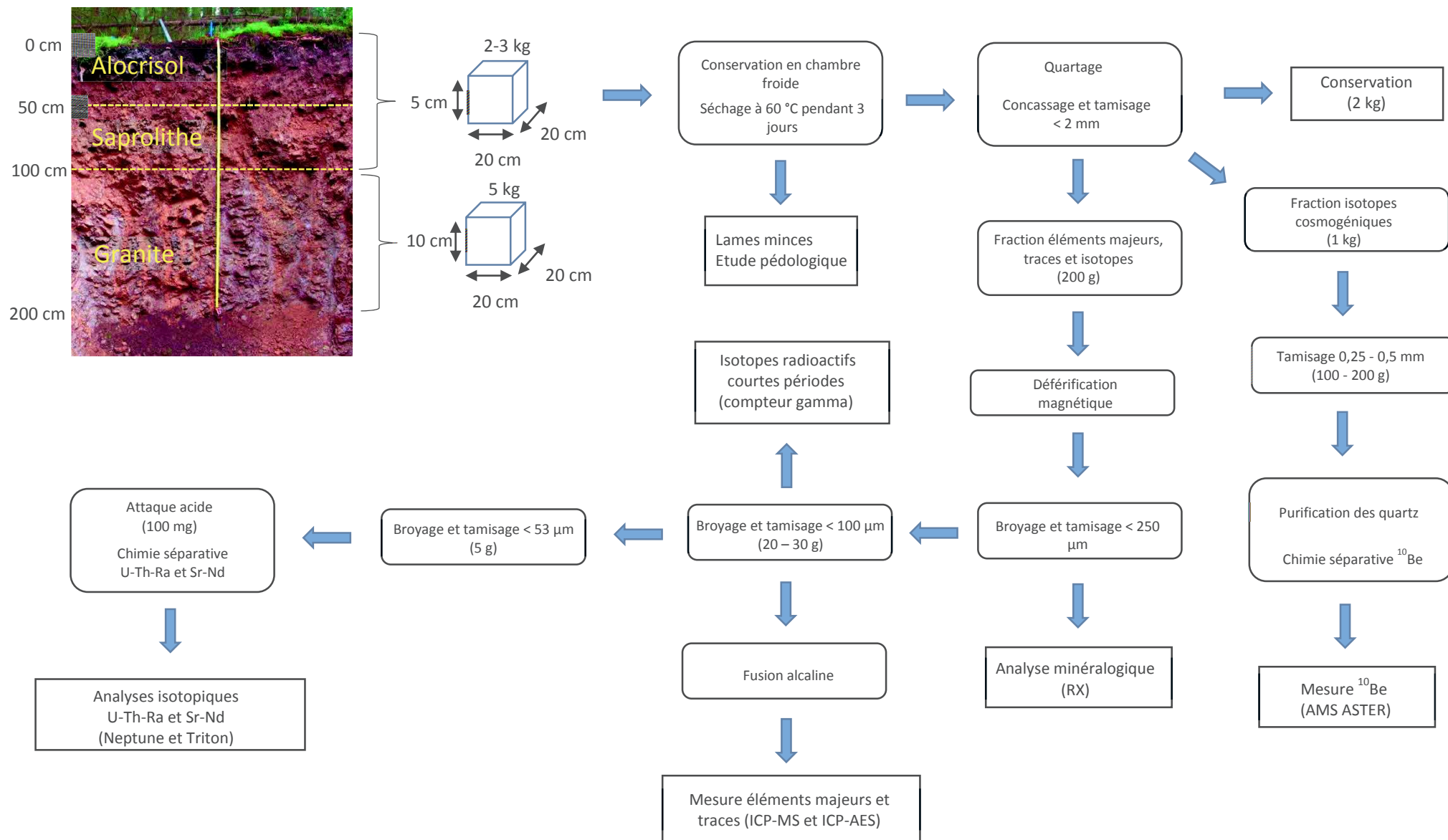


Figure II.4 : Aperçu de deux échantillons après séchage et avant le premier quartage. À gauche, un échantillon profond majoritairement constitué de blocs de granite (profondeur 160-170 cm). À droite, un échantillon de sol riche en matrice fine mais contenant quelques blocs de granite (profondeur 25-30 cm).

Ces portions non modifiées permettent de pouvoir ultérieurement effectuer des analyses sur les différentes fractions granulométriques naturelles des sols. Pour les échantillons servant aux analyses isotopiques, les fragments de végétaux et les racines éventuellement présents dans les échantillons de surface ont été retirés à l'aide d'une pince. Les échantillons sélectionnés sont concassés à la presse hydraulique et tamisés à une granulométrie inférieure à 2 mm. Ils sont ensuite quartés avec un répartiteur de chute en sous échantillons qui serviront aux analyses des éléments majeurs, des traces, des isotopes de la série de l'uranium, et des analyses du ^{10}Be in situ. L'utilisation d'un aimant puissant permet d'éliminer les éventuels débris métalliques provenant du concassage des échantillons. Pour les analyses de ^{10}Be , un second tamisage permet d'obtenir environ 150 g de fractions comprises entre 250 et 500 μm . Pour le reste des analyses, une succession d'étapes permet d'obtenir des poudres à 250, 100 et 53 μm à l'aide de broyeurs à disques et à billes d'agate. Entre chaque échantillon, le matériel de broyage est nettoyé à l'eau et au savon, avant d'être rincé puis séché à l'éthanol, et conditionné avec l'échantillon suivant. Ces mesures permettent de limiter au maximum les problèmes de contaminations croisées entre les différents échantillons. De plus, une attention particulière a été donnée aux quantités représentatives tout au long du protocole de broyage. En suivant les recommandations du constructeur du répartiteur de chute, une masse minimum d'échantillon a été conservée entre chaque étape de broyage, cette masse M (en g) définie par :

$$M = 50 * d \quad (x)$$

avec d le diamètre (en mm) des particules les plus grossières contenues dans la fraction à broyer. Par exemple, un minimum de 100 g de fraction tamisée inférieure à 2 mm est utilisé pour poursuivre les broyages vers les granulométries plus fines. Au final, les analyses aux rayons-X permettant l'identification des phases minérales présentes dans les échantillons nécessitent quelques grammes de poudre < 250 μm . Environ 30 g de poudre < 100 μm sont nécessaires pour les analyses des éléments majeurs et des traces, ainsi que les mesures des isotopes radioactifs à courte période par spectrométrie gamma. Pour les analyses des isotopes U-Th-Ra et Sr-Nd, environ 100 mg de poudre < 53 μm sont utilisées. La qualité du protocole de préparation des échantillons a été vérifiée par des duplicatas recouvrant la totalité des étapes de quartage et de broyage, ce test étant rarement effectué pour des analyses isotopiques de roche et de sol (tableau II.3). La méthodologie d'échantillonnage ainsi que l'articulation des différents procédés analytiques sont présentées de façon synthétique à la page suivante.



2.2 Méthodes analytiques pour la mesure des éléments majeurs et des traces

Les analyses des éléments majeurs présents dans les échantillons de sol et de roche (Si, Na, Ca, ect), ainsi que les éléments en trace (Sr, Nd, Rb, ect), ont été réalisées en suivant une procédure de fusion alcaline suivie par une mesure ICP-MS ou ICP-AES (analyses réalisées par R. Boutin et T. Perrone). Avant la fusion des poudres, la teneur en eau des échantillons a pu être déterminée par une pesée d'environ 1g de matière avant et après un passage à l'étuve à 110 °C. Après cette étape, la teneur en matière organique et le degré d'hydratation des phases minérales ont pu être estimés par une pesée avant et après un passage au four à 1000 °C. Une fois les échantillons déshydratés, environ 100 mg de poudre < 100 µm ont été mélangés à 750 mg de tetraborate de lithium pour chaque échantillon, afin d'abaisser la température de fusion des minéraux présents. Après un passage au four sous atmosphère d'argon, les échantillons sont mis en solution dans de l'acide nitrique avant d'être analysés par spectrométrie de masse (ICP-MS) ou optique (ICP-AES). Pour pouvoir tester la précision du protocole de fusion alcaline pour la mesure des éléments majeurs et des traces, plusieurs analyses d'un standard de contrôle international nommé le San Joaquin Soil ont été réalisées (tableau II.1, tableau II.2).

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)
San Joaquin (NIST)	65,90	13,90	2,43	2,69	4,81	0,068	0,560	1,65	2,54	0,158
San Joaquin (LHYGES)	64,15	13,68	2,48	2,73	4,81	0,069	0,561	1,64	2,41	0,170
Ecart en %	2,61	1,64	1,95	1,39	0,17	0,22	0,09	0,52	5,40	8,01

Tableau II.1 : comparaison des résultats des analyses en éléments majeurs réalisées au LHYGES pour le standard international du San Joaquin Soil avec les valeurs de référence données par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Les moyennes du LHYGES sont ici calculées à partir de 4 analyses différentes, impliquant 4 fusions alcalines différentes.

	Co mg/kg	Sr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Ba mg/kg	La mg/kg	Ce mg/kg	Ta mg/kg	U mg/kg	Th mg/kg
San Joaquin (NIST)	12,8	239	17	4,0	979	21,7	42	0,70	3,15	10,9
San Joaquin (LHYGES)	12,5	237	18	3,7	990	20,9	45	0,77	3,56	12,3
Ecart en %	2,11	0,86	8,35	7,61	1,16	3,61	7,34	10,25	12,96	12,98

Tableau II.2 : comparaison des résultats des analyses en éléments en trace réalisées au LHYGES pour le standard international du San Joaquin Soil avec les valeurs de référence données par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Les moyennes du LHYGES sont ici calculées à partir de 4 analyses différentes, impliquant 4 fusions alcalines différentes.

Les résultats des analyses et la comparaison avec les valeurs de référence montrent que les éléments majeurs sont mesurés avec une incertitude inférieure à 5 %, avec une exception pour le phosphore qui est mesuré avec une incertitude un peu moins bonne de 8 %. Pour les éléments en trace, les résultats indiquent que l'incertitude est inférieure à 10 % dans la majorité des cas. Les analyses de l'uranium et

du thorium montrent une incertitude un peu plus forte de l'ordre de 13 %. La connaissance de ces incertitudes est importante, car elles déterminent les incertitudes finales sur les bilans géochimiques servant à quantifier la mobilité des éléments chimiques et l'évolution des processus d'altération. Une propagation des incertitudes des concentrations élémentaires sera effectuée pour calculer l'incertitude finale des bilans géochimiques. Parce que la fusion alcaline fait intervenir un fondant, les concentrations en uranium et en thorium obtenues par cette méthode seront également comparées aux concentrations déterminées par la dilution isotopique, afin de vérifier la qualité de la mise en solution des échantillons lors des analyses isotopiques.

2.3 Méthodes analytiques pour le ^{10}Be in situ

Les analyses du ^{10}Be in situ ont été réalisées en suivant la méthodologie développée par les laboratoires de l'IPGS à Strasbourg et du CEREGE à Aix en Provence. Les échantillons pour l'analyse du ^{10}Be in situ, correspondant à entre 100 et 200 g de fractions tamisées entre 250 et 500 μm , sont tout d'abord traités à l'acide chlorhydrique à chaud pour éliminer les oxydes/hydroxydes et une partie de la matière organique. Plusieurs attaques en bac à ultrason utilisant une solution d'acide fluorhydrique diluée permettent ensuite d'obtenir des quartz purifiés et d'éliminer le ^{10}Be d'origine météorique (Kohl and Nishiizumi, 1992). Après ajout d'un standard porteur de ^9Be , les quartz purifiés sont dissous par l'action à chaud d'acide fluorhydrique concentré. Les solutions acides sont ensuite évaporées et les résidus solides sont rincés plusieurs fois à l'acide perchlorique pour éliminer un maximum de fluor. Après remise en solution dans de l'acide nitrique, une aliquote est réalisée pour chaque échantillon afin de mesurer les concentrations de béryllium et d'aluminium à l'ICP-AES. Une chimie séparative sur colonne utilisant l'acide chlorhydrique et les résines Biorad AG1X8 et AG50WX8 permet ensuite d'éliminer les éléments majeurs et d'isoler le béryllium en solution. L'hydroxyde de béryllium est ensuite obtenu par précipitation en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'ammoniaque concentrée. Une fois correctement rincé, l'hydroxyde de béryllium est placé dans des creusets en quartz propres, puis séché à l'étuve à 70°C. Un passage au four à 750°C permet de déshydrater l'hydroxyde, et d'obtenir l'oxyde de béryllium qui se présente sous la forme de petits cristaux blancs. Les cristaux sont ensuite broyés avec un pilon en verre propre, et mélangés avec une poudre de niobium facilitant l'ionisation du béryllium. Pour finir, les échantillons sont placés dans des cathodes, puis soumis à une force de 2,5 dN à l'aide d'une presse hydraulique afin d'obtenir un solide homogène d'aspect métallisé. Les cathodes sont finalement envoyées au laboratoire du CEREGE, et le rapport isotopique $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ des échantillons est mesuré au spectromètre par accélération ASTER. Les rapports

$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ mesurés sont extrêmement faibles, de l'ordre de 1×10^{-13} pour les échantillons et de 1×10^{-15} pour les blancs de procédure.

2.4 Méthodes analytiques pour les isotopes U-Th-Ra

Les analyses des isotopes U-Th-Ra ont été réalisées en suivant la méthodologie développée par le laboratoire du LHYGES à Strasbourg (Pelt, 2007; Granet et al., 2010; Pelt et al., 2013). Les échantillons pour l'analyse des isotopes U-Th-Ra correspondent à environ 100 mg de fractions tamisées $< 53 \mu\text{m}$. Après une pesée précise des échantillons, et l'ajout d'un spike ^{233}U - ^{229}Th et d'un spike ^{226}Ra - ^{228}Ra permettant les calculs de dilutions isotopiques, les poudres sont mises en solution par un procédé d'attaque acide. Les réseaux silicatés sont ouverts par l'action de l'acide fluorhydrique à 100°C afin de mettre en solution la totalité des éléments chimiques. La matière organique présente dans les échantillons est éliminée par l'acide perchlorique à 150°C . Les précipités fluorés éventuellement présents sont dissous par l'action de l'acide borique. La solution d'attaque finale doit impérativement être limpide, afin de s'assurer que l'équilibre isotopique spike-échantillon soit atteint. Une étape supplémentaire à 200°C , et utilisant de l'eau régale pure, est systématiquement réalisée par sécurité. Après centrifugation, les échantillons sont prêts pour la chimie séparative sur colonnes. La résine échangeuse d'anions Biorad AG1X8 permet d'isoler et de purifier les éléments U-Th alors que la résine échangeuse de cations AG50WX8 est utilisée pour isoler et purifier le Ra. Les éléments Sr, Nd et Pb sont également extraits pour faire des analyses complémentaires. Les isotopes U-Th ont été mesurés par un spectromètre de masse à source plasma et à multi-collection (MC-ICP-MS). Un standard de contrôle certifié a permis de valider la justesse des rapports isotopiques mesurés pour l'uranium (HU1) et le thorium (IRMM036). Le fractionnement de masse induit par la dispersion cinétique du plasma a été corrigé par un standard de bracketing. Pour l'uranium, ce standard de bracketing est obtenu par mélange entre un standard de contrôle (IRMM184) et le spike ^{233}U - ^{229}Th . Pour le thorium, le standard IRMM035 est utilisé comme standard de bracketing. Le radium purifié est déposé sur des filaments de rhénium et mesuré avec un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). La décroissance du rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du spike est suivie par une mesure régulière permettant de calculer la valeur du spike le jour des analyses (Pelt, 2007). L'efficacité du protocole de dissolution acide étant un point clé pour la robustesse des analyses, les concentrations U-Th obtenues par les méthodes indépendantes de la fusion alcaline et de la dilution isotopique ont été comparées (figure II.5), comme cela a été proposé comme critère de fiabilité des attaques par Bosia, 2016.

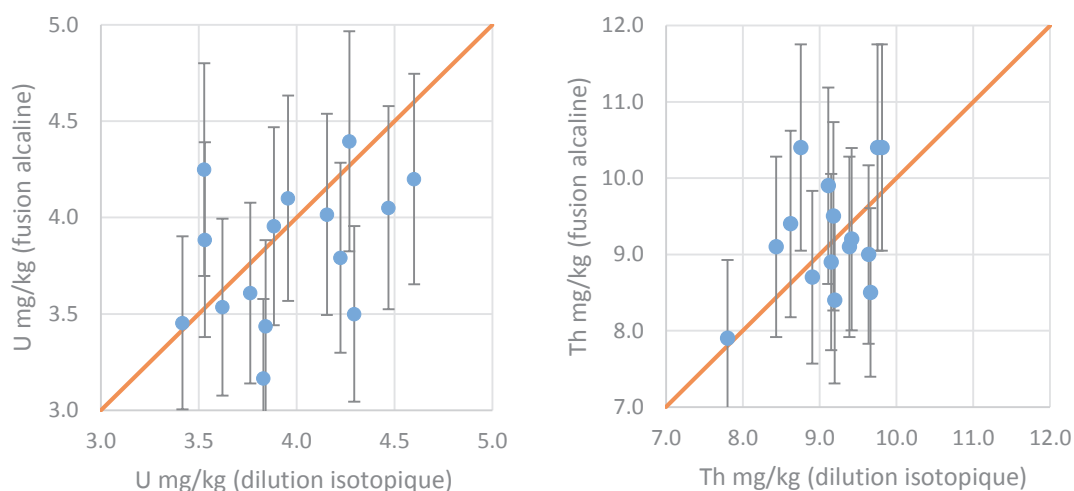


Figure II.5 : comparaison des concentrations U-Th obtenues par les méthodes de la fusion alcaline et de la dilution isotopique pour le profil d'altération du sommet. L'incertitude est de 13 % pour les concentrations U-Th mesurées par fusion alcaline. L'incertitude est de 0,2% et 0,5% pour les concentrations U et Th obtenues par dilution isotopique. La dilution isotopique est très précise, mais pouvant être affectée par des problèmes de dissolutions incomplètes. La fusion alcaline est moins précise, mais fait intervenir un fondant permettant une dissolution totale des échantillons.

En tenant compte des incertitudes, il n'y a pas de divergences systématiques observées, et les deux méthodes analytiques donnent des valeurs de concentrations similaires pour tous les échantillons. Quelques culots d'attaque ont également été analysés au MEB, et aucun résidu de minéral primaire n'a pu être observé (figure II.6).

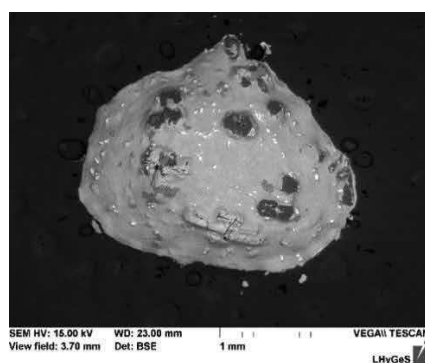


Figure II.6 : culot d'attaque analysé au MEB pour un échantillon du profil d'altération du sommet. Les résidus observés contiennent uniquement des sels secondaires et montrent que le protocole de dissolution acide permet une mise en solution totale des minéraux primaires.

Ces résultats vont dans le sens d'une mise en solution complète des échantillons par le protocole de dissolution acide utilisé pour les roches et les sols du bassin versant du Strengbach. Ceci diffère du cas de certains sédiments de rivière riches en minéraux résistants, et ayant nécessité une dissolution acide en bombes et à hautes pressions (Bosia, 2016; Bosia et al., 2016).

De façon complémentaire, des tests sur duplicatas de quartage et de broyage ont été réalisés pour évaluer la représentativité des analyses isotopiques effectuées. Les résultats montrent que la masse importante des échantillons collectés a permis d'obtenir des analyses parfaitement reproductibles pour les rapports d'activité radioactive au sein de la chaîne du ^{238}U , à savoir les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) (tableau II.3). La reproductibilité est un peu moins bonne, tout en restant correcte, pour les concentrations U-Th et les rapports d'activité faisant intervenir les isotopes provenant des deux chaînes de décroissance radioactive du ^{238}U et du ^{232}Th , comme par exemple les rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) (tableau II.3). Ce dernier point peut s'expliquer par la plus grande sensibilité à l'hétérogénéité minérale de ces rapports d'activité, les minéraux porteurs du ^{238}U et du ^{232}Th pouvant être différents, et représentés dans des proportions légèrement variables d'un duplicata à l'autre. Dans tous les cas, les différences mesurées entre les duplicatas sont beaucoup plus faibles que les variations mesurées au sein du profil entre les différents échantillons, indiquant que les interprétations réalisées dans la suite de ce travail sont basées sur des données géochimiques représentatives (tableau II.3).

	U ($\pm 0,2\%$)	Th ($\pm 0,5\%$)	Ra ($\pm 0,7\%$)	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ($\pm 0,2\%$)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ($\pm 1\%$)	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ($\pm 1,5\%$)	($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) ($\pm 1,5\%$)	($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ($\pm 1,7\%$)
STR13-53	3,528	8,622	1322	1,034	1,486	1,243	1,156	0,931
STR13-53 Q1	3,575	8,643	1344	1,032	1,499	1,257	1,155	0,936
STR13-53 Q2	3,492	8,542	1322	1,032	1,478	1,242	1,154	0,944
STR13-53 Q3	3,462	8,699	1312	1,034	1,454	1,209	1,162	0,936
STR13-45B	4,601	9,193	1658	1,011	1,653	1,524	1,072	0,984

Tableau II.3 : résultats des analyses U-Th-Ra pour les 4 mesures de l'échantillon STR13-53. Q1 est un simple duplicata de poudre avant la dissolution acide. Q2 est un duplicata recouvrant la totalité des étapes de broyage et de quartage. Q3 est un duplicata recouvrant la totalité des étapes de broyage et de quartage et ayant subi une utilisation intensive de la presse hydraulique lors du concassage afin de tester une éventuelle contamination. Les données sont également présentées pour un autre échantillon, l'échantillon STR13-45B, à titre de comparaison. Les concentrations U et Th sont exprimées en mg/kg, les concentrations de Ra en ng/kg.

Chapitre III : étude de la dynamique du régolithe

1. Présentation des caractéristiques pétrologiques et pédologiques des profils d'altération

1.1 Etude de la fracturation du granite des fosses

Une étude de l'orientation et du pendage des principales fractures a été réalisée dans les deux profils afin d'identifier les événements tectoniques majeurs à l'origine de la fracturation du substratum granitique. Les directions de fractures rhénanes N000-N030, avec un pendage vers l'est, sont particulièrement représentées dans les deux fosses et constituent le réseau de fractures dominantes (figure III.1). Ces fractures ont vraisemblablement été mises en place lors de l'ouverture du fossé Rhénan à l'Oligocène (Dezayes et al., 2010). Un second réseau comprenant des fractures avec une orientation N040-N060, mais avec un pendage vers le sud-est, est également présent dans les deux fosses. Ce réseau correspond probablement à des structures hercyniennes héritées, réactivées lors de l'extension rhénane (Dezayes et al., 2010). Pour la fosse du sommet, une autre famille correspondant à un héritage structural hercynien est orientée N080-N090, avec un pendage vers le nord (figure III.1). Ce réseau de fractures n'apparaît pas dans la fosse de la pente, ce sous échantillonnage étant probablement lié à l'orientation différente des relevés effectués sur les profils. Le réseau de fracture joue un rôle important dans la circulation de l'eau au sein du granite, car les différentes sources captées sont toutes émergentes au niveau d'un système de fracture.

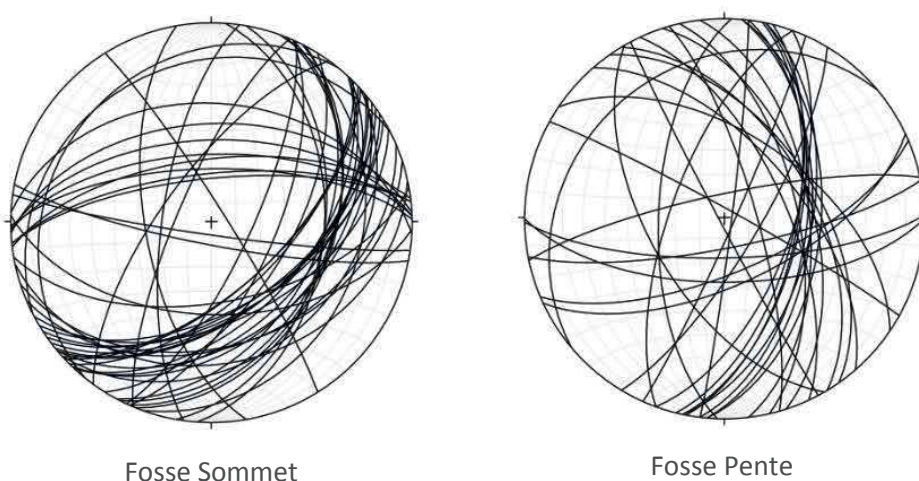


Figure III.1 : projections stéréographiques des fractures relevées dans les deux profils d'altération.

1.2 Etude pétrographique des lames minces

Quelques lames minces ont été réalisées pour les deux profils d'altération dans des blocs de granite prélevés à différentes profondeurs, de la base du socle jusqu'à la transition avec le régolithe. Ces lames minces permettent de caractériser l'évolution pétrologique du granite au cours de son altération. La description détaillée de l'ensemble des lames minces est disponible en annexe. Une synthèse des principaux résultats est présentée dans ce qui suit pour les deux profils d'altération.

Pour le profil du sommet, les quartz montrent peu d'évolution et sont légèrement fissurés mais ne présentent pas d'évidence d'altération. Au contraire, les feldspaths potassiques présentent une évolution assez continue le long du profil. Les feldspaths potassiques montrent une texture monzonitique et des macles de Carlsbad plus facilement identifiables à la base du profil, alors que les fissurations avec remplissage de séricite et de minéraux argileux sont plus fréquentes pour les échantillons peu profonds (figure III.2). Une albitisation en masse est parfois observée. Pour les feldspaths plagioclases, une évolution est également visible avec des macles polysynthétiques plus facilement identifiables à la base du profil. Des fissurations avec des remplissages d'hématite ou de minéraux argileux ainsi que des plaquages d'hématite au cœur des cristaux sont parfois observés pour les échantillons profonds, et très fréquemment observés pour les échantillons au toit du granite (figure III.2). Les biotites présentent peu d'évolution le long du profil car elles sont pratiquement totalement altérées, et seuls des fantômes de minéraux remplacés par une association de chlorite et de séricite sont visibles. En surface des fantômes, des bandes d'hématite et des petites baguettes de rutile sont présentes. Quelques fragments de biotites résiduelles sont parfois observés à la base du profil. Pour les muscovites, deux catégories semblent se dégager avec certains minéraux très peu altérés, correspondant peut être à des muscovites secondaires hydrothermales ou métamorphiques, et d'autres minéraux montrant des évidences d'altération avec la présence d'hématite et de minéraux argileux. Quelques silicates d'alumines, probablement de type andalousite, sont également observés avec deux familles: la première avec des indices d'altération assez forte avec la formation de couronnes de séricite et la présence de minéraux argileux (figure III.2), la deuxième présentant peu d'évidence d'altération. Il est également possible que des minéraux de cordiérite très altérés soient présents. Des zircons et des apatites ont aussi été observés en faible quantité, et souvent en inclusion dans les autres minéraux majeurs. Des traces d'hématite pure, des oxydes de fer, et des oxydes de manganèse ont également été décelés. Ces minéraux particuliers peuvent notamment expliquer les enrichissements locaux en manganèse ou en fer observés le long du profil d'altération.

Pour le profil dans la pente, la plus grande profondeur de la fosse réalisée permet de mettre en évidence une zone de granite moins altéré. Dans cette partie située entre 200 cm et 240 cm de

profondeur, les biotites sont bien présentes et d'assez grande taille, avec néanmoins des évidences de chloritisation et la présence de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile en surface (figure III.2). Les andalousites sont également moins altérées dans cette partie du profil, tout comme les feldspaths potassiques et les plagioclases. Au-dessus de 200 cm de profondeur, l'évolution du degré d'altération, en particulier pour les feldspaths plagioclases, est beaucoup moins continue que pour le profil du sommet. Alors que pour le profil du sommet, l'ampleur de la fracturation des feldspaths, et l'extension des plaquages d'hématite augmentent progressivement de la base au toit du granite, le profil de la pente, au contraire, montre des variations assez discontinues. Pour les feldspaths plagioclases et potassiques, le degré d'altération est très important à la base de la saprolithe, avec une altération au cœur des minéraux de feldspaths plagioclases très avancée (voir annexes, échantillon STR13-25B). Par comparaison, les feldspaths sont moins intensément altérés dans les échantillons situés dans la partie plus supérieure de la saprolithe (STR13-32, STR13-34). La biotite montre également une transition assez nette entre les échantillons du socle granitique (STR13-30B, STR13-28B), où elle est bien présente et d'assez grande taille, et les échantillons à la base de la saprolithe (STR13-25B), où elle est quasiment absente. Cette évolution non continue du degré d'altération de certains minéraux sera appuyée par d'autres résultats analytiques, qui permettront de proposer une histoire particulière de mise en place de ce profil dans la pente.

Aucun carbonate n'a été observé dans les deux profils d'altération, probablement en raison de la forte réactivité des minéraux carbonatés au contact des eaux météoriques. Ceci diffère des premières observations réalisées dans les forages, et montrant la présence de carbonates à des profondeurs beaucoup plus importantes de 10 à 100 m.

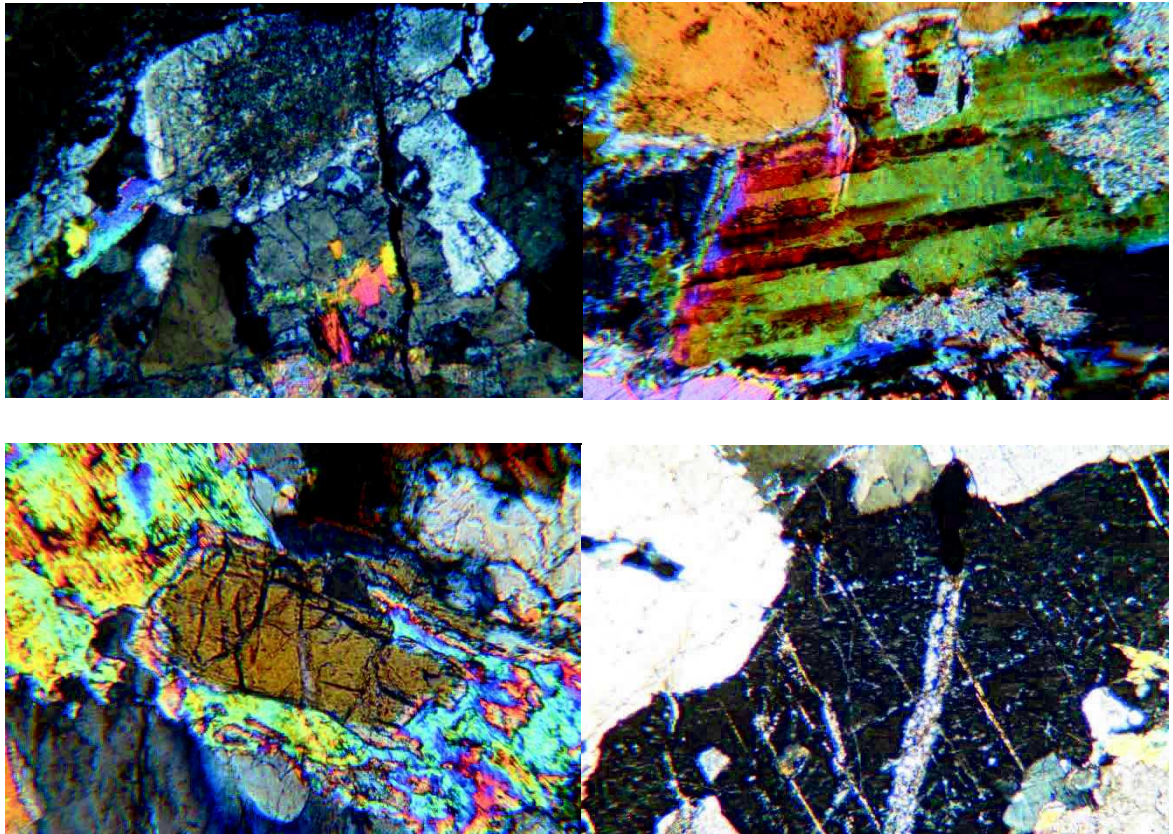


Figure III.2 : photographies de microscopie optique des échantillons des profils d'altération. En haut à gauche, altération au cœur d'un feldspath plagioclase avec albitisation en bordure et fissuration remplie par de l'hématite. En haut à droite, biotite de grande taille altérée et présentant des bandes d'hématite. En bas à gauche, silicate d'alumine altéré et présentant une couronne de séricite. En bas à droite, fissuration d'un feldspath potassique avec remplissage par du micro quartz et des minéraux argileux.

1.3 Etude pédologique des sols

En complément des investigations réalisées sur le socle granitique, une étude pédologique a été réalisée sur les deux profils d'altération pour mieux connaître les propriétés physiques et chimiques des sols. Ces analyses pédologiques permettent de donner un cadre à l'interprétation des données géochimiques acquises dans la suite de ce travail de thèse.

Au sommet, le sol est moyennement profond (50 cm), à granulométrie assez grossière, caillouteux, non battant, peu sensible au tassement et au drainage naturel correct. Il repose sur le granite du Brézouard en place et peu pénétrable par les racines. La porosité du sol reste correcte du fait d'une structure grumeleuse. C'est un sol acide avec un pH de 4,19 en surface, au potentiel forestier limité en raison des teneurs en Ca, Mg et K échangeables très faibles en surface comme en profondeur (tableau

III.1). La teneur en matière organique est très élevée en surface et élevée jusqu'à 50 cm de profondeur. Ce sol est un Alocrisol, ou d'après la classification internationale WRB un Cambisol Hyperdystric (WRB, 2006).

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (‰)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (‰)	N (‰)	C/N
Ah	0 – 22	170	138	62	81	549	0,12	161	5,37	17,4
Sal	22 – 50	139	151	64	92	554	-	61	1,48	23,6
C	50 – 85	50	108	46	69	727	-	19	0,57	19,8
CR	85 – 250	30	32	26	65	847	-	2	0,09	10,9

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO ₃ total (‰)	P205 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)					S/T
					Ca	Mg	K	Na	CEC	
0 – 22	4,19	3,05	-	0,55	0,37	0,35	0,19	-	7,71	12%
22 – 50	4,37	3,80	-	3,98	0,08	0,05	0,10	-	5,13	4%
50 – 85	4,79	4,32	-	4,26	0,08	0,02	0,07	-	1,00	16%
85 – 250	5,22	4,37	-	2,39	0,05	0,02	0,10	-	1,20	14%

Tableau III.1 : Résultats des analyses pédologiques pour le profil d'altération du sommet. La description des horizons et les analyses ont été réalisées par Sol-Conseil et l'INRA d'Arras.

Pour le profil réalisé dans la pente, le sol est plus profond (90 cm), à granulométrie assez grossière, caillouteux, non battant, peu sensible au tassement et au drainage naturel correct. Il repose sur un amas de graviers et de blocs assez peu pénétrable par les racines. La porosité du sol reste correcte du fait d'une structure grumeleuse. C'est un sol très acide avec un pH de 3,98 en surface, fortement désaturé, au potentiel forestier limité en raison des teneurs en Ca, Mg et K échangeables très faibles en surface et quasi nulles en profondeur (tableau III.2). La teneur en matière organique est très élevée en surface et élevée jusqu'à 80 cm de profondeur. Ce sol est un Podzosol Ocrique, ou d'après la classification internationale WRB un Entic Podzol (WRB, 2006). Ce Podzol Ocrique est caractérisé par un état plus avancé des processus de podzolisation que l'Alocrisol décrit au sommet du versant, impliquant une acidification plus importante des horizons de surface et un lessivage de complexes organométalliques plus marqué.

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie (‰)					Indice Battance	Matière organique		
		Argile	Limon fin	Limon grossier	Sable fin	Sable grossier		MO (‰)	N (‰)	C/N
Ah	0 – 10	170	163	68	84	515	0,18	152	4,72	18,6
AE	10 – 15	124	130	66	77	603	-	68	1,78	22,1
BPh	15 – 25	80	87	39	57	737	-	61	1,47	24,1
BPsh	25 – 45	72	111	53	80	684	-	50	1,18	24,6
BPs	45 – 80	38	91	52	67	752	-	36	0,70	29,9
IIC	80 – 130	42	138	55	44	721	-	16	0,34	27,6

Profondeur (cm)	pH eau	pH KCl	CaCO3 total (‰)	P205 Duch. (Cmol/kg)	Bases échangeables (Cmol/kg)					S/T
					Ca	Mg	K	Na	CEC	
0 – 10	3,98	2,95	-	0,41	0,46	0,33	0,52	-	8,35	16%
10 – 15	4,02	3,27	-	0,72	0,05	0,07	0,18	-	7,28	4%
15 – 25	4,26	3,67	-	1,99	0,08	0,05	0,14	-	5,75	5%
25 – 45	4,53	3,95	-	0,74	0,04	0,04	0,12	-	5,03	4%
45 – 80	4,86	4,43	-	2,07	0,05	0,02	0,06	-	1,32	10%
80 – 130	4,93	4,42	-	2,12	0,04	0,01	0,06	-	1,00	11%

Tableau III.2 : Résultats des analyses pédologiques pour le profil d'altération de la pente. La description des horizons et les analyses ont été réalisées par Sol-Conseil et l'INRA d'Arras.

Du point de vue de la structure, l'Alocrisol décrit au sommet semble s'être développé dans la continuité du socle granitique en place. Pour le Podzol Ocrique décrit dans la pente, la mise en évidence d'un amas de graviers et de blocs à la base du sol pose la question de la continuité du profil situé en contrebas du sommet. La description macroscopique suggère en effet que ce Podzol Ocrique se soit développé à partir de cet amas ressemblant à des colluvions, et pouvant provenir du sommet du versant, et non dans la continuité du socle granitique apparaissant à la base du profil. Ces hypothèses pourront être évaluées d'une manière quantitative par les analyses de ^{10}Be in situ dans les deux profils d'altération.

D'une manière générale, la forte acidité mesurée et les faibles teneurs en cations basiques échangeables des sols forment un contexte sensibilisant la végétation aux dépôts atmosphériques acides et favorisant l'apparition de carences nutritives. Les différences entre les deux profils d'altération seront abordées de façon quantitative dans la suite de ce travail, notamment avec la modélisation des isotopes U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ.

2. Etude de l'évolution du régolithe à l'échelle millénaire par la combinaison des approches isotopiques U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ : le cas du profil d'altération au sommet

Les résultats des analyses des isotopes U-Th-Ra, du ^{10}Be in situ, mais également les analyses des éléments majeurs et les analyses minéralogiques réalisées sur le profil d'altération au sommet du bassin versant du Strengbach ont fait l'objet d'une publication dans le journal scientifique EPSL (Ackerer et al., 2016). Cette publication est présentée dans ce qui suit.

Regolith evolution on the millennial timescale from combined U-Th-Ra isotopes and in situ cosmogenic ^{10}Be analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France)

J. Ackerer *(1), F. Chabaux *(1), J. Van der Woerd (2), D. Viville (1), E. Pelt (1), E. Kali (2), C. Lerouge (3), P. Ackerer (1), R. di Chiara Roupert (1), P. Négrel (3).

(1) Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, CNRS UMR 7517, University of Strasbourg (LHyGeS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France).

(2) Institut de Physique du Globe de Strasbourg, CNRS UMR 7516, University of Strasbourg (IPGS, 5 rue René Descartes, 67084 Strasbourg cedex, France).

(3) BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, France.

Corresponding Authors: fchabaux@unistra.fr, julien.ackerer2@etu.unistra.fr

Abstract

U-Th-Ra disequilibria, cosmogenic in situ ^{10}Be concentrations and major and trace element concentrations have been analyzed in a 2 m-deep weathering profile sampled at the summit of the granitic Strengbach catchment (France). The data have been used to independently estimate both the long-term regolith production and denudation rates and the weathering and erosion rates. Modeling of the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibrium variations in the lower part of the profile yields a regolith production rate of 12 ± 4 mm/kyr (30 ± 10 T/km²/yr), while modeling of the high-resolution ^{10}Be concentration profile leads to an exposure age of 19.7 ± 2.2 kyr, an inherited concentration of $15,000 \pm 1,000$ at/g in quartz and a mean denudation rate of 22 ± 10 mm/kyr (37 ± 15 T/km²/yr). The consistency between production and denudation rates suggests that, on a millennial timescale, the regolith mass balance at the summit of the catchment is close to a steady state, even if the watershed may have been impacted by Quaternary climatic changes and by recent anthropogenic perturbations (e.g., 20th century acid rain and recent afforestation efforts). The results also indicate that physical erosion is likely the dominant long-term process of regolith denudation in the catchment. Furthermore, the comparison of the long-term production and denudation rates and of weathering and erosion rates determined from the depth profile analyses with the current weathering and erosion rates estimated at the outlet of the watershed based on monitoring of the water chemistry and sediment fluxes suggests that physical erosion may have varied more than the chemical weathering flux during the last 150 kyr. Although very few other sites with U-series, in situ ^{10}Be and stream monitoring data are available for comparison, the current data suggest that (1) the mass balance steady state of regolith might be commonly achieved in soil mantled landscapes and (2) physical erosion has varied much more than chemical weathering in mid-mountain catchments over the last 10-150 kyr. These results highlight the importance of the combined analysis of U-series nuclides and in situ ^{10}Be in the same weathering profile for the determination of key geomorphic parameters, which are important to constraining landscape stability and the responses of landscapes to natural or anthropogenic forcing.

Keywords

Regolith, weathering, denudation, U-series nuclides, in situ ^{10}Be .

1- Introduction

Regolith production and denudation rates, which correspond to the rate at which bedrock is weathered into mobile regolith and removed by chemical and physical processes, are key parameters in the evaluation of landscape stability and the responses of landscapes to natural or anthropogenic forcing (e.g., Brantley et al., 2007; Banwart et al., 2011). The analytical developments made over the last decades for precisely analyzing the U-series nuclides (i.e., ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) in geological and environmental samples have led to the development of the study of U-series nuclides in soils and weathering profiles and to the definition of a theoretical framework for quantifying regolith production rates from the variations in radioactive disequilibria along a weathering profile (Dequincey et al., 2002; Chabaux et al., 2003, 2013; Dosseto et al., 2008, 2012; Ma et al., 2010). These studies were mainly based on the analysis of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th nuclides and the use of the activity ratios ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)-($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) (activity ratios will be noted hereafter with parentheses). More recently, some studies have also included the analysis of the ^{226}Ra nuclide and hence the use of the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratio (Chabaux et al., 2013; Gontier et al., 2015). Similarly, the in situ ^{10}Be depth profile methodology has enabled the estimation of both exposure age and mean denudation rate from cosmogenic isotope inventories (e.g., Brown et al., 1995; Braucher et al., 2009). This approach has been widely used to constrain the ages of alluvial terraces and fans (Anderson et al., 1996; Schaller et al., 2002; Brocard et al., 2003), as well as the long-term denudation rates of regolith (Small et al., 1999; Heimsath et al., 2000; Ferrier and Kirchner, 2008; Cui et al., 2016). However, very few studies have combined a detailed analysis of U-Th-Ra isotopes with cosmogenic in situ ^{10}Be in a single weathering profile extending from the topsoil to the bedrock. It is the aim of this work to highlight the potential of combining these two approaches to independently constrain both production and denudation rates of regolith and to show that information associated with geochemical mobility can be used to discuss the long-term evolution of the regolith.

2- Site presentation and sampling strategy

The study is performed on the Strengbach catchment, which constitutes the “Observatoire Hydrogéochimique de l’Environnement” (OHGE), one of the French critical zone observatories (<http://rnbv.ipgp.fr>). It is a small watershed of 0.8 km² located in the Vosges massif (northeastern France; Figure 1A). With altitudes ranging from 883 to 1147 m (Figures 1B and 1C), the current climate is mountainous-oceanic, with a mean annual rainfall and temperature of 1400 mm and 6°C, respectively (Viville et al., 2012). The Vosges massif experienced Pleistocene glaciations in a similar way to other central European mountains, such as the Black Forest and the Bavarian Forest (Heyman

et al., 2013). In accordance with regional climatic studies (e.g., Leroy et al., 2000), cold conditions probably persisted at the altitude of the Strengbach catchment well after the Late Glacial Maximum (LGM), and the Vosges forest cover likely developed only at the onset of the Holocene. The Strengbach site has been affected by anthropogenic deforestation associated with pastoralism, likely beginning in the Bronze Age and lasting until the end of the 19th century (Etienne et al., 2013). In the 20th century, the lower grazing pressure led to natural and artificial afforestation in several places in the Vosges massif. In the Strengbach catchment, the return to a densely forested cover is due to the planting of spruce stands at the beginning of the 20th century. The catchment is currently covered with a mixed spruce and beech forest interspersed with small clearings. The bedrock is a base-poor late Hercynian granite and is covered by a 50 to 100 cm-thick brown acidic soil (Hyperdystric Cambisol; WRB 2006). The granitic bedrock was hydrothermally overprinted, with the degree of hydrothermal alteration decreasing from the northern to the southern part of the watershed (Fichter et al., 1998).

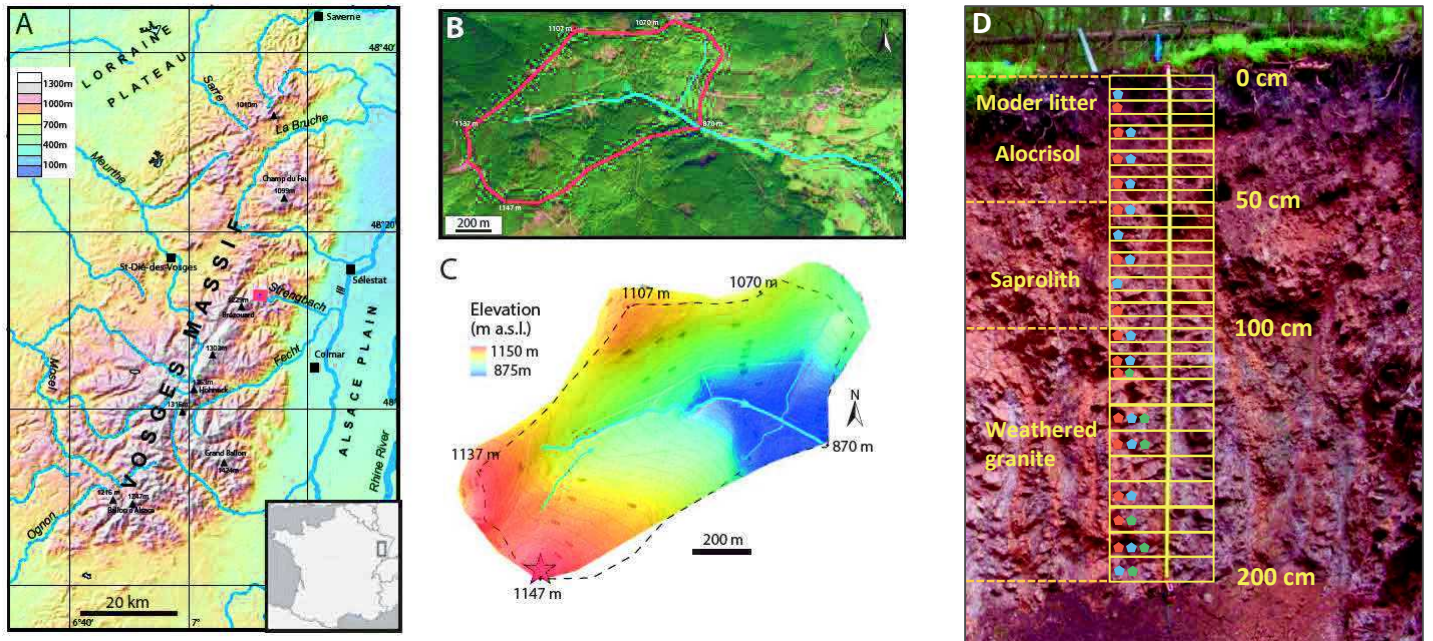


Figure 1: a) Regional map of the Vosges massif and location of the Strengbach catchment. b) Contour of the Strengbach watershed. c) Topographic map of the Strengbach watershed and location of the studied weathering profile (map from OHGE). d) Sampling of the weathering profile. The pedological observation led to division of the weathering profile into 3 zones: the soil from 0 to 50 cm, the saprolite from 50 to 100 cm and the granitic weathered bedrock from 100 to 200 cm. Each box in the column represents a collected sample. Red and blue dots indicate samples for which isotopic U-Th-Ra and in situ ¹⁰Be analyses have been performed, respectively. Green dots indicate samples for which thin sections have been performed.

To investigate the recent Quaternary weathering of the granitic bedrock and the denudation rate of the soil, a sampling profile has been collected on the summit of the less hydrothermally altered part of the watershed. This location avoids the presence of colluvial deposition and corresponds to the best

strategy ensuring that saprolite and soil are genetically linked to the underlying bedrock and likely formed along the main vertical weathering direction. A 2 m-deep and 3 m-wide pit was dug, and the samples were collected in the middle part of the pit front (Figure 1D). Thirty-two bulk samples of ≈ 5 kg each were collected along the profile with a sample every 5 cm within the soil and the saprolite and every 10 cm within the fractured bedrock. The large mass collected per sample is necessary to ensure a representative analysis of the weathering profile developed on the coarse-grained granite (Gy, 1992). For each sample in the upper part of the profile (0-100 cm), the fine fraction density was obtained by weighing a known volume of soil sampled with a steel cylinder. The proportion of blocks, defined here as coarse fragments (>10 cm), was estimated via macroscopic description and photos. The bulk density of each sample was then calculated by combining the fine fraction density and the density of blocks with respect to the proportion of blocks in the horizon. For the blocks, a constant density of 2700 kg/m^3 is used, on the basis of granitic bedrock density measurements. A sequential crushing and rigorous quartering process was then performed to obtain representative subsamples for mineralogical analyses by X-ray diffraction (XRD), and for geochemical and isotopic analyses.

3- Analytical methods

3.1 Mineralogical and major and trace element analysis

The determination of the sample mineralogical compositions are given in Electronic Appendix A. Six thin sections of rock samples were collected at regular intervals within the granitic bedrock (Figure 1D). Major and trace element concentrations of the samples were analyzed following the technique classically used at the LHyGeS (Strasbourg, France; e.g., Prunier et al., 2015). The quality of the analysis was checked by measuring the San Joaquin soil standard (NIST SRM 2709a). The overall uncertainty is $<5 \%$ for the major element and $<10 \%$ for the trace element concentrations (Table 1).

Sample	Depth (cm)	Type	Bulk density (g/cm ³)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (1000 °C) (%)	Ta (mg/kg)	Zr (mg/kg)
STR13-41	12.5	Soil	1.0	73.20	12.05	0.16	1.70	4.55	0.21	1.30	0.011	0.18	0.27	4.79	2.3	81.0
STR13-43	22.5	Soil	1.5	69.30	13.49	0.18	2.10	4.96	0.26	1.71	0.021	0.21	0.48	5.51	2.7	73.0
STR13-45	32.5	Soil	1.2	68.50	14.03	0.27	2.40	4.99	0.32	1.69	0.027	0.22	0.59	4.85	2.9	70.0
STR13-47	42.5	Soil	1.7	68.10	14.72	0.33	2.66	5.19	0.36	1.70	0.034	0.22	0.56	4.08	2.4	71.0
STR13-49	52.5	Soil	1.7	70.20	13.99	0.29	2.45	5.09	0.30	1.53	0.032	0.20	0.50	3.22	2.7	67.0
STR13-51	62.5	Saprolite	2.0	70.10	14.36	0.34	2.57	5.05	0.34	1.57	0.032	0.20	0.51	2.96	2.7	62.0
STR13-53	72.5	Saprolite	2.1	70.60	14.08	0.23	2.25	5.30	0.26	1.59	0.030	0.18	0.41	2.52	2.7	62.0
STR13-53 ²	72.5	Saprolite	2.1	71.20	13.94	0.32	2.39	5.07	0.34	1.60	0.030	0.19	0.42	–	–	–
STR13-53 ³	72.5	Saprolite	2.1	70.70	13.77	0.34	2.47	5.09	0.34	1.58	0.030	0.18	0.42	–	–	–
STR13-55	82.5	Saprolite	2.1	69.50	14.76	0.29	2.30	5.13	0.39	2.04	0.037	0.22	0.42	2.82	3.3	67.0
STR13-57	92.5	Saprolite	2.4	69.60	14.56	0.32	2.45	5.18	0.39	2.08	0.028	0.20	0.35	2.39	3.1	61.0
STR13-59	102.5	Bedrock	2.5	70.20	14.87	0.35	2.58	5.23	0.20	1.82	0.023	0.20	0.35	2.26	3.1	64.0
STR13-61	112.5	Bedrock	2.6	71.80	14.50	0.30	2.20	5.34	0.20	1.38	0.020	0.16	0.39	2.17	2.8	67.0
STR13-41B	117.5	Bedrock	2.7	71.60	14.80	0.30	2.50	5.35	0.20	1.19	0.020	0.15	0.34	1.97	2.5	64.0
STR13-42B	135	Bedrock	2.7	72.60	14.30	0.30	2.30	5.23	0.25	1.31	0.022	0.18	0.31	1.87	2.6	67.0
STR13-43B	145	Bedrock	2.7	72.60	14.38	0.28	2.37	5.10	0.26	1.25	0.027	0.17	0.33	1.59	2.8	70.0
STR13-45B	165	Bedrock	2.7	72.10	14.19	0.26	2.22	5.16	0.20	1.41	0.032	0.16	0.31	1.83	2.6	77.0
STR13-46B	175	Bedrock	2.7	71.80	14.20	0.30	2.60	5.46	0.26	1.27	0.017	0.15	0.33	1.7	2.5	70.0
STR13-47B	185	Bedrock	2.7	72.40	14.38	0.28	2.33	5.13	0.39	1.16	0.016	0.16	0.32	1.57	2.7	69.0

Table 1 : Some chemical and physical characteristics of the studied weathering profile. Major and trace element concentrations were determined by conventional tetraborate alkaline fusion followed by mass spectrometry and atomic emission spectrometry measurements (ICP-MS and ICP-AES procedure) (uncertainty <5 % for major element and <10 % for trace element concentrations). STR13-53² is a dissolution powder duplicate. STR13-53³ is a quartering duplicate that encompasses the whole crushing process.

3.2 U-Th-Ra isotopes

For the U-Th-Ra analysis, each subsample consists of approximately 100 mg of 53 µm powdered bulk sample. Subsamples were weighed and spiked with both a mixed artificial ²³³U-²²⁹Th spike and a ²²⁸Ra enriched spike to measure the isotopic ratios and U-Th-Ra concentrations by isotopic dilution, using the protocol developed in the LHyGeS (Strasbourg, France; Granet et al., 2010; Chabaux et al., 2013; Pelt et al., 2013). The powders were first digested in PFA beakers using combinations of HF, HNO₃, HCl, HClO₄ and H₃BO₃ acids at 100-200°C, and U, Th, and Ra were then separated and purified by ion exchange chromatography using Biorad anionic resin. U and Th isotopes were measured on a plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS Neptune), and the ²²⁶Ra isotope was measured on a thermal ionization mass spectrometer (TIMS Triton, Table 2). The precision and accuracy of the analyses are checked by regular analysis of liquid standards (HU1 U, IRMM036 Th and ²²⁸Ra-spike), the rock standard BCR-2 and sample replicates. The (²³⁴U/²³⁸U) activity ratio was 0.9992±0.0018 for HU1 (2σ, N=19) and the ²³²Th/²³⁰Th isotope ratio was 326284±2855 for IRMM036 (2σ, N=21). The (²³⁴U/²³⁸U), (²³⁰Th/²³⁴U), (²³⁰Th/²³²Th) and (²²⁶Ra/²³⁰Th) activity ratios for BCR-2 were 1.0028±0.0018, 1.0045±0.0104, 0.8824±0.0076 and 0.9946±0.0078 (2σ, N=2), respectively. The mean U and Th blank concentrations were 46 pg and 157 pg, respectively, whereas the Ra concentrations were below the detection limit. These blank concentrations were all negligible compared to the measured quantities of U, Th and Ra. Inter-session standard and duplicate measurements enabled estimation of the analytical uncertainty in the calculated U-Th-Ra radioactive activity ratios. The analytical uncertainty is 0.2 % for (²³⁴U/²³⁸U), 1.5 % for (²³⁰Th/²³⁴U) and 1.7 % for (²²⁶Ra/²³⁰Th) activity ratios.

Sample	Depth (cm)	U (mg/kg)	Th (mg/kg)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁰ Th/ ²³⁴ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)
STR13-41	12.5	3.417	7.800	1.021	1.412	1.036	0.986
STR13-43	22.5	3.621	8.904	1.026	1.433	1.130	1.027
STR13-45	32.5	4.224	9.752	1.025	1.495	1.105	0.928
STR13-47	42.5	3.830	9.636	1.029	1.440	1.158	0.974
STR13-49	52.5	3.763	9.179	1.024	1.471	1.150	0.992
STR13-53	72.5	3.528	8.622	1.034	1.486	1.156	0.931
STR13-53 ²	72.5	3.575	8.643	1.032	1.499	1.155	0.936
STR13-53 ³	72.5	3.462	8.699	1.034	1.454	1.162	0.936
STR13-57	92.5	3.841	9.387	1.040	1.519	1.175	0.944
STR13-59	102.5	4.155	9.810	1.036	1.544	1.158	0.949
STR13-61	112.5	3.884	9.111	1.025	1.517	1.140	0.966
STR13-41B	117.5	3.531	8.753	1.016	1.392	1.114	0.999
STR13-42B	135	3.957	8.433	1.024	1.623	1.109	0.963
STR13-43B	145	4.294	9.659	1.015	1.504	1.094	0.963
STR13-45B	165	4.601	9.193	1.011	1.653	1.072	0.984
STR13-46B	175	4.470	9.415	1.006	1.531	1.052	1.008
STR13-47B	185	4.269	9.149	0.987	1.451	1.034	0.988

Table 2: U-series data. U and Th concentrations are calculated from isotopic dilution. The uncertainties are at the 2σ level: 0.2 % and 0.5 % for U and Th concentrations, 0.2 % for (²³⁴U/²³⁸U), 1 % for (²³⁰Th/²³²Th), 1.5 % for (²³⁰Th/²³⁴U) and 1.7 % for (²²⁶Ra/²³⁰Th) activity ratios. STR13-53² is a dissolution powder duplicate. STR13-53³ is a quartering duplicate that encompasses the whole crushing process. For the activity ratio calculation, the following radioactivity constants were used: $\lambda_{232}=4.948\times10^{-11}\text{ yr}^{-1}$, $\lambda_{230}=9.158\times10^{-6}\text{ yr}^{-1}$, $\lambda_{234}=2.826\times10^{-6}\text{ yr}^{-1}$, $\lambda_{238}=1.551\times10^{-10}\text{ yr}^{-1}$, and $\lambda_{226}=4.335\times10^{-4}\text{ yr}^{-1}$ (Akovali, 1996; Cheng et al., 2000).

3.3 In situ ¹⁰Be isotope

For the in situ ¹⁰Be analysis, each subsample consists of 150 g of 250-500 μm sieved powder obtained from quartering the 2 mm crushed bulk samples. Oxides and organic matter were removed by HCl leaching, and a sequential HF dissolution was performed to remove the meteoric ¹⁰Be and obtain purified quartz (e.g., Nishiizumi et al., 1989). After addition of a ⁹Be carrier, the purified quartz was dissolved, and beryllium separation and purification were performed by ion exchange chromatography. After hydroxylation and targeting, the ¹⁰Be/⁹Be ratios were measured by accelerator mass spectrometry at ASTER (CEREGE, University of Aix-Marseille, France). The ¹⁰Be/⁹Be ratios of the blanks and samples are approximately 1×10^{-15} and 1×10^{-13} , respectively. The overall analytical uncertainty is <5 % for the calculated ¹⁰Be concentrations (Table 3).

Sample	Depth (cm)	Integrated density (g/cm ³)	Mass of quartz (g)	Total ⁹ Be (mg)	¹⁰ Be/ ⁹ Be	± (%)	In situ ¹⁰ Be (at/g quartz)	± (%)
STR11-3	7	0.88	25.02	0.477	1.47E-13	3.1	188144	3.5
STR13-43	22.5	1.19	17.23	0.285	1.55E-13	3.4	171954	3.9
STR13-45	32.5	1.20	19.72	0.293	1.65E-13	4.0	163601	4.5
STR13-47	42.5	1.27	14.68	0.290	1.16E-13	3.9	153162	4.4
STR13-49	52.5	1.34	22.54	0.287	1.70E-13	3.9	144995	4.4
STR13-51	62.5	1.41	18.60	0.277	1.32E-13	3.3	131079	3.9
STR13-53	72.5	1.49	23.79	0.281	1.45E-13	3.8	114030	4.3
STR13-55	82.5	1.56	22.03	0.252	1.23E-13	3.2	97672	3.7
STR13-59	102.5	1.73	22.45	0.303	8.75E-14	3.9	78918	4.4
STR13-61	112.5	1.80	18.32	0.274	6.39E-14	4.0	63992	4.5
STR13-42B	135	1.96	29.31	0.291	8.49E-14	3.9	56360	4.4
STR13-43B	145	2.01	40.35	0.248	1.09E-13	5.2	44712	5.5
STR13-45B	165	2.09	38.00	0.278	7.48E-14	4.5	36532	4.9
STR13-47B	185	2.16	48.84	0.268	8.31E-14	3.9	30440	4.4
STR13-49B	205	2.21	57.09	0.280	8.55E-14	3.8	28057	4.3

Table 3: In situ ¹⁰Be data for the studied weathering profile. The elevation is 1147 m a.s.l. The latitude and longitude are 48°12'29.4"N and 7°11'30.3"E, respectively. There is no shielding correction due to the summit location of the profile. The surface production rates were determined with the CRONUS online calculator (Balco et al., 2008) and are 12.17 at/g/yr and 0.266 at/g/yr for spallation and muons, respectively. The total ⁹Be represents the carrier and natural ⁹Be of the samples (ICP-AES measurements). AMS analysis calibration was performed with a BeO NIST 4325 standard at ASTER. ¹⁰Be/⁹Be are blank corrected values. Uncertainties include AMS analysis, carrier mass and blank uncertainties.

4- Determination of the regolith production rate, denudation rate and chemical mobility

4.1 Regolith production rate from U-Th-Ra disequilibria

The principle of determination of the regolith production rate from the analysis of U-Th-Ra disequilibria has been detailed in previous studies (e.g., Dosseto et al., 2008, 2012; Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2011, 2013). The approach is based on the analysis of samples collected along the main weathering direction, in the present case the vertical direction. For samples in the weathering zone, as the time variation of nuclide mobility during water rock interactions is not known *a priori*, the time evolution of radioactive nuclides, is classically described in terms of continuous processes involving, in addition to the radioactive decay laws, loss and gain processes represented by first-order kinetic rate laws for the loss processes and zero-order kinetic rate laws for the gain processes. For the ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²²⁶Ra system, this leads to the following equations:

$$\frac{d^{238}\text{U}}{dt} = f_{238}^{238}\text{U}_0 - k_{238}^{238}\text{U} - \lambda_{238}^{238}\text{U} \quad (1)$$

$$\frac{d^{234}\text{U}}{dt} = f_{234}^{234}\text{U}_0 + \lambda_{238}^{238}\text{U} - k_{234}^{234}\text{U} - \lambda_{234}^{234}\text{U} \quad (2)$$

$$\frac{d^{230}\text{Th}}{dt} = f_{230}^{230}\text{Th}_0 + \lambda_{234}^{234}\text{U} - k_{230}^{230}\text{Th} - \lambda_{230}^{230}\text{Th} \quad (3)$$

$$\frac{d \text{}^{226}\text{Ra}}{dt} = f_{226} \text{}^{226}\text{Ra}_0 + \lambda_{230} \text{}^{230}\text{Th} - k_{226} \text{}^{226}\text{Ra} - \lambda_{226} \text{}^{226}\text{Ra} \quad (4)$$

where λ_i , k_i and f_i are the radioactive decay, loss and gain constants (in yr^{-1}), respectively, for the radionuclides i (i.e., ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{226}Ra). In the equations, t is the time elapsed between the reference weathering state and its current state. For simplification during the equation-solving procedure, the input fluxes are expressed as a proportion of the number of atoms of nuclides added per year to the initial sample. The loss (k) and gain (f) terms used in the equations are usually assumed to be constant with time for the purpose of simplicity and tractability (e.g., Dequincey et al., 2002; Dosseto et al., 2008; Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2013). The mean production rate of regolith, P (in mm/kyr), can be estimated through the resolution of the above equation system and the determination of the age Δt (in kyr) of a sample relative to a reference sample from deeper in the profile at a distance Δh (in mm) along the weathering direction. For isovolumetric weathering, P is given by the following equation:

$$P = \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (5)$$

As the gain and loss coefficients in equations 1-4 are not known and the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra analyses yield only three independent data per sample, namely the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratios, the analysis of only one sample (in addition to a reference sample) is not sufficient to determine the weathering production rate P . The mathematical formalism developed to retrieve such time information assumes that the gain and loss coefficients (k_i and f_i) of the model can be considered constants, at least for a part of the profile from which several different samples can be collected and analyzed. The measured ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratios of each sample are used to determine the mobility parameters of the model and the age of different samples relative to the reference sample. The numerical solutions are obtained using a stochastic quantum particle swarm optimization scheme (more details in Chabaux et al., 2013), which minimizes the sum of the squared differences between the measured and estimated activity ratios. The parameter solutions that allow the model to fit the observed activity ratios within 1 % error are retained and averaged to obtain a set of optimized output parameter values. The uncertainties in the parameter estimates are calculated as two-sigma standard deviations on the mean parameter estimate. It is important to stress here that such modeling approaches only give mean long-term values, i.e., over several kyr or 10 kyr, for regolith production rates and nuclide gain and loss parameters.

4.2 Regolith denudation rate from in situ ^{10}Be depth profile

As with U-series disequilibrium methodology for regolith production rate, the depth variations of in situ ^{10}Be concentrations within a weathering profile are recognized as a powerful approach to constrain geomorphologic parameters, including the mean denudation rate of a regolith (e.g., Siame et al., 2004; Dosseto and Schaller, 2016). In situ ^{10}Be is produced at the surface of the Earth by the interaction of cosmic rays and rock atomic nuclei (Brown et al., 1995). By taking into account (1) the different attenuation lengths of secondary neutrons and muons, which produce ^{10}Be mainly in surface horizons for neutrons and at greater depths for muons (Kim and Englert, 2004), and (2) their relative contribution to the total produced ^{10}Be , the depth variations of in situ ^{10}Be concentrations within a weathering profile is given by (e.g., Siame et al., 2004; Braucher et al., 2009):

$$\begin{aligned} C(t, d, z) = & C_0 \exp(-\lambda t) + \frac{P_0 * P_n}{\frac{\rho d}{K_n} + \lambda} \exp\left(\frac{-\rho z}{K_n}\right) \left(1 - \exp\left(-t\left(\frac{\rho d}{K_n} + \lambda\right)\right)\right) \\ & + \frac{P_0 * P_{nm}}{\frac{\rho d}{K_{nm}} + \lambda} \exp\left(\frac{-\rho z}{K_{nm}}\right) \left(1 - \exp\left(-t\left(\frac{\rho d}{K_{nm}} + \lambda\right)\right)\right) \\ & + \frac{P_0 * P_{fm}}{\frac{\rho d}{K_{fm}} + \lambda} \exp\left(\frac{-\rho z}{K_{fm}}\right) \left(1 - \exp\left(-t\left(\frac{\rho d}{K_{fm}} + \lambda\right)\right)\right) \quad (6) \end{aligned}$$

where t is the exposure age of the profile (in yr), d is the mean denudation rate (in cm/yr), z is the depth of each sample (in cm), C_0 is the initial concentration from previous exposure (in atoms/g quartz), λ is the radioactive decay of the ^{10}Be (in yr^{-1}) and ρ is the integrated density of each sample (in g/cm^3). P_0 is the total production rate of ^{10}Be at the surface of the soil (12.17 at/g/yr and 0.266 at/g/yr for spallation and muons, respectively, determined with the CRONUS online calculator; Balco et al., 2008). P_n , P_{nm} and P_{fm} are the relative contributions of 97.85, 1.5 and 0.65 % to the total production and K_n , K_{nm} and K_{fm} are the effective attenuation lengths of 150, 1500 and 5300 g/cm^2 , for secondary neutrons, negative muons and fast muons, respectively (Braucher et al., 2009). The depth variations of in situ ^{10}Be concentrations in a weathering profile can thus be used to estimate the exposure age and the mean denudation rate of a regolith, in addition to the inherited ^{10}Be concentration, without any steady state assumption.

4.3 Chemical mobility and volumetric variation

In addition to the determination of regolith production and denudation rates from the above approaches, the chemical mobility and volumetric variation associated with the weathering processes

can be estimated through the analysis of major and trace element concentrations. Based on the presence of an immobile element j , the chemical mobility of an element i during weathering can be quantified by mass transfer coefficients (Brimhall et al., 1991), as defined by the following:

$$\tau_i = \left(\frac{C(i)_{sample} * C(j)_{bedrock}}{C(i)_{bedrock} * C(j)_{sample}} - 1 \right) \quad (7)$$

where $C(i)_{sample}$ and $C(i)_{bedrock}$ represent the concentrations of the element i for a given sample and for the deepest bedrock sample and $C(j)_{sample}$ and $C(j)_{bedrock}$ represent the concentrations of the immobile element j for a given sample and for the deepest bedrock sample, respectively. Positive or negative τ_i values imply the gain or loss, respectively, of the element i relative to the deepest bedrock sample, taken here as the reference rock. In addition, the chemical depletion fraction (Riebe et al., 2003), allows an estimation of the denudation fraction due to chemical weathering between the reference bedrock sample and a given sample and is defined by the following:

$$CDF = \left(1 - \frac{C(j)_{bedrock}}{C(j)_{sample}} \right) \quad (8)$$

It is also possible to estimate the relative volume variation associated with rock weathering between two considered levels by the volumetric strain index calculation (Brimhall et al., 1991; Riebe et al., 2003):

$$\varepsilon = \left(\frac{C(j)_{bedrock} * d_{bedrock}}{C(j)_{sample} * d_{sample}} \right) - 1 \quad (9)$$

where $d_{bedrock}$ and d_{sample} are the bulk density values of the bedrock and the considered sample, respectively. Values of ε close to zero imply isovolumetric weathering, while positive or negative values indicate expansion or compaction, respectively.

5- Results

5.1 Mineralogical and geochemical variations within the weathering profile

The whole rock XRD analyses are presented in Appendix A and in Table EA1. These data along with the thin section observations are consistent with previously published data for the Strengbach site (e.g., Fichter et al., 1998) and indicate that quartz and muscovite do not present any significant evidence of

weathering in the granitic bedrock. Biotite is weathered at all depths and replaced by clays, sericite and hematite. The K-feldspar and plagioclase crystals show structural and mineralogical evolution from the base to the top of the granite, with a higher density of clay filled cracks in samples from the granite top. Carlsbad and polysynthetic twins are identifiable at the granite base, while it is more difficult to recognize them at the granite top. The analysis of the <2 μm clay fraction (Table EA1) indicates that the clay composition is relatively homogeneous within the granitic bedrock and is dominated by illite (40 to 60 % illite, 20 to 30 % inter-stratified illite/smectite, 5 to 25 % of smectite and 5 to 10 % of kaolinite). The clay composition is different and more variable in the soil, where the smectite and inter-stratified clays become dominant (60 to 70 %) followed by the illite (20 to 30 %) and kaolinite (5 to 10 %). These data show a significant increase in supergene alteration from the base to the top of the profile, in accordance with the increase in the loss on ignition (LOI, Table 1).

The variations in the major and trace element concentrations within the weathering profile (Table 1) have been used to estimate the chemical mobility associated with weathering by the calculation of the mass transfer coefficients. For this calculation, Ti is often considered one of the best-suited immobile elements (e.g., Egli et al., 2006). For the tau calculation, the normalization to Ti rather than to Zr concentration has been preferred, even if Zr can be considered immobile in such environment (Rihs et al., 2011). The reason is the better analytical precision obtained for the Ti concentrations (3%) than for Zr ($\approx 10\%$), which leads to a better precision of the tau value determined with Ti ($\approx 10\%$) than with Zr ($\approx 20\%$). The calculation of relatively constant ratios within the profile between Ti and other elements usually considered immobile, such as Ta (not shown) and Th (Figure 2c), especially in the deeper part of the profile, reinforces the assumption that Ti is mainly immobile during weathering. Tau values indicate no significant mobility for the main major elements (Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , and SiO_2) in the deeper part of the granitic profile below 100 cm depth (Figure 2a). The depletion becomes significant in the regolith portion above 100 cm depth, with chemical mobility trends that differ from one element to another, especially in the uppermost part of the soil known to be significantly affected by biological processes, vegetation cycling and atmospheric deposition (e.g., Stille et al., 2011; Gangloff et al., 2014). In this upper part of the profile, the volumetric strain index indicates a significant expansion of the soil horizons, with ε values from 50 to 150 %, while deeper in the profile, in the granite and saprolite horizons, the weathering is nearly isovolumetric (Figure 3b).

As for tau values, the depth variations in the U/Th concentration ratios measured by isotopic dilution, which are more precisely estimated than the tau values, allow for subdividing the profile into two main zones, with U loss in the lower part of the profile, which gradually increases upwards up to approximately a depth of 100 cm, and a U/Th ratio increase toward the surface above 100 cm (Figure 2b). This increase might indicate Th migration due to complexation with organic colloids, as observed

at other sites (Rihs et al., 2011), or U inputs from external atmospheric deposition, as suggested in other contexts (Pelt et al., 2013; Chabaux et al., 2013). Regardless of the precise origin of this increase, the U/Th data confirm that the transition between granitic bedrock and regolith at a depth of approximately 100 cm vertically divides the weathering profile into two distinct zones that are marked by different chemical mobility values and likely exhibit specific weathering processes.

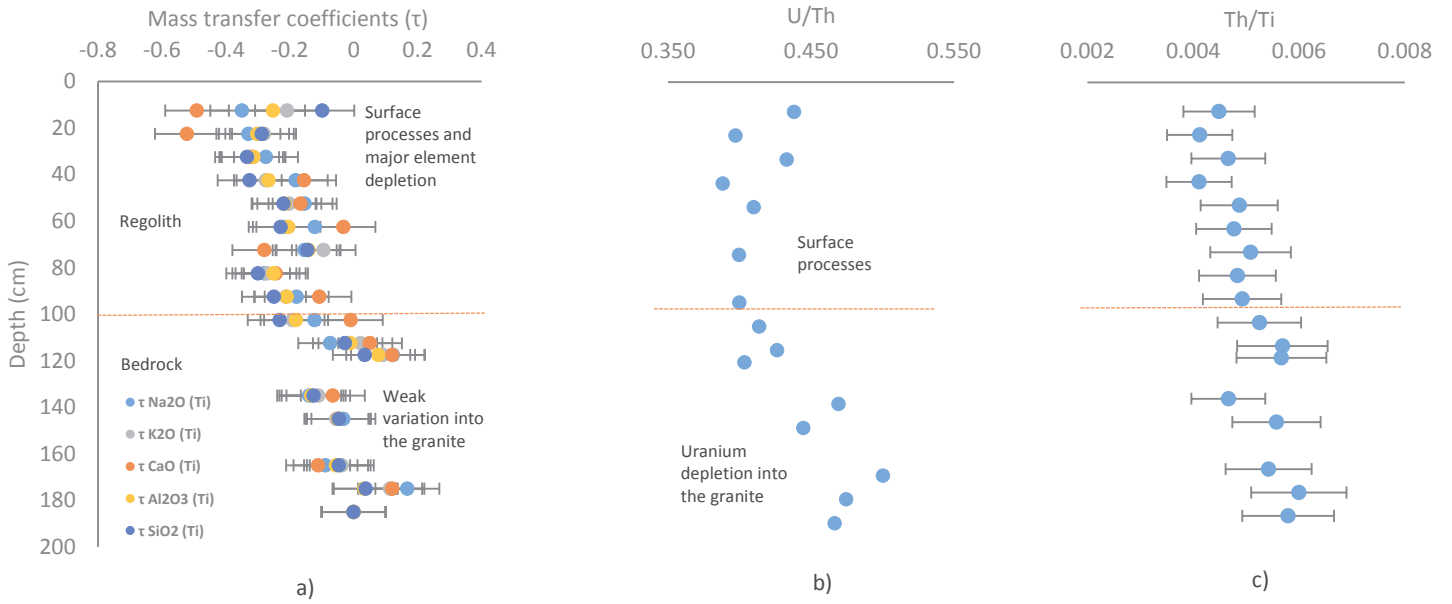


Figure 1: a) Mass transfer coefficients calculated from equation 7. The uncertainty is calculated from elemental concentration uncertainty propagation and is <20 % (error bars show 20 % level). b) U/Th ratio. The U and Th concentrations are calculated from isotopic dilution. The uncertainty is 0.2 % for U, 0.5 % for Th and is within size point. c) Th/Ti ratio. The Ti and Th concentrations are calculated from alkaline fusion. The uncertainty is <15 % (error bars show 15 % level).

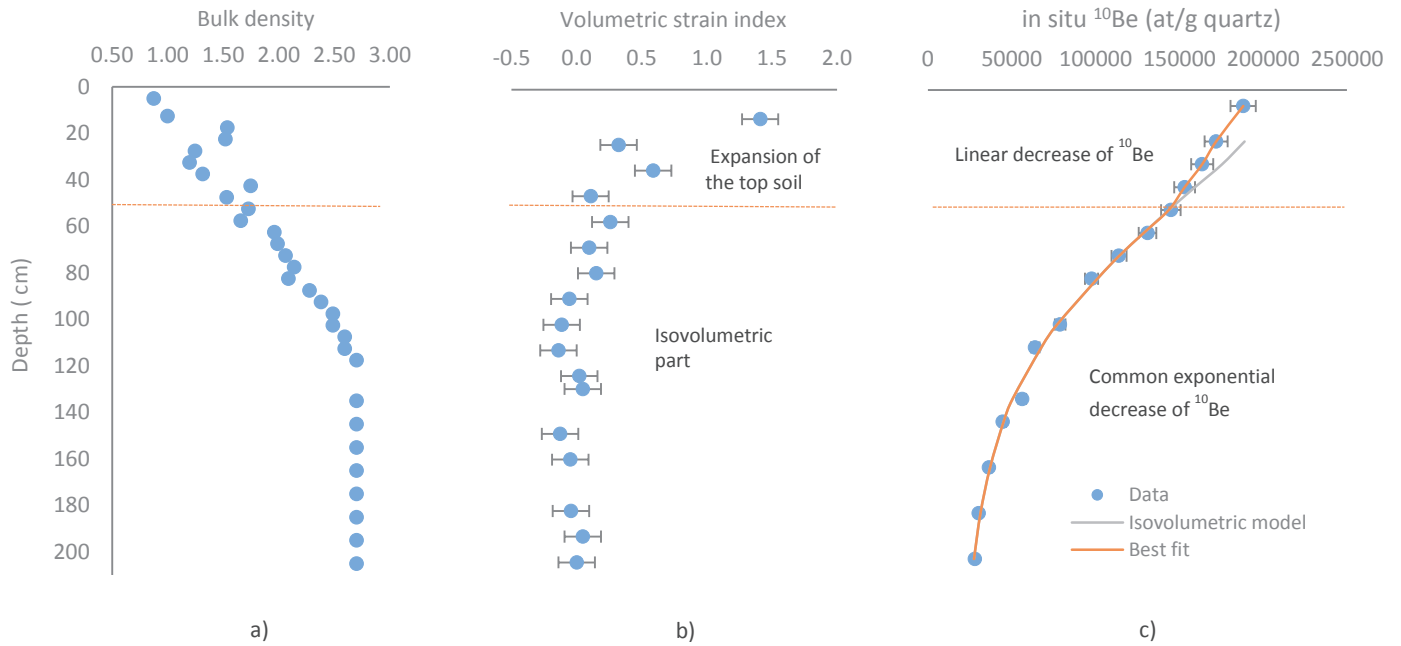


Figure 3: a) Bulk density calculated by combining the fine fraction density and the density of blocks with respect to the proportion of blocks in each horizon. For the bedrock and the blocks of granite, a constant density of 2700 kg/m^3 is assumed. b) Volumetric strain index calculated from equation 9. Uncertainty is calculated from elemental concentration uncertainty propagation and is $<10\%$ (error bars show 10 % level) c) ^{10}Be depth profile. In blue: measured ^{10}Be concentrations. Uncertainty is $<5\%$ (error bars show 5 % level). In red: best fit obtained from optimization by Levenberg-Marquardt algorithm. In grey: modeled ^{10}Be concentrations without taking into account soil expansion.

5.2 U-Th-Ra and in situ ^{10}Be systematics

The depth subdivision of the profile inferred from major and trace element mobility is also observed in the U-Th-Ra disequilibrium data (Table 2, Figure 4). The lower part of the profile (below 100 cm depth) is characterized by rather simple and continuous variation trends in the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ activity ratios with depth, with an increase in the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratios with decreasing depth and a decrease in the $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ratios with decreasing depth (Figure 4). In the upper regolith, the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratios define clearly opposite trends with depth, which support the suggestion that the two parts of the profile are marked by different weathering processes. The upper part of the profile is also characterized by much more scattered $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ratios, without a simple correlation with depth.

For in situ ^{10}Be , the concentrations point to a progressive decrease with depth but with two different patterns of variation in the profile, one in the deeper horizons, where the weathering is isovolumetric, and the second one in the uppermost regolith horizons ($<50 \text{ cm}$), which are affected by volumetric expansion (Table 3, Figure 3). The deeper part is characterized by a common exponential decrease in ^{10}Be , while the soil to upper regolith part (0-50 cm) is characterized by a linear decrease in the in situ ^{10}Be concentration with depth (Figure 3).

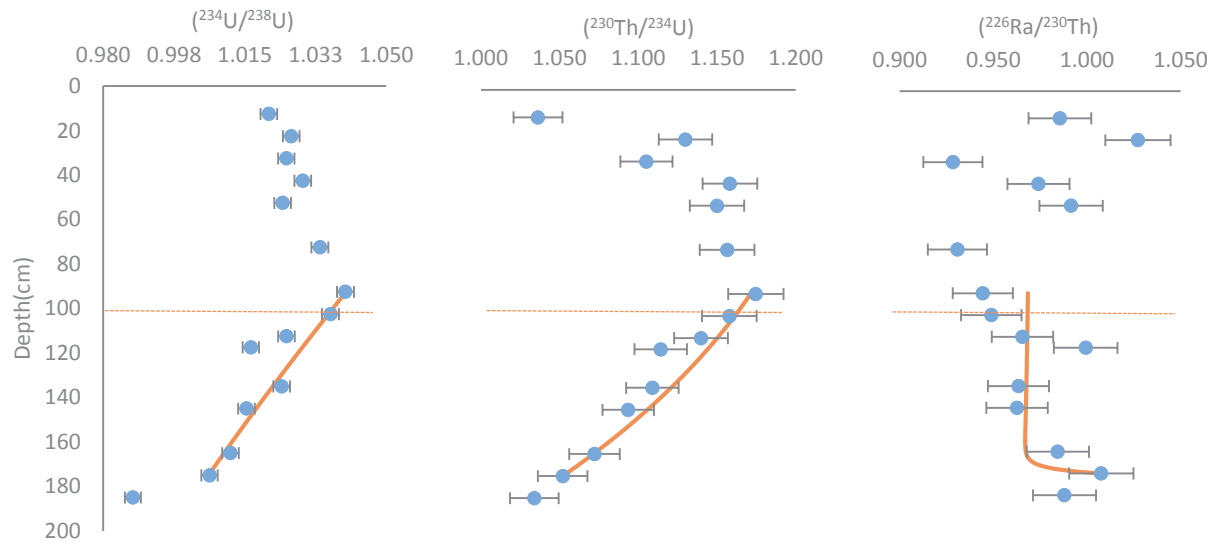


Figure 4: $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ radioactive activity ratios along the weathering profile. In blue: experimental data. The uncertainties are at the 2σ level: 0.2 % for $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, 1.5 % for $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ and 1.7 % for $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ measured activity ratios. In red: best fit obtained from numerical optimization. Calculated coefficients: $k_{238} = 4.81 \times 10^{-6} \pm 3.68 \times 10^{-7}$, $k_{234} = 5.47 \times 10^{-6} \pm 9.20 \times 10^{-7}$, $k_{226} = 2.22 \times 10^{-5} \pm 4.44 \times 10^{-6}$, $f_{238} = 1.63 \times 10^{-6} \pm 4.00 \times 10^{-7}$, $f_{234} = 2.76 \times 10^{-6} \pm 8.96 \times 10^{-7}$ and $f_{226} = 6.61 \times 10^{-6} \pm 2.20 \times 10^{-6}$ (2σ level, expressed in yr^{-1}). Calculated weathering age is approximately 69,000 yr for the modeled section.

6. Discussion

6.1 Determination of regolith production and denudation rates

The mineralogical and geochemical data lead to a depth-dependent division of the profile into two main parts, with progressive variation trends of the U-series systematic in the bedrock and more scattered variations in the upper horizons (Fig. 4). Similar to the results of the analyses of the short half-life ^{228}Ra and ^{228}Th nuclides in soil profiles from different forest catchments, including the Strengbach (Rihs et al., 2011; Gontier et al., 2015), the short-distance variations in the upper horizons most likely result from preferential Th mobility related to the differential mobilization of radionuclides in the presence of organic matter. As also emphasized in Gontier et al., (2015), such short-distance redistributions in the soil horizons may imply significant variability of the mobility coefficients in this part of the profile, at least for Th isotopes. Thus, this effect prevents the direct application of the radioactive disequilibrium methodology described in section 4-1. In the Strengbach case, and likely in many other forest contexts, the bedrock is thus the most suitable place to quantify the mean long-term regolith production rate via the conventional U-Th-Ra methodology. In the present study, the modeling approach has been therefore applied only to the lower part of the profile, in which Th can be assumed to be immobile (Figure 2c), consequently reducing the number of unknowns in the

modeling ($k_{230}=0$ and $f_{230}=0$). The modeling results (Figure 4) show that the mean U mobility parameters fall within the range of existing data for shale and granodiorite lithologies (Ma et al., 2010; Dequincey et al., 2002; Dosseto et al., 2008; Chabaux et al., 2013). As evidenced by the obtained coefficients, the particular positive correlation between ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) ratios in the deeper part of the profile do not correspond to a simple leaching of U. To explain the ratios of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)>1 and ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$)>1, U removal must have occurred at a higher rate than U input, and incoming U, which may originate from U mobilization in the upper horizons, must have been characterized by a higher ^{234}U - ^{238}U fractionation than the removed U (Figure 4, details also in Dequincey et al., 2002). Such mobility implies precipitation of U-rich secondary minerals, such as Fe-oxyhydroxides, from fluids with ratios of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)>1. This hypothesis is supported by the ratios of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)>1 in soil solutions from a neighboring profile in the same part of the watershed (Prunier et al., 2015). The U-Th-Ra modeling also gives the elapsed time between the granite base and the lower regolith, which yields a mean regolith production rate of 12 ± 4 mm/kyr. Considering the density of 2.5 for the lower regolith, the regolith production rate in terms of specific flux is 30 ± 10 T/km²/yr.

For application of the in situ ^{10}Be approach (section 4-2), a numerical inverse procedure has been used to determine the exposure age, the mean denudation rate and the inherited concentration that best explain the data from equation 6. The inverse procedure consists of minimizing the chi-square value of the system by the algorithm of Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) and has been adapted to take into account the volumetric expansion of the upper regolith. The chi-square value is defined as follows:

$$X = \sum \left(\frac{C_{data}(z) - (C_{model}(t, d, C_0, z) + \Delta C)}{\sigma(z)} \right)^2 \quad (10)$$

where $C_{data}(z)$ and $C_{model}(t, d, C_0, z)$ are the measured and modeled ^{10}Be concentrations, respectively, and $\sigma(z)$ is the uncertainty in the measured ^{10}Be concentration for a sample at depth z . A correction factor ΔC has been introduced to take into account the volumetric expansion of the upper 50 cm because the density variation only is insufficient to explain the concentration trend of this part of the profile. This implies that expansion must have occurred relatively late (<5–10 kyr) in the history of the profile, as the measured concentrations do not reflect the corresponding production rate changes. Uncertainty in the parameters is estimated from the covariance matrix of the problem. It is important to stress that, considering the mean denudation and the surface ^{10}Be production rates at the summit of the Strengbach watershed, the current accumulation of ^{10}Be within the profile is not balanced by erosion and radioactive decay. Because a ^{10}Be concentration steady state is not present,

the geochronometric application of the modeling is possible. The best fit gives an exposure age of the profile of $19,734 \pm 2,168$ yr, a mean denudation rate of 22 ± 10 mm/kyr (in terms of specific flux, 37 ± 15 T/km²/yr, based on the mean density of the regolith of 1.7) and an inherited ¹⁰Be concentration of $15,000 \pm 1,000$ at/g quartz (Figure 3).

6.2 Implications for regolith evolution on the millennial timescale

To the best of our knowledge, this study is likely the first one to combine U-series and in situ ¹⁰Be analyses on the same samples in a single weathering profile with such a depth extent and spatial resolution. This coupled approach allows for determining, in addition to the regolith denudation and production rates, the exposure age of the profile and the potential ¹⁰Be inherited concentration. As illustrated in the following, these estimates are relevant for recovering the Quaternary dynamics of the weathering profile.

The determined exposure age inferred from the ¹⁰Be data indicates the occurrence of an erosive event at the summit of the Strengbach watershed approximately 20,000 yr ago, likely resulting from glacial or peri-glacial processes in relation with the last Würm glaciation, which is in accordance with regional investigations (Seret et al., 1990; Mercier et al., 1999). In addition, the occurrence of an inherited ¹⁰Be concentration within the bedrock indicates a complex erosive history at the summit of the Strengbach catchment. By extrapolating the long-term regolith propagation rate determined from U-Th-Ra variations (i.e., 30 ± 10 T/km²/yr or 12 ± 4 mm/kyr), an age of approximately 150 kyr is obtained for the entire 2 m-thick profile analyzed in this study. This age would lead to a ¹⁰Be concentration at 2 m depth much higher than the inherited ¹⁰Be concentration of 15,000 at/g quartz obtained from our data. In this bedrock, the measured inherited ¹⁰Be concentration corresponds to the concentration obtained from a muonic exposure at approximately 4 m depth over ≈ 150 kyr. A way to reconcile all the data, assuming the above determined average denudation rate of 22 mm/kyr, is that a thickness of 2 m was eroded 20 kyr ago and that a total resetting of the bedrock ¹⁰Be inventory must have occurred 150 kyr ago, which is consistent with the fact that the penultimate Riss glaciation was probably more intense than the last Würm glaciation in the mountains of central Europe (Dehnert et al., 2010).

The independent determination of regolith production and denudation rates from U-Th-Ra isotopes and in situ ¹⁰Be constitutes an interesting method for discussing the stability state of a weathering profile on a millennial timescale. For the Strengbach case, the proposed approach gives similar values for denudation rate (37 ± 15 T/km²/yr) and production rate (30 ± 10 T/km²/yr), suggesting that at a millennial time scale, the regolith mass balance at the summit of the catchment is close to steady state, even if it was perturbed 20 kyr ago. Such a conclusion may indicate that the return to mass balance

steady state is relatively fast in this system, i.e., obtained in less than 20 kyr and/or that the erosive event that occurred 20 kyr ago has only very transiently disturbed the processes controlling regolith formation at the summit of the Strengbach watershed. The results may also suggest that the recent anthropogenic perturbations linked to the 20th century, e.g., acid rain or the recent afforestation efforts, which may have recently modified the cationic concentrations and acidity of soil and stream waters in the watershed (Viville et al., 2012; Prunier et al., 2015), have not perturbed the ¹⁰Be and U-Th-Ra long-term records.

Very few other studies combining U-series disequilibrium and cosmonuclides methodology exist for other sites, even when including those involving the meteoritic ¹⁰Be approach (Table 4). In addition, these other studies usually dealt with more superficial regolith and different sample sets for isotopic analyses. However, despite these limitations, the data indicate that in all the investigated mid-mountain catchments, which are characterized by different climatic and tectonic settings, there is a fairly good consistency between the long-term regolith production and denudation rates (Table 4). This seems to be especially true at the ridge-tops and/or hill-crests of watersheds, where geochronological interpretations are likely less affected by colluvial transport and deposition. Altogether, even if such a conclusion remains preliminary, the current data suggest that the long-term regolith evolution could be commonly at steady state.

Site	Regolith production from U-series data (T/km ² /yr)	Regolith denudation from profile ¹⁰ Be data (T/km ² /yr)	Regolith denudation from river sediment ¹⁰ Be data (T/km ² /yr)	Erosion from river sediment load (T/km ² /yr)
Strengbach Catchment (France)	30 ± 10 ₍₁₎	37 ± 15 ₍₁₎	–	10 ± 2 ₍₂₎
Susquehanna Shale Hills Observatory (United States)	29 ± 24–77 ± 20 ₍₃₎	27 ± 10–34 ± 10 ₍₄₎	39 ₍₅₎	–
Betic Range (Spain)	12 ± 2–41 ± 9 ₍₆₎	24 ± 5–39 ± 3 ₍₆₎	–	–
Nunnock Catchment (Australia)	20 ± 3–130 ± 24 ₍₇₎	12 ± 2–90 ± 5 ₍₈₎	87 ± 9 ₍₈₎	–
Rio Icacos Watershed (Porto Rico)	76 ± 20 ₍₉₎	42 ± 15–85 ± 30 ₍₁₀₎	73 ± 25 ₍₁₀₎	300 ₍₁₁₎

Table 4: Synthesis table of the studied sites that allow for U-series and ¹⁰Be results comparison. When rates are not provided in T/km²/yr, conversions from mm/kyr to T/km²/yr have been performed by assuming a regolith bulk mean density of 1700 kg/m³. ⁽¹⁾ This study. ⁽²⁾ Cotel et al., 2016. ⁽³⁾ Ma et al., 2010. ⁽⁴⁾ West et al., 2013. ⁽⁵⁾ Jin et al., 2010. ⁽⁶⁾ Schoonejans et al., 2016. ⁽⁷⁾ Dosseto et al., 2008. ⁽⁸⁾ Heimsath et al., 2000. ⁽⁹⁾ Chabaux et al., 2013. ⁽¹⁰⁾ Brown et al., 1995. ⁽¹¹⁾ McDowell and Asbury, 1994. ¹⁰Be denudation rates have been determined by in situ ¹⁰Be data, except for West et al., 2013, where meteoritic ¹⁰Be has been used.

6.3 Comparison of millennial and present-day weathering and erosion rates

Because U-series and ¹⁰Be approaches integrate long-term processes, a substantial step to understand the recent regolith evolution could be provided by the comparison of long-term-weathering and erosion rates with present-day estimates. As established by Riebe et al. (2003), the knowledge of denudation rates determined by cosmogenic nuclide, combined with the geochemical mass balance approaches and the definition of the chemical depletion fraction (CDF), allow to distinguish the chemical and physical components of the total denudation. This approach is predicated on an

assumption of steady state, which is supported by the consistency between U-series and ^{10}Be results. The total weathering rate in $\text{T}/\text{km}^2/\text{yr}$ is as follows:

$$W = D \left(1 - \frac{C(\text{Ti})_{\text{rock}}}{C(\text{Ti})_{\text{soil}}} \right) = D \times CDF \quad (11)$$

where D is the mean denudation rate in $\text{T}/\text{km}^2/\text{yr}$ inferred from the cosmogenic ^{10}Be and $C(\text{Ti})_{\text{rock}}$ and $C(\text{Ti})_{\text{soil}}$ are the concentrations of titanium (considered an immobile element) in the bedrock and in the soil, respectively. The application of this approach to the bedrock and the soil levels of the studied weathering profile leads to a CDF value of 0.22 when using for the average Ti concentrations of the bedrock and soil levels. A maximum CDF value of 0.30 is obtained by using the lowest Ti concentrations measured in the bedrock and the highest concentrations in the soil. Similar calculations can be made with Zr, which can also be considered an immobile element in the Strengbach catchment (Rihs et al., 2011): CDF values between 0.13 and 0.25 are obtained according to whether the average concentration values or the extreme values are used for each level. These different calculations indicate that at the profile scale, long-term chemical weathering accounts for 13 to 30 % of the total denudation, which yields a long-term chemical weathering flux of between 5 and 11 $\text{T}/\text{km}^2/\text{yr}$ and consequently a long-term erosion flux of between 26 and 32 $\text{T}/\text{km}^2/\text{yr}$. Therefore, physical erosion is the main process controlling the loss of regolith.

The above weathering flux calculations can be easily adapted to calculate the long-term weathering flux of a specific chemical element by using the mean denudation rate (D), the elemental concentrations within the bedrock ($C(x)_{\text{bedrock}}$) and the tau values (τ_x) in the upper soil (Riebe et al., 2003) :

$$W_x = D * C(x)_{\text{bedrock}} * (-\tau_x) \quad (12)$$

Based on this approach, long-term weathering fluxes of approximately $3 \pm 2 \text{ T}/\text{km}^2/\text{yr}$ for Si and $0.7 \pm 0.47 \text{ T}/\text{km}^2/\text{yr}$ for cations can be estimated from the geochemical variations along the regolith profile at the watershed summit. Similarly, the regular analyses of the dissolved fluxes and the sediment loads carried by the Strengbach stream allow for estimation of the current erosion and weathering rates at the watershed scale. The combination of the suspended and bed load monitoring yields a total erosion rate of $5 \pm 1 \text{ T}/\text{km}^2/\text{yr}$ at the watershed outlet (Viville et al., 2012). By correcting the net flux for basic cations from atmospheric deposition, a cationic weathering flux of $1.98 \pm 0.2 \text{ T}/\text{km}^2/\text{yr}$ and a Si weathering flux of $2.89 \pm 0.3 \text{ T}/\text{km}^2/\text{yr}$ are estimated (Viville et al., 2012). The current exported flux for

Si determined at the watershed outlet is surprisingly very close to the long-term Si weathering flux associated with regolith formation inferred for the watershed summit. This consistency means that the first-order chemical weathering, which is controlled by the rates of primary mineral dissolution and secondary mineral precipitation, is rather spatially uniform and stable in time. In contrast, the current cationic flux in the Strengbach stream seems to be higher than the long-term flux determined at the profile scale for basic cations. This difference may be due to a recent increase in basic cation leaching from Strengbach soils, possibly triggered by the acidic atmospheric inputs and/or the forest management evolution experienced by the Strengbach catchment in recent decades (Viville et al., 2012; Prunier et al., 2015). In contrast to the weathering rates, the long-term erosion rate determined from ^{10}Be and CDF data (approximately 30 T/km²/yr) is clearly higher than the current erosion rate determined in the Strengbach stream (approximately 5 T/km²/yr; Viville et al., 2012). The latter value is certainly an underestimate, as the suspended load was sampled only once every one or two weeks, which probably does not allow for a correct estimate of the suspended load exported during flood events. A more recent study of the erosion fluxes exported from the Strengbach watershed at its outlet, including an accurate determination of the suspended load exported from the watershed during flood events, yielded an erosion rate no higher than 10 T/km²/yr (Cotel et al., 2016). Regarding the sampling frequency developed in the latter study, and even if the bed load is always difficult to estimate precisely, an additional bias for the current erosion rates by a factor of three seems improbable. Thus, unlike weathering fluxes, the long-term erosion rate determined at the watershed summit and the present-day rate at the watershed scale are most likely different. Such a discrepancy is certainly not surprising, and can result from spatial heterogeneity in the erosion rate at the watershed scale, with high erosion rates along the main crests possibly counterbalanced by sediment storage downhill. It could also result from temporal variability in the physical erosion rate, with, for instance, high erosion rates during cold conditions, probably persisting long after the LGM, followed by lower erosion rates due to stabilization of the regolith by soil and vegetation cover development during the Holocene.

As illustrated in the Strengbach case, this combination of U-series, in situ ^{10}Be and stream monitoring allows for discussing the weathering and erosion variability at different spatial and temporal scales. Another site where a similar comparison is possible is the Rio Icacos watershed (Table 5 in Chabaux et al., 2013). Similar to the Strengbach catchment, an analysis suggests relatively similar long-term and short-term weathering rates, whereas significant differences exist between long-term denudation rates inferred from ^{10}Be data and current erosion rates determined from sediment monitoring, which is also similar to the Strengbach catchment (Table 4). However, in this case, unlike the Strengbach catchment, the current erosion rates are higher than the long-term ones. This large variability in the

physical erosion fluxes through time is also suggested in a few other studies. In the Susquehanna Shale Hills Observatory, it has been proposed that current erosion rates may be lower than previous conditions because deep sediments in the valley floor appear to retain a record of enhanced colluvial transport in the past (West et al., 2013). In Australia, longer sediment residence times have been proposed for the Murrumbidgee River during warm periods, in association with the development of vegetation cover and a decrease in erosion (in Dosseto and Schaller, 2016). Even if, once again, there are very few sites where long-term trends are compared to short-term trends, it seems that mid-mountain watersheds that experienced glacial or periglacial conditions during the LGM (Strengbach, SSHO or Australian upper watersheds) recorded a decrease in erosion rates with the onset of Holocene. In contrast, in the Rio Icacos watershed, characterized by warmer conditions and hence unaffected by periglacial processes, the current erosion rates are faster (Table 4). Thus, the above data support the assumption deduced from the Strengbach case that the erosion rates have been more variable than the chemical weathering rates during the Quaternary. The data might also suggest a possible role of periglacial processes in the erosional response to Quaternary climatic variations.

7 Conclusions

The study performed on a weathering profile sampled at the summit of the Strengbach catchment illustrates the interesting results of the combined analyses of in situ ^{10}Be concentrations, ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria and major and trace element concentrations. As summarized in Figure 5, this combination is a powerful methodology for recovering key parameters of the long-term regolith evolution. This approach suggests that the long-term regolith evolution in the Strengbach watershed is relatively close to steady state, despite recent anthropogenic perturbations. In addition, in regard to the mineralogical properties of the profile and implicit assumptions of the U-Th-Ra modeling, it appears that in this site (as well as in many other forest contexts), the bedrock is the most suitable place to quantify the regolith production rate using the U-Th-Ra methodology. The results also highlight the importance of having a sufficiently dense sampling strategy along the regolith depth profile to recover the Quaternary polyphase history of the regolith from the analysis and modeling of in situ ^{10}Be . In combination with the above data, geochemical and mass balance calculations performed in the Strengbach stream and along the weathering profile allow for investigating the regolith evolution at different spatial and temporal scales. The results indicate that physical erosion is the dominant process of regolith loss in the Strengbach catchment and has probably varied much more than chemical weathering through time. Although very few sites with U-series, in situ ^{10}Be and stream monitoring data are available for comparison, the current data suggest that (1) mass balance steady state of

regolith can be commonly achieved in soil mantled landscapes and (2) physical erosion has exhibited higher variability than chemical weathering over the last 10-150 kyr. The combined U-series and in situ ^{10}Be analyses in high spatial resolution depth profiles could become a powerful approach in the future for providing new quantitative insights on weathering profile dynamics and regolith erosive history over Holocene and Late Pleistocene time periods. The association of these approaches with the monitoring of water chemistry and sediment fluxes at watershed outlets seems also important to correctly positioning the present-day erosion and weathering rates relative to the past rates recorded by the U-Th-Ra and in situ ^{10}Be inventories.

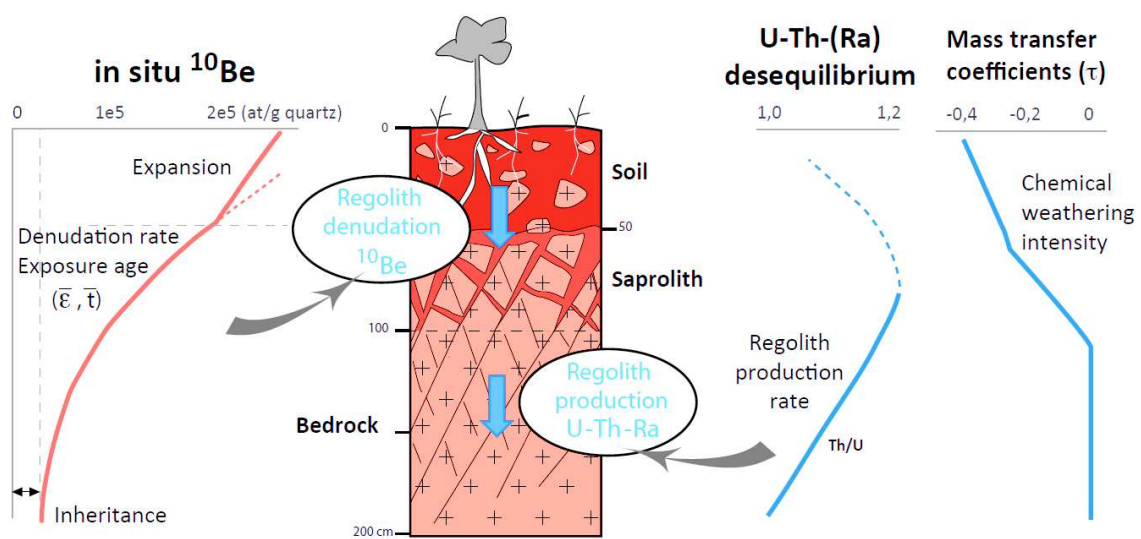


Figure 5: Summary of the methodologies applied to the regolith profile at the Strengbach catchment summit. Combined approaches allow for constraining the long-term evolution of the profile with comparison of both regolith production and denudation rates.

Acknowledgments

This work has been supported by the funding of a Ph.D. scholarship to J. Ackerer from the Region Alsace, France and the BRGM, Orléans, France. ^{10}Be ratios were measured at the ASTER AMS national facility (CEREGE, Aix-en-Provence), supported by INSU-CNRS, IRD and CEA. This study was financially supported by funding from the REALISE program to F. Chabaux. We are grateful to A. Aubert and N. Maubec for the X-ray diffraction measurements and interpretations and to R. Boutin for the analysis of the major and trace element concentrations. We also thank M. Granet and T. Perrone for their help during sample preparation and P. Stille, M.C. Pierret and C. Bosia for discussions during the course of the work. We sincerely thank S. Brown and two anonymous reviewers, as well as the Editor D. Vance, for their very constructive and thoughtful comments. This is a LHyGeS-EOST contribution.

Electronic Annex

Mineralogical composition of the analyzed samples: methods and results

The mineralogical compositions of all the powdered 250- μm bulk samples were determined by XRD with a Siemens D5000 diffractometer with scanning from 4 to 84°, a space step of 0.04° and a time step of 18 s. The <2- μm clay fractions were separated by centrifugation and analyzed after air drying and treatment with glycol ethylene and hydrazine to distinguish illites, smectites, kaolinites and inter-stratified clays. The quantitative estimation of the proportion of the different minerals has been performed by the Rietveld method with the Siroquant software. The analytical uncertainty is approximately 3 % for the mass fraction of quartz and plagioclase and 5 % for the mass fraction of micas and clays.

The whole rock XRD analyses (Table EA1) show that quartz is the most abundant primary mineral (32 to 48 %), followed by K-feldspar (17 to 31 %), plagioclase feldspar (15 to 22 %), biotite and muscovite (approximately 9 %). Clay minerals include illites, smectites, interstratified illites/smectites and kaolinites, with a bulk clay fraction from a few % in the bedrock to 10 % in the upper soil (Table EA1). Thin section observations confirm the presence of the above primary minerals (quartz, K-feldspar, plagioclase feldspar, biotite, and muscovite) and also indicate the presence of apatite, zircon, and small amounts of aluminum silicates, hematite and rutile.

Sample	Depth (cm)	Quartz (%)	Plagioclase Feldspars (%)	K-feldspars (%)	Micas and illites (%)	Kaolinite (%)	Interstratified clays (%)	Hematite (%)
STR13-41	12.5	43	17	25	8	2	5	0
STR13-43	22.5	43	18	25	8	1	5	0
STR13-45	32.5	40	20	23	9	2	6	0
STR13-47	42.5	37	22	26	8	2	5	0
STR13-49	52.5	38	18	31	9	3	1	0
STR13-51	62.5	46	15	21	16	2	0	0
STR13-53	72.5	48	15	18	17	2	0	0
STR13-55	82.5	52	16	17	11	4	0	0
STR13-57	92.5	45	16	22	15	2	0	0
STR13-59	102.5	35	22	22	20	1	0	0
STR13-61	112.5	34	20	26	19	0	0	1
STR13-41B	117.5	37	18	29	14	2	0	0
STR13-42B	135	40	22	22	13	2	0	1
STR13-43B	145	33	19	30	14	2	0	2
STR13-45B	165	37	22	28	11	2	0	0
STR13-47B	185	32	20	29	17	2	0	0

Table EA1: Bulk X-ray diffraction analysis for the studied weathering profile.

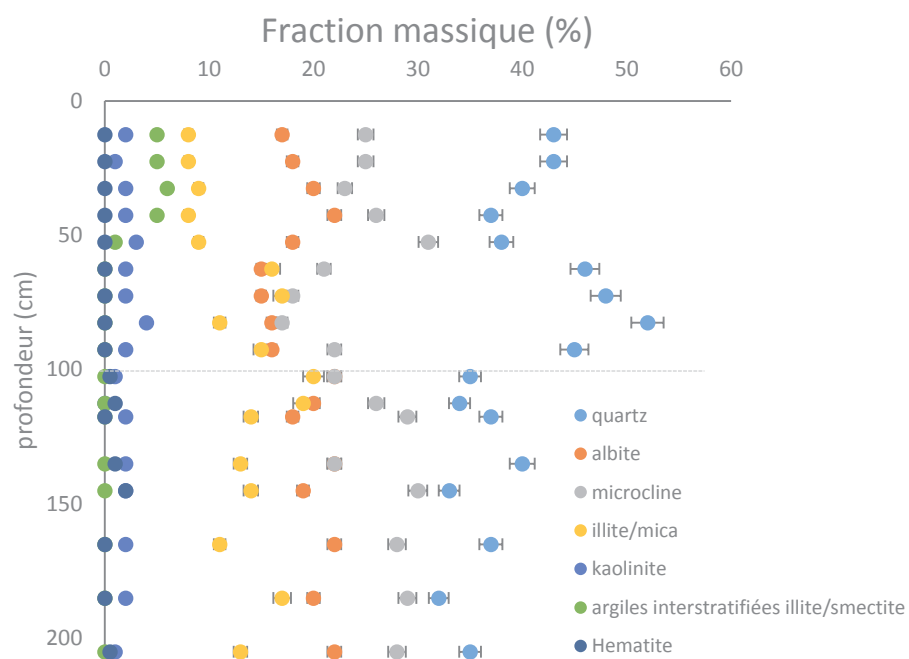


Figure III.3 : variations minéralogiques au sein du profil d'altération du sommet (mesures RX).

3. Profil d'altération du sommet : modélisation du ^{10}Be in situ

Dans cette partie, les résultats de modélisation du ^{10}Be in situ n'ayant pas été intégrés dans l'article EPSL seront présentés et discutés. Pour le ^{10}Be in situ, le calcul des incertitudes sur les paramètres déterminés lors de l'approche numérique inverse sera détaillé. Une approche de modélisation directe des concentrations de ^{10}Be in situ, et permettant d'approfondir la compréhension du profil d'altération du sommet sera également présentée.

3.1 Approche numérique inverse : détermination des incertitudes sur les paramètres optimisés

L'approche numérique inverse a permis de déterminer les paramètres d'âge d'exposition, de taux de dénudation et de ^{10}Be hérité expliquant au mieux les concentrations de ^{10}Be mesurées au sein du profil d'altération du sommet. Dans le but d'évaluer la précision des valeurs déterminées, les incertitudes sur les paramètres optimisés ont également été calculées. Ce point n'a pas pu être développé dans la publication EPSL par limitation du texte mais sera détaillé dans ce qui suit. Les incertitudes sur les paramètres sont en effet importantes pour évaluer la robustesse des résultats. Elles sont déterminées à partir des incertitudes analytiques des mesures du ^{10}Be , de la matrice jacobienne et de la matrice de covariance du système. Les incertitudes analytiques sont supposées suivre une distribution normale. La matrice jacobienne J contient les dérivées partielles de la fonction de production C du ^{10}Be (équation III.1), et peut être définie par :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial C(z1)}{\partial t} & \frac{\partial C(z1)}{\partial d} & \frac{\partial C(z1)}{\partial C_0} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial C(zn)}{\partial t} & \frac{\partial C(zn)}{\partial d} & \frac{\partial C(zn)}{\partial C_0} \end{pmatrix} \quad (III.1)$$

Avec z la profondeur des différents échantillons (cm), t l'âge d'exposition (ans), d le taux de dénudation (cm/an) et C_0 la concentration de ^{10}Be héritée (at/g qtz). Cette matrice jacobienne donne la sensibilité des concentrations de ^{10}Be calculées aux variations des différents paramètres déterminés à l'optimum. L'incertitude sur les paramètres déterminés dépend également de la précision avec laquelle les données sont acquises, car cette précision influence la comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées. La matrice de covariance contenant l'incertitude des données se définit par :

$$Cov = (J^T W J)^{-1} \quad (III.2)$$

Avec J^T la transposée de la jacobienne et W la matrice contenant les incertitudes analytiques σ des mesures du ^{10}Be . La matrice W est définie par :

$$W = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma(z1)^2} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sigma(zn)^2} \end{pmatrix} \quad (III.3)$$

L'incertitude ε sur le paramètre i déterminé en chaque point z peut alors s'écrire :

$$\varepsilon_i = \sqrt{f_{obj}(t, d, C_0)^2 * Cov(i, i)} \quad (III.4)$$

Avec $f_{obj}(t, d, C_0)$ la valeur de la fonction objective à l'optimum. Les incertitudes moyennes sur les différents paramètres ont finalement été calculées en prenant la moyenne des incertitudes définies à chaque profondeur z . Les calculs donnent une incertitude de $19\,700 \pm 2200$ ans pour l'âge d'exposition, de 22 ± 10 mm/ka pour le taux de dénudation et de $15\,000 \pm 1000$ at/g quartz pour la quantité de ^{10}Be hérité (at/g qtz). Ces incertitudes sont données pour un intervalle de confiance statistique à 68 % (1σ). Les incertitudes déterminées indiquent que les paramètres d'âge d'exposition et de concentration de ^{10}Be hérité sont assez robustes avec des incertitudes de l'ordre de 15 %. Les calculs montrent que la robustesse du taux de dénudation déterminé est moins bonne, avec une incertitude approchant 50 %.

3.2 Validation des paramètres et quantification des effets de l'expansion volumique : approche de modélisation directe du ^{10}Be in situ

Afin de valider les paramètres déterminés par la méthode numérique inverse, mais également pour démontrer que la déformation du profil de ^{10}Be dans la partie supérieure du régolithe est une conséquence de l'expansion volumique, une approche de modélisation directe du ^{10}Be in situ a été développée. La modélisation directe intègre plusieurs étapes qui sont : la génération des profils de densité apparente et de densité intégrée, le calcul du taux de production du ^{10}Be in situ, le calcul du profil des concentrations finales de ^{10}Be et l'application du facteur d'expansion.

L'état initial a été défini en considérant un profil dépourvu de sol, mais constitué d'une couche de saprolithe de 120 cm d'épaisseur recouvrant un granite en profondeur. Cet état représente de façon schématique un système ayant subi une érosion importante au cours de la dernière période glaciaire. En se basant sur les estimations de l'optimisation inverse, le temps de simulation choisi à partir de l'état initial est de 19 700 ans et le taux de dénudation moyen du profil est de 22 mm/ka. L'abaissement de la surface du sol et l'enfouissement progressif des interfaces sol/saprolithe et saprolithe/granite ont été calculées en utilisant le taux de dénudation moyen et les taux de production du sol et de la

saprolithe. Pour chaque pas de temps n , les taux de production du sol et de la saprolithe (P_{sol} et P_{sap} en $g/cm^2/an$) ont été calculés à partir des lois suivantes (Ma et al., 2010; Heimsath et al., 1997) :

$$P_{sol}(n) = P_0 * \exp(-\alpha * h_{sol}(n)) \quad (III.5)$$

$$P_{sap}(n) = P_0 * \exp(-\beta * (h_{sol}(n) + h_{sap}(n))) \quad (III.6)$$

Avec h_{sol} et h_{sap} les épaisseurs du sol et de la saprolithe en cm, P_0 le taux de production initial en $g/cm^2/an$, α et β les facteurs d'échelle en cm^{-1} pour le sol et la saprolithe respectivement. Ces lois impliquent une formation très rapide du régoilte lorsque son épaisseur est faible, puis une décroissance exponentielle de sa vitesse de production à mesure que le profil d'altération progresse dans le substratum. La valeur de P_0 , correspondant au taux de production maximal du sol lorsque son épaisseur est nulle, a été choisie à $0.23 g/cm^2/an$, en se basant sur des taux de production très importants déterminés dans des environnements alpins sur des sols particulièrement jeunes et fins (Egli et al., 2014). Les facteurs d'échelle ont été ajustés pour obtenir des épaisseurs de sol et de saprolithe cohérentes avec la description macroscopique du profil actuel. Les densités apparentes à la surface du sol, à l'interface sol/saprolithe et au sein du granite ont été supposées constantes et fixées d'après les mesures réalisées sur le profil actuel à $900 kg/m^3$, $1800 kg/m^3$ et $2700 kg/m^3$ respectivement. Pour générer un profil de densité continu, les densités apparentes des différents horizons du profil ont été calculées par interpolation linéaire de ces 3 conditions aux limites, et l'évolution du profil de densité a pu être calculée (figure III.4). Afin de vérifier que le profil des densités apparentes simulées soit réaliste, le profil final a été comparé aux mesures réalisées sur le terrain (figure III.4).

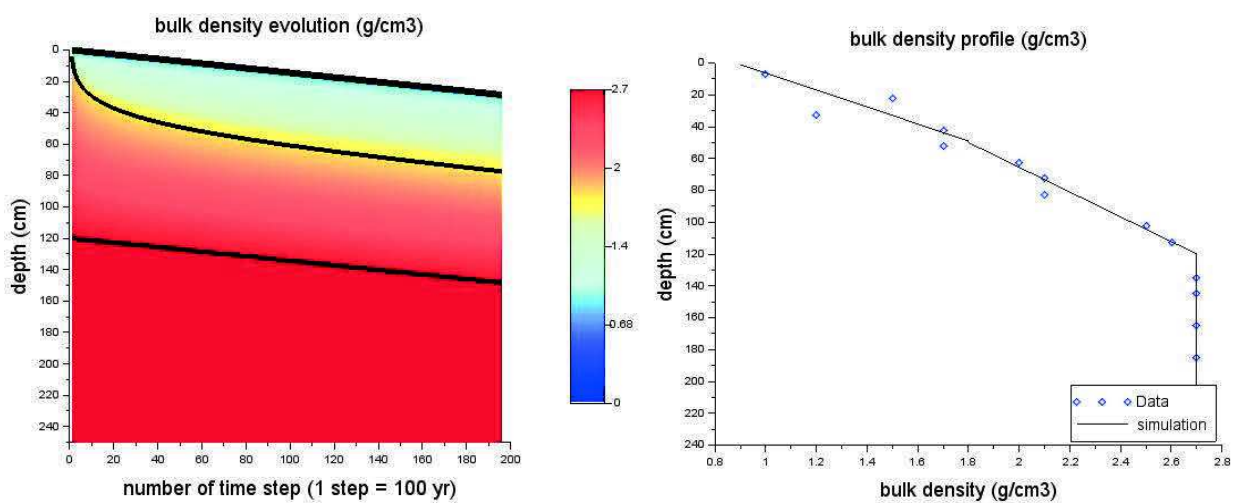


Figure III.4 : à gauche, évolution temporelle des densités apparentes simulées. La surface du sol, l'interface sol/saprolithe et l'interface saprolithe/granite sont représentées par les trois courbes noires. À droite, comparaison entre les densités apparentes mesurées et simulées à l'état final.

Les résultats montrent que dans le cadre de ces hypothèses, le profil des densités apparentes simulées est en bon accord avec les estimations faites sur le terrain. La prochaine étape consiste à générer le profil des densités intégrées, car cette grandeur physique est celle directement impliquée dans l'atténuation des rayonnements cosmiques avec la profondeur et le calcul du taux de production du ^{10}Be . Pour chaque pas de temps n , la densité intégrée à une profondeur z est calculée en prenant la moyenne des densités apparentes entre la surface du sol et la profondeur z (figure III.5). L'évolution du taux de production du ^{10}Be est ensuite calculée en utilisant les densités intégrées et la loi décrivant la formation du ^{10}Be in situ au sein d'un profil (équation 6, figure III.5). Le taux de production du ^{10}Be in situ en surface est déterminé en connaissant la latitude, la longitude et l'altitude du profil étudié.

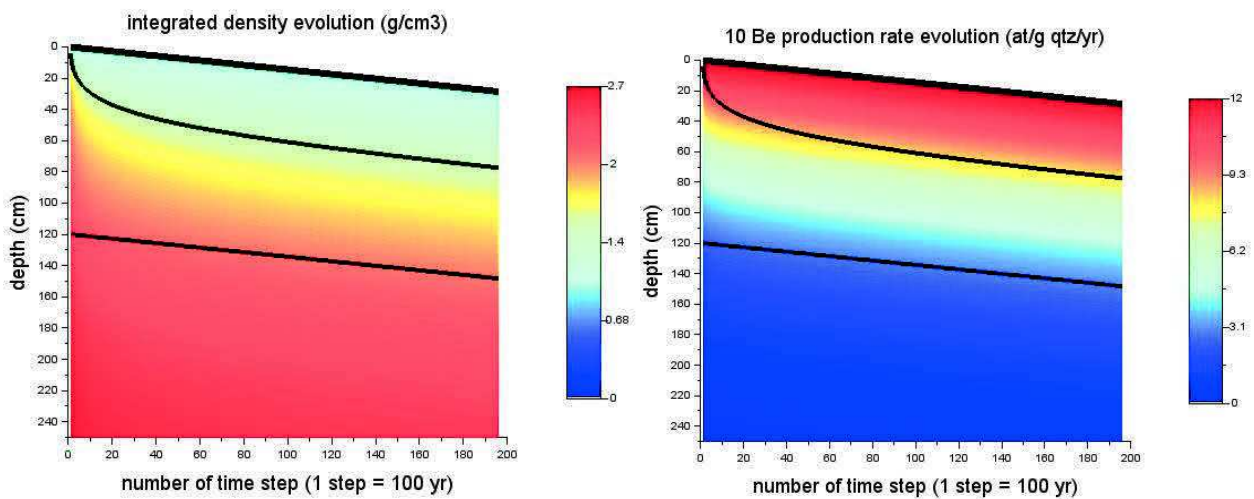


Figure III.5 : à gauche, évolution temporelle des densités intégrées simulées. À droite, évolution temporelle du taux de production du ^{10}Be in situ calculé à partir des densités intégrées.

Le profil des concentrations de ^{10}Be in situ peut ensuite être calculé en faisant la somme du ^{10}Be produit à chaque pas de temps dans les différents horizons. Si cette approche permet d'estimer les concentrations de ^{10}Be après une exposition de l'ordre de 20 000 ans, elle ne prend pas en compte l'histoire antérieure du profil, et notamment l'éventuelle présence de ^{10}Be hérité, produit par l'action à long terme du rayonnement muonique et pouvant produire une faible quantité de ^{10}Be jusqu'à une grande profondeur.

Les difficultés à rendre compte des concentrations de ^{10}Be à la base du granite sans ^{10}Be hérité, et les résultats de l'optimisation inverse suggérant des concentrations héritées de l'ordre de 15 000 at/g/qtz nous ont poussé à prendre en compte cette composante muonique dans l'approche directe. En se basant sur les résultats des isotopes de la série de l'uranium, un âge d'altération de l'ordre de 150 000

ans est obtenu pour la totalité du profil en extrapolant la datation réalisée au sein du substratum granitique. Cette estimation montre que les processus de surface et d'interaction eau/roche à l'origine du développement du profil d'altération ont probablement débuté il y a environ 150 000 ans. En se basant sur cet âge pour le calcul de la production muonique, la quantité de ^{10}Be formée à 2 m de profondeur est plus de deux fois supérieure à 15 000 at/g/qtz, cette concentration étant atteinte à une profondeur plus importante de l'ordre de 4 m. Cette différence peut être simplement expliquée en faisant intervenir l'épisode érosif mis en évidence vers 20 000 BP, et peut être exploitée pour estimer une épaisseur d'environ 2 m de matériel érodé à cette époque. Le profil des concentrations finales est donc calculé en faisant la somme du ^{10}Be produit par l'action des muons pendant 150 000 ans, entre 2 et 4 m de profondeur, et du ^{10}Be produit lors de l'exposition du profil au cours des derniers 20 000 ans. Les résultats montrent que dans le cadre de ces interprétations, les concentrations de ^{10}Be simulées sont en bon accord avec les mesures au sein de la saprolithe et du granite (figure III.6).

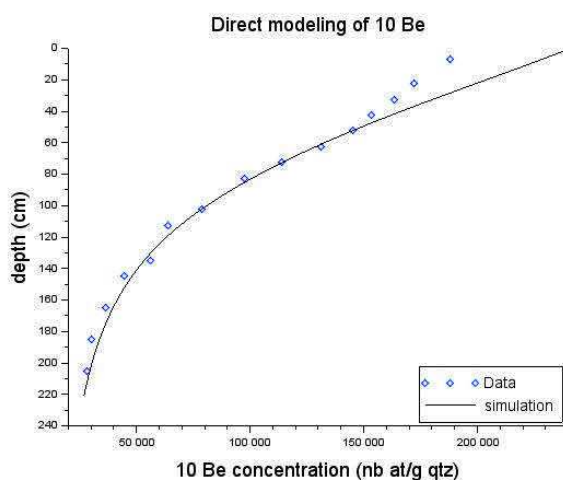


Figure III.6 : concentrations simulées de ^{10}Be in situ pour un âge d'exposition de 19 600 ans, un taux de dénudation moyen de 22 mm/ka et un héritage correspondant à une exposition muonique de 150 000 ans en profondeur.

En revanche, une divergence importante apparaît dans la partie supérieure du régolithe, où le profil de ^{10}Be s'écarte de la tendance exponentielle simulée. Lors de l'approche numérique inverse, il a été proposé que l'expansion volumique affectant les horizons de sol soit à l'origine de cet écart, car la profondeur à laquelle la tendance linéaire du ^{10}Be apparaît coïncide avec la profondeur où l'expansion débute. L'approche directe va permettre de tester cette hypothèse de façon quantitative, en corrigeant la profondeur des échantillons contenus dans les horizons de sol affectés par l'expansion, et ceci, en se basant sur les valeurs du facteur d'expansion volumique.

Pour ce faire, un profil contenant les valeurs du facteur d'expansion volumique a été généré en suivant les résultats des approches géochimiques (figure III.7), et la profondeur de chaque échantillon de sol a

été corrigée en tenant compte du facteur d'expansion volumique dans chaque horizon. La dilatation des horizons de sol diminue la profondeur des échantillons affectés, cet effet étant d'autant plus marqué que l'échantillon considéré soit proche de la surface. Les résultats montrent que la prise en compte de l'expansion des horizons de sol mène à une bonne cohérence des concentrations de ^{10}Be simulées et mesurées, indiquant que les variations volumiques permettent d'expliquer de façon quantitative la tendance atypique du ^{10}Be dans la partie supérieure du régolithe (figure III.7).

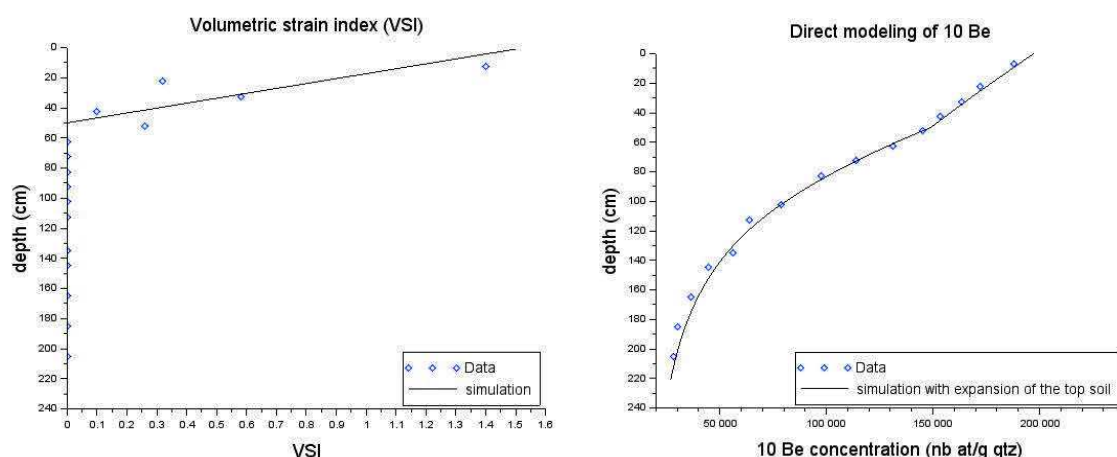


Figure III.7 : à gauche, profil du facteur d'expansion volumique. À droite, concentrations simulées de ^{10}Be in situ après expansion des horizons de sol à partir des valeurs du facteur d'expansion volumique.

Cette expansion mise en évidence est nécessairement récente dans l'histoire du profil d'altération, car le taux de production du ^{10}Be étant exponentiellement décroissant avec la profondeur, les concentrations de ^{10}Be tendent irrémédiablement vers une tendance exponentielle lorsque le profil est stable sur une longue période. Cette expansion récente pourrait être liée au développement de la végétation sur le bassin versant du Strengbach. En effet, l'apparition d'une végétation importante entraîne la formation d'une litière et provoque l'incorporation de matière organique peu dense dans les horizons de sol, ce phénomène impliquant une expansion volumique de la partie superficielle du profil d'altération. Un certain nombre d'études paléo-climatiques et palynologiques ont montré que des conditions assez froides ont pu perdurer dans les Vosges bien après le dernier maximum glaciaire (Mercier et al., 1999; Leroy et al., 2000). Il est ainsi possible que l'apparition de la forêt à des altitudes de 1000-1100 m soit assez tardive, et probablement synchrone avec l'augmentation des températures enregistrées au cours du stade Atlantique de l'Holocène (vers -7000 BP). De nouvelles données seraient nécessaires pour aller plus loin dans cette réflexion liant l'évolution du profil d'altération et le développement de la végétation au cours de l'Holocène, comme par exemple une caractérisation des phytolithes présents le long du profil d'altération. Il semble peu probable que la tendance atypique du

^{10}Be in situ dans la partie superficielle du régolithe soit la conséquence directe des activités humaines. En effet, l'occupation ou l'utilisation d'un sol par l'homme se manifeste plutôt par un mélange des couches de surface (agriculture, coupes d'arbres, ect), ce qui est incompatible avec la continuité de la tendance linéaire observée.

3.3 Bilan des simulations du ^{10}Be

L'ensemble des résultats et des contraintes apportés par les approches numériques inverses et directes de modélisation du ^{10}Be permet de proposer un scénario d'évolution pour le profil d'altération du sommet incluant plusieurs étapes. Ces étapes sont les suivantes :

- (1) Une exposition muonique à long terme expliquant la présence de ^{10}Be hérité à la base du profil, et indiquant une érosion très importante du massif (>5m), il y a environ 150 000 ans (avant dernière glaciation).
- (2) Une durée d'exposition muonique et neutronique sur l'ensemble du profil de l'ordre de 20 000 ans, impliquant une érosion plus modeste (environ 2m) du sommet en cours de la dernière glaciation.
- (3) Une période plus stable entre -20 000 BP et l'actuel, caractérisée par une érosion relativement lente (22 mm/ka), et par une expansion récente des horizons superficiels.

Ces différentes étapes impliquées dans l'évolution du profil d'altération du sommet sont représentées de manière schématique sur la figure III.8.

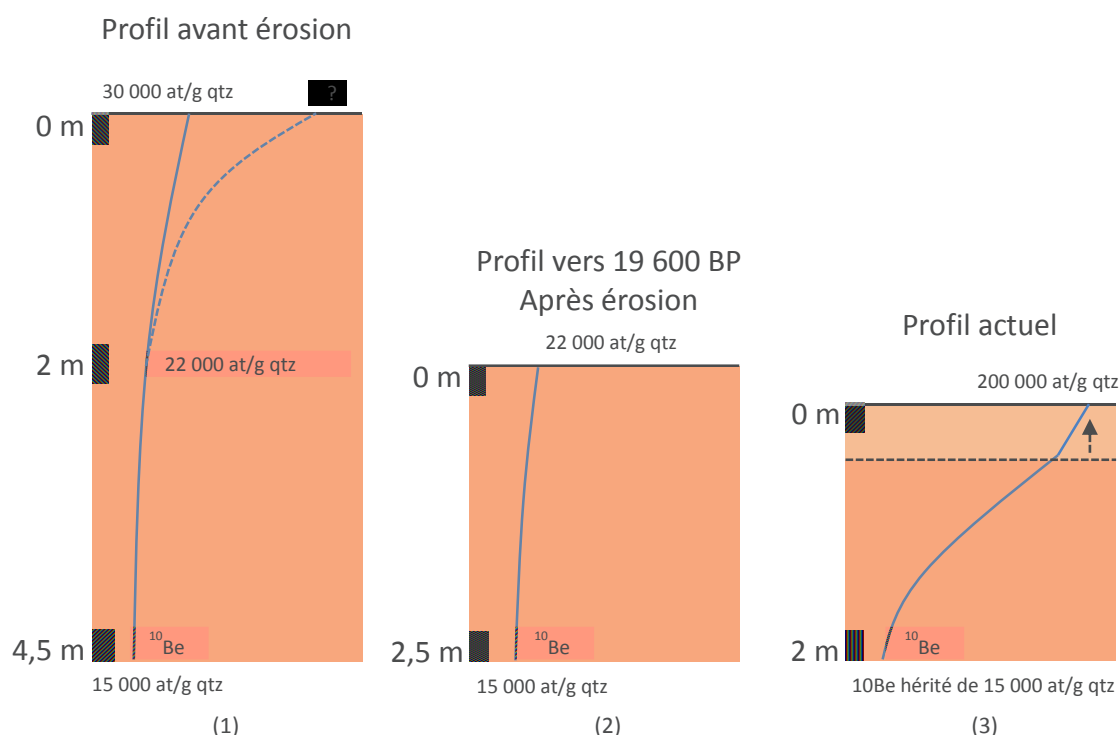


Figure III.8 : scénario d'évolution pour le profil d'altération du sommet proposé d'après les contraintes apportées par les approches indirectes et directes de modélisation du ^{10}Be in situ. (1) profil avant érosion. (2) profil après érosion vers 19 600 BP. (3) profil actuel.

4. Etude de la variabilité spatiale des processus d'altération le long de la pente: le cas du profil d'altération de la pente.

En complément des investigations menées sur le profil d'altération au sommet, un second profil a été réalisé dans la pente, à environ 100 m en contrebas du sommet du versant sud (figure III.9). Ce deuxième profil d'altération a été échantillonné pour étudier la variabilité spatiale des processus d'altération et d'érosion du régolithe le long de la pente. La subdivision de ce profil d'altération est proposée d'après les observations macroscopiques réalisées pendant l'échantillonnage et les résultats des analyses pédologiques. Ce profil comporte trois parties distinctes, avec une partie de socle granitique, une saprolithe et un sol (figure III.9).

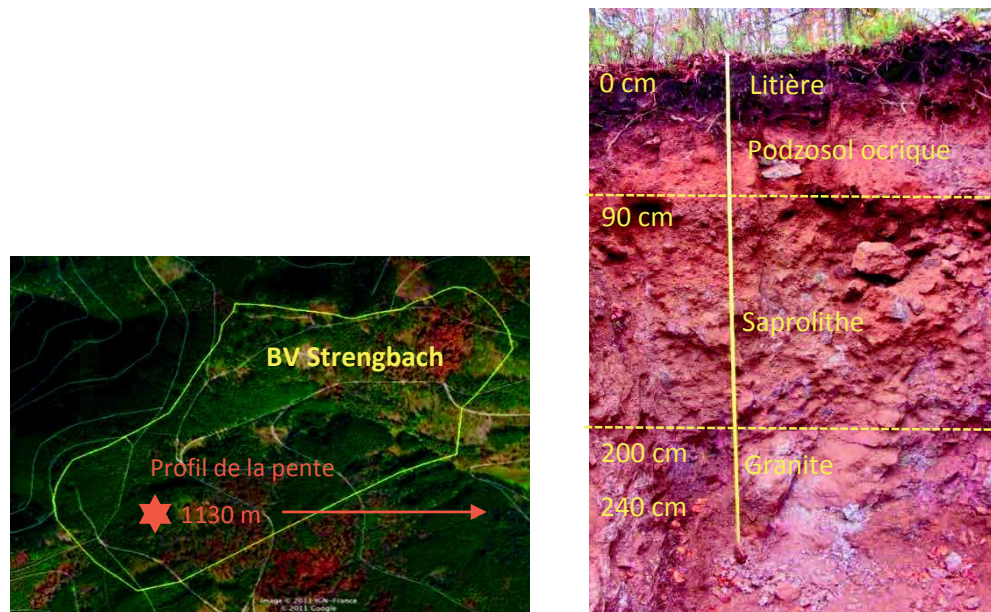


Figure III.9 : Localisation et subdivision du profil d'altération de la pente. Les profondeurs délimitant les différentes parties ont été déterminées en fonction de la description macroscopique du profil lors de l'échantillonnage et des résultats des analyses pédologiques.

Dans ce profil de la pente, le sol est relativement épais (0-90 cm), et plus évolué que celui décrit au sommet du versant sud. En revanche, une plus faible hauteur de granite en place est visible (200-240 cm). La saprolithe, au contraire, est très développée et s'étend de 90 à 200 cm de profondeur. Cette saprolithe présente une structure particulière qui n'a pas d'équivalent au sommet du versant. Dans sa partie supérieure (90-110 cm), la saprolithe possède une granulométrie très grossière, avec beaucoup de graviers et quelques gros blocs (>20 cm). Dans sa partie inférieure (150-200 cm), la saprolithe montre un mélange de blocs (>10 cm) avec une matrice fine riche en minéraux argileux. Au cours de l'échantillonnage, les différences importantes de structure observées avec le sommet ont posé la question de la continuité du régoilte avec le granite sous-jacent dans ce profil d'altération de la pente. L'ensemble des analyses géochimiques vont permettre de discuter ce point et de proposer un schéma d'évolution pour ce profil d'altération de la pente.

4.1 Minéralogie du profil d'altération de la pente

L'abondance des principaux minéraux le long du profil de la pente a été déterminée par mesure de diffraction RX. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus par interprétation quantitative des spectres de diffraction (figure III.10).

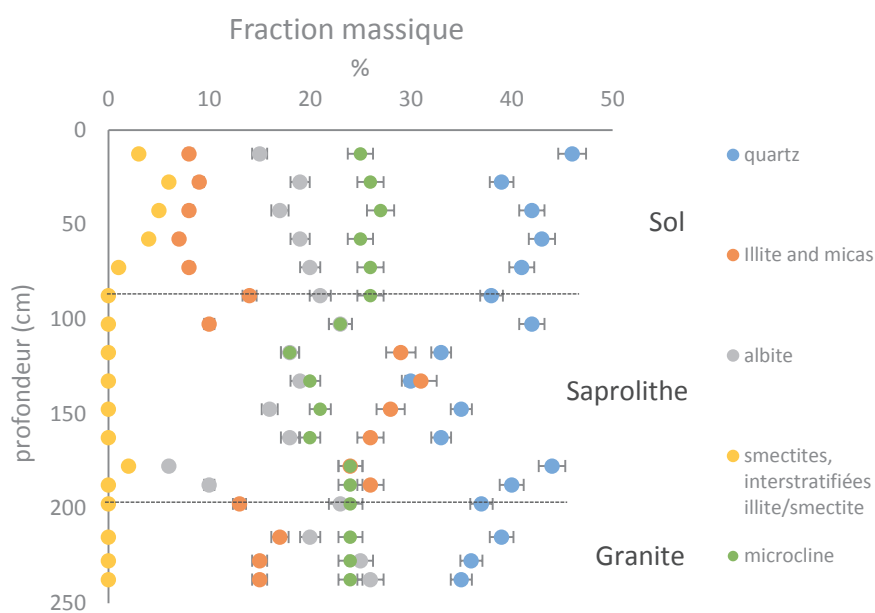


Figure III.10 : analyse de la composition minéralogique des différents échantillons du profil d'altération de la pente.

Dans ce profil, la transition vers le sol est marquée par une forte diminution de l'illite et des micas ainsi qu'une diminution plus modeste de l'albite (vers 90 cm). Les minéraux beaucoup plus résistants aux processus d'altération comme le feldspath potassique et le quartz ont tendance à être enrichis au sein du sol. Les minéraux argileux comme la smectite et les inter-stratifiés illite/smectite apparaissent uniquement dans le sol (0-90 cm). Au premier ordre, les variations minéralogiques au sein du sol sont comparables aux variations identifiées dans le sol du profil d'altération au sommet. La saprolithe, en revanche, montre des variations assez brutales de la minéralogie. Les résultats montrent des variations importantes de certains minéraux comme l'albite, l'illite et les micas à la transition entre le granite et la saprolithe (vers 190 cm). L'albite diminue fortement à la base de la saprolithe, alors qu'au contraire l'abondance de l'illite et des micas augmente. D'une façon surprenante, l'abondance de l'albite augmente à nouveau de façon significative vers 160 cm de profondeur. Une telle évolution de l'albite ne peut pas s'interpréter en termes d'altération progressive et simplement verticale du granite décrit à la base du profil. Ces variations indiquent plutôt une hétérogénéité minéralogique de la saprolithe, qui peut être liée à l'hétérogénéité initiale du granite, ou à une histoire plus complexe de mise en place ou d'altération de cette partie du profil. Alors que la teneur en illite était assez continue entre le granite et la saprolithe dans le cas du profil d'altération au sommet, les analyses effectuées pour le profil de la pente montre une augmentation nette de l'illite entre le socle et la saprolithe (vers 190 cm). Cette particularité pourrait s'expliquer en faisant intervenir un certain découplage entre l'altération de la

saprolithe et du granite. Cette augmentation locale du degré d'altération à la base de la saprolithe pourrait aussi indiquer une zone de circulation préférentielle des eaux qui s'écoulent au toit du socle granitique peu perméable. Ces hypothèses seront encore confrontées aux autres résultats analytiques.

4.2 Analyses et interprétations des éléments majeurs et en trace

Les analyses des éléments majeurs et en trace ont été réalisées pour le profil de la pente par une fusion alcaline suivie d'une mesure ICP-AES ou ICP-MS, en suivant le même protocole que pour le premier profil étudié. Les résultats des analyses sont donnés dans les tableaux A2 et A3.

4.2.1 Densité et variations volumiques

Les résultats des éléments majeurs peuvent être interprétés avec le coefficient de variation volumique (équation 9), afin d'étudier l'expansion ou la dilatation des différents horizons du profil. Les mesures de la densité apparente et le calcul du coefficient de variation volumique le long du profil montrent les mêmes grandes tendances que pour le profil au sommet (figure III.11).

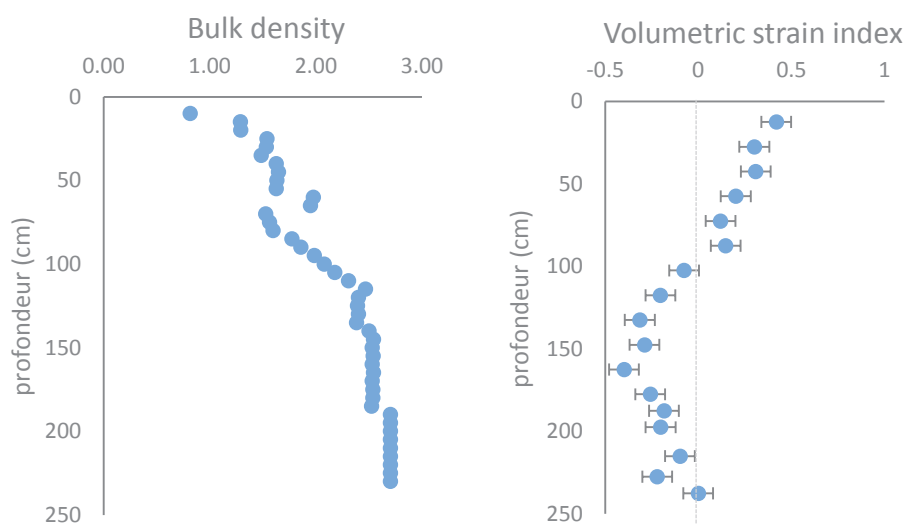


Figure III.11 : évolution de la densité apparente et du coefficient de variation volumique en fonction de la profondeur pour le profil d'altération situé dans la pente.

La densité apparente est proche de la densité du granite à la base du profil, puis tend à diminuer vers la surface, avec quelques augmentations locales induites par les horizons riches en blocs. Les variations

volumiques sont faibles en profondeur, et montrent une légère compaction, puis mettent en avant une expansion des horizons de sol. L'expansion devient visible à partir de 1 m de profondeur, ce qui correspond approximativement à la base du sol dans ce profil. Cette profondeur est plus importante que ce qui a été calculé au sommet, indiquant que les différences de variations volumiques sont probablement liées aux différences de développement et d'épaisseur des sols dans les deux profils.

4.2.2 Mobilité des éléments majeurs et des traces U-Th

Comme pour le cas du profil d'altération du sommet, la mobilité des éléments majeurs a été étudiée en calculant les coefficients de transfert de masse. La mobilité des éléments majeurs permet de mettre en évidence plusieurs parties distinctes au sein du profil de la pente, et ce en accord avec le découpage proposé par l'observation et la description macroscopique (figure III.12).

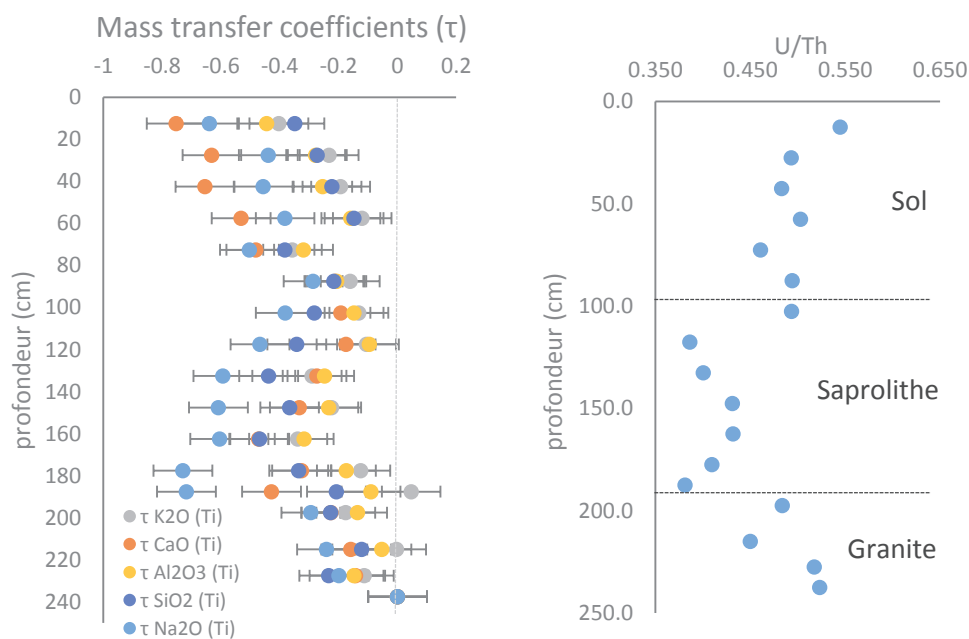


Figure III.12 : coefficients de mobilité chimique pour les éléments majeurs et variations du rapport U/Th pour le profil d'altération dans la pente.

D'une manière similaire au profil d'altération du sommet, les variations géochimiques des éléments majeurs semblent faibles dans le substratum granitique en place, entre 240 cm et 200 cm de profondeur. Au contraire, les variations géochimiques montrent une perte de tous les éléments dans le sol, entre 90 cm de profondeur et la surface, avec un appauvrissement plus marqué pour le calcium

que pour l'aluminium ou la silice. Cette mobilité des éléments majeurs dans la partie supérieure du régolithe montre les mêmes tendances que pour le profil du sommet, avec cependant des pertes plus importantes en surface pour le profil de la pente, notamment en calcium et en sodium (jusqu'à 70 % de perte pour le calcium et 60 % pour le sodium). Ces différences géochimiques sont en accords avec les différences pédologiques entre les deux sols étudiés, car le Podzol Ocrique situé dans la pente présente un degré d'évolution plus avancé des processus d'acidification et de podzolisation que l'Alocrisol présent au sommet. La principale différence entre les deux profils se situe à mi profondeur. Alors que pour le profil du sommet, la mobilité des éléments majeurs montre une continuité entre le granite, la saprolithe et le sol, les variations géochimiques semblent plus complexes dans le cas du profil situé dans la pente. Dans ce profil, la transition entre le granite et la saprolithe est accompagnée de différences importantes de sodium (60 %) et dans une moindre mesure des autres éléments (20 %). Cette perte assez brutale de sodium est en accord avec la nette baisse de l'abondance de l'albite mise en avant par les résultats DRX. Il convient néanmoins d'être prudent pour l'interprétation de ces variations chimiques, car la mise en évidence de couches ayant l'aspect de dépôts de pente pose la question de la continuité de ce profil d'altération. Dans le cas d'une discontinuité, les différences géochimiques observées entre le socle granitique en place (240-200 cm) et la saprolithe (180-100 cm) seraient simplement dues à l'origine différente de la saprolithe, et ne pourraient pas être interprétées en termes d'altération simple du granite sous-jacent. Lors de la description macroscopique du profil, il n'a pas été possible d'identifier clairement les limites de cette couche de colluvion, en particulier son extension vers la base du profil. Ce sont les analyses du ^{10}Be in situ, et leurs comparaisons avec le profil du sommet qui permettront de préciser l'épaisseur des colluvions et d'évaluer le caractère exogène de la saprolithe.

Les différences entre les deux profils d'altération sont également illustrées par les pertes au feu à 1000 °C. La perte au feu est d'autant plus importante que la teneur en matière organique est élevée et/ou que des phases minérales altérées et hydratées/hydroxylées sont présentes. Alors que pour le profil du sommet la perte au feu augmente de façon progressive vers la surface, une évolution plus discontinue se dégage pour le profil de la pente (figure III.13).

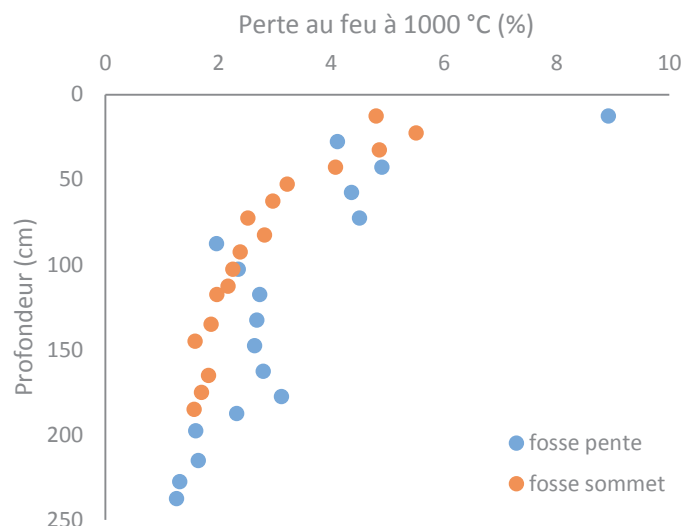


Figure III.13 : Perte au feu à 1000 °C pour les deux profils d'altération (en %). La perte au feu est calculée par une pesée de poudre d'échantillon avant et après passage dans un four à 1000 °C.

Dans la saprolithe du profil de la pente, la perte au feu est relativement élevée, ce qui indique une présence plus importante de minéraux altérés. Cette plus forte abondance en minéraux altérés dans la saprolithe, et la variation rapide de la perte au feu à la transition entre le granite et la saprolithe, peuvent indiquer un certain découplage des processus d'altération à la base du profil de la pente. Ce point est en accord avec l'augmentation assez brutale de la teneur en argile observée dans cette saprolithe avec les analyses DRX (variations des illites). Les différences de pertes au feu mises en avant entre les deux profils sont donc compatibles avec les différences de structure et de minéralogie des profils.

Pour l'uranium et le thorium, les variations avec la profondeur du rapport U/Th montrent certains points communs avec le profil réalisé au sommet. Dans le substratum granitique, le rapport U/Th diminue lorsque la profondeur diminue, ce qui indique un lessivage de l'uranium. Dans le sol, le rapport U/Th varie faiblement ou augmente même à proximité de la surface, ce qui suggère une mobilité à la fois pour l'uranium et le thorium. Les variations du rapport U/Th sont assez faibles dans la saprolithe, hormis à la transition avec la base du sol, où la couche de colluvion commence à fortement s'altérer.

4.3 ^{10}Be in situ

Les analyses du ^{10}Be in situ ont été réalisées en suivant la même méthodologie que pour le profil d'altération au sommet. Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau A4.

Les variations des concentrations de ^{10}Be in situ le long du profil d'altération de la pente mettent en évidence 3 parties distinctes (figure III.14). La partie la plus profonde montre des concentrations faibles qui se placent dans la continuité du profil réalisé au sommet (200-240 cm). Dans la saprolithe (90-200 cm), les concentrations de ^{10}Be montrent une décroissance avec une allure exponentielle, mais avec la particularité d'être systématiquement plus importantes que les concentrations déterminées au sein du profil au sommet. Dans le sol (0-90 cm), les concentrations montrent des variations plus chaotiques, avec cependant une concentration moyenne qui reste supérieure au profil du sommet (figure III.14).

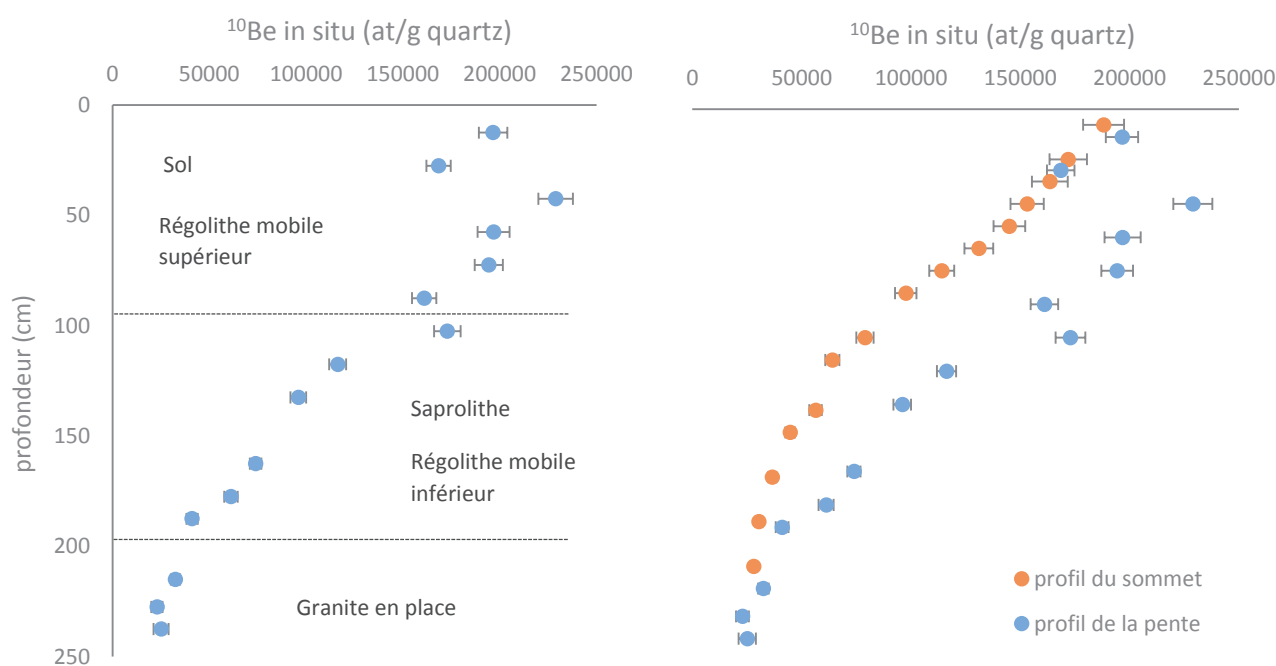


Figure III.14 : variations des concentrations de ^{10}Be in situ en fonction de la profondeur pour le profil d'altération de la pente (à gauche) et comparaison avec les données acquises au niveau du sommet du bassin versant (à droite).

Ces données de ^{10}Be in situ et leurs comparaisons avec les analyses réalisées au sommet du bassin versant apportent de nouvelles informations sur la structure de ce profil dans la pente. D'une part, la cohérence des concentrations de ^{10}Be dans le socle rocheux des deux profils montre que l'exposition à long terme du granite en place est identique. D'autre part, les concentrations systématiquement plus importantes sur toute l'épaisseur de la saprolithe et du sol indiquent une histoire différente du régolithe au niveau du profil d'altération de la pente. L'excès de ^{10}Be pour le régolithe du profil de la pente est significatif, de l'ordre de 50 000 at/g quartz sur une large section de la saprolithe et du sol. Cet excès ne peut pas être expliqué par une simple différence d'âge d'exposition entre les deux profils, car la durée nécessaire pour engendrer un tel écart dépasserait 8000 ans, ce scénario n'étant pas

réaliste compte tenu de la proximité géographique des deux profils. Les différences surprenantes observées pour certains éléments majeurs entre le granite et la saprolithe, et la mise en évidence de couches ayant l'aspect de dépôts de pente lors de la description du profil favorisent plutôt l'hypothèse d'un transport de régolithe dans l'explication de cet excès de ^{10}Be . Dans ce cas de figure, le régolithe présent dans le profil d'altération de la pente aurait subi une première exposition en amont sur le versant, avant d'être érodé, puis stabilisé dans sa position actuelle. Les concentrations de ^{10}Be in situ reflèteraient donc deux périodes d'exposition au rayonnement cosmique, avec une première phase d'exposition à proximité du sommet et antérieure à la mise en place du profil de la pente, et une seconde phase d'exposition postérieure à la stabilisation du régolithe. Ce scénario est également soutenu par le fait qu'un épisode érosif majeur a bien été identifié sur le profil d'altération au sommet du bassin versant il y a environ 20 000 ans. Il est probable que l'érosion du sommet du bassin versant et le transport du régolithe vers le profil de la pente soit des événements à peu près synchrones.

De plus, une observation détaillée des concentrations de ^{10}Be au sein du régolithe mobile du profil dans la pente montre deux sous parties. La saprolithe se caractérise par une décroissance exponentielle des concentrations avec la profondeur alors que les concentrations montrent des variations plus chaotiques dans le sol, en particulier à proximité de la surface. Ces divergences peuvent être expliquées par des différences de mobilité de ces deux parties. La tendance observée dans la saprolithe suggère que cette partie soit quasiment immobile depuis la stabilisation du profil d'altération. La dispersion des concentrations dans la partie superficielle du régolithe suggère que, par opposition à la saprolithe, le sol soit affecté par des processus de bioturbation et/ou de mobilité récente du régolithe. Ces observations semblent donc indiquer une différence dans la fréquence de mobilisation des deux parties du régolithe, la partie inférieure ayant été mobilisée uniquement dans le cas des grands changements climatiques intervenus il y a environ 20 000 ans, la partie supérieure étant en plus affectée d'une mobilité récente et potentiellement associée au développement de la végétation.

Afin de tester les hypothèses présentées ci-dessus, une modélisation directe a été développée pour rendre compte des concentrations de ^{10}Be in situ le long du profil d'altération de la pente. La démarche générale de modélisation est identique aux travaux réalisés pour l'interprétation du profil d'altération au sommet du bassin versant. Le taux de dénudation moyen au cours des derniers 20 000 ans est supposé identique à celui déterminé au sommet (22 mm/ka). La différence de l'approche réside dans la prise en compte de l'opposition entre la stabilité du socle granitique et la mobilité du régolithe. Pour la base granitique, les concentrations finales ont été calculées en faisant la somme du ^{10}Be produit par l'exposition muonique pendant 150 000 ans avec le ^{10}Be produit dans le socle au cours des derniers 20 000 ans d'exposition. Pour le régolithe, les concentrations finales ont été déterminées en

considérant qu'une certaine quantité initiale de ^{10}Be se superpose au ^{10}Be produit au cours des derniers 20 000 ans d'exposition. Cette quantité initiale correspond au ^{10}Be produit au cours de la phase d'exposition du régolithe qui est antérieure à la stabilisation du profil actuel. En première approximation, cette quantité initiale de ^{10}Be est supposée constante avec la profondeur, et fixée comme étant la valeur moyenne de l'écart entre les concentrations mesurées dans le régolithe des deux profils (50 000 at/g qtz). Les concentrations de ^{10}Be simulées en suivant cette démarche sont représentées sur la figure III.15.

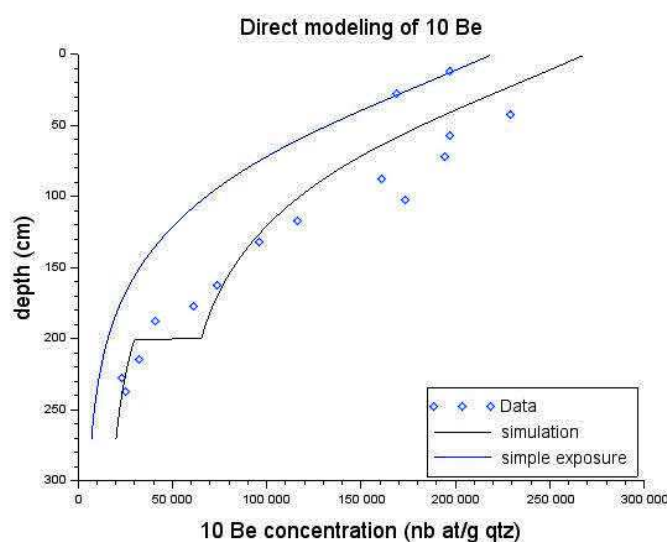


Figure III.15 : concentrations de ^{10}Be in situ simulées par les approches directes pour le profil d'altération de la pente. La courbe bleue représente les concentrations simulées par une exposition simple du profil au cours des derniers 20 000 ans. La courbe noire donne les concentrations calculées en ajoutant les effets de l'exposition muonique à long terme dans le socle granitique et en prenant en compte la discordance liée à la mobilité du régolithe pour la partie supérieure. La concentration initiale au sein du régolithe mobile est supposée constante avec la profondeur (50 000 at/g qtz).

Avec une telle démarche, les concentrations de ^{10}Be simulées dans le socle granitique sont en accords avec les résultats analytiques. Les points à proximité de la surface du sol échappent complètement à la tendance simulée, les effets de la bioturbation et de la mobilité récente ne pouvant pas être pris en compte avec l'approche proposée. Pour les échantillons de la saprolithe et de la base du sol (200-50 cm), la cohérence entre les concentrations de ^{10}Be in situ mesurées et simulées est moyennement satisfaisante. La discordance des concentrations de ^{10}Be simulées entre le socle granitique et la base de la saprolithe est exagérée, alors que les concentrations sont sous estimées dans la partie supérieure de la saprolithe et à la base du sol. Ce point indique que l'hypothèse d'un mélange parfait du régolithe au cours de son transport est probablement trop simpliste. Si l'on considère que la partie inférieure de la saprolithe a moins été affectée par le transport, ou qu'au cours du transport une certaine stratification du régolithe est conservée, il est possible que la concentration de ^{10}Be initiale soit variable

avec la profondeur. Un second schéma de modélisation a donc été testé en considérant que la concentration initiale de ^{10}Be in situ au sein du régolithe mobile soit variable avec la profondeur. Le profil initial a été généré en faisant décroître de façon linéaire les concentrations de ^{10}Be du sommet à la base du régolithe mobile. La concentration moyenne de ^{10}Be au sein de ce profil initial reste en accord avec la valeur moyenne de l'écart entre les concentrations mesurées dans le régolithe des deux profils (50 000 at/g qtz). Les concentrations de ^{10}Be simulées en suivant cette démarche sont représentées sur la figure III.16.

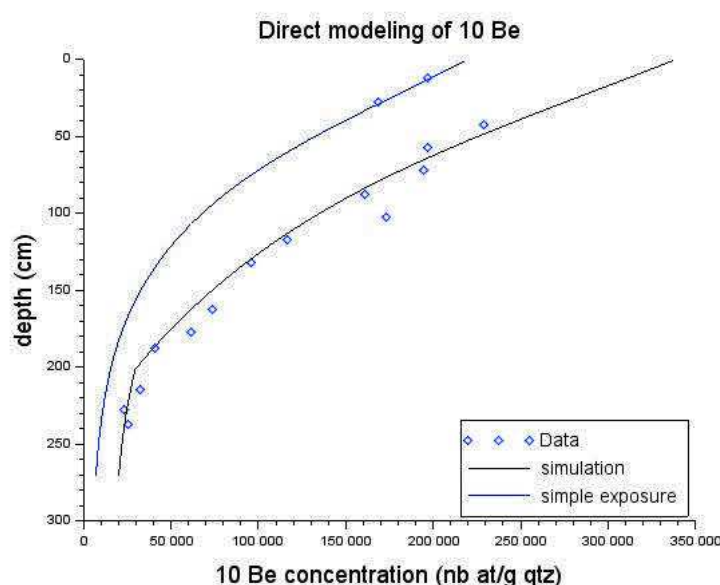


Figure III.16 : concentrations de ^{10}Be in situ simulées par les approches directes pour le profil d'altération de la pente. La courbe bleue représente les concentrations simulées par une exposition simple du profil au cours des derniers 20 000 ans. La courbe noire donne les concentrations calculées en ajoutant les effets de l'exposition muonique à long terme dans le socle granitique et en prenant en compte la discordance liée à la mobilité du régolithe pour la partie supérieure. La concentration initiale au sein du régolithe mobile est supposée variable avec la profondeur (moyenne à 50 000 at/g qtz).

Dans ce cas de figure, les concentrations simulées sont cohérentes avec les résultats analytiques dans une majeure partie du profil d'altération de la pente. Cette dernière simulation indique que l'hypothèse d'un mélange parfait du régolithe au cours de son transport est sans doute trop simpliste. Les résultats vont plutôt dans le sens d'un transfert de régolithe qui n'homogénéise pas complètement les horizons emportés. Ce point est en accord avec les différences de texture et de granulométrie observées entre la base du sol et la base de la saprolithe. En effet, la couche de colluvion identifiée à la base du sol est essentiellement constituée d'une fraction graveleuse, qui a pu être emportée sur une distance importante, alors que la base de la saprolithe est dominée par des blocs probablement moins mobiles et d'origine plus profonde.

Dans tous les cas, les concentrations de ^{10}Be in situ simulées avec une exposition simple pendant les derniers 20 000 ans sont trop faibles pour rendre compte des données dans une majeure partie du régolithe (figure III.16). Ces résultats soulignent l'importance du transport de régolithe dans la compréhension du profil d'altération de la pente. L'ensemble des résultats et des contraintes apportés par les analyses géochimiques et les approches directes de modélisation du ^{10}Be in situ permettent de proposer un scénario d'évolution pour le profil d'altération de la pente incluant plusieurs étapes. Ces étapes sont les suivantes :

- (1) Une exposition muonique à long terme expliquant la présence de ^{10}Be hérité dans le socle granitique en place.
- (2) Une érosion du profil, suivie par le transport et la stabilisation de régolithe en provenance du sommet du versant. Une partie du socle granitique n'est pas affectée par cette étape.
- (3) Une période plus stable entre -20 000 BP et l'actuel, caractérisée par une érosion relativement lente, et par une mobilité du régolithe beaucoup plus superficielle.

Ces différentes étapes impliquées dans l'évolution du profil d'altération de la pente sont représentées de manière schématique sur la figure III.17.

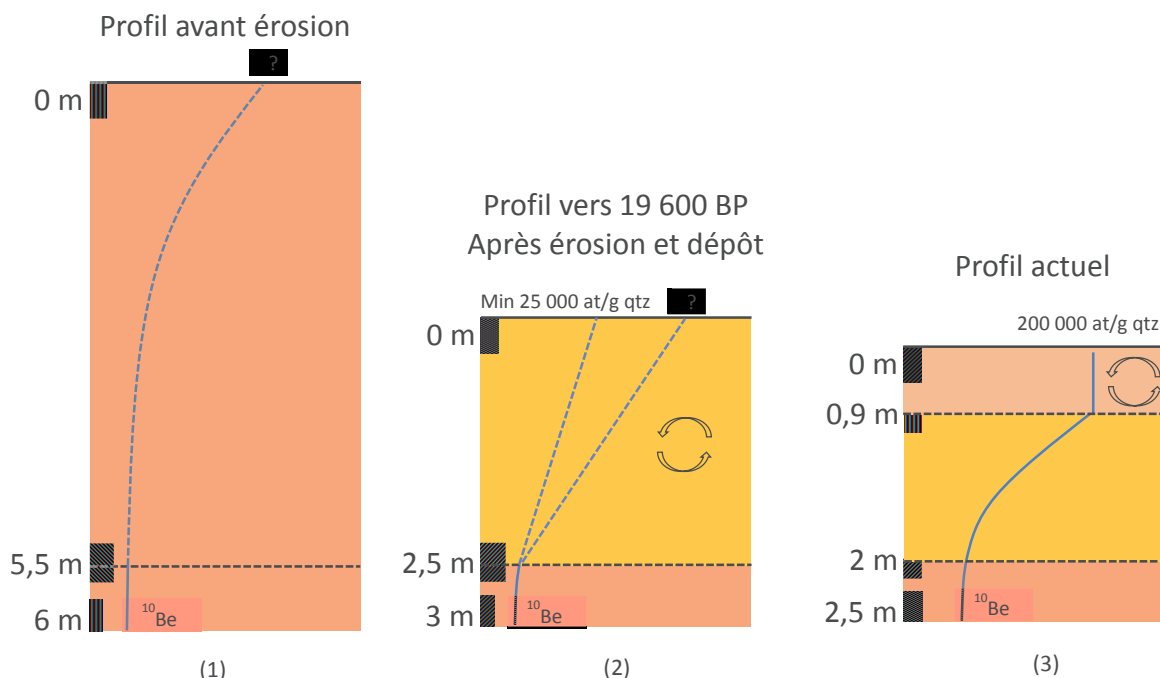


Figure III.17 : scénario d'évolution pour le profil d'altération de la pente proposé d'après les résultats des analyses géochimiques et les contraintes apportées par les approches directes de modélisation du ^{10}Be in situ. (1) profil avant érosion. (2) profil après érosion et transport de régolithe. (3) profil actuel.

4.4 Isotopes U-Th-Ra

Les analyses isotopiques U-Th-Ra ont été réalisées pour les échantillons du profil de la pente en suivant la même méthodologie que pour le profil d'altération au sommet du versant. Les résultats de l'ensemble des analyses U-Th-Ra sont présentés dans le tableau A5.

Les analyses des isotopes U-Th-Ra dans le profil d'altération de la pente montrent deux parties caractérisées par des variations importantes et indiquant des processus d'altération à l'œuvre (figure III.25). Une première zone se situe au niveau du toit du substratum granitique à 2 m de profondeur. Cette zone a la particularité de présenter des déséquilibres radioactifs marqués en $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ et en $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$, tout en étant proche de l'équilibre sur le couple $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$. Ces déséquilibres peuvent caractériser un système ayant commencé son altération depuis un temps long mais avec une intensité relativement faible, de telle sorte que les rapports d'activité mettant en jeu les isotopes à longue période comme ^{238}U , ^{234}U ou ^{230}Th soient hors de l'équilibre, mais que l'intensité du lessivage ne soit pas suffisante pour éloigner le rapport $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ de l'équilibre. Une autre interprétation possible, et compatible avec le schéma de transport du régolithe, est que le toit du substratum granitique ait subi une altération antérieure à la stabilisation du profil (expliquant les déséquilibres radioactifs U-Th), suivi par une période récente avec moins d'altération (expliquant uniquement le retour à l'équilibre du rapport impliquant le ^{226}Ra). La seconde zone d'altération se situe au niveau de la partie supérieure de la couche de colluvion et au sein du sol. Les déséquilibres mesurés dans cette partie sont marqués et le rapport d'activité $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ est également hors de l'équilibre, allant dans le sens de processus d'altération importants et plus récents (figure III.18).

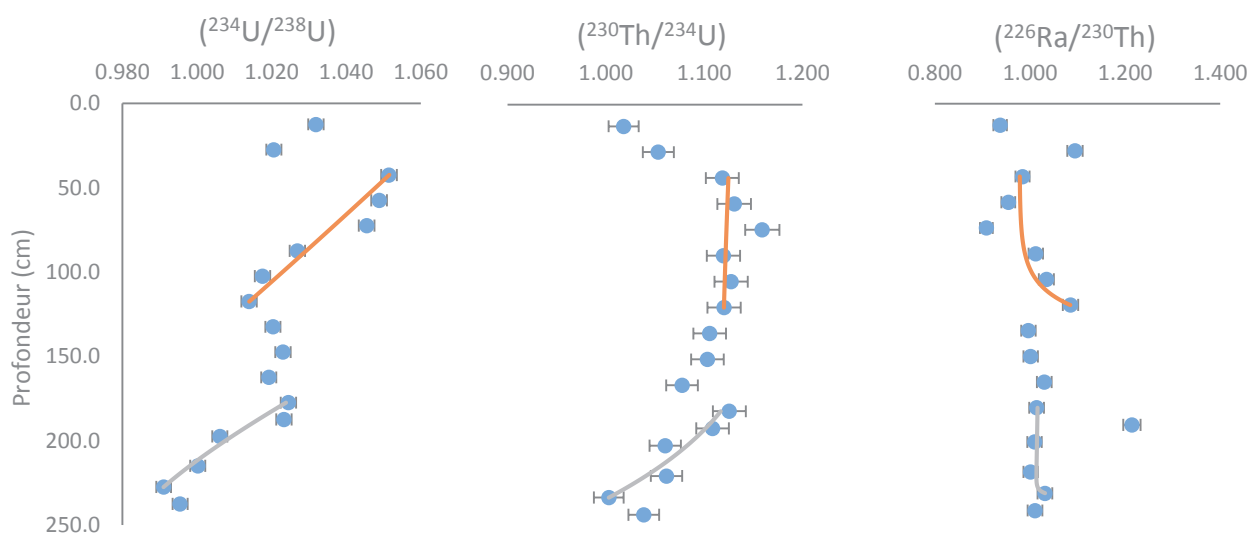


Figure III.18 : variations des déséquilibres radioactifs de la série de l'uranium en fonction de la profondeur pour le profil d'altération de la pente. En bleu : données expérimentales. En gris : déséquilibres radioactifs modélisés pour la partie

*granitique. En rouge : déséquilibres radioactifs modélisés pour le sol. Les coefficients déterminés sont pour la partie basse du profil : $k_{238} = 7.18 * 10^{-6}$, $k_{234} = 9.30 * 10^{-6}$, $k_{226} = 8.82 * 10^{-6}$, $f_{238} = 3.83 * 10^{-6}$, $f_{234} = 6.39 * 10^{-6}$ et $f_{226} = 1.40 * 10^{-5}$ (en an^{-1}). Les coefficients déterminés sont pour la partie haute du profil : $k_{238} = 5.60 * 10^{-6}$, $k_{234} = 6.39 * 10^{-6}$, $k_{226} = 2.10 * 10^{-5}$, $k_{230} = 2.62 * 10^{-7}$, $f_{238} = 4.15 * 10^{-6}$, $f_{234} = 7.48 * 10^{-6}$, $f_{226} = 1.29 * 10^{-5}$ et $f_{230} = 2.22 * 10^{-6}$ (en an^{-1}). Les âges d'altération calculés sont de l'ordre de 60 000 ans et de 15 000 ans au sein du granite et du sol, respectivement.*

Afin d'évaluer l'effet du transport de régolithe sur les vitesses de formation du sol et d'altération du socle granitique, une modélisation des déséquilibres U-Th-Ra a été entreprise dans les deux zones montrant des variations importantes (figure III.18). Pour la modélisation des déséquilibres radioactifs au sein du substratum granitique, l'approche entreprise est similaire à la modélisation des déséquilibres réalisée pour le profil d'altération situé au sommet du bassin versant. Les résultats montrent des vitesses d'altération assez lentes dans cette partie, impliquant un taux de production du régolithe de l'ordre de 9 mm/ka (9 ± 3 mm/ka). Ce taux de production du régolithe est inférieur, tout en restant dans le même ordre de grandeur, au taux de production déterminé au sommet du versant.

Les études récentes montrant un lessivage du thorium au sein des sols (Rihs et al., 2011; 2016), et les résultats des analyses des isotopes radioactifs à courte période de cette étude nous ont poussé à prendre en compte la mobilité du thorium pour la modélisation de la partie supérieure du profil. Les résultats obtenus en considérant une mobilité du thorium indiquent une vitesse d'altération rapide de la couche de colluvion, menant à un taux de production du sol important de l'ordre de 57 mm/ka (57 ± 18 mm/ka). La cohérence des simulations prenant en compte la mobilité du thorium est appuyée par les points suivants (1) Les coefficients de mobilité déterminés pour le thorium sont beaucoup plus faibles que pour l'uranium, ce qui reste en accord avec les propriétés géochimiques des éléments et (2) l'âge d'altération de l'ordre de 15 000 ans déterminé dans cette partie du profil est cohérent avec les événements géomorphologiques soulignés par le ^{10}Be in situ. En effet, l'altération importante de la couche de colluvion menant au développement du sol est vraisemblablement postérieure à sa stabilisation, qui succède nécessairement l'épisode érosif important mis en évidence au sommet du versant, et daté vers 20 000 BP. La bonne convergence des simulations a également été vérifiée en traçant les paramètres sélectionnés lors de l'optimisation numérique en fonction de la valeur de la fonction objective (figure III.26). La dispersion des solutions diminue correctement lorsque la valeur de la fonction objective s'abaisse au cours de l'optimisation numérique, indiquant que les âges d'altération déterminés sont bien basés sur des simulations ayant convergées (figure III.19).

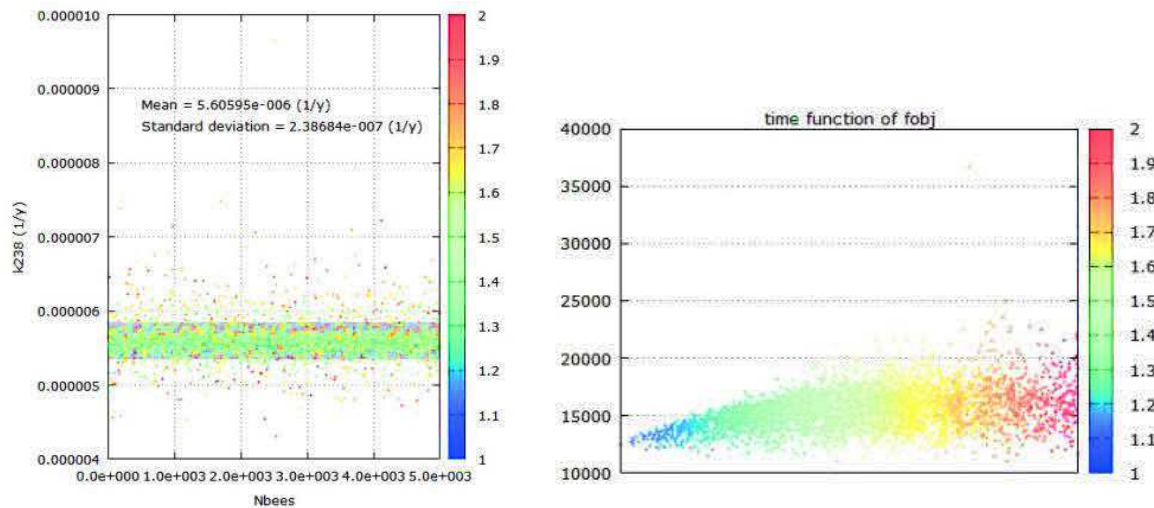


Figure III.19 : exemple de résultats obtenus pour la modélisation des isotopes U-Th-Ra au sein du sol du profil d'altération dans la pente. À gauche, solutions sélectionnées pour le coefficient de lessivage de l'isotope ^{238}U . À droite, solutions sélectionnées pour l'âge d'altération de la section de profil considérée. L'échelle de couleurs allant du rouge au bleu représente la valeur de la fonction objective associée aux paramètres sélectionnés.

Les résultats analytiques et la modélisation des isotopes de la série de l'uranium montrent, en accord avec les autres résultats analytiques, que le profil d'altération de la pente est plus complexe que celui réalisé au sommet du versant. La particularité du profil de la pente réside dans la présence de deux fronts d'altération se propageant à des vitesses différentes, avec un front profond associé à l'altération lente du socle granitique en place ($9 \pm 3 \text{ mm/ka}$), et un front d'altération rapide associé au développement du sol à partir de la couche de colluvion ($57 \pm 18 \text{ mm/ka}$). Les simulations réalisées indiquent de plus que la vitesse de formation du sol se développant sur la couche de colluvion est bien supérieure à la vitesse de production du régolithe par l'altération du socle granitique. Cet effet peut être explicable si l'on considère que la fragmentation physique des colluvions au cours de leurs transports augmente la surface réactive du matériel et favorise son altération après dépôt. La présence de ces deux fronts d'altération montre que contrairement au profil d'altération au sommet du versant, le profil situé dans la pente n'a pas encore atteint un état d'équilibre géomorphologique. Parce que le front d'altération à la base du sol est particulièrement rapide, l'épaisseur du sol augmente encore probablement au détriment de la couche de colluvion. Si l'on considère le taux de dénudation moyen de 22 mm/ka en surface du profil, la différence entre le taux de propagation du front à la base du sol et le taux d'abaissement de la surface donne une estimation de la vitesse de croissance de l'épaisseur du sol. En faisant l'hypothèse d'une densité homogène au sein du sol, ce calcul donne une vitesse de croissance de l'épaisseur du sol de l'ordre de 35 mm/ka . Cette vitesse donne une épaisseur de sol de l'ordre de 70 cm en $20\,000$ ans, ce qui est relativement proche de l'épaisseur mesurée de 90 cm . Bien

entendu, ces calculs sont uniquement basés sur des vitesses moyennes, la croissance du sol ayant probablement été bien plus rapide au tout début de sa formation.

5. Conclusion sur l'étude de la dynamique du régolithe solide

La combinaison des méthodes de la minéralogie et de la géochimie élémentaire et isotopique a permis d'apporter de nouvelles contraintes sur la formation, l'érosion et la dynamique du régolithe à l'échelle du bassin versant élémentaire du Strengbach. Ce travail a montré que le couplage des isotopes U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ permet de déterminer d'une manière indépendante les paramètres clés que sont les taux de production et de dénudation du régolithe. Cette étude souligne l'importance de la qualité et de la bonne résolution spatiale de l'échantillonnage pour pouvoir pleinement modéliser et exploiter les outils isotopiques de la série U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ. La comparaison des résultats obtenus sur les deux profils d'altération réalisés, l'un au sommet et l'autre dans la pente du versant sud du massif, permet un début d'étude de la variabilité spatiale des processus d'altération et d'érosion qui gouvernent la dynamique du régolithe.

Les résultats indiquent que les sommets des versants, ou les lignes de crêtes, possèdent une structure relativement continue, ce qui facilite l'interprétation des variations minéralogiques et géochimiques observées. Les bilans de masse géochimique réalisés au sommet du versant ont notamment montré que l'érosion physique est le processus dominant la perte de masse globale du régolithe à long terme. L'analyse et l'interprétation de l'isotope cosmogénique du ^{10}Be in situ ont montré que les processus glaciaires et/ou périglaciaires sont importants dans le décapage des surfaces du bassin versant lors des deux dernières périodes froides du Quaternaire. Ce constat confirme que l'essentiel de la géomorphologie actuelle du bassin versant ait été acquise au cours des dernières glaciations. La cohérence entre les taux de production et de dénudation du régolithe estimés le long du profil actuel montre néanmoins que le retour à l'équilibre du bilan de masse du régolithe est très rapide à l'échelle des temps géologiques, cet équilibre étant atteint en moins de 20 000 ans. La période récente de l'Holocène apparaît comme étant moins érosive, mais marquée par les phénomènes de développement des sols, de lessivage des éléments majeurs en surface, d'expansion volumique et de bioturbations associées à la croissance de la végétation.

L'ensemble des analyses géochimiques montrent également que le schéma d'altération relativement simple établi au sommet du massif n'est pas forcément valable lorsque la pente devient suffisante pour mobiliser le régolithe et former des couches de colluvion le long des versants. Cette mobilité peut entraîner des discordances minéralogiques au sein des profils étudiés, mais également faciliter la formation rapide des sols à partir des colluvions transportés puis stabilisés le long des pentes. Il est

ainsi possible que les deux sols identifiés sur les deux profils d'altération aient pratiquement le même âge absolu, mais que leurs différences de vitesse de formation impliquent aujourd'hui des différences notables de propriétés pédologiques et de degré d'évolution. Les processus de pente augmentent donc la variabilité spatiale de la dynamique du régolithe. Ces résultats confirment l'intérêt de la réalisation de plusieurs profils d'altération le long d'une pente pour bien comprendre la formation, l'évolution et l'érosion du régolithe à l'échelle d'un bassin versant.

Chapitre IV : Modélisation hydrogéochimique des eaux

1. Modélisation hydrogéochimique des eaux de source du bassin versant du Strengbach

D'une façon complémentaire aux investigations réalisées sur le régolithe solide, le suivi et la modélisation de la composition chimique des eaux de surface permettent d'étudier les processus d'altération à des échelles de temps relativement courtes, allant de quelques années à quelques dizaines d'années. Les résultats d'une partie de la base de données de l'observatoire hydrogéochimique de l'environnement (OHGE) et les résultats associés de modélisation ont fait l'objet d'une soumission d'un article scientifique. La version soumise de l'article est présentée dans ce qui suit.

Hydro-geochemical modeling (KIRMAT) of the spatial and the 20-year chemical variations of the granitic Strengbach catchment springs (Vosges massif, France)

Ackerer J.¹, Chabaux F.¹, Lucas Y.¹, Clément A.¹, Fritz B.¹, Beaulieu E.¹, Viville D.¹, Pierret MC¹,
Gangloff S.¹, Négrel Ph.²

(1) Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (UMR 7517), CNRS, Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

(2) Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 Avenue Claude Guillemin, 45000 Orléans, France.

Abstract:

This study focuses on 20 years of hydro-geochemical monitoring of the small springs that emerge in the experimental granitic catchment of Strengbach (OHGE, France) and the simulation of these data using the KIRMAT code. A comparison of the rain and the spring water monitoring data obtained within the Strengbach catchment since 1987 implies that the temporal evolution of the anion concentrations in the spring waters are mainly controlled by changes in atmospheric deposition and vegetation cover, whereas the concentrations of dissolved silica and cations are also significantly impacted by the water-rock interactions within the bedrock. The data indicate that the Strengbach springs display chemostatic behavior; that is, limited temporal variations were noted in the concentrations of dissolved silica (H_4SiO_4) and most of the basic cations during the studied period (1987-2010), resulting in relative stability of the global weathering fluxes exported by the springs. The data also point to very similar specific weathering fluxes exported by the different Strengbach springs. Only the Ca^{2+} concentrations reflect a significant decrease in all the Strengbach springs since 1987, and the variations differ from one spring to another. The numerical simulations, which were performed with the KIRMAT hydro-geochemical code, allow discussion of these main geochemical characteristics. In particular, these characteristics show that the decrease in Ca^{2+} in the Strengbach springs is due to the response of the water-rock interactions within the bedrock to the variations in the chemical composition of the soil solutions, which were characterized by a significant increase in pH and a decrease in Ca^{2+} concentrations between 1987 and 2010. More precisely, the decrease in Ca^{2+} concentrations seen in the Strengbach springs is controlled by changes in the apatite dissolution rate and the compositions of clay minerals induced by the soil solution changes. The differences observed between the Ca^{2+} trends of the springs may be related to changes in the residence time of the water supplying the different springs. The weak impact of the soil solution modifications on the dissolution rates of other primary minerals and on the bulk precipitation rates of the clay minerals explains the relative stability over time of the concentrations of the other cations and dissolved silica in the water derived from the Strengbach springs. Further, the hydrogeochemical simulations suggest that the chemostatic behavior of the Strengbach springs cannot be explained by the mobilization of waters that are close to chemical equilibrium. However, this conclusion depends strongly on the different assumptions made in performing the simulations, particularly the values of the kinetic constants used to describe the primary mineral dissolution reactions. Finally, a comparison of current and long-term weathering rates determined from the spring water monitoring and a regolith profile shows that the modern chemical fluxes of Ca^{2+} are higher than the long-term ones, whereas the weathering fluxes of H_4SiO_4 and Na^+ have likely been much more stable over time. All of these results indicate that the silicate weathering processes are characterized by weak spatial and temporal variability in the Strengbach catchment, while the chemical elements such as Ca^{2+} , for which the budget in the spring waters is controlled by

the dynamic behavior of clay minerals and minor minerals such as apatite, are significantly affected by Quaternary climatic variations and decennial environmental changes.

Keywords: Hydro-geochemical monitoring, Hydro-geochemical modeling, Weathering fluxes, Critical Zone Observatory, Strengbach

1-Introduction

Continental silicate weathering is one of the major factors that controls the chemical evolution of the Earth's surface. From the large-scale transport of solute elements by rivers to the development of regolith on hillslopes, complex relationships and linkages exist between weathering, erosion, vegetation and climate (Millot et al., 2002; Egli et al., 2008; Goddéris et al., 2009; Beaulieu et al., 2012; Donnini et al., 2016). Within the last few years, significant efforts have been focused on identifying the main parameters that control weathering processes over various spatial and temporal scales. For soils and regolith profiles, cosmogenic nuclides and geochemical mass balance approaches have diminished the direct control of temperature on silicate weathering, as chemical weathering rates seem to be largely correlated with runoff and physical erosion (e.g., Riebe et al., 2001; 2004; West et al., 2005; Larsen et al., 2014). In addition, numerical approaches and reactive transport models have become a powerful tool to explore the forces that drive chemical weathering on scales ranging from small watersheds to continentals (Beaulieu et al., 2010; Lebedeva et al., 2010; Goddéris and Brantley, 2013; Li et al., 2014; Schaffhauser et al., 2014). Recent studies have emphasized that the dissolution of primary minerals, the precipitation of secondary minerals and hydrological conditions are definitely intertwined and control the export of dissolved elements from continental surfaces (Goddéris et al., 2006; Maher et al., 2009; 2010; Roelandt et al., 2010). These hydrogeochemical approaches thus become relevant for advancing our understanding of the roles of the different mechanisms involved in the evolution of the critical zone and the chemical composition of natural waters. The aim of this study is to illustrate such a potential at the scale of the Strengbach watershed in France and to understand the origins of the spatial and temporal variability of the chemical composition of the spring water emerging in this watershed. The Strengbach catchment is one of the reference sites for the critical zone observatories in France ("Observatoire Hydrogéochimique de l'Environnement", OHGE; <http://rnbv.ipgp.fr>). This experimental catchment is one of the few critical zone observatories in the world where geochemical data on soil solutions, streams and springs have been collected for 20 years; moreover, mineralogical characterization of the soils and bedrock has been carried out. It is a relevant site where hydro-geochemical modeling approaches can be applied to study the origin of spatial and temporal variations in the chemical composition of surface waters at the scale of elementary watersheds. The results obtained in this study highlight the interest of this approach in improving our understanding of the main processes controlling the chemical variability of surface waters and providing insights into the sensitivity of weathering processes to recent environmental changes and to Quaternary climatic variations.

2-Site description

The Strengbach catchment is a small instrumented watershed (0.8 km²), where multidisciplinary studies in environmental sciences have been carried out since 1986 (“Observatoire Hydrogéo-chimique de l’Environnement”, OHGE). It is located in the Vosges Mountains of northeastern France (Figure 1) at altitudes between 883 and 1147 m a.s.l. The current climate is mountainous oceanic. The annual mean temperature is 6 °C, the annual mean rainfall is 1400 mm, and the annual mean runoff is about 814 mm (Viville et al., 2012). Precipitation is slightly higher within the southern part of the watershed, where mean annual rainfall is 10% higher than the measured precipitation within the northern part. Snowfall occurs from December to March; the inter-annual variability in snowfall is substantial, and major hydrological events frequently occur during snowmelt periods at the end of the winter season. A saturated area is situated close to the watershed outlet and is connected to the Strengbach stream. The soils, which range from Hyperdystric Cambisols to Entic Podzols (WRB, 2006), are acidic, coarse in texture and are less than 1 m in thickness. A mixed forest composed of beech and spruce covers up to 90% of the catchment, and the annual mean evapotranspiration has been estimated to be about 600 mm. During the 1980s, the watershed experienced acid atmospheric deposition, and several scientific investigations have been conducted to understand the observed tree mortality and the needle yellowing of the spruce stands (Probst et al, 1990; Dambrine et al., 1998). The bedrock is a coarse-grained Hercynian granite that has been affected by different hydrothermal events and is characterized by low contents of base cations, especially Ca (Fichter et al., 1998). The granite is strongly hydrothermally altered within the northern part of the watershed, and it is relatively weakly affected by hydrothermal processes on the southern slopes. The hydrothermal events caused a decrease in the abundances of K-feldspar and albite in the granite and promoted the precipitation of quartz, hematite and fine-grained white mica in veins (El Gh’Mari, 1995). Several small but permanent springs emerge on both hillsides of the catchment (Figure 1).

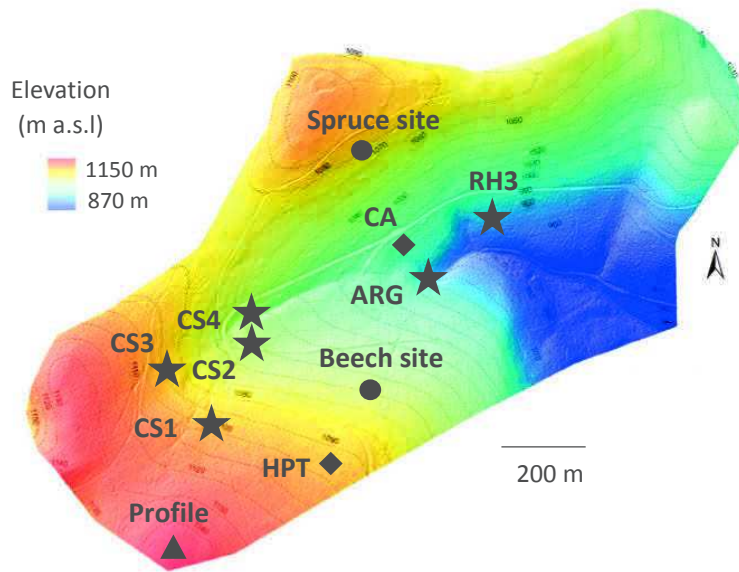


Figure 1: sampling locations within the Strengbach catchment. Stars, circles, diamonds and triangles represent the springs, the soil solutions, the bedrock facies and the weathering profiles respectively.

3-Description of the geochemical data set and the KIRMAT model

3-1-Data set, sample location and data acquisition

This study is based on the data obtained from the hydrogeochemical monitoring carried out in the Strengbach experimental catchment since the mid-1980s (OHGE). More specifically, it focuses on comparing the chemical compositions of several springs emerging in the Strengbach watershed and understanding their geochemical variations during the period between 1990 and 2010. Four springs, which are locally named the CS springs (Figure 1), are located within the southern part of the Strengbach catchment, where the bedrock is weakly affected by hydrothermal alteration. Each of the CS sources is collected at the front of a fracture in the granitic bedrock at a depth of 2 to 5 m. These four springs then gather in a single collector, which is named CR. The water that accumulates in this collector is used to supply drinking water to the neighboring village of Aubure. The two other sources used in this study emerge naturally on the slopes. The RH3 spring is located on the hydrothermally altered northern part of the watershed. The other natural spring, the ARG spring, also lies within the northern part of the watershed, but it occurs near the Strengbach stream (Figure 1). Only the CR collector has been regularly sampled since 1986; sampling has been performed at least every two weeks. The CS and RH3 springs have been sampled since 1986. Samples were collected regularly from these springs since 2004 and much more episodically for the period 1986-2004. The ARG spring has only been sampled since 1994. A detailed study of the geochemical variations in the spring and stream waters of the Strengbach watershed can be found in Prunier, 2008 and in Pierret et al. 2014 for the

period 2004-2006. The latter study, which analyzes the major and trace element concentrations, also includes an analysis of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios and the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the waters. The results suggested that each spring is characterized by a rather stable and independent water pathway within the watershed substratum (Pierret et al., 2014), as was also proposed for a neighboring granitic watershed in the Vosges Mountains, the Ringelbach watershed (Schaffhauser et al., 2014), using a similar approach.

In addition, soil solutions have been sampled from 1992 to 2010 at two different locations (Figure 1), one at the beech site on the southern slope (the beech stand is locally named HP) and one at the spruce site on the northern slope (the spruce stand is named VP; the relevant data are given in Prunier et al. 2015). All of these water samples, which represent spring waters, soil solutions and rainwater, were filtered soon after collection with 0.45- μm cellulose acetate membrane filters, stored in cleaned polyethylene bottles and conserved in a cold room until they were analyzed chemically. The analysis of the water chemical compositions has been performed by following the classical techniques used at the LHyGeS (Strasbourg, France), which have been described by Probst et al., 1990 and Dambrine et al., 1998 (for the 1986-1998 period) and by Pierret et al., 2014, Prunier et al., 2015 and Gangloff et al., 2014 (for the samples collected after 2000). Briefly, the concentrations of cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+}) were determined by atomic absorption spectrometry, the anion concentrations (Cl^- , NO_3^{2-} , and SO_4^{2-}) were determined by ion chromatography, and the dissolved silica concentrations (H_4SiO_4) were determined by colorimetric measurements. pH and alkalinity (obtained by Gran's titration) were also measured for each water sample. The accuracy of the major element concentrations was about 2%, and the detection limit was 1 $\mu\text{mol/L}$. In addition, the mineralogical compositions and the petrological properties of two rocks that are representative of the two extreme granitic facies constituting the bedrock of the watershed have been assessed. These rocks include a sample of strongly hydrothermally altered granite, the CA sample, which was collected in the northern part of the watershed, and a granitic sample from the southern slope, the HPT sample, which is relatively weakly affected by hydrothermal processes (Figure 1). Mineralogical and petrological data on these two samples can be found in El Gh'Mari (1995) and are summarized in Table 1. The discharges of water from the springs were also measured regularly. Together with the major element concentrations, these data enable estimation of the dissolved fluxes exported by each spring.

3-2-The KIRMAT model

The hydrogeochemical simulations performed in this study employ the 1D thermo-kinetic code KIRMAT (KInetic Reactions and MAss Transport; Gérard, 1996; Gérard et al., 1998). The KIRMAT code

simultaneously solves equations describing geochemical reactions and transport mass balances in a saturated porous medium. Mass transport comprises the effects of convection, diffusion and kinematic dispersion. Chemical reactions include the dissolution of primary minerals and oxidoreduction reactions, as well as the precipitation of secondary minerals and clays. Dissolution and precipitation rate calculations are based on the kinetic laws derived from transition state theory (Eyring, 1935; Murphy and Helgeson, 1987). The dissolution rate of a mineral is expressed in KIRMAT as follows (Ngo et al., 2014):

$$r_d = k_d * S_m^{eff} * \alpha_{H^+}^n * \left(1 - \left(\frac{Q_m}{K_m}\right)^{n1}\right)^{n2} \quad (1)$$

where k_d is the dissolution rate constant (mol/m²/yr), S_m^{eff} is the reactive surface of the mineral m (m²/kg H₂O), $\alpha_{H^+}^n$ is the activity of protons, Q_m is the ion activity product of the mineral m , K_m is the thermodynamic equilibrium constant of the hydrolysis reaction of the mineral m , and $n1$ and $n2$ are exponents that depend on the pH of the solution (Ngo et al., 2014). To take into account the ionic exchange between water and clays, the clay fraction is defined in KIRMAT as a solid solution (Tardy and Fritz, 1981). The clay solid solution is made up of a combination of pure clay end members, and its composition varies with time, depending on the evolution of the water chemistry and the bedrock mineralogy during the simulation (Gérard, 1996; Schaffhauser, 2013). The clay solid solution is one of the strengths of the KIRMAT code. It allows the code to reproduce, at least to first order, the complex coupling between the composition of clays and the water chemistry through cationic exchanges. This multicomponent solid solution also aims to reflect the impurity of the precipitating clays during low-temperature water-rock interactions (Tardy and Fritz, 1981; Fritz, 1985). The algorithm also includes a number of feedback effects between mineral mass budgets, reactive surfaces and bedrock porosity evolution (Ngo et al., 2014). The KIRMAT code has been used in different scientific contexts, such as the long-term geochemical evolution of radioactive waste deposits (Montes-H et al., 2005, Marty et al., 2010; Ngo et al., 2014) and the geochemical modeling of alluvial groundwater (Lucas et al., 2010).

4-Spatial variability and temporal evolution of the geochemical composition of the Strengbach spring waters

4-1-Spatial and seasonal variability

The geochemical data obtained from the different springs confirm the occurrence of spatial variations in the chemical composition of the spring water at the watershed scale, especially between the

northern part of the watershed, which is strongly hydrothermally altered, and the southern slopes, which are relatively weakly affected by hydrothermal processes. Such variations were highlighted by Pierret et al. (2014) and in Prunier (2008), in that the elemental ratios (i.e., Mg/Na, Ca/Na, and K/Na) and Sr isotopic ratios show different changes between the two slopes of the watershed. Mg^{2+} is certainly the chemical element that differs most strongly between the two slopes, and systematically higher values of this species were noted in the RH3 spring than in the CS springs (Figure 2a). This difference is likely related to the higher Mg content in the hydrothermally altered granite facies, and the presence of gneiss may influence the chemical composition of the source waters in the northern part of the catchment (Fichter et al., 1998; Pierret et al., 2014). Slightly higher concentrations of K^+ and to a lesser extent Ca^{2+} may also occur in the RH3 spring, which drains the northern part of the catchment. The concentrations of the other species, such as H_4SiO_4 , Na^+ , and the anions, as well as pH and alkalinity, show some slight differences from one spring to another, but no systematic differences in the values of these parameters have been identified between the two hillslopes.

For a given spring and at the annual timescale, the data indicate relative stability of the silica and the cation concentrations under widely varying water discharges. The solute concentrations vary in the spring waters by less than 15 %, whereas water discharges can vary by more than a factor of 10, implying that the concentrations are relatively stable over a wide range of hydrological conditions, and that the seasonal fluctuations are relatively limited. This constancy of chemical concentrations with water discharge is not unique to the Strengbach catchment. This “near-chemostatic” behavior has been described in other experimental catchments where the exported fluxes are nearly proportional to the water discharges (Godsey et al., 2009; Clow and Mast, 2010; Thompson et al., 2011).

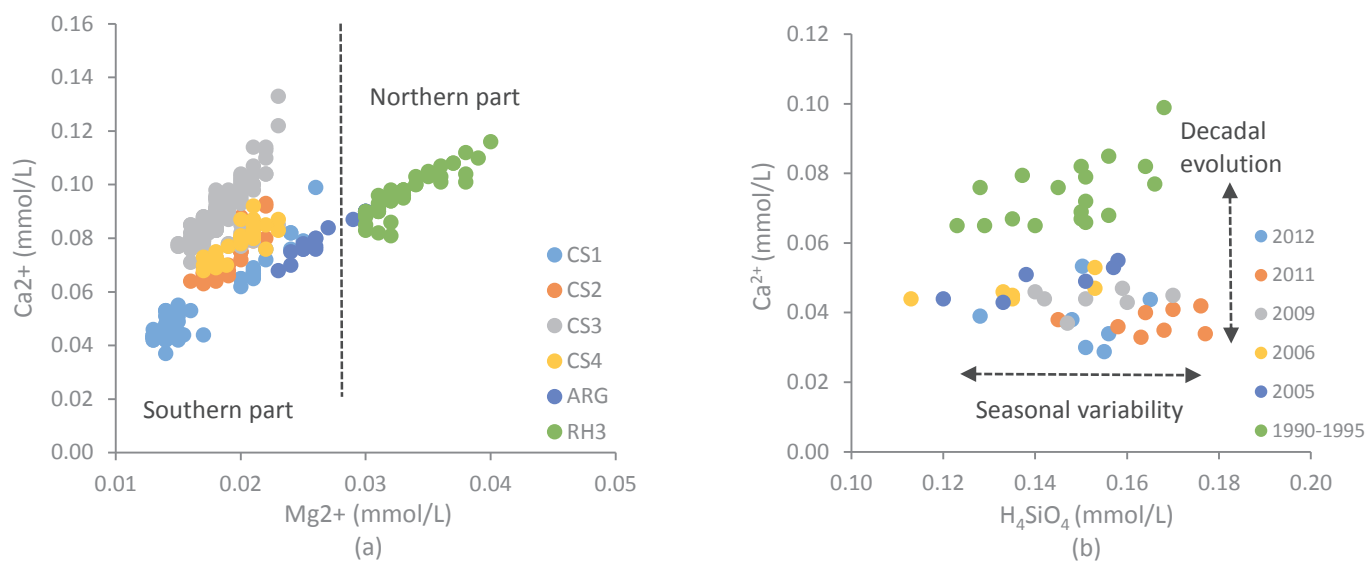


Figure 2: (a) spatial variability of the Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations for the different springs emerging in the Strengbach catchment (b) seasonal variability and decadal evolution of the Ca^{2+} and the H_4SiO_4 concentrations for spring CS1 between 1990 and 2012.

4-2-Long-term inter-annual variability

At the inter-annual timescale, the 20 years of chemical monitoring data reflect some systematic trends in the chemical concentrations with time, but not all of the chemical species are affected, as is well demonstrated by the water samples obtained from the CR collector (Figure 3). When observed, the magnitudes of these long-term concentration variations can be different from one spring to another (Figure 4, Figure 5). The species that show the most significant long-term changes in concentrations, with amplitudes much higher than the seasonal fluctuations, include the cations Ca^{2+} (Figure 2b) and (to a lesser extent) Mg^{2+} and K^+ (Figure 4) and the anions SO_4^{2-} and NO_3^- (Figure 5). Of all these species, the SO_4^{2-} is the only one that is characterized by a homogeneous decrease in all the studied spring waters. For the cations, the concentration decrease is relatively weak for Mg^{2+} and for K^+ , but it is much larger for Ca^{2+} , and the magnitude of variation can differ significantly from one spring to another. The decrease in Ca^{2+} concentrations is about 20% for CS3, 25% for CS2 and CS4, and it ranges up to 50% for the CS1 and RH3 springs between 1990 and 2010 (Figure 4). During the same period, pH and alkalinity have tended to increase in the spring waters. For example, an increase in the mean annual pH from approximately 5.80 to 6.40 and an increase in the mean alkalinity from 0.017 to 0.030 meq/L were noted for the CS1 spring between 1986 and 2010. The temporal evolution of NO_3^- is different than for the other chemical species. The NO_3^- concentrations are similar for all of the springs in 1990 but show different trends after 2004; significant increases can be seen in some of the CS springs and the RH3

spring (Figure 5). Compared to the other chemical elements, the Cl^- , Na^+ , and H_4SiO_4 species are characterized by relatively uniform concentrations within the catchment and by nearly constant concentrations over the studied period (Figure 4; Figure 5).

The different long-term trends observed for the major dissolved species in the spring waters can be explained by the different origins of these species, specifically the relative importance of the lithogenic and atmospheric contributions to the element budgets. The OHGE data indicate that, during the 1986-2010 period, the cation and H_4SiO_4 concentrations have been relatively stable in the rainwater collected at the summit of the watershed (OHGE data; <http://ohge.unistra.fr>; Figure EA1 and EA2). The Mg^{2+} and H_4SiO_4 concentrations in the rainwater are stable and very low (<0.01 mmol/L). The Ca^{2+} and K^+ concentrations are relatively stable but higher (<0.03 mmol/L), whereas the concentrations of Na^+ indicate that Na^+ is the dominant cation in the rainwater (<0.04 mmol/L). In addition, the pH variations in the rainwater show a significant increasing trend (Figure EA3), with a mean annual pH of 4.66 in 1990 and 5.63 in 2010. For the anions, the concentrations of Cl^- and NO_3^- in the rainwater are nearly constant, while the SO_4^{2-} concentrations tend to decrease over the same period (Figure EA2).

In this context, and given the extremely low Cl content of the granite, the stability and homogeneity of the concentrations of the Cl^- anion in the spring waters is likely to be simply a consequence of the stable concentrations observed in the rainwater collected within the catchment. Concerning the monotonic decrease in SO_4^{2-} concentrations, which is characterized by a comparable magnitude for each spring, the observation of a simultaneous SO_4^{2-} concentration decrease in the rainwater, and with a similar amplitude, suggests that the variations in the sources are directly induced by the reduction in atmospheric deposition in the watershed from 1986 to 2010. The NO_3^- concentrations are similar for all the springs in 1990 but show different trends after 2004, with a significant increase for some CS springs and especially for the RH3 spring. This increase cannot be related to any atmospheric increase in NO_3^- , as the NO_3^- concentrations remain stable in the rainwater during the 1986-2010 period (OHGE data, Figure EA2). Rather than a modification of the atmospheric inputs, the nitrogen cycle could have been affected by the recent biomass changes related to the forest decline observed in the watershed. The increase in exported NO_3^- in the drainage waters may be explained by the tree mortality observed in some parts of the catchment that was caused by the exceptional drought of 2003 and a recent outbreak of xylophage insects. These hypotheses are supported by the increase in the export of NO_3^- . Similar increases have also been identified in other forested experimental catchments after similar perturbations (Knight et al., 1991; Lovett et al., 2002). The role of vegetation is also reinforced by the strong increase in the NO_3^- concentrations seen in some of the soil solution samples collected at the spruce site that cannot be explained by changes in the concentration of NO_3^- in the rainwater, which is stable (OHGE data, Figure EA2). The data therefore suggest that the temporal evolution of the anion

concentrations in the spring waters are mainly controlled by atmospheric deposition and vegetation cover changes.

For the cations and dissolved silica, the budget of these species is controlled by water-rock interactions within the bedrock and the atmospheric contribution. The importance of the atmospheric contribution in the Strengbach catchment strongly depends on the species being considered. It is negligible for H_4SiO_4 (<3%), relatively low for Mg^{2+} and Ca^{2+} (<20%), and significant for Na^+ and K^+ (up to 60%; Viville et al., 2012). The fact that each spring shows a different decreasing trend for the Ca^{2+} concentrations indicates that the evolution of Ca^{2+} is not only related to the variability in atmospheric input, as seen for the SO_4^{2-} anion; it also depends on the reactivity of minerals within the bedrock and on the different hydrodynamic characteristics of each spring. At the same time, the constant and uniform concentrations of H_4SiO_4 and Na^+ and the limited variations in K^+ and Mg^{2+} in the spring water point to the stable functioning of silicate weathering processes within the bedrock. The geochemical variations highlighted in this study therefore suggest that the recent perturbations recorded in the catchment have not modified all the primary mineral weathering rates; instead, they may have affected only the Ca-rich minerals, such as apatite, and/or the compositions of the clay minerals. To evaluate these hypotheses in a quantitative manner, a numerical modeling approach has been developed to capture the main processes involved in the acquisition and the evolution of the chemistry of the Strengbach springs. The modeling will focus on the dissolved silica and the cation concentrations and will be based on the mean annual data from 1990 to 2010.

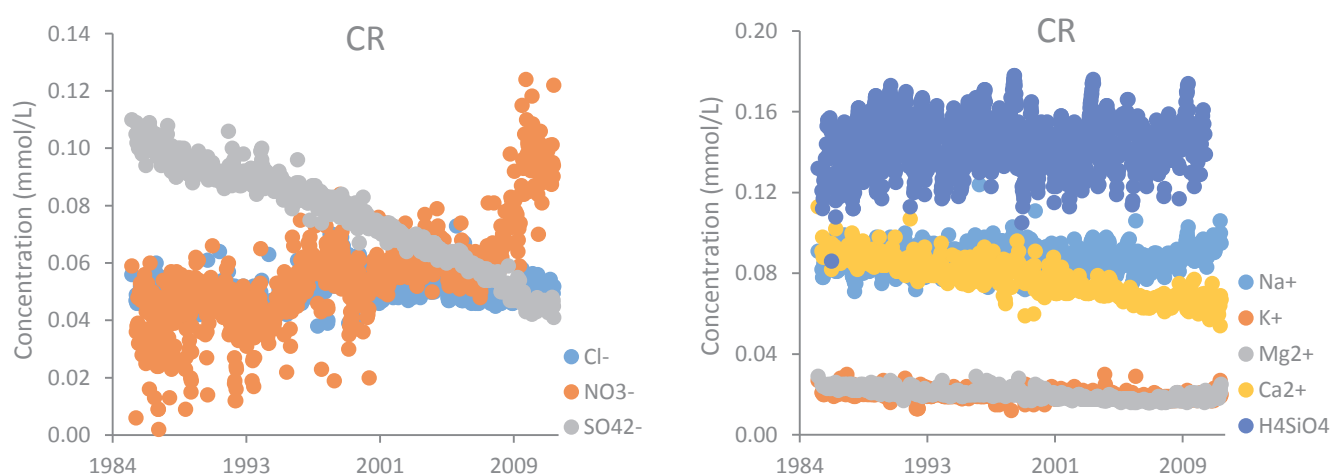


Figure 3: temporal evolution of the concentrations of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) and dissolved silica (H_4SiO_4) measured at the CR spring collector from 1990 to 2010.

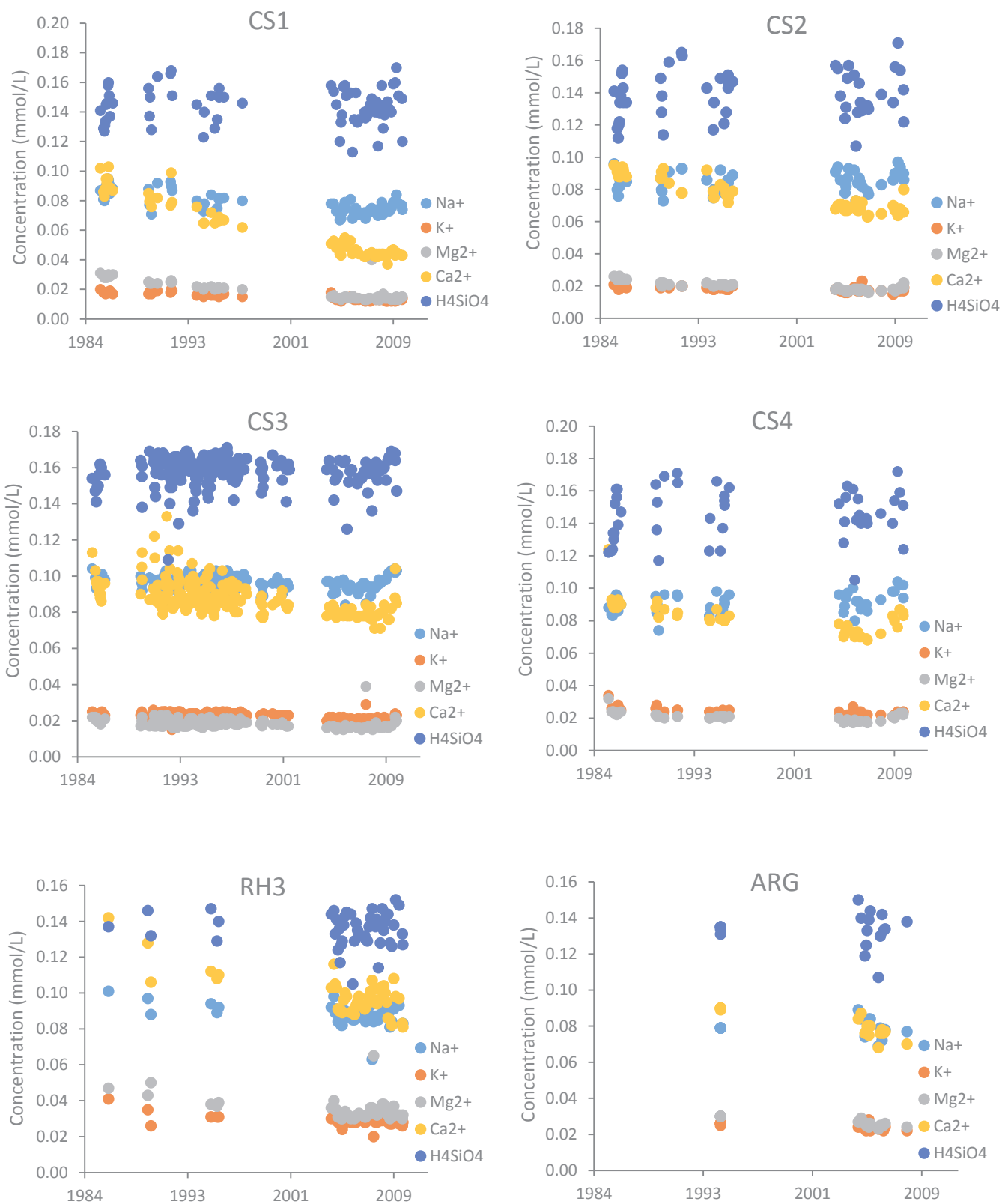


Figure 4: temporal evolution of the concentrations of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) and dissolved silica (H_4SiO_4) for the different CS, ARG and RH3 springs from 1990 to 2010.

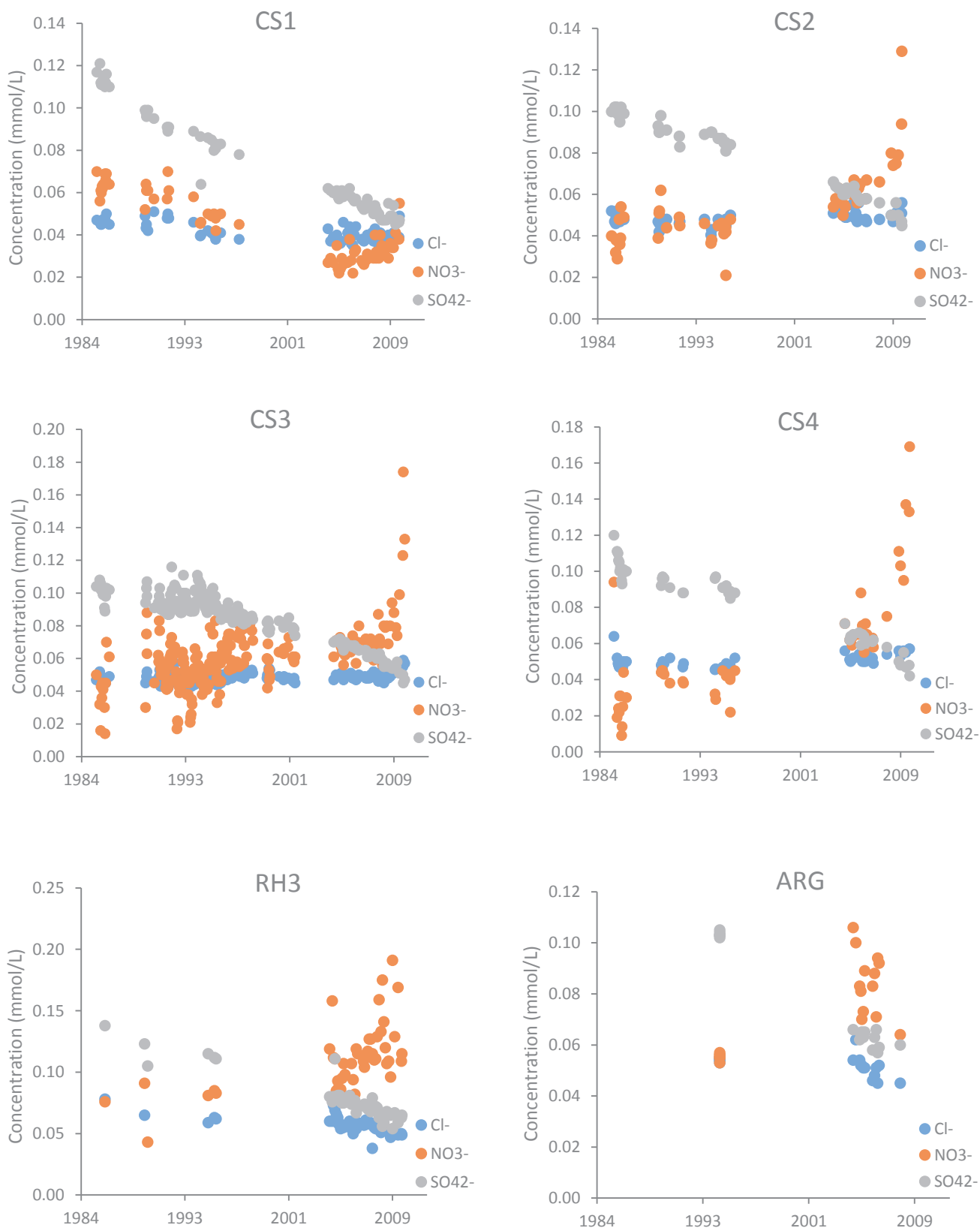


Figure 5: temporal evolution of the concentrations of anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) for the different CS, ARG and RH3 springs from 1990 to 2010.

5-Hydro-geochemical modeling

5-1-Modeling strategy

The modeling approach developed in this work has been adapted from previous hydrogeochemical studies performed in the Vosges massif and the Rhine graben (Schaffhauser, 2013; Lucas et al., 2010). Based on the analyses of major elements and Sr-U isotopes, the recent work undertaken in the Strengbach and in the neighboring Ringelbach watersheds suggests that, in these granitic catchments, the springs are supplied by waters with relatively independent water pathways (Schaffhauser et al., 2014; Pierret et al., 2014). In this context, the geochemical compositions of the spring waters have been simulated by considering a simple geometry, i.e., the granitic bedrock has been discretized along the main slopes with a 1D succession of cells. The chemical and conservative transport equations were solved simultaneously using these cells. A schematic representation of the modeling strategy is presented in Figure 6. The length of the water pathway used to model the water chemistry of each spring has been estimated by taking the distance between the summit of the appropriate hillside and the emergence point of each spring. The calculated lengths of the water pathways obtained using this procedure are likely to be minimum estimates, as the tortuosity of the medium is not accounted for.

This modeling scheme also requires us to define the input and the output solutions; the latter obviously corresponds to the spring waters to be modeled. For the input solutions, and as the KIRMAT code is not designed to take into account the effect of the vegetation within the upper soil layers, it is not possible to directly use the rainwater as the input solution. Given the diversity of biological processes, the alternative approach proposed in this study is to consider the soil solutions collected at the greatest depths as the input solutions, because these soil solutions integrate the surface processes that occur before the water percolates through the bedrock. Two of the deepest soil solution locations, HP-70 and VP-60 from the beech and the spruce sites, which are located on the southern and the northern parts of the watershed, respectively (data from Prunier et al., 2015), were used in this study as input solutions. The soil solutions measured at these sites exhibit a significant increase in mean annual pH (from 4.7 to 5.2 and from 4.4 to 4.8 for HP-70 and VP-60) and a strong decrease (by a factor of 10) in the Ca concentrations between 1990 and 2010 (Figures EA3, EA4, and EA5; Prunier et al., 2015).

The hydrogeochemical modeling of the spring waters also requires estimation of the bedrock porosity, the thermodynamic and kinetic constants describing mineral dissolution, and the reactive surfaces of the minerals. Bedrock porosity has been determined by imbibition experiments and is 3 % for the HPT facies and 6.8 % for the CA facies (El Gh'Mari, 1995). The thermodynamic and kinetic constants for the primary mineral dissolution reactions and the associated references are given in Table 2 and Table 3. A constant temperature of 6°C, which corresponds to the mean annual temperature of the spring

waters (OHGE data), has been used for all the simulations. The thermodynamic constants at 6°C have been determined by a polynomial interpolation of the existing constants, and the kinetic constants at 6°C have been recalculated from the activation energy of the dissolution reactions (Table 3). The partial pressure of CO₂ is considered to be higher than the atmospheric partial pressure, as it is commonly measured in the underground medium, and it is set to a constant and typical value of 2.5×10^{-3} atm (Hinkle, 1994; Bouma et al., 1997). For the estimation of the reactive surfaces, a spherical geometry is assumed for all the minerals present in the bedrock. The mean sizes of the different minerals are estimated from macroscopic descriptions and observations of thin sections of the bedrock samples. The reactive surface Sp (m² / kg H₂O) for a given mineral is thus calculated by:

$$Sp = Vp * \frac{S}{V} \quad (2)$$

where Vp is the volume of mineral per kg of H₂O (cm³ / kg H₂O), and S and V are the surface and the volume of the sphere representative of the considered mineral (μm² and μm³). The volume Vp is obtained by:

$$Vp = X * \frac{(1 - w) * \frac{1000}{\rho}}{w} \quad (3)$$

where w is the bedrock porosity, ρ is the water density (g/cm³), and X is the volumetric fraction of the mineral. The mineral volumetric fractions and the calculated specific surfaces for the HPT and CA facies are given in Table 1. The mineral apatite is an exception to this rule. It is characterized by a low abundance and a small grain size. Thus, its reactive surface cannot be estimated from observations of mineral size. It has been adjusted to generate solute Ca²⁺ concentrations having the same order of magnitude as the spring concentrations measured in 1990. The choice of the different clay solid solution end members is based on mineralogical analyses performed in previous studies using X-ray diffraction, which indicate that illite and montmorillonite/smectite are the dominant clay minerals in the granite of the Strengbach watershed (Fichter et al., 1998; Ackerer et al., 2016). The thermodynamic data used for the solid solution end members are presented in Table 4. In addition to the clay solid solution, a small amount of illite is defined as a primary mineral to represent the background clay content acquired during the hydrothermal alteration of the granite (Table 1).

To model the CS springs, which drain the southern and weakly hydrothermally altered part of the watershed, the HPT facies has been used to describe the bedrock mineralogy (Figure 1, Table 1). The soil solutions from the beech site, which were sampled at a depth of 70 cm (HP-70), have been used as input solutions for these simulations. For the RH3 spring, which drains the northern and hydrothermally altered part of the watershed, the CA facies has been used to describe the bedrock

mineralogy (Figure 1, Table 1). The soil solutions from the spruce site, which were sampled at a depth of 60 cm on the same hill slope (VP-60), have been used as input solutions. Considering the emerging point of the ARG spring, which is located downward and in the vicinity of the Strengbach stream, whether the water is coming from the southern or the northern part of the watershed is not obvious, and these two hypotheses have been tested.

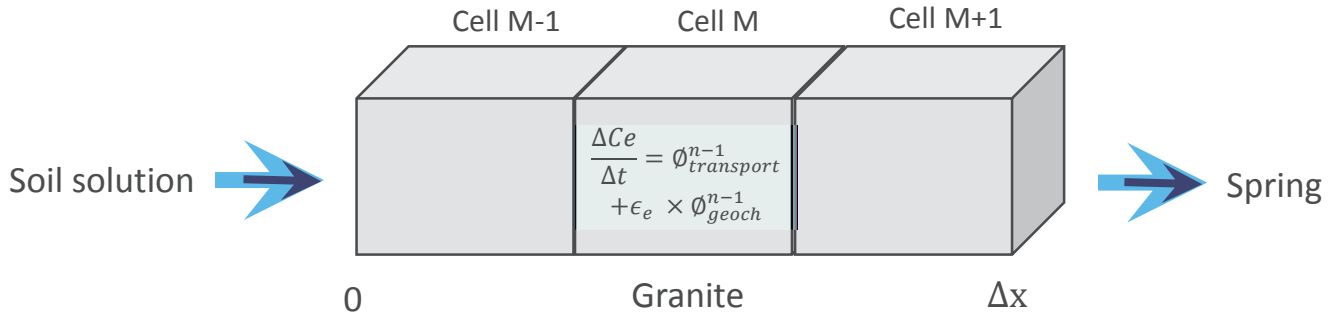


Figure 6: conceptual scheme used in the modeling. The granitic bedrock is discretized into a 1D succession of cells along the water path, and soil solutions are used as input solutions. For a given cell M, the concentration variation ΔC_e for an element e is calculated from geochemical and transport fluxes. The output solutions produced by the system are considered to represent the spring waters that are to be modeled.

Mineral	Mass fraction (HPT facies) (%)	Reactive surface (HPT facies) (m ² /kg H ₂ O)	Mass fraction (CA facies) (%)	Reactive surface (CA facies) (m ² /kg H ₂ O)	Mass fraction (CA* facies) (%)	Reactive surface (CA* facies) (m ² /kg H ₂ O)
Quartz	35	19.45	46	25.56	46	25.56
Albite	31	12.92	0	0	7	2.92
K-feldspath	22	5.16	5	1.17	5	1.17
Biotite	6	10.23	0	0	2	3.41
Muscovite	3	5.11	48	81.84	38	64.79
Anorthite	2	0.83	0	0	0	0
Apatite	0.5	0.02	0.3	0.004	0.3	0.004
Illite	0.5	18.75	0.7	26.26	1.7	63.77

Table 1: mineralogical compositions and reactive surfaces for the different bedrock facies used in this study (i.e., the HPT, CA and CA* facies).

Mineral	Chemical composition	Log (K) (25°C)
Quartz	SiO ₂	-3.999
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	-20.178
K-feldspath	KAlSi ₃ O ₈	-23.192
Biotite	Si ₃ AlMgFe ₂ O ₁₀ (OH) ₂ K	9.482
Muscovite	Si ₃ Al ₃ O ₁₀ (OH) ₂ K	-53.169
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-19.488
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-59.590
Illite	Si _{3.5} Al _{2.1} Fe _{0.34} Mg _{0.04} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.6}	-36.389

Table 2: Chemical compositions and thermodynamic constants at 25°C for the different primary minerals used in this study. Data are from the KIRMAT database, which is consistent with the Thermoddem database.

Mineral	Chemical composition	Kinetic constants (25°C) (mol.m ⁻² .an ⁻¹)			α _{H+}		Boundary pH		Activation energy (kJ.mol ⁻¹)
		Acid	Neutral	Basic	Acid	Basic	Acid	Basic	
Quartz ⁽¹⁾	SiO ₂	-	3.15×10 ⁻⁶	2.50×10 ⁻⁹	-	-0.5	3	6	85.0 ⁽¹⁾
Albite ⁽²⁾	NaAlSi ₃ O ₈	5.61×10 ⁻³	5×10 ⁻⁵	2.94×10 ⁻⁷	0.45	-0.3	4.5	8	58.6 ⁽¹²⁾
K-feldspath ^(3,4)	KAlSi ₃ O ₈	2.68×10 ⁻³	1.02×10 ⁻⁵	9.31×10 ⁻¹³	0.44	-0.69	4.5	10	38.0 ⁽¹³⁾
Biotite ^(5,6)	Si ₃ AlMgFe ₂ O ₁₀ (OH) ₂ K	4.56×10 ⁻³	2.39×10 ⁻⁵	1.09×10 ⁻¹³	0.41	-1.05	5	8	35.0 ⁽⁷⁾
Muscovite ⁽⁷⁾	Si ₃ Al ₃ O ₁₀ (OH) ₂ K	1.99×10 ⁻⁵	-	6.15×10 ⁻⁵	0.17	-0.16	4	7	22.0 ⁽⁷⁾
Anorthite ^(8,9)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	3.23×10 ⁻⁴	-	-	-	4	8.5	40.0 ⁽¹⁴⁾
Apatite ⁽¹⁰⁾	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	5.50×10 ²	2.96×10 ⁻³	-	0.91	-	6	-	34.7 ⁽¹⁰⁾
Illite ⁽¹¹⁾	Si _{3.5} Al _{2.1} Fe _{0.34} Mg _{0.04} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.6}	7.92×10 ⁻⁵	3.71×10 ⁻⁸	3.88×10 ⁻¹⁴	0.64	-0.62	5	9.5	14.0 ⁽¹¹⁾

Table 3: Kinetic constants at 25°C and activation energies of the dissolution reactions for the primary minerals used in this study. Data are from ⁽¹⁾ Dove (1994), ⁽²⁾ Chou and Wollast (1984), ⁽³⁾ Schweda (1989), ⁽⁴⁾ Lundström and Ørman (1990), ⁽⁵⁾ Acker and Bricker (1992), ⁽⁶⁾ Malmström and Banwart (1997), ⁽⁷⁾ Nagy (1995), ⁽⁸⁾ Amrhein and Suarez (1992), ⁽⁹⁾ Berg and Banwart (2000), ⁽¹⁰⁾ Guidry and Mackenzie (2003), ⁽¹¹⁾ Köhler et al. (2003), ⁽¹²⁾ Blum and Stillings (1995), ⁽¹³⁾ Helgeson et al. (1984), ⁽¹⁴⁾ Madé (1991).

Mineral	Chemical composition	Log (K) (25°C)
K-Illite	Si _{3.5} Al _{2.3} Mg _{0.25} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.6}	-43.192
Mg-Illite	Si _{3.43} Al _{2.24} Mg _{0.38} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.8}	-38.760
Ca-Illite	Si _{3.2} Al _{2.2} Mg _{0.1} Fe _{0.5} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.6} Ca _{0.15}	-40.943
Montmorillonite	Si _{3.83} Al _{1.84} Mg _{0.38} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.4}	-35.723
Na-Montmorillonite	Si _{3.667} Al _{2.333} O ₁₀ (OH) ₂ Na _{0.333}	-47.951
K-Montmorillonite	Si _{3.667} Al _{2.333} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.333}	-48.191
Ca-Montmorillonite	Si _{3.667} Al _{2.333} O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0.167}	-48.101
Mg-Montmorillonite	Si _{3.667} Al _{2.333} O ₁₀ (OH) ₂ Mg _{0.167}	-48.201

Table 4: Chemical compositions and thermodynamic constants at 25°C for the different clay solid solution end members used in this study. Data are from the KIRMAT database, which is consistent with the Thermoddem database.

5-2-Modeling of the spatial variability of the Strengbach spring water chemistry

To assess the factors that control the spatial variability of the spring water chemistry, the modeling strategy presented in section 5-1 has been applied to simulate the mean chemical composition of the springs in 1990. To carry out this task, a first set of runs covering 10 years has been performed that

employs the mean chemistry of the soil solutions measured in 1992-1993 as input solutions. The Darcy rate of each spring was adjusted to obtain the best match between the simulated and the measured pH values and dissolved concentrations. The adjusted Darcy rates are in accordance with the hydrodynamic parameters obtained from a 3D hydrogeological model of the Strengbach catchment (Beaulieu et al., 2016). The calculated mean water residence times, which range from 3 to 4 months for the different springs, are also coherent with the time required for the different springs to nearly dry up during important drought events, such as the drought of 2003.

For the four CS springs that drain the weakly hydrothermally altered slopes, the KIRMAT model is able to capture the cations and the dissolved silica concentrations in 1990 (Figure 7). Moreover, the simulated pH values range from 6.23 to 6.41, and these values are in good agreement with the field measurements, which range from 5.99 to 6.33. The results therefore indicate that it is possible to account for the slight chemical differences between the CS springs by only considering the differences in hydrological conditions: the modeling has been performed with a single bedrock facies (HPT) and the same input soil solution (HP-70), but the specific length of the water pathway and the water discharge varies among the springs. The coherence between the measured and the simulated concentrations confirms the importance of the hydrological parameter as the main parameter controlling the geochemical compositions of the spring waters within the southern part of the watershed. This consistency also justifies the use of the results of these simulations to identify the different chemical reactions involved in the acquisition of the spring chemistry. The modeling indicates that the Ca^{2+} in solution is essentially derived from the dissolution of apatite present in the HPT facies (peaking at $\approx 4.2 \times 10^{-5}$ mol/yr/kg H_2O) and secondarily due to the dissolution of anorthite ($\approx 1.1 \times 10^{-5}$ mol/yr/kg H_2O). The importance of the apatite dissolution in the Ca budget of the spring waters is in accordance with the results of Sr-Nd isotopic investigations performed in the Strengbach catchment, which show independently that most of the Sr and Nd in the spring waters originates from the dissolution of apatite and lesser amounts of feldspar (Aubert et al., 2001; Stille et al., 2009). In addition, the dissolution of the albite ($\approx 1.3 \times 10^{-4}$ mol/yr/kg H_2O), K-feldspar ($\approx 1.3 \times 10^{-5}$ mol/yr/kg H_2O) and biotite ($\approx 5.8 \times 10^{-5}$ mol/yr/kg H_2O) provide the Na^+ , K^+ , and Mg^{2+} cations in solution. The H_4SiO_4 is essentially derived from the dissolution of biotite and feldspar, as the spring waters are systematically supersaturated with respect to quartz and muscovite. The results also show that, at the end of the simulations and for each CS spring, the precipitated clay solid solution is dominated by the Ca-illite, Ca-montmorillonite and Mg-montmorillonite end members (Figure 8). For each CS spring, both primary mineral dissolution and clay precipitation rates are higher in the first part than at the end of the water pathway. Significant differences can be noted in the rates of clay precipitation and apatite dissolution (up to a factor of 2), and modest differences are noted for the other primary minerals (<5%). The higher

variability in the apatite dissolution rates is due to the fact that the apatite is the only primary mineral out of those used in the simulations that is affected by changes in pH. Shifts from the acid to the neutral pH-domain occur for the apatite dissolution along the water pathways (Figure 9a, Table 3). In the 1990 case, and for the CS1 spring, approximately the first half of the water pathway belongs to the acid domain, whereas the second half reflects the neutral pH-domain (Figure 9a). The modeling results indicate that the apatite dissolution rate can reach 4.2×10^{-5} mol/yr/kg H₂O under acidic conditions (pH $\approx$ 4.8), while it does not exceed 2×10^{-5} mol/yr/kg H₂O under neutral conditions (pH $>$ 5.7). In addition, there is an important evolution of the relative end member fractions of the clay solid solution along the water pathway. Ca-montmorillonite and Mg-montmorillonite dominate within the first part of the path (80 to 60 % from 0 to about 200 m), and Ca-illite dominates in the second part (30 to 70 % from about 200 to 400 m; Figure 8). The simulations also indicate that the shift from the dominance of Ca-montmorillonite to the Ca-illite end member coincides approximately with the location of the transition in the pH domain for apatite dissolution, which suggests a strong coupling between the apatite and the clay mineral compositions along the water pathways.

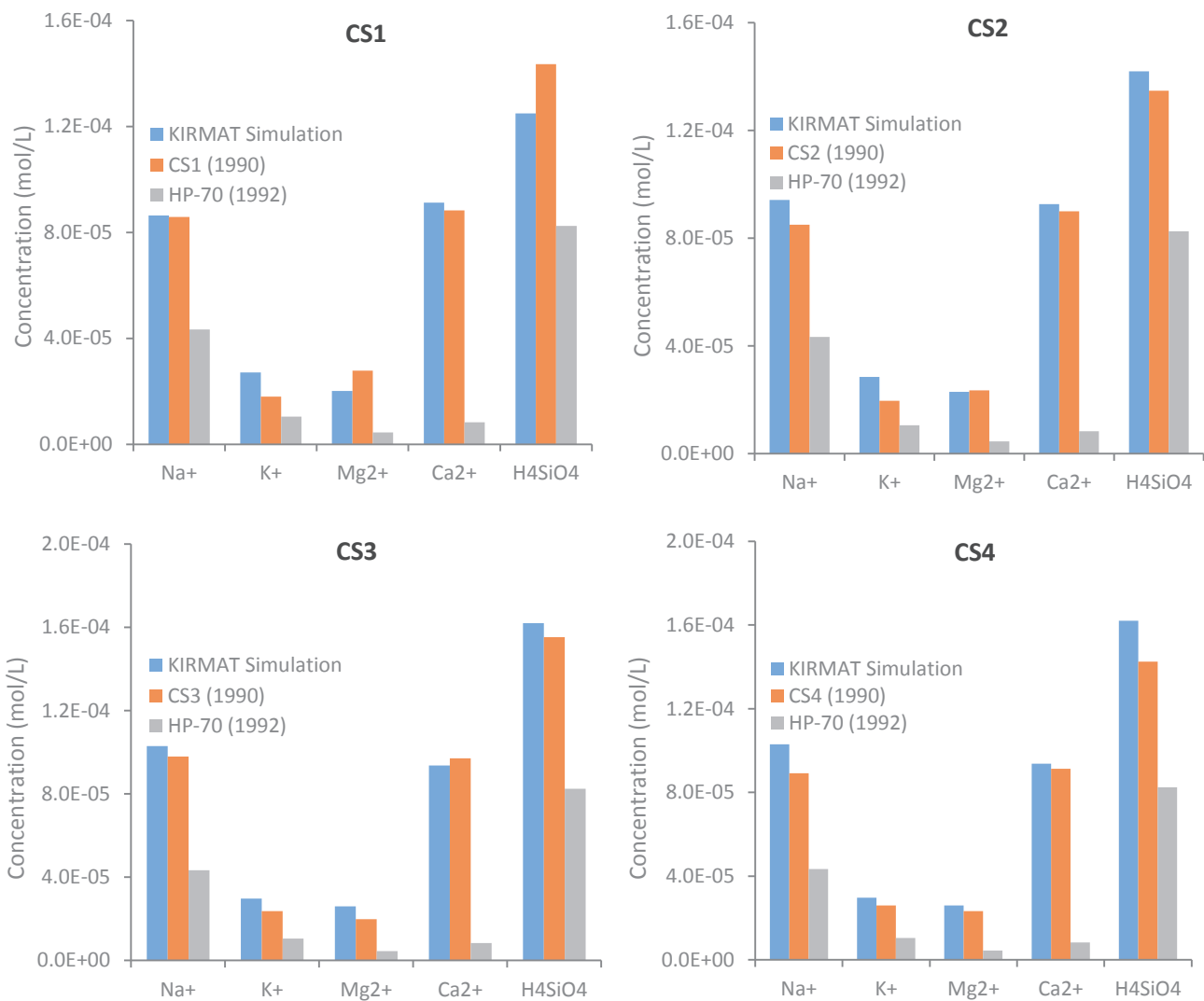


Figure 7: simulation of the CS springs in 1990 with the HPT facies. Blue and red bars represent the modeled and the measured elemental concentrations of the CS springs. Gray bars represent the measured concentrations of the soil solution HP-70 in 1992.

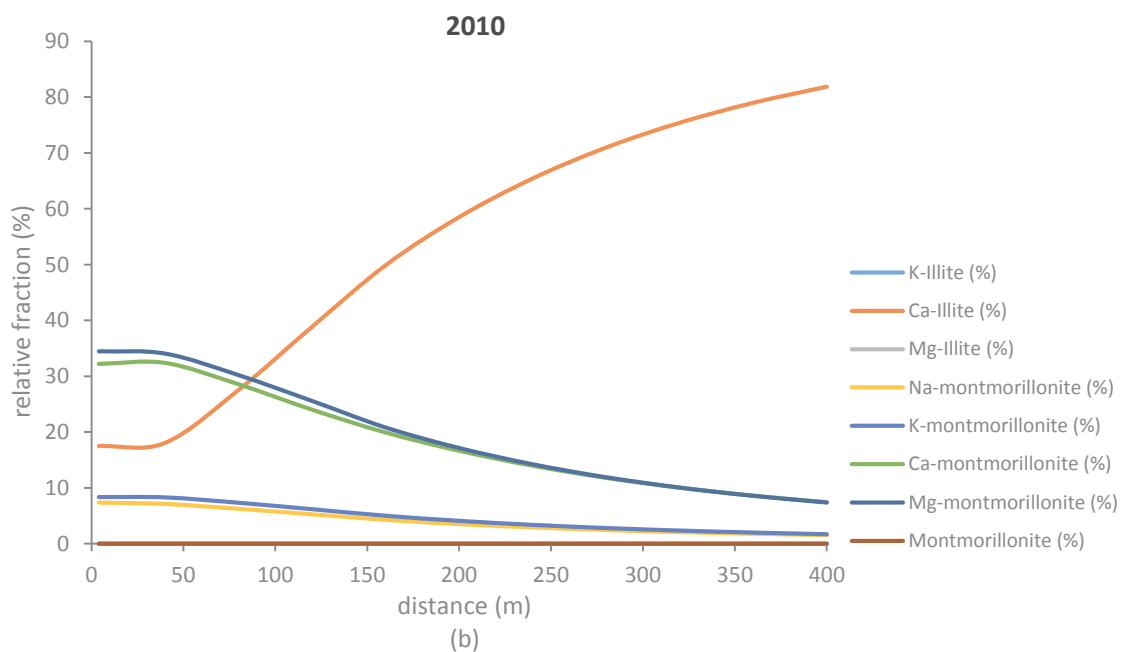
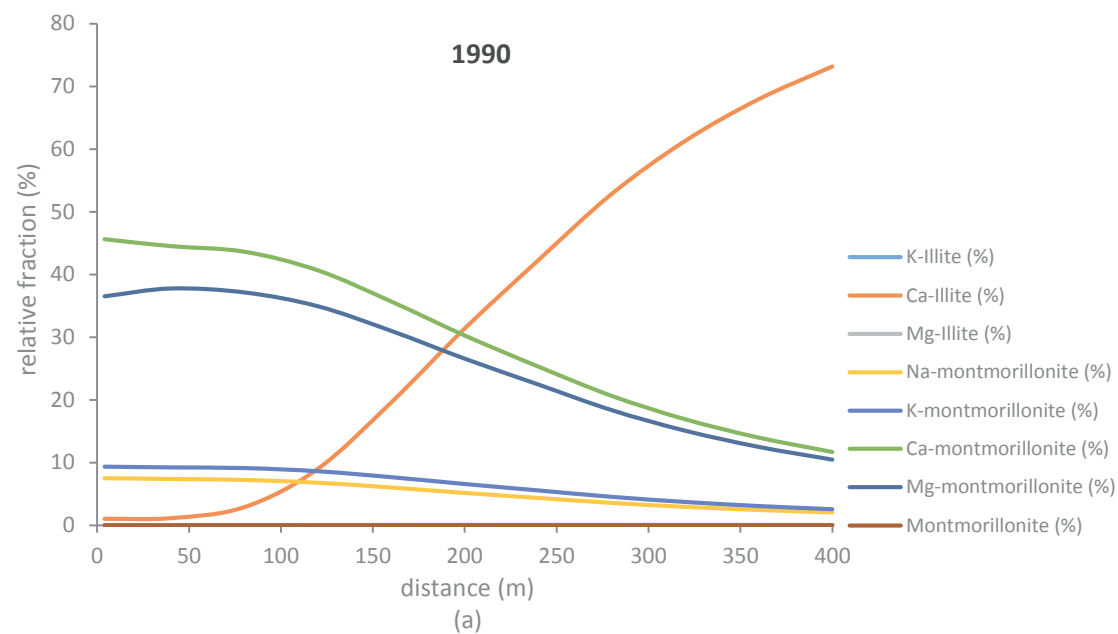


Figure 8: relative fractions of the different end members of the clay solid solution along the water pathway. The results are presented for the CS1 spring in 1990 (a) and in 2010 (b).

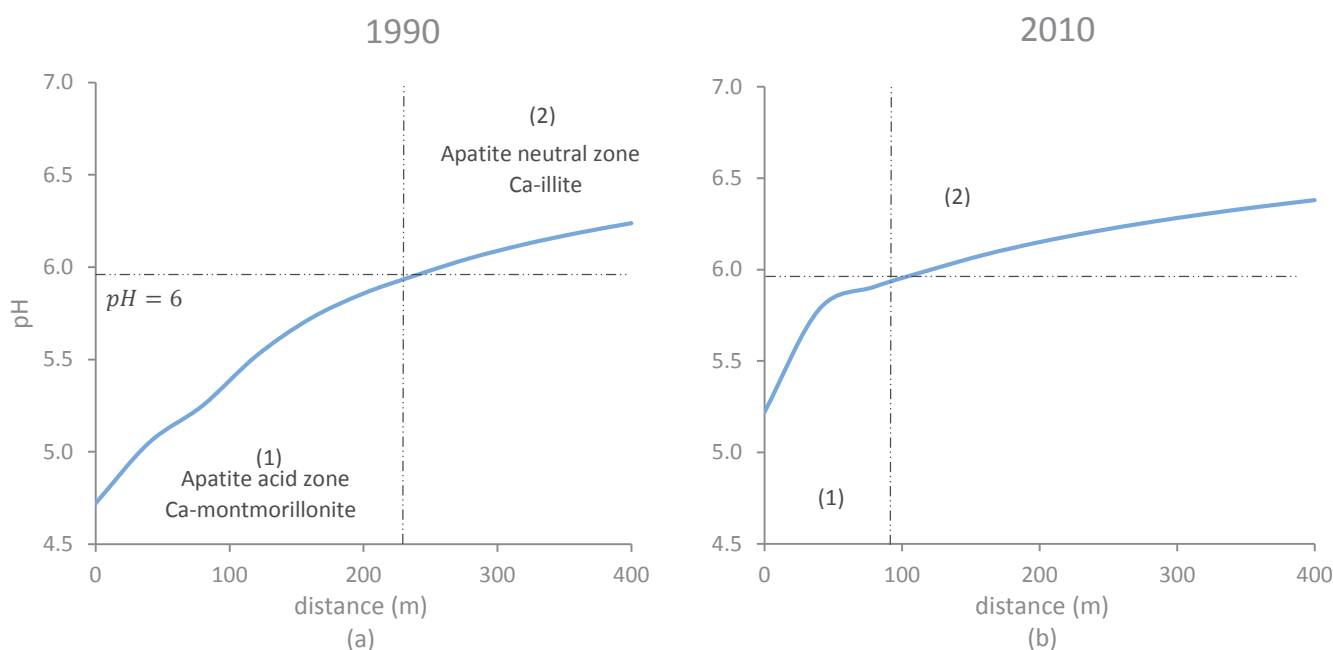


Figure 9: evolution of the simulated pH along the water pathway for the CS1 spring in 1990 and 2010. The modeling results allow identification of two distinct zones: (1) a zone with $pH < 6$ that is characterized by rapid apatite dissolution and the dominance of Ca-montmorillonite and (2) a zone with $pH > 6$ that is characterized by slower apatite dissolution and the dominance of Ca-illite.

To model the ARG spring, which is located in the vicinity of the Strengbach stream, the simulations show that the chemical composition of the ARG spring in 1990 can be easily reproduced if the water is considered to have come from the southern part of the watershed (HPT facies, Figure 10); however, the observations cannot be reproduced using the hydrothermally altered bedrock of the northern slope (CA facies). In addition, and by considering the HPT facies, the clay solid solution that precipitates during the simulation is similar to those obtained in the CS spring simulations. This hydrological function is supported by the similarity between the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of the ARG spring (0.726680) and those of the CS spring waters, especially the CS1 spring water (0.726677), whereas there are substantial differences relative to the value of the RH3 spring waters (0.722363; Sr data in Pierret et al., 2014).

For the RH3 spring waters, which drain from the northern part of the watershed (CA facies), the simulated concentrations of Na^+ , Mg^+ and H_4SiO_4 in 1990 are much lower than the measured concentrations (Figure 10). Furthermore, the Ca^{2+} concentration in solution is clearly overestimated by a factor of two. The hydrothermally altered CA facies, which is used as the reference bedrock in the

modeling of the RH3 spring, is mainly composed of quartz, muscovite and K-feldspar, but it is lacking in biotite and plagioclase feldspar (Table 1). The absence of these primary minerals is directly responsible for the lack of Na^+ , Mg^{2+} and H_4SiO_4 in solution. The overestimation of Ca^{2+} is driven by the lower clay precipitation rate in this configuration. This reduced rate results from the lower rate of silica release from the dissolution of primary minerals. In this case, the divergence between the simulated and measured parameters indicates that the hydrothermally altered CA facies is not effective in reproducing the chemistry of the RH3 spring. One of the reasons that could be proposed to explain this discrepancy is that the CA facies may not be representative of the bedrock of the whole hillslope drained by the RH3 spring. In fact, total disappearance of biotite and plagioclase feldspar corresponds to the highest degree of hydrothermal alteration, which is probably only locally achieved within the northern part of the watershed. By moderating the degree of hydrothermal alteration of the CA facies and testing the possibility that small amounts of plagioclase feldspar (7%) and biotite (2%) are still present in the bedrock (the modified facies is indicated as CA* in Table 1), the simulated chemical properties are more consistent with the field data (Figure 10). This test likely indicates that less hydrothermally altered regions of the bedrock and/or some uncharacterized hydrothermal minerals might play an important role in the acquisition of the RH3 spring chemistry. The other point that may complicate the modeling of the RH3 spring is the problem of the representativeness of the input soil solutions from the spruce site. At this site, and in contrast to the beech site, the forest exhibits substantial tree mortality, which may generate local variations in the soil solution chemistry that are probably not representative of the whole slope drained by the RH3 spring. In addition, the deepest soil solutions (VP-60) measured at the spruce site, which are used as the input water for the simulation, is the only water sampling location within the Strengbach catchment where the SO_4^{2-} concentration does not decrease during the 1990-2010 period; also, an atypical Na^+ concentration increase occurs at this location (Figure EA4 and EA5). These unusual geochemical characteristics of the VP-60 soil solution could indicate that this solution may not be representative of the soil solution within the northern part of the Strengbach watershed. As an example, this lack of representativeness may depend on local lithological heterogeneities in the substratum drained by these soil waters, such as the presence of barite veins. Further modeling of the spring waters draining the northern part of the watershed likely requires careful consideration of the representativeness of the spruce site and a better mineralogical description of the bedrock of the northern slope to correctly model the geochemical composition of the RH3 spring waters.

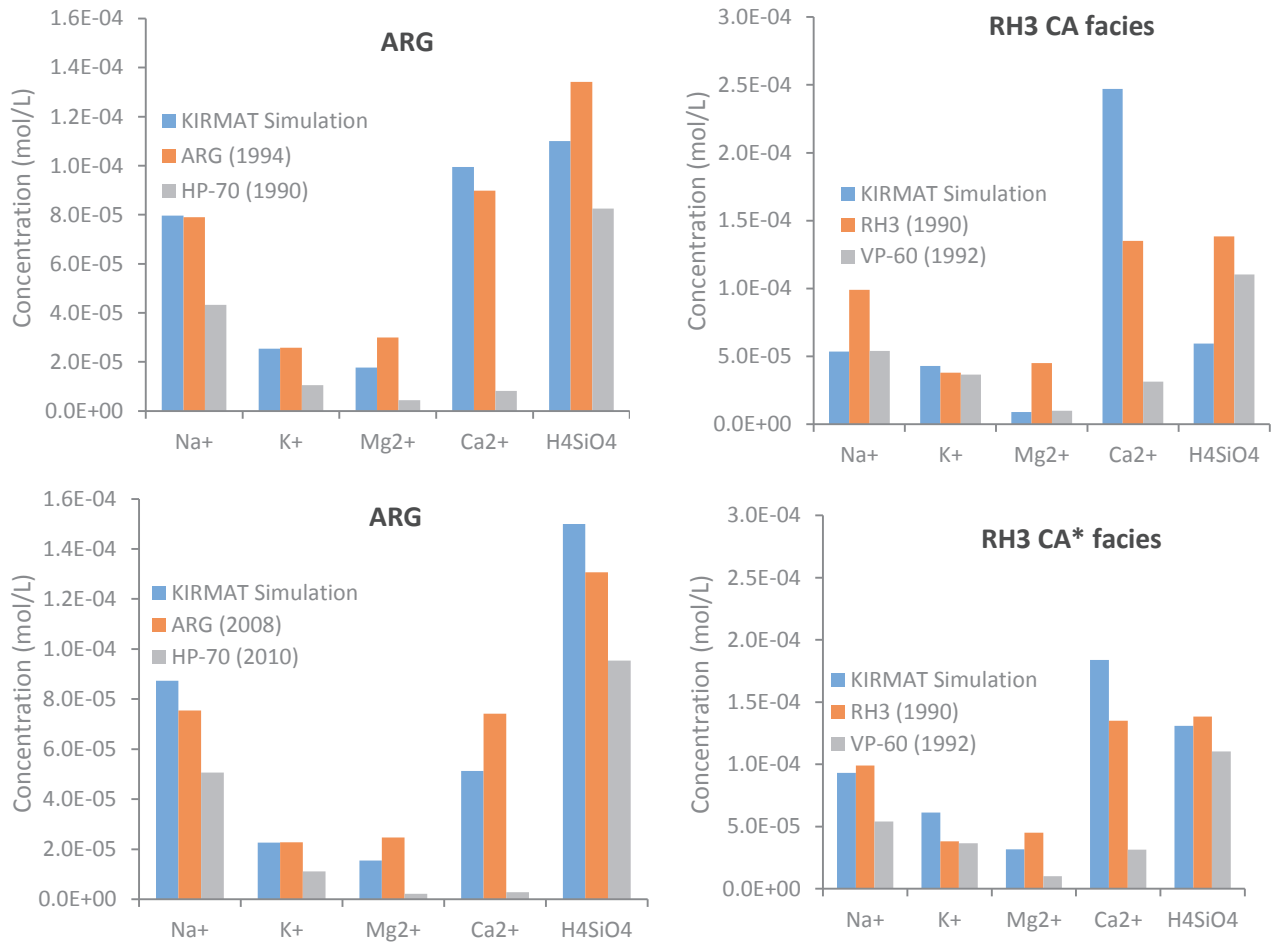


Figure 10: simulation of the ARG spring in 1994 and 2008 with the HPT facies and the RH3 spring in 1990 with the CA and the CA* facies. Blue and red bars represent the modeled and the measured elemental concentrations of the spring waters. Gray bars represent the measured concentrations of the soil solution HP-70 for the simulation of ARG and the measured concentrations of the soil solution VP-60 for the simulation of RH3.

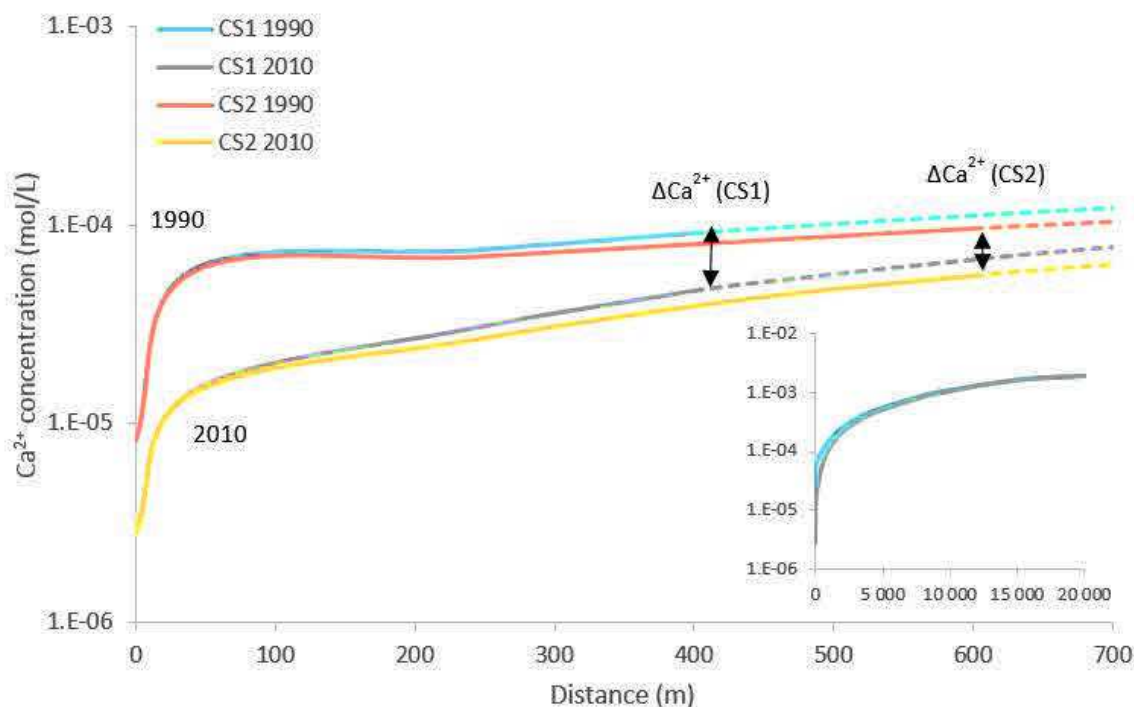


Figure 11: evolution of the simulated Ca^{2+} concentrations along the water pathways for the CS1 and CS2 springs in 1990 and 2010. The different water residence times imply different responses of the Ca^{2+} concentrations to changes in the soil solution. The CS3 and CS4 springs are not represented in this figure for reasons of clarity, but the same mechanisms are involved. The results are also shown for the CS1 spring in 1990 and 2010 along a theoretical water pathway of 20 km.

5-3-Response of the CS and ARG springs to modification of the soil solution chemistry

Given the results of the modeling of the spatial variability, the modeling of the temporal evolution has focused on the CS and the ARG springs, which are located within the southern part of the watershed, where the chemical composition of the spring water in 1990 has been correctly modeled. To simulate the response induced by a modification of the soil solution composition on the spring water chemistry, a second set of simulations has been performed with the soil solution measured in 2010 as the input solution to the system obtained from the previous simulations for 1990. The bedrock mineralogical properties at the end of the simulations in 1990, including the precipitated clay fractions, have been used to define the initial state for these new simulations. The hydrological parameters, such as the rates of water flow and the lengths of the flow paths, were assumed to remain unchanged between 1990 and 2010. This assumption is supported by the absence of significant trends in the mean annual water discharges of the different springs during this period (OHGE data, Viville et al., 2012). The simulations performed with this approach, which implies an abrupt change in the soil solution chemistry, is more schematic than the reality, as the soil solutions have also varied within the studied period. However, the geochemical variations in the soil solution compositions are not monotonic from

1990 to 2010. For instance, the time evolution of the chemical compositions of the soil solution HP-70 within the beech plot is rather smooth from 1993 and 1998 and much larger after 2003, especially in terms of pH and the Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} concentrations (Prunier et al., 2015; Figure EA3 and EA5). Thus, even if the simulations cannot precisely reproduce the temporal evolution of the spring chemistry between 1990 and 2010, they should give a relatively realistic indication of the mechanisms involved in the response of the spring water chemistry to a modification of the incoming soil solution compositions, as well as the time required for the system to reach a new equilibrium state.

A first important result of the above modeling approach is to show that a new equilibrium state is reached relatively quickly, i.e., in less than 5 years after the modification of the soil solution chemistry. The simulations also indicate that the dissolution rates of biotite and feldspar decrease only slightly between the two periods, explaining relative stability of the K^+ , Mg^{2+} , Na^+ and H_4SiO_4 concentrations during the studied period. On the other hand, the modifications induced by the pH increase and the Ca^{2+} concentration decrease in the soil solutions significantly affect the behaviors of apatite and the clay minerals. As the pH of the soil solutions increase significantly between 1990 and 2010 (from about 4.7 to 5.2 for HP-70), the lengths of the water pathways characterized by rapid dissolution of apatite are shorter in 2010, while the neutral domains of apatite dissolution are longer (Figure 9b). As a result, for the CS1 spring, the average apatite dissolution rate along the water pathways decreases by approximately 20% between 1990 and 2010. For the clay minerals, it is not the precipitation rate of the clay solid solution which is modified; instead, the composition of the precipitated clay solid solution changes significantly from 1990 to 2010 (Figure 8). Based on the simulation results, the increase in pH and the decrease in Ca^{2+} concentrations in the soil solutions produce lower proportions of Ca-montmorillonite and Mg-montmorillonite in the first part of the water path (30 % from 0 to 80 m) and a larger amount of Ca-illite in the second part (30 to 80 % from 80 to 400 m; Figure 8). As in the 1990 case, the shift between the dominance of the Ca-montmorillonite end member to that of the Ca-illite end member corresponds approximately to the shift in the pH-domain related to apatite dissolution. Such an evolution of the composition of the clay solid solution implies that the Ca content of the clay minerals increases by 10% for the CS1 spring between 1990 and 2010. The modeling results thus indicate that modifications to the soil solution chemistry impact both the apatite dissolution rates and the incorporation of Ca in the clay mineral structures, which progressively modifies the chemical composition of the water along its path within the bedrock.

When comparing the chemical trends along a water pathway after a perturbation with an unperturbed system, it is interesting to note that both cases will lead to the same final steady state concentration. For the Strengbach case, such a steady state is achieved after the water has traversed a relatively long pathway, much longer than the lengths of the water pathways assumed for the simulations of the

different springs. This is why the variations in the incoming soil solutions have a substantial impact on the emerging spring waters. However, the water/rock interactions highlighted in the previous simulations progressively dampen the perturbations induced by the soil solution changes. Because the chemical compositions of the CS and the ARG springs have been modeled with the same bedrock facies, the attenuation of the perturbation is a function only of the mean water residence time, which is controlled by the lengths of the water pathways and the water discharges of the springs. For the CS1 spring, which is characterized by a shorter water residence time, the soil solution changes have an important impact on both the apatite dissolution and the composition of the clays, leading to a strong decrease in the simulated Ca^{2+} concentrations between 1990 and 2010. For the other CS springs and the ARG spring, the same mechanisms are involved in the decrease in the Ca^{2+} concentrations, but the magnitude of the decrease is shaped by the different hydrological conditions and water pathways (Figure 11). For example, the CS2, CS4 and ARG springs, which emerge at a lower altitude than the CS1 spring, exhibit a smaller decrease in the Ca^{2+} concentrations, as the longer water pathways of these springs moderate the impact of the soil solution changes. For the CS3 spring, it is the lower water flow rate of this spring which dampens the variations in the soil solutions by increasing the water/rock interaction time.

In this context, the simulated concentrations show that the KIRMAT code captures the particular chemical evolution of the CS springs from 1990 to 2010, i.e., the significant decrease in Ca^{2+} and the relative stability or the slight decrease in dissolved silica and the other cations (Figure 12). A test simulation has been performed in which the precipitation of clay minerals in the granitic bedrock has been prevented. Without any clay precipitation, the test simulation indicates that the pH of the spring water stabilizes rapidly along the water pathways and above the pH of the apatite neutral domain ($\text{pH} > 6$). In this extreme case, the apatite dissolution rate varies less over the studied period, and the model is not able to reproduce the decrease in Ca^{2+} between 1990 and 2010. Together, these modeling results show (1) that the decrease in Ca^{2+} in the spring water is explained by the evolution of the soil solution chemistry and the interactions between the apatite and the clay minerals, and (2) the relative stability of the other cations and the dissolved silica is due to the weak variations in the dissolution rates of other primary minerals and the stability of the bulk precipitation rates of the clay minerals.

The modeling results obtained in this study therefore support the views that clay minerals should not be considered as inert products of weathering processes and that the precipitation of clays, which impact spring water chemistry, is also a factor that controls the dissolution rates of primary minerals. Such interactions between the primary and the secondary minerals are in accordance with the results from previous studies that involve numerical modeling of soil profile development (Maher et al., 2009) or the chemistry of soil solutions in the Strengbach catchment (Goddéris et al., 2006). At the same

time, the results obtained in this study show that the temporal evolution of the spring chemistry cannot be explained solely by variations in clay mineral compositions, i.e., simple modifications of the chemical composition of the precipitated clays or the ionic exchange capacity of the clay minerals. Instead, the interrelations between the changes in the apatite dissolution rate and the clay mineral compositions are definitely involved.

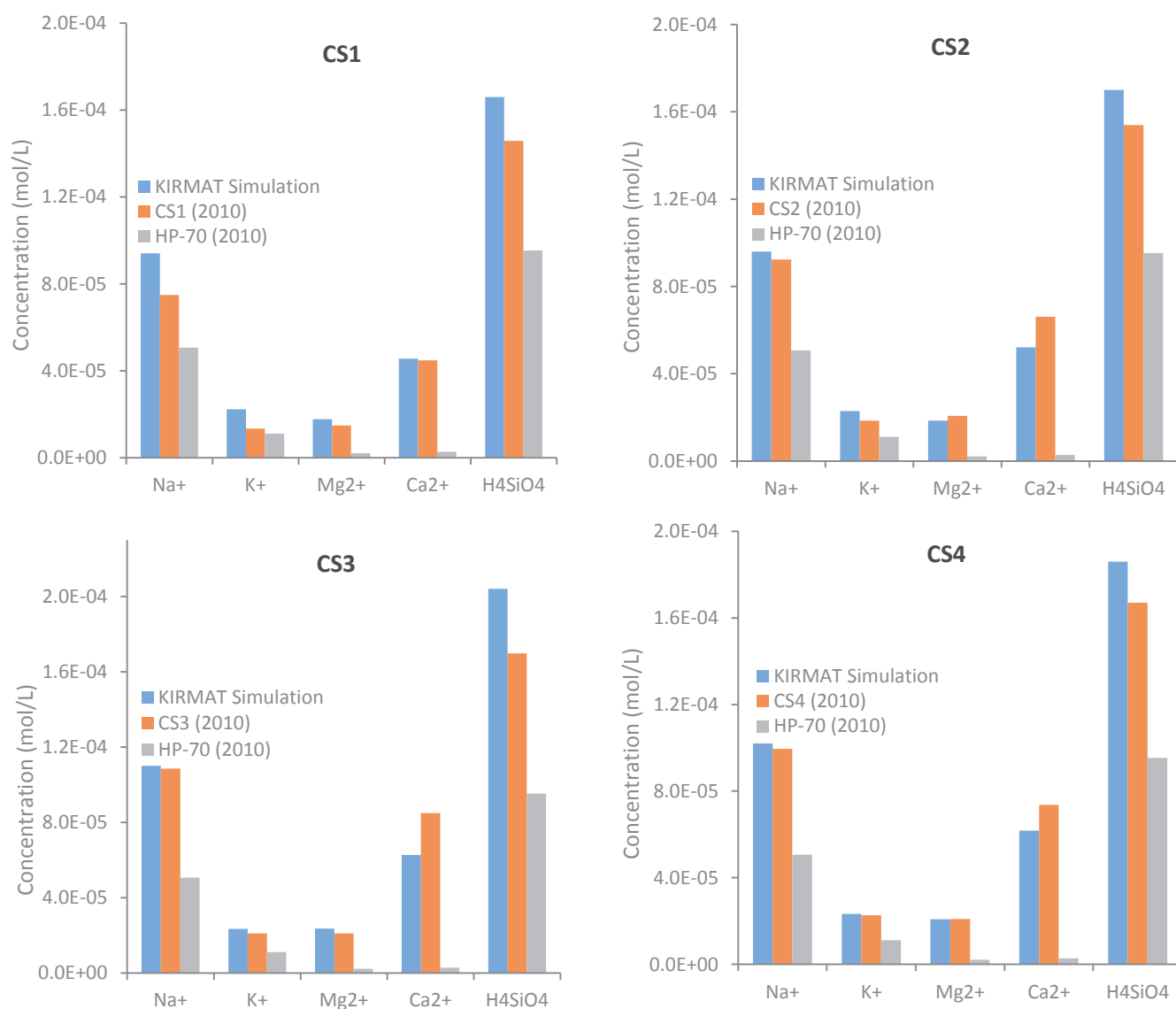


Figure 12: simulation of the CS springs in 2010 with the HPT facies. Blue and red bars represent the modeled and the measured elemental concentrations of the CS springs. Gray bars represent the measured concentrations of the soil solution HP-70 in 2010.

6-Geochemical implications

6-1-Spatial and temporal uniformity of the weathering fluxes

In addition to the modeling of the water-rock interactions along the water pathways within the watershed substratum, the monitoring of the geochemical compositions and the water discharges of the Strengbach springs allows estimation of the chemical weathering fluxes exported by the different springs during the 1986-2010 period. This calculation, which is performed in this study for dissolved silica (H_4SiO_4) and the basic cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) using the instantaneous spring water discharges, shows an almost perfect correlation between the calculated chemical fluxes and the water discharges for all the Strengbach springs (Figure 13). These correlations certainly confirm the dominant influence of the hydrologic parameters on the weathering processes controlling the chemical fluxes exported by the different springs (Godsey et al., 2009; Clow and Mast, 2010). The quasi-proportionality between the chemical fluxes and the water discharges is another way to visualize the chemostatic character of the chemical compositions of the Strengbach springs. The data also highlight that, in the Strengbach catchment, even if the substratum includes lithological variations, the chemical fluxes exported for a given water discharge are highly comparable from one spring to another (Figure 13). This observation likely means that the nature of the primary minerals and the weathering phases involved in the water-rock interactions controlling the chemical fluxes exported by the different springs must be relatively similar within the catchment. This interpretation is consistent with the modeling results, which show that the chemical compositions of the CS and ARG springs can be correctly described using the same mineralogical assemblages. For the RH3 spring, which is located within the northern part of the catchment, the inability of the model to precisely capture the chemical composition of this spring complicates the explanation of the comparable exported fluxes. At this stage, and based on the similarity of the exported fluxes from the springs between the two parts of the watershed, it might be proposed that the lithological variations within the catchment have a relatively limited impact on the nature of the weathering reactions controlling the solute concentrations of H_4SiO_4 and Na^+ , which are the two dominant chemical species of the dissolved loads carried by the Strengbach springs. As is also apparent from the chemical evolution of the spring waters detailed in the previous section (§5-3), the only chemical fluxes that vary significantly with time at a decadal scale and from one spring to another are the Ca^{2+} fluxes. However, because the contribution of Ca^{2+} to the total weathering fluxes is modest (<10%) and due to the relative stability of the concentrations of dissolved silica and other cations, the global weathering fluxes exported by the springs remain relatively stable over the studied period. Thus, even if the watershed has been affected by recent perturbations that are reflected in the chemistry of the soil solutions (Prunier et al., 2015)

and that have affected the Ca^{2+} concentrations and fluxes of the spring waters (this study), the total chemical fluxes carried by the springs have only varied slightly from 1990 to 2010.

For the Strengbach stream waters, the stability of the H_4SiO_4 and Na^+ concentrations and the significant decrease in the Ca^{2+} concentrations and fluxes are also observed between 1990 and 2010 (Viville et al., 2012). The magnitude of the decrease in the concentration of Ca^{2+} in the stream waters at the outlet of the watershed is comparable to the variations observed in the CS1 spring; however, it is larger than the decrease observed in the spring waters of the CS2, CS4 and CS3 springs. Based on the interpretation given in §5-3 that explains the different temporal trends of the Ca^{2+} concentrations between the CS springs, the geochemical variations in the Strengbach stream waters over the last 20 years may suggest that the waters characterized by a short residence time within the bedrock, such as those feeding spring CS1, make a dominant contribution to the water discharge of the Strengbach stream compared to the flux of older water that has been inferred to exist in this watershed based on oxygen isotope data (Viville et al., 2006).

6-2 Chemostatic behavior of the Strengbach springs

As previously noted, the Strengbach catchment shows chemostatic behavior, as do many other catchments (e.g., Godsey et al., 2009; Clow and Mast, 2010). Different mechanisms have been hypothesized to explain the stability of the solute concentrations in natural waters. For instance, based on the observation that mineral weathering rates are directly dependent on reactive mineral surfaces (Lasaga et al., 1994), it has been proposed that the relationship between concentrations and discharges may result from a change in the reactive mineral surface area in response to changing hydrologic conditions (Godsey et al., 2009; Clow and Mast, 2010). Among different scenarios, vertical expansion of the saturated zone and hence an increase in the reactive mineral surface areas in contact with groundwater might be envisaged during snowmelt or rainfall events. On the other hand, during drought events associated with low discharge periods, the reactive mineral surface area would decrease (Clow and Mast, 2010). Alternatively, the chemostatic behavior of small catchments has been interpreted by considering that the fluid residence time in the watersheds is long enough for the stream to reach an equilibrium concentration, which means, in other words, that the length scale of the water pathway in the catchments is longer than the distance required for the fluid to reach a chemical equilibrium between dissolution of primary minerals and precipitation of secondary minerals (Maher, 2010; 2011).

The numerical approach developed in this work allows characterization of the evolution of the water chemical composition along the flow paths. Therefore, at least in theory, the relevance of the above

scenarios in explaining the chemostatic behavior of the Strengbach springs can be discussed. The simulation results show unambiguously that the pathway length needed to reach an equilibrium concentration is much longer than those estimated within the catchment for the different springs. As an illustration, based on the simulations of the CS1 spring waters, a distance as long as 15-20 km would be required for the water to reach an equilibrium concentration of approximately 1.7×10^{-3} mol/L for Ca^{2+} (Figure 11), and of about 1.9×10^{-3} mol/L for H_4SiO_4 (not shown). Taken as such, this information would mean that the chemostatic behavior of the Strengbach springs cannot be explained by the mobilization of waters close to a chemical equilibrium state; instead, it must be explained by other scenarios, such as the relative similarity of the water residence times feeding individual springs, regardless of their discharges. However, such a conclusion can be questioned due to the effects of some assumptions made in performing the simulations.

The first one is to assume that the clay solid solution used in the simulations precipitates at thermodynamic equilibrium, which might overestimate the rates of precipitation of clay minerals, and consequently artificially maintain the solute concentrations below the chemical equilibrium state. However, it can be shown that the amount of clays precipitated over 20 kyr is realistic compared to field observations. The duration of 20 kyr corresponds approximately to the recent weathering stage of the granitic bedrock since the last glacial maximum (see Ackerer et al., 2016). A test simulation performed over approximately 20 kyr produced a mass fraction of clay minerals of 2-3% in the first part of the water pathway of the CS1 spring. This is consistent with the fraction of $\approx 2\%$ of clay minerals determined by X-ray diffraction analysis in the granitic basement of the weathering profiles located within the southern part of the Strengbach catchment (Fichter et al., 1998; Ackerer et al., 2016). A second parameter that can impact the modeling results is the nature of the clay minerals precipitated. In our modeling work, the different end members of the clay solid solution have been selected on the basis of X-ray diffraction analyses of bedrock samples collected in the field. A different choice of the precipitating clay minerals would modify both the chemical compositions and the chemical equilibrium lengths of the spring waters. For example, a test simulation that only considers that small amount of kaolinite is precipitating shows that an equilibrium concentration for H_4SiO_4 is achieved within only about 300 m along the water pathways (not shown). In the extreme case, in which clay precipitation is totally prevented, the equilibrium concentration would be achieved in less than 200 m along the water pathways, which would be entirely consistent with the length scale employed in our simulations for the CS1 spring. Nevertheless, these two theoretical cases are not able to capture the chemical evolution of the springs between 1990 and 2010, in contrast to the simulations made with the secondary clay mineral assemblages retained that were performed in our study. Thus, based on the consistency between the simulation results and the data, it seems for us difficult to question the

conclusion of this study explaining the origin of the chemostatic behavior of the Strengbach springs solely on the basis of the assumptions made about the precipitated clay phases and their precipitation rates.

A third factor that may have a more significant impact on the simulation results and hence our conclusion for the Strengbach chemostatic behavior is the values employed for the kinetic constants of the primary mineral dissolution reactions. For all of the simulations, the kinetic constants of the primary mineral dissolution reactions are those determined through laboratory experiments (Table 3), following procedures used in many other modeling studies (e.g., Goddéris et al., 2006; Maher, 2010). Such values are known to overestimate field values by as much as several orders of magnitude (White and Brantley, 2003). Different possibilities have been invoked to explain this discrepancy, such as a passivation effect of the mineral surfaces due to their aging, which may be linked, for instance, to the development of amorphous silica-rich layers on the mineral surfaces (Daval et al., 2011; Wild et al., 2016). Whatever the precise origin of this difference, it is important to keep in mind that lower kinetic constants will result in slower dissolution of the primary minerals and thus in different equilibrium concentrations and equilibrium lengths. The lowering of the kinetic constants from the laboratory to the field scale is likely specific to each mineral and is thus difficult to estimate accurately. This is the reason why the hydro-geochemical modeling approaches presented in this study are still based on laboratory determined constants, as is usually done in modeling studies. In the Strengbach case, the ability of the model to capture the chemical compositions of the spring waters demonstrate that this approach nevertheless produces interesting results for identifying the mechanisms involved in the chemical variability of the surface waters, namely the nature of the water-rock interactions and their relative spatial and temporal sequences within the bedrock. However, the use of kinetic constants determined through laboratory experiments implies that the Darcy rates adjusted for obtaining such simulations are probably maximum values and that the estimated water residence times of about 3-4 months for the different springs probably correspond to minimum values. The bias induced by such an adjustment on the absolute spatial and temporal scales over which the water-rock interactions occur within the bedrock is difficult to evaluate precisely. Even if the water residence times inferred from our simulations seem to be coherent with the hydrological data, the lack of precise knowledge of the field kinetic constants might be sufficient to question the conclusion concerning the origin of the chemostatic behavior of the Strengbach springs. It may also be a sufficient reason to consider the use of such modeling approaches to definitively constrain the origin of the chemostatic behavior of catchments to be premature.

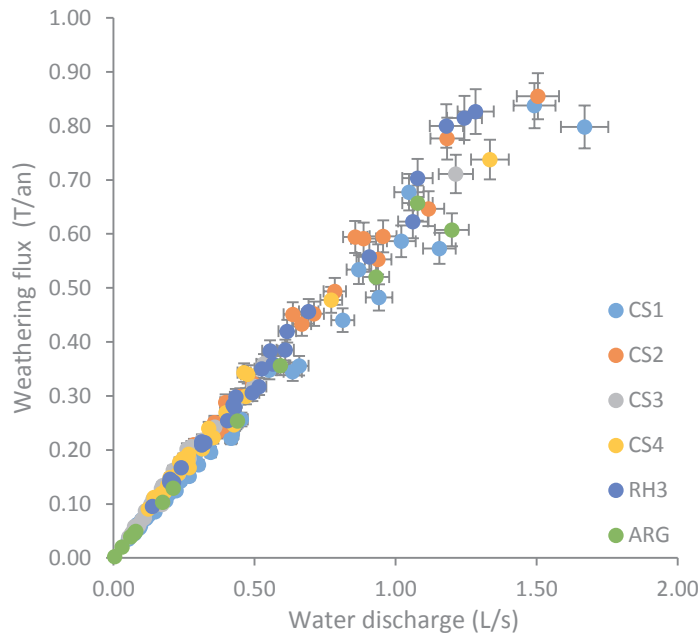


Figure 13: chemical weathering fluxes of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) and dissolved silica for the different springs from 1990 to 2010.

6-3-Comparison of current and long-term weathering rates

The mean annual dissolved fluxes exported by the different Strengbach springs and by the stream at its outlet can be estimated from their hydro-geochemical monitoring data using (a) the correlations observed for the springs and the stream between the chemical dissolved fluxes and the discharges (Viville et al., 2012) and (b) the mean annual discharges of the springs and the stream. The conversion of the fluxes into specific weathering fluxes (Table 5) requires the accurate estimation of the surface areas drained by the different springs and correct for the atmospheric contributions. This was done by Viville et al. (2012) for the Strengbach stream at the outlet of the catchment. This is done below for the different CS springs. Such calculations enable comparison of the current weathering rates within the Strengbach basin with the long-term ones determined along a regolith profile located on the summit of the southern part of the catchment (Ackerer et al., 2016). This profile is located on the same slope as the CS springs and integrates the chemical losses associated with regolith formation over the last 20 kyr (Ackerer et al., 2016). For the present-day weathering rate estimates, the surface areas drained by the Strengbach springs are assimilated to the small surface areas of the “watersheds” defined by the different springs. The correction of the atmospheric contribution, including the effect of throughfalls and/or biomass storage on the chemical fluxes carried by the different springs, has been made following the approach detailed in Viville et al. (2012) for the whole watershed. The results are given in Table 5. They indicate that, whatever parameter values are used for the atmospheric

correction, there is a good consistency between the current H_4SiO_4 weathering fluxes estimated for the four CS springs and the long-term ones (approximately 2-3 T/km²/yr). These estimates are also quite consistent with the current fluxes of 2.89 T/km²/yr for H_4SiO_4 determined at the watershed scale in the Strengbach stream (Viville et al., 2012). Given the uncertainty and the assumptions made in performing the atmospheric contribution corrections, the data also suggest a good agreement between the current and the long-term weathering fluxes of Na^+ . On the other hand, for Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ , the current weathering fluxes determined for the springs and the stream waters are different from the long-term estimates. Substantially higher current rates are obtained for Ca^{2+} , slightly higher ones are obtained for Mg^{2+} and lower ones are obtained for K^+ (Table 5). For Ca^{2+} , the difference between the long-term and the current estimates ranges from a factor of 4 to 18, as both the long-term estimates and the current atmospheric corrections contain substantial uncertainties. The modeling approach presented in this work can be used to discuss the origins of such differences. By only considering a modification of the two main parameters that are involved in explaining the 20-year variations, namely the modification of the pH and the concentrations of Ca^{2+} in the soil solutions, the modeling results demonstrate that it is not possible to explain the observed decreases in the fluxes of Ca^{2+} exported by the different springs, even if we assume that there is no Ca^{2+} in the solutions or unrealistically high pH values up to 7. A 4- to 18-fold difference between the long-term and the current weathering fluxes for Ca^{2+} thus requires a modification of the other bio-climatic parameters of the weathering system, especially the water temperature, the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) and the water flows. To reproduce in a schematic manner the climatic conditions that are thought to have prevailed in the watershed before the warming associated with the onset of the Holocene, a simulation has been performed in which a cooling from 6°C to 1°C for the spring water temperatures, a higher pH of 5.7 for the soil solutions, and a lower partial pressure of CO_2 that corresponds to a pre-anthropogenic atmospheric level (200 ppmv) are considered. Such pH and $p\text{CO}_2$ values for the deeper soil solutions and the percolating bedrock waters are those expected for a system without any biological activity in the soil, which is clearly an extreme situation. Under such conditions, the apatite weathering rate decreases in response to the lower temperature and $p\text{CO}_2$ values, and the simulated Ca^{2+} concentrations are approximately divided by a factor of 4 in the spring waters with respect to 1990 (Figure 14). To match the 4- to 18-fold differences between long-term and present-day rates of Ca^{2+} export, the temperatures and the $p\text{CO}_2$ variations must be considered, as well as a change in the hydrological conditions in the Strengbach watershed. Because drier conditions prevailed during the last glacial maximum in central Europe (Sirocko et al., 2016), lower water flows likely prevailed in the Strengbach watershed in the past, which would decrease the exported fluxes of Ca^{2+} even further. Interestingly, the simulated H_4SiO_4 and Na^+ concentrations are less sensitive to the temperature and the $p\text{CO}_2$ changes than the Ca^{2+} concentrations, and they only vary by 20% between the simulations

representing past and current conditions. These different results explain why the weathering fluxes of H_4SiO_4 and Na^+ are less variable than the Ca^{2+} fluxes over the last 20 kyr. These findings are also in accordance with the geochemical dataset and the 1990-2010 modeling results, which show that the Ca^{2+} concentrations in the Strengbach spring waters are much more strongly affected by the recent superficial perturbations than the H_4SiO_4 and the Na^+ concentrations over decadal timescales. Taken together, these different results suggest that, in a granitic catchment such as the Strengbach watershed, the silicate weathering processes are little affected by environmental changes, both at the millennial time scale of Quaternary climatic changes and at the multi-annual scale of recent environmental changes, such as rainfall acidification and deforestation. Only chemical elements such as Ca^{2+} , for which the budget in the spring waters is controlled by the behavior of the clays and of minor minerals such as apatite, and elements such as K^+ , which are strongly affected by the dynamics of the biological processes, are significantly impacted by the environmental changes.

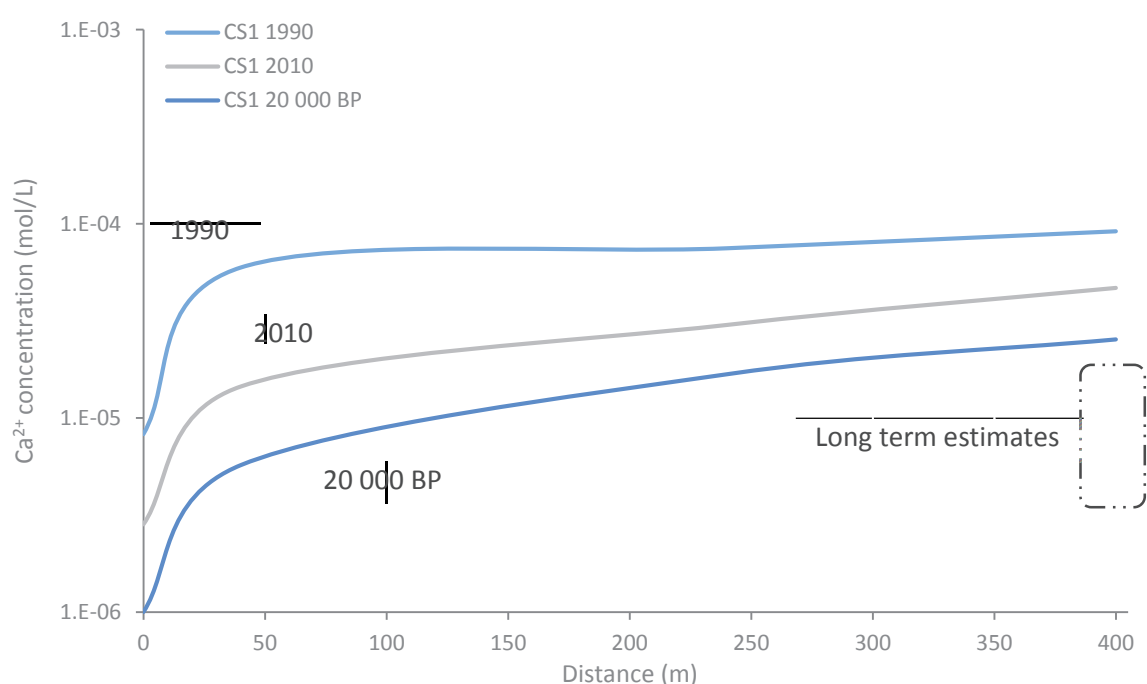


Figure 14: evolution of the simulated Ca^{2+} concentrations along the water pathways for the CS1 spring in the recent periods and in the 20 000 years before the present day. The domain of the concentrations corresponding to the long-term estimates is represented by the black rectangle.

(T/km ² /yr)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₄ SiO ₄
CS1 spring					
(F)	0.30	0.10	0.07	0.38	2.29
(A)	0.08	0	0.04	0.24	2.23
(B)	0.10	0.01	0.05	0.31	2.34
(C)	0.10	0.07	0.06	0.37	2.37
CS2 spring					
(F)	0.34	0.13	0.08	0.53	2.26
(A)	0.10	0	0.05	0.33	2.20
(B)	0.11	0.02	0.06	0.43	2.31
(C)	0.12	0.09	0.07	0.52	2.34
CS3 spring					
(F)	0.28	0.11	0.06	0.45	2.76
(A)	0.08	0	0.04	0.28	2.69
(B)	0.09	0.02	0.04	0.37	2.83
(C)	0.10	0.07	0.05	0.44	2.86
CS4 spring					
(F)	0.32	0.14	0.07	0.47	2.09
(A)	0.09	0	0.04	0.29	2.03
(B)	0.11	0.02	0.05	0.38	2.14
(C)	0.11	0.09	0.06	0.46	2.17
Regolith profile	0.22 ± 0.14	0.39 ± 0.25	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.02	3 ± 2

Table 5: Estimated chemical fluxes for the different CS springs and for the studied regolith profile. (F) uncorrected. (A) corrected for atmospheric deposition. (B) corrected for atmospheric deposition and tree harvesting. (C) corrected for atmospheric deposition and tree growth. The corrections were calculated using the method presented in Viville et al., 2012. The chemical species are not impacted in the same way by the different possible corrections because the atmospheric contribution depends on how the elements are concentrated in the rainwater and is affected by biomass cycling. As an example, these factors are much more important for K⁺ than for the dissolved silica.

Conclusion

This study highlights the potential of combining monitoring data and the hydrogeochemical modeling of surface waters to investigate the variability of the weathering processes within a small watershed. The monitoring of the spring waters allows assessment of the spatial and temporal variability of the recent weathering processes, while the modeling of the related datasets is an interesting approach to understand the mechanisms involved in their variability. This work shows the relationship that can exist between the modifications recorded at the surface in the soil solutions and the temporal evolution of some chemical properties (pH values and Ca^{2+} concentrations) of the spring waters between 1990 and 2010. The KIRMAT simulations demonstrate that the significant decrease in the Ca^{2+} concentrations in the spring waters is a reflection of both the dissolution rate of the mineral apatite and the changes in clay composition in response to the evolution of the input soil solution. The results also indicate that the magnitude of the changes in Ca^{2+} concentrations is shaped by the different hydrological conditions and the specific water residence time of each spring. Apart from the important pH and Ca^{2+} concentration changes, the simulations also explain or account for the weak variability in the Na^+ and the H_4SiO_4 concentrations and explain the relative stability of the global weathering fluxes exported by the springs and the stream during the studied period. Our simulations furthermore suggest that the chemostatic behavior of the Strengbach springs cannot be explained by the mobilization of waters close to a chemical equilibrium state. This conclusion nevertheless depends on the different hypotheses made in performing the simulations, and in particular on the choice of the kinetic constants used in assessing the primary mineral dissolution reactions. Finally, the comparison between the current and the long-term weathering rates determined from the spring water monitoring and along a regolith profile shows that the modern chemical fluxes of Ca^{2+} are higher than the long-term ones, while the relative stability of the silicate weathering processes is probably true over a long time scale. These different results indicate that silicate weathering processes are characterized by a weak spatial and temporal variability, whereas chemical species such as Ca^{2+} , for which the budget in the spring waters is controlled by the behavior of the clays and of minor minerals such as apatite, are significantly impacted by the environmental changes, as well as Quaternary climatic changes.

Acknowledgements: This work was supported by a Ph. D. scholarship awarded to J. Ackerer by the Region Alsace, France and the BRGM, Orléans, France. This work benefited from fruitful discussions with P. Stille, J. van der Woerd and S. Gangloff. This is a LHyGeS-EOST contribution.

Electronic Annex

Figure 1: concentration time evolutions of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) for the PA rainfalls collected at the summit of the Strengbach watershed from 1986 to 2010.

Figure 2: concentration time evolutions of anions and dissolved silica (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , H_4SiO_4) for the PA rainfalls collected at the summit of the Strengbach watershed from 1986 to 2010.

Figure 3: measured pH for the soil solutions VP-60, HP-70, and for the PA rainfalls and the CR waters from 1986 to 2010.

Figure 4: concentration time evolutions of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) for the soil solution VP-60 collected at the spruce site from 1992 to 2010.

Figure 5: concentration time evolutions of cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) for the soil solution HP-70 collected at the beech site from 1992 to 2010.

Figure 6: concentration time evolutions of anions and dissolved silica (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , H_4SiO_4) for the soil solution VP-60 collected at the spruce site from 1992 to 2010.

Figure 7: concentration time evolutions of anions and dissolved silica (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , H_4SiO_4) for the soil solution HP-70 collected at the beech site from 1992 to 2010.



Figure 1

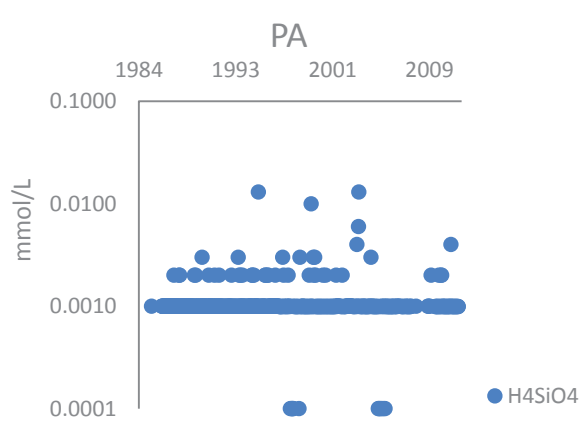
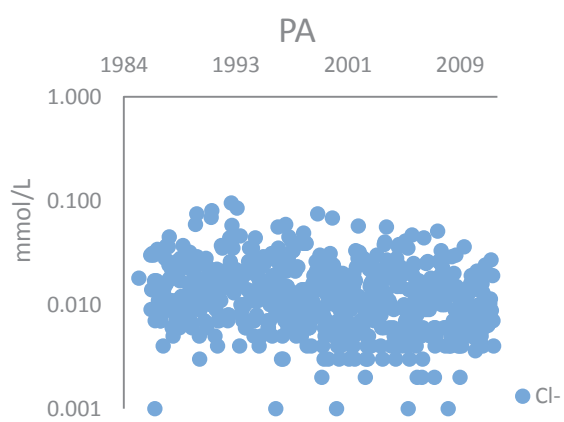
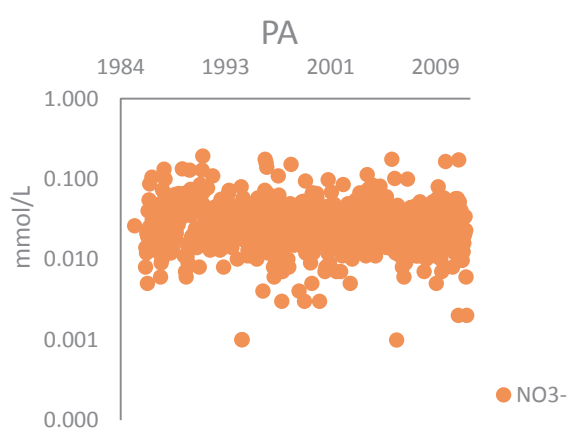
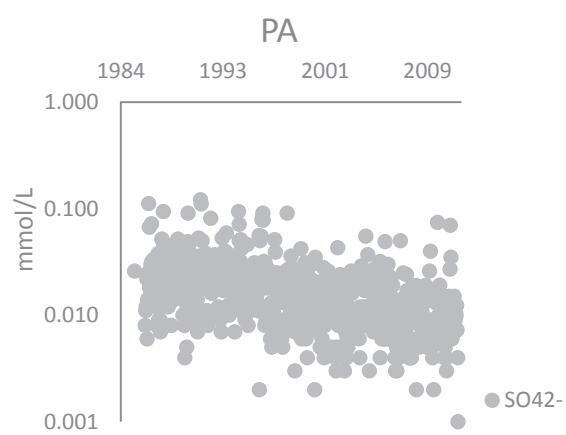


Figure 2

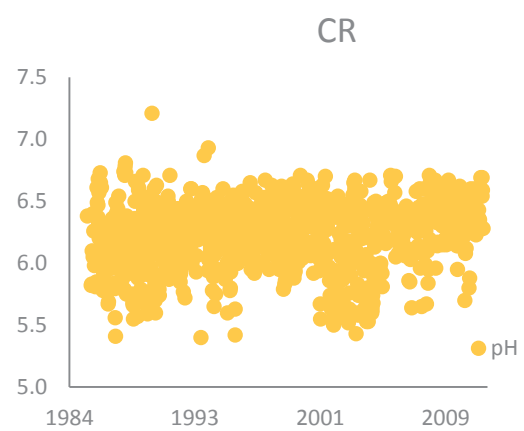
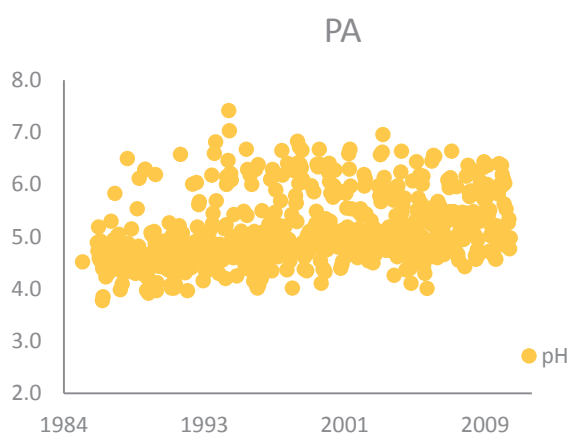
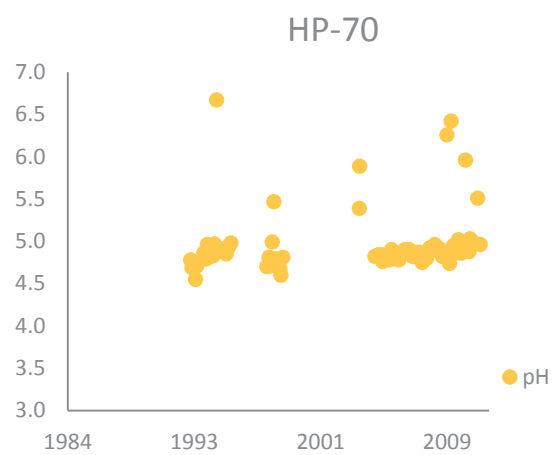
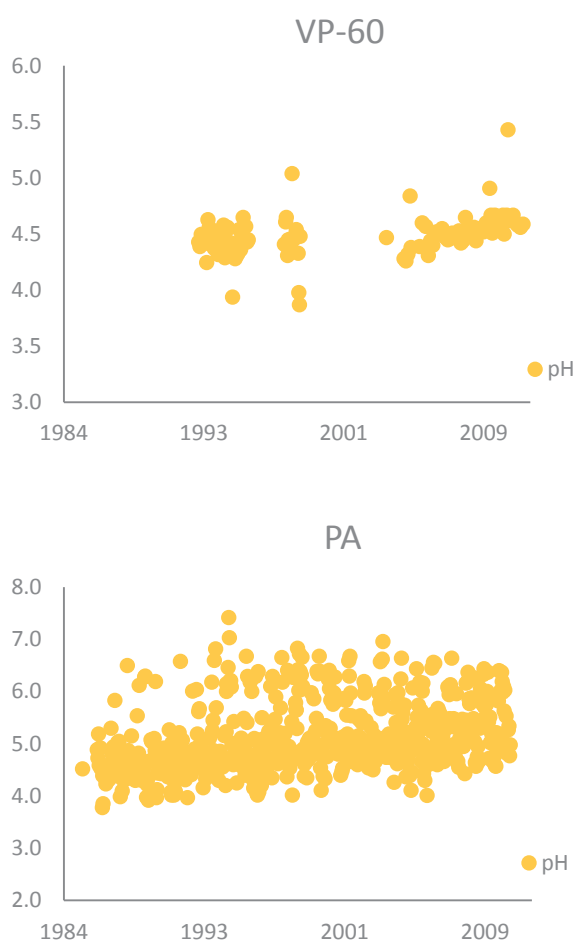


Figure 3

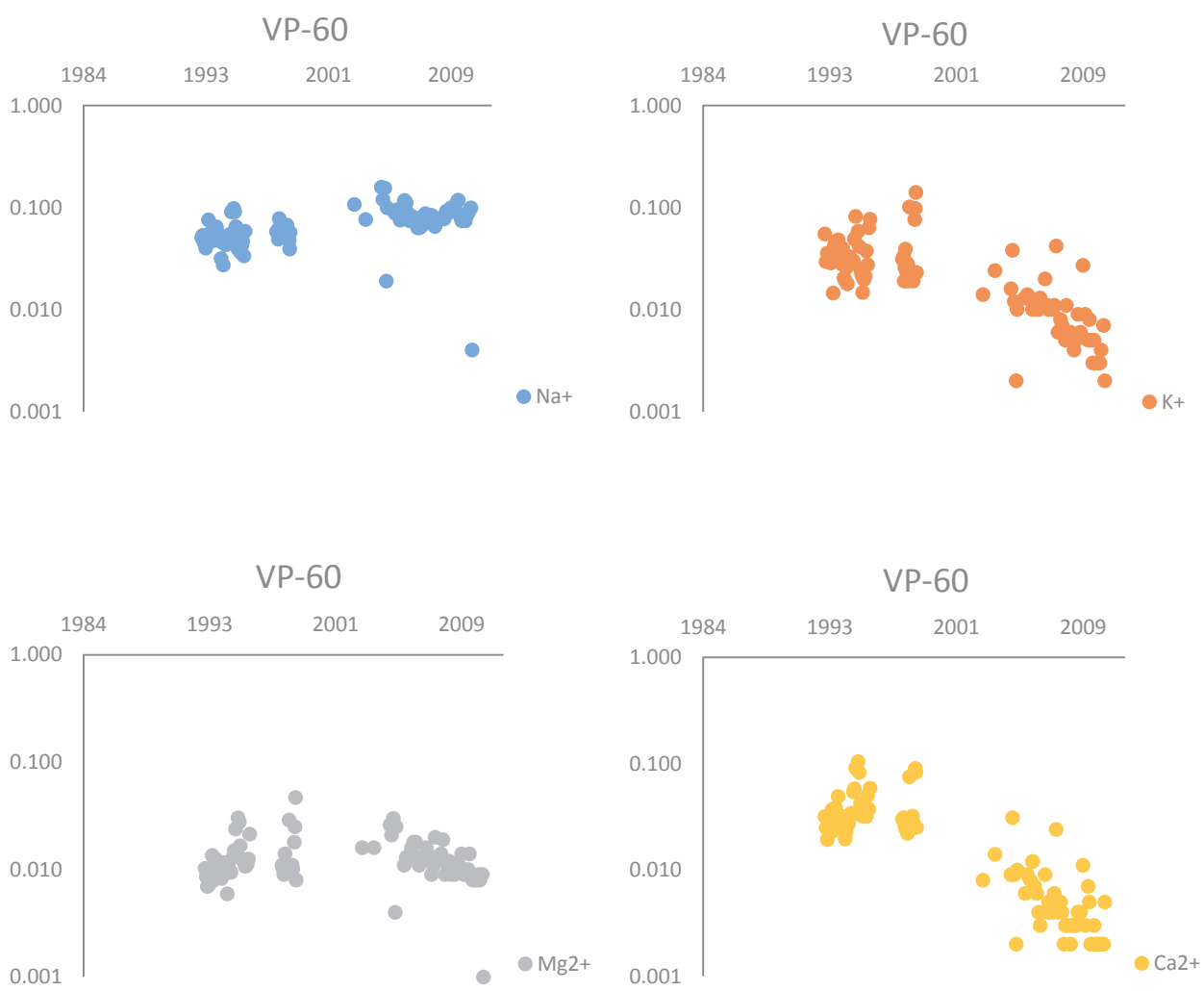


Figure 4

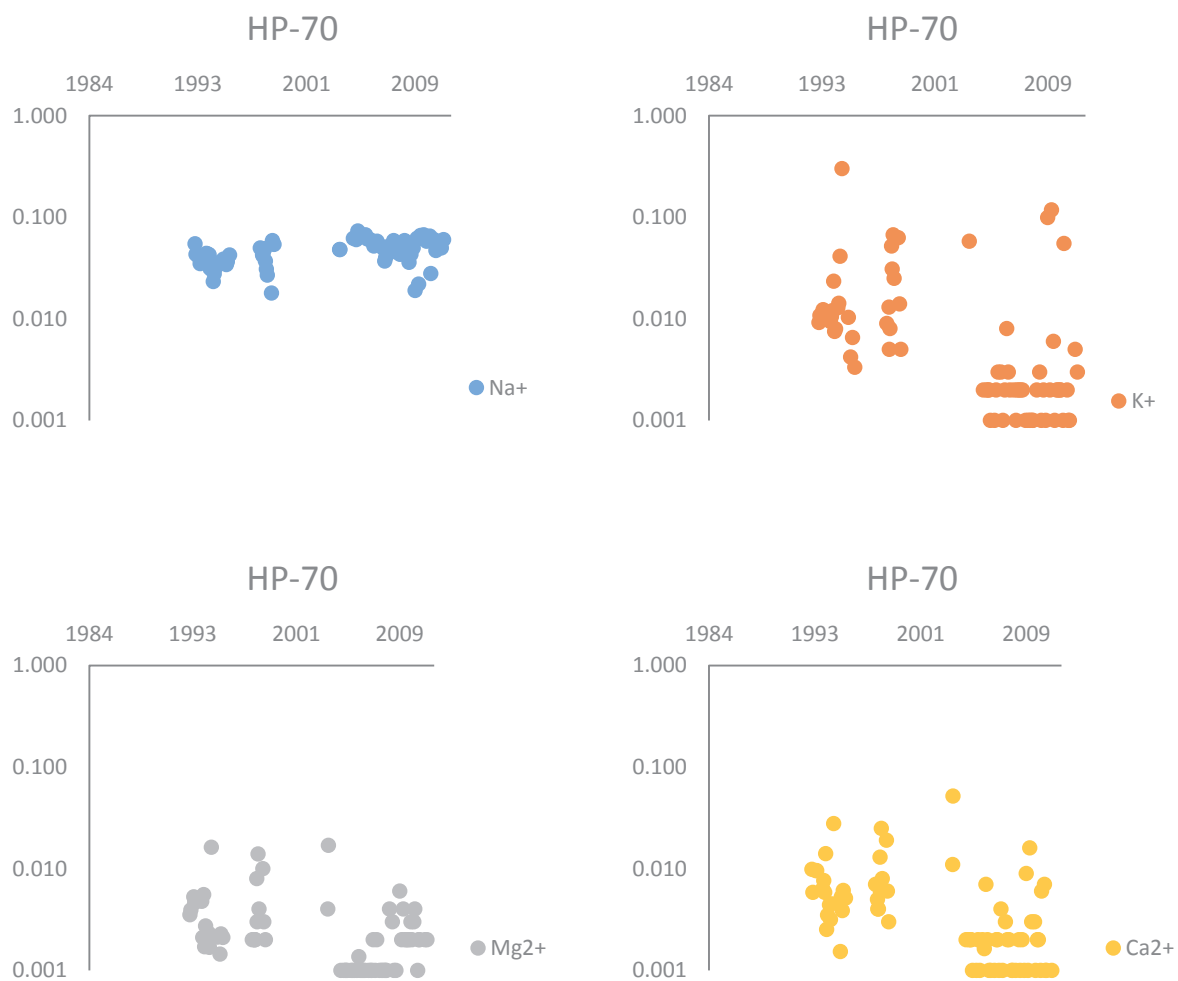


Figure 5

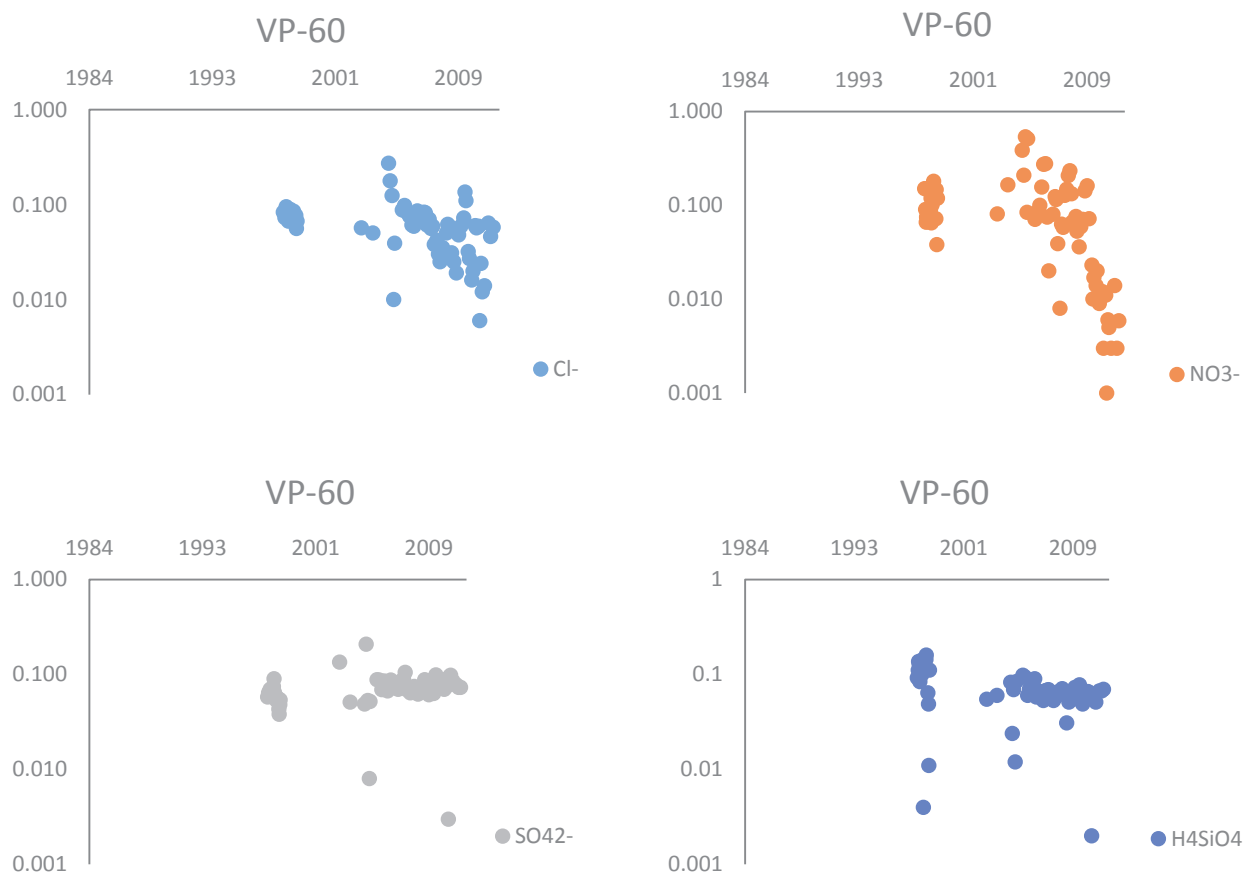


Figure 6

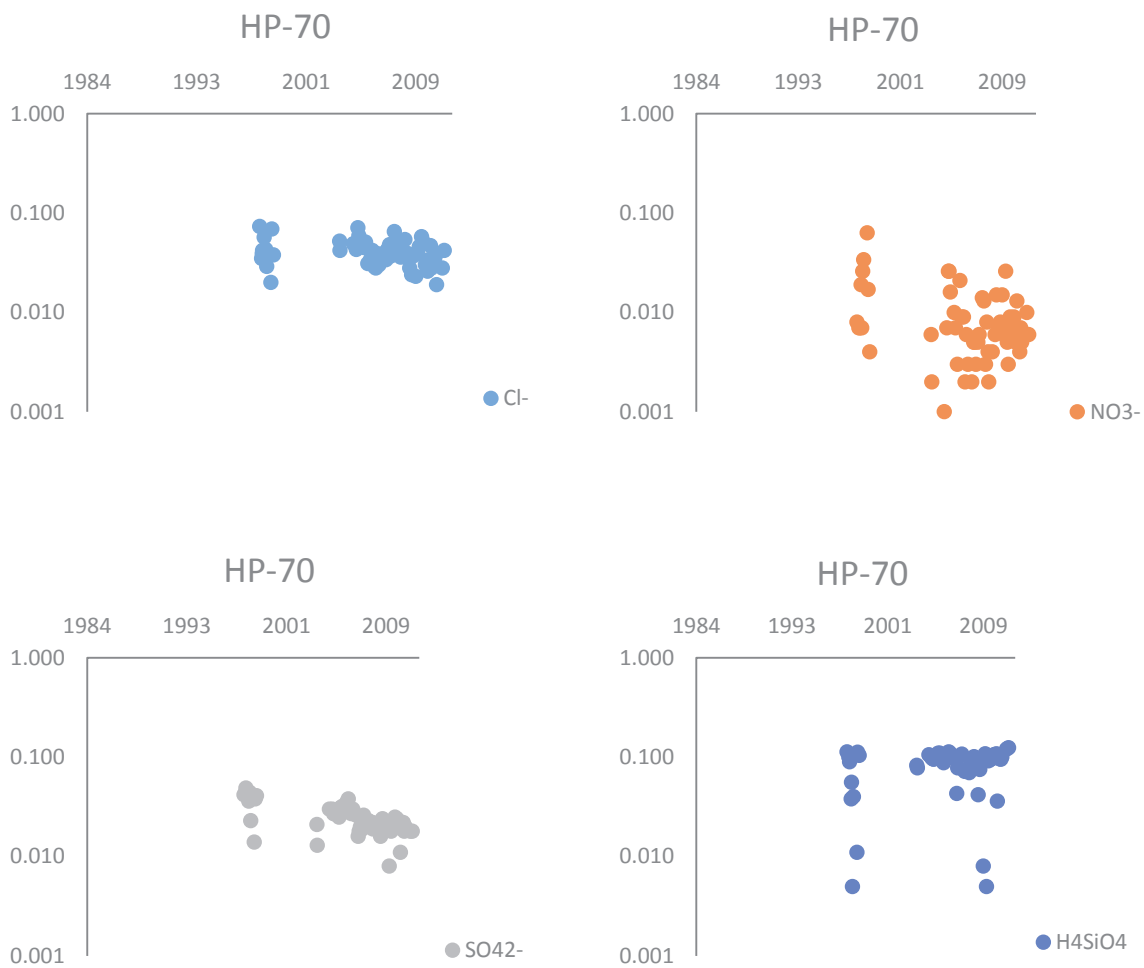


Figure 7

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Lors de ce travail de thèse, la combinaison des méthodes de la géochimie analytique et isotopique avec les approches modélisatrices a permis d'apporter de nouvelles connaissances à la compréhension de la zone critique et du régolithe.

D'une part, les méthodes de la minéralogie et de la géochimie élémentaire et isotopique ont permis d'apporter de nouvelles contraintes sur les processus d'altération et d'érosion qui gouvernent l'évolution à long terme du régolithe. Ce travail a montré le potentiel du couplage des isotopes U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ pour déterminer d'une manière indépendante les paramètres clés que sont les taux de production et de dénudation du régolithe. Cette étude souligne également l'importance de la qualité et de la bonne résolution spatiale de l'échantillonnage pour pouvoir pleinement modéliser et exploiter les outils isotopiques de la série U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ. La modélisation de profils de ^{10}Be in situ à haute résolution spatiale est notamment un outil très intéressant pour dater les grands événements érosifs ayant affectés la surface des bassins versants. Cette thèse a aussi mis en avant le rôle important des processus de pente dans la variabilité structurale et la dynamique du régolithe. L'ensemble des analyses géochimiques montrent que le schéma d'altération relativement simple établi au sommet du massif n'est pas forcément valable lorsque la pente devient suffisante pour mobiliser le régolithe et former des couches de colluvion le long des versants. Cette mobilité peut entraîner des discordances minéralogiques au sein des profils étudiés, mais également faciliter la formation rapide des sols à partir des colluvions transportés puis stabilisés le long des pentes. La comparaison des taux d'altération et d'érosion déterminés à l'échelle des profils d'altération avec ceux mesurés à l'exutoire du bassin versant montre également que l'érosion physique a d'avantage variée que l'altération chimique au cours des derniers 20 000 ans.

D'autre part, l'étude des eaux de source du bassin versant a permis d'appréhender les processus d'altération récents ou actuels. Le suivi géochimique des différentes sources permet dans un premier temps de dresser un bilan sur la variabilité spatiale et temporelle des eaux de surface. Le suivi des eaux montre que les anions sont principalement contrôlés par les dépôts atmosphériques (Cl^- , SO_4^{2-}) et les changements de la végétation (NO_3^-), alors que pour les cations (K^+ , Ca^{2+}), et surtout pour la silice dissoute (H_4SiO_4), le rôle des interactions eau-roche au sein du substratum granitique devient prépondérant. Les approches de la modélisation hydrogéochimique permettent ensuite d'identifier quels sont les différents mécanismes impliqués dans l'acquisition et la variabilité des concentrations des cations et de la silice dissoute pour ces sources. Ce travail a montré le lien pouvant exister entre les modifications enregistrées en surface dans les solutions de sol et l'évolution temporelle des certaines propriétés chimiques des eaux de source (pH, concentration en calcium). Le rôle clé du

couplage entre les minéraux argileux et l'apatite a été mis en évidence pour expliquer la baisse des concentrations en Ca^{2+} des eaux de source. Les simulations réalisées ont également permis de comprendre la faible variabilité des flux d'altération chimique globaux exportés par les sources, en relation avec la relative stabilité des concentrations de sodium et de silice dissoute, sur la période récente allant de 1990 à 2010.

Enfin, ce travail de thèse a montré l'intérêt de l'étude combinée des profils d'altération et des eaux de surface pour discuter la variabilité des processus d'altération chimique et d'érosion physique au cours du temps. La comparaison des taux de dénudation et d'érosion à long terme déterminés au sommet du versant avec le taux d'érosion actuel estimé à l'exutoire a permis de discuter la variabilité des processus d'érosion physique. La comparaison des flux d'altération chimique à long terme déterminés par l'étude du régolithe solide avec les flux chimiques actuels exportés par les différentes sources du bassin versant a permis d'étudier la variabilité des processus d'altération chimique. Il en ressort que c'est la confrontation des méthodes donnant des informations sur le fonctionnement du régolithe à des échelles de temps très différentes qui permet les avancées les plus intéressantes, notamment pour replacer le fonctionnement actuel d'un système vis-à-vis de son évolution à long terme. Cette thèse confirme également le rôle clé des bassins versants expérimentaux, permettant l'acquisition d'une base de données solide et la combinaison d'approches très différentes sur un même site, pour poursuivre les efforts scientifiques vers une meilleure compréhension de la zone critique.

Perspectives

Les résultats obtenus lors de cette thèse ont amené certaines questions qui n'ont pas encore été pleinement explorées, suggérant des pistes de recherches ou des approches analytiques nouvelles qu'il serait intéressant d'apporter à la suite de ces travaux.

Au niveau de l'étude du régolithe solide, l'isotope cosmogénique du ^{14}C in situ est un outil récemment mis au point, et qui pourrait être particulièrement intéressant pour étudier les taux de dénudation et les processus de bioturbation à l'échelle de l'Holocène (Lupker et al., 2015; Wirsig et al., 2016). L'isotope cosmogénique du ^{14}C in situ est produit de la même manière que le ^{10}Be in situ, par l'action du rayonnement cosmique sur les atomes aux cœurs des quartz, mais permet d'étudier les processus de dénudation très récents en raison de la demi-vie de décroissance radioactive beaucoup plus courte du ^{14}C ($T_{1/2}=5730$ ans). Le couplage entre plusieurs isotopes cosmogéniques sur un même profil, comme le ^{10}Be , le ^{14}C , ou encore l'isotope ^{26}Al permettrait de réaliser encore une avancée supplémentaire dans l'étude de la variabilité des taux de dénudation au cours du temps. Afin d'aller plus loin dans la compréhension des modifications récentes ayant affectées les profils d'altération, comme l'expansion volumique ou la bioturbation, une étude de la chronologie de l'évolution de la végétation serait également intéressante. Les analyses des phytolithes présents dans la partie supérieure du régolithe pourraient apporter de nouvelles informations sur l'évolution de la végétation au cours des derniers 20 000 ans (Piperno and Becker, 1996). Ces phytolithes sont des microfossiles de végétaux conservés dans les sols, et pouvant servir à identifier les espèces végétales ayant été présentes sur un site dans le passé (Lu et al., 2006). Pour les isotopes U-Th-Ra, notre étude s'est limitée à l'approche en roche totale. Si cette approche permet de quantifier le taux de production moyen du régolithe sur une échelle de temps long, elle ne permet pas de comprendre dans le détail quels sont les minéraux qui expliquent les signatures isotopiques mesurées. Une étude complémentaire sur des phases minérales séparées, ou comportant des analyses isotopiques in situ, pourrait être utile pour bien comprendre quels sont les différents minéraux porteurs des déséquilibres radioactifs mesurés (Bosia et al., 2016). Enfin, les forages ouvrent une nouvelle voie vers la caractérisation du socle granitique à grande profondeur. Ces forages pourront servir dans de nouvelles études portant sur la formation et l'évolution du massif dans son ensemble.

Pour le suivi des eaux au sein du bassin versant, les forages donnent l'opportunité d'étudier les eaux profondes, avec de nouvelles thématiques associées (quantification de l'altération profonde, temps de résidence des eaux, ect). L'installation à venir d'un laboratoire géochimique de terrain, et permettant de réaliser des analyses en continu, donne également l'opportunité d'acquérir des données à haute fréquence, et ouvre un nouveau champ d'étude à l'échelle de l'événement

hydrologique (orages, crues rapides, ect). Pour les approches de modélisation hydrogéochimique, de nombreux progrès sont encore possibles, notamment pour l'identification des différentes phases argileuses et la meilleure connaissance de leurs cinétiques de précipitation, ces points restant clairement une zone de faiblesse des études actuelles. Pour les minéraux primaires, les phénomènes de passivation des surfaces des minéraux silicatés (Wild et al., 2016), et les phénomènes de dissolution différentielle des faces cristallines engendrés par l'anisotropie des minéraux sont à l'heure actuelle encore ignorés dans les codes hydrogéochimiques (Pollet-Villard et al., 2016), mais pourraient commencer à être implémentés dans les années à venir. Le code KIRMAT utilisé lors de ce travail de thèse ne possède pas non plus de module de nucléation et de croissance cristalline pour la précipitation des phases secondaires. La prise en compte de ces processus de nucléation est en cours de développement au sein du LHyGeS, notamment avec le code NANOKIN, et l'incorporation de ces aspects dans le code de transport réactif KIRMAT serait envisageable dans le futur. Ce sont les progrès de la connaissance et de la caractérisation des mécanismes d'altération, en particulier des mécanismes observés de façon in situ à la surface des minéraux, qui orienteront probablement au cours des prochaines années le choix des nouveaux processus à prendre en compte dans les approches modélisatrices.

Enfin, cette étude a montré l'intérêt du couplage des méthodes apportant des informations sur le fonctionnement du régolithe à différentes échelles de temps et d'espace. Dans la continuité des comparaisons effectuées dans ce travail, il serait intéressant de confronter les flux d'érosion actuels déterminés à l'échelle d'une parcelle forestière du versant sud avec les estimations à long terme obtenues par les méthodes isotopiques des nucléides U-Th-Ra et du ^{10}Be . L'amélioration du suivi des flux d'érosion et d'altération à l'exutoire, et en particulier pendant les épisodes de crues (Cotel, 2016), est également un point important pour pouvoir poursuivre l'étude de la variabilité des taux de dénudation au cours du temps. La comparaison de ces différentes approches avec l'interprétation des concentrations de ^{10}Be in situ mesurées dans les sédiments du ruisseau du Strengbach, et permettant d'estimer un taux de dénudation à long terme et à l'échelle du bassin versant, serait également une avancée intéressante pour discuter la variabilité spatiale des taux de dénudation et d'érosion au sein du bassin versant. Pour finir, la réflexion portant sur la variabilité des processus d'érosion et sur l'acquisition de la géomorphologie du bassin versant pourrait être étendue au-delà du Quaternaire récent. La modélisation thermo-chronologique des traces de fission dans les apatites du socle granitique pourrait notamment apporter des contraintes sur la vitesse d'exhumation du massif à l'échelle du Tertiaire (Meyer et al., 2010). Cette combinaison inédite d'approches scientifiques permettrait de discuter le rôle de la tectonique, du climat et de l'impact récent de l'homme dans la variabilité des processus d'altération et d'érosion qui contrôlent la dynamique du régolithe.

Bibliographie

- Acker, J. G., & Bricker, O. P. (1992). The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3073-3092.
- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., ... & Négrel, P. (2016). Regolith evolution on the millennial timescale from combined U–Th–Ra isotopes and in situ cosmogenic ¹⁰Be analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, 33-43.
- Akovali, Y. A. (1996). Nuclear data sheets for A= 226. *Nuclear Data Sheets*, 77(2), 433-470.
- Alekseyev, V. A., Medvedeva, L. S., Prisyagina, N. I., Meshalkin, S. S., & Balabin, A. I. (1997). Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6), 1125-1142.
- Ames, L. L., McGarrah, J. E., Walker, B. A., & Salter, P. F. (1983). Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology*, 40(1-2), 135-148.
- Amundson, R., Richter, D. D., Humphreys, G. S., Jobbágy, E. G., & Gaillardet, J. (2007). Coupling between biota and earth materials in the critical zone. *Elements*, 3(5), 327-332.
- Amundson, R., Heimsath, A., Owen, J., Yoo, K., & Dietrich, W. E. (2015). Hillslope soils and vegetation. *Geomorphology*, 234, 122-132.
- Amrhein, C., & Suarez, D. L. (1992). Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 1815-1826.
- Andersen, M. B., Erel, Y., & Bourdon, B. (2009). Experimental evidence for ²³⁴U–²³⁸U fractionation during granite weathering with implications for ²³⁴U/²³⁸U in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14), 4124-4141.
- Anderson, R. S., Repka, J. L., & Dick, G. S. (1996). Explicit treatment of inheritance in dating depositional surfaces using in situ ¹⁰Be and ²⁶Al. *Geology*, 24(1), 47-51.
- Anderson, S. P., Dietrich, W. E., & Brimhall, G. H. (2002). Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Geological Society of America Bulletin*, 114(9), 1143-1158.
- Anderson, S. P., von Blanckenburg, F., & White, A. F. (2007). Physical and chemical controls on the critical zone. *Elements*, 3(5), 315-319.
- Andersson, P. S., Porcelli, D., Wasserburg, G. J., & Ingri, J. (1998). Particle transport of ²³⁴U–²³⁸U in the Kalix River and in the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 385-392.
- Aubert, D., Stille, P., & Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), 387-406.
- Bakker, M. M., Govers, G., van Doorn, A., Quetier, F., Chouvardas, D., & Rounsevell, M. (2008). The response of soil erosion and sediment export to land-use change in four areas of Europe: the importance of landscape pattern. *Geomorphology*, 98(3), 213-226.
- Balco, G., Stone, J. O., Lifton, N. A., & Dunai, T. J. (2008). A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from ¹⁰Be and ²⁶Al measurements. *Quaternary geochronology*, 3(3), 174-195.
- Banwart, S., Bernasconi, S. M., Bloem, J., Blum, W., Brandao, M., Brantley, S., ... & Zhang, B. (2011). Soil processes and functions in critical zone observatories: hypotheses and experimental design. *Vadose Zone Journal*, 10(3), 974-987.
- Barrios, E. (2007). Soil biota, ecosystem services and land productivity. *Ecological economics*, 64(2), 269-285.
- Beaulieu, E., Goddérís, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P., & Guerrero, B. (2010). Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(7).

- Beaulieu, E., Goddéris, Y., Donnadi  u, Y., Labat, D., & Roelandt, C. (2012). High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2(5), 346-349.
- Beaulieu, E., Lucas, Y., Viville, D., Chabaux, F., Ackerer, P., Goddéris, Y., & Pierret, M. C. (2016). Hydrological and vegetation response to climate change in a forested mountainous catchment. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2(4), 191.
- Berg, A., & Banwart, S. A. (2000). Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology*, 163(1), 25-42.
- Blum, A. E., & Stillings, L. L. (1995). Feldspar dissolution kinetics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1), 291-351.
- Blum, J. D., Klaue, A., Nezat, C. A., Driscoll, C. T., Johnson, C. E., Siccama, T. G., ... & Likens, G. E. (2002). Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature*, 417(6890), 729-731.
- Bonhomme, M. (1967). Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bull. Carte géol. Als. Lorr*, 20, 101-106.
- Bosia, C. (2016). *Les séries radioactives de l'uranium dans les sédiments de la Gandak (Himalaya): de la roche totale aux analyses in situ sur les minéraux séparés* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- Bosia, C., Chabaux, F., Pelt, E., France-Lanord, C., Morin, G., Lavé, J., & Stille, P. (2016). U–Th–Ra variations in Himalayan river sediments (Gandak river, India): Weathering fractionation and/or grain-size sorting?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193, 176-196.
- Bouma, T. J., Nielsen, K. L., Eissenstat, D. M., & Lynch, J. P. (1997). Soil CO₂ concentration does not affect growth or root respiration in bean or citrus. *Plant, Cell & Environment*, 20(12), 1495-1505.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. M., & Lundstrom, C. C. (2003). Introduction to U-series geochemistry. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 52(1), 1-21.
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M. B., Pili, E., & Hubert, A. (2009). Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology*, 258(3), 275-287.
- Boutin, R., Montigny, R., & Thuizat, R. (1995). Chronologie K-Ar et ³⁹Ar/⁴⁰Ar du m  tamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants. *Géologie de la France*, 1, 3-25.
- Brantley, S. L., Goldhaber, M. B., & Ragnarsdottir, K. V. (2007). Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements*, 3(5), 307-314.
- Brantley, S. L., & White, A. F. (2009). Approaches to modeling weathered regolith. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), 435-484.
- Braucher, R., Bourlès, D. L., Brown, E. T., Colin, F., Muller, J. P., Braun, J. J., ... & Yiou, F. (2000). Application of in situ-produced cosmogenic ¹⁰Be and ²⁶Al to the study of lateritic soil development in tropical forest: theory and examples from Cameroon and Gabon. *Chemical Geology*, 170(1), 95-111.
- Braucher, R., Brown, E. T., Bourlès, D. L., & Colin, F. (2003). In situ produced ¹⁰Be measurements at great depths: implications for production rates by fast muons. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(3), 251-258.
- Braucher, R., Del Castillo, P., Siame, L., Hidy, A. J., & Bourlès, D. L. (2009). Determination of both exposure time and denudation rate from an in situ-produced ¹⁰Be depth profile: a mathematical proof of uniqueness. Model sensitivity and applications to natural cases. *Quaternary Geochronology*, 4(1), 56-67.
- Braun, D. D. (1989). Glacial and periglacial erosion of the Appalachians. *Geomorphology*, 2(1-3), 233-256.

- Brimhall, G. H., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., & Warin, O. (1991). Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51(1), 51-91.
- Brocard, G. Y., Van Der Beek, P. A., Bourlès, D. L., Siame, L. L., & Mugnier, J. L. (2003). Long-term fluvial incision rates and postglacial river relaxation time in the French Western Alps from ^{10}Be dating of alluvial terraces with assessment of inheritance, soil development and wind ablation effects. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(1), 197-214.
- Brown, E. T., Stallard, R. F., Larsen, M. C., Raisbeck, G. M., & Yiou, F. (1995). Denudation rates determined from the accumulation of in situ-produced ^{10}Be in the Luquillo Experimental Forest, Puerto Rico. *Earth and Planetary Science Letters*, 129(1), 193-202.
- Brown, E. T., Stallard, R. F., Larsen, M. C., Bourlès, D. L., Raisbeck, G. M., & Yiou, F. (1998). Determination of predevelopment denudation rates of an agricultural watershed (Cayaguas River, Puerto Rico) using in-situ-produced ^{10}Be in river-borne quartz. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3), 723-728.
- Cerdan, O., Delmas, M., Négrel, P., Mouchel, J. M., Petelet-Giraud, E., Salvador-Blanes, S., & Degan, F. (2012). Contribution of diffuse hillslope erosion to the sediment export of French rivers. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11), 636-645.
- Chabaux F., Riotte J., Dequincey O. (2003). U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport, *Rev Mineral. Geochem.*, 52, 533-576.
- Chabaux, F., Bourdon, B., & Riotte, J. (2008). U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, 13, 49-104.
- Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., ... & Brantley, S. L. (2011). Determination of chemical weathering rates from U series nuclides in soils and weathering profiles: Principles, applications and limitations. *Applied Geochemistry*, 26, S20-S23.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., ... & Brantley, S. L. (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 73-95.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Hoff, J., Gallup, C. D., Richards, D. A., & Asmerom, Y. (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, 169(1), 17-33.
- Cherdyntsev, V. V., Chalov, P. I., & Khaidarov, G. Z. (1955). Uranium series disequilibrium dating. *Transactions of the 3rd Session of the Commission for determining the absolute age of geological formations: Izd. Akad. Nauk., Moscú, URSS*, 175-182.
- Chmeleff, J., von Blanckenburg, F., Kossert, K., & Jakob, D. (2010). Determination of the ^{10}Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(2), 192-199.
- Chou, L., & Wollast, R. (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11), 2205-2217.
- Clow, D. W., & Mast, M. A. (2010). Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: implications for CO_2 consumption by mineral weathering. *Chemical Geology*, 269(1), 40-51.
- Cotel S., Viville D., Pierret M.C., Benarioumlil S., Chabaux F. (2016) Evaluation of fluxes of suspended matters and bedload in the small granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France). Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016-13179.
- Cui L., Liu C.Q., Xu S., Zhao Z.-Q., Liu T.-Z., Liu W.-J., Zhang Z.-J. (2016) Subtropical denudation rates of granitic regolith along a hill ridge in Longnan, SE China derived from cosmogenic nuclides depth-profiles, *Journal of Asian Earth Sciences* 117, 146-152

- Dambrine, E., Pollier, B., Poszwa, A., Ranger, J., Probst, A., Viville, D., ... & Granier, A. (1998). Evidence of current soil acidification in spruce stands in the Vosges Mountains, north-eastern France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 105(1-2), 43-52.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G. D., Guyot, F., Martinez, I., ... & Hellmann, R. (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1), 193-209.
- Dehnert, A., Preusser, F., Kramers, J. D., Akcar, N., Kubik, P. W., Reber, R., & Schluechter, C. (2010). A multi-dating approach applied to proglacial sediments attributed to the Most Extensive Glaciation of the Swiss Alps. *Boreas*, 39(3), 620-632.
- DePaolo, D. J., Maher, K., Christensen, J. N., & McManus, J. (2006). Sediment transport time measured with U-series isotopes: results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1), 394-410.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., & Leprun, J. C. (2002). Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1197-1210.
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Wyns, R., Maréchal, J. C., & Krishnamurthy, N. S. (2006). A generalized 3-D geological and hydrogeological conceptual model of granite aquifers controlled by single or multiphase weathering. *Journal of hydrology*, 330(1), 260-284.
- Dezayes, C., Genter, A., & Valley, B. (2010). Structure of the low permeable naturally fractured geothermal reservoir at Soultz. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7), 517-530.
- Dietrich, W. E., Bellugi, D. G., Sklar, L. S., Stock, J. D., Heimsath, A. M., & Roering, J. J. (2003). Geomorphic transport laws for predicting landscape form and dynamics. *Prediction in geomorphology*, 103-132.
- Dixon, J. L., & von Blanckenburg, F. (2012). Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11), 597-609.
- Dixon, J. L., Hartshorn, A. S., Heimsath, A. M., DiBiase, R. A., & Whipple, K. X. (2012). Chemical weathering response to tectonic forcing: A soils perspective from the San Gabriel Mountains, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 323, 40-49.
- Dixon, J. L., & Riebe, C. S. (2014). Tracing and pacing soil across slopes. *Elements*, 10(5), 363-368.
- Donnadieu, Y., Goddéris, Y., Ramstein, G., N  d  lec, A., & Meert, J. (2004). A 'snowball Earth' climate triggered by continental break-up through changes in runoff. *Nature*, 428(6980), 303-306.
- Donnini, M., Frondini, F., Probst, J. L., Probst, A., Cardellini, C., Marchesini, I., & Guzzetti, F. (2016). Chemical weathering and consumption of atmospheric carbon dioxide in the Alpine region. *Global and Planetary Change*, 136, 65-81.
- Dosseto, A., Turner, S. P., & Chappell, J. (2008). The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3), 359-371.
- Dosseto, A., Buss, H., & Suresh, P. O. (2011). The delicate balance between soil production and erosion, and its role on landscape evolution. *Applied Geochemistry*, 26, S24-S27.
- Dosseto A., Buss H. and Suresh P. O. (2012) Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for land-scape evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 337, 47–55.
- Dosseto, A., & Schaller, M. (2016). The erosion response to Quaternary climate change quantified using uranium isotopes and in situ-produced cosmogenic nuclides. *Earth-Science Reviews*, 155, 60-81.
- Dove, P. M. (1994). The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C. *American Journal of Science*, 294(6), 665-712.

- Dunai, T. J. (2010). *Cosmogenic nuclides: principles, concepts and applications in the earth surface sciences*. Cambridge University Press.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., Zanelli, R., & Bischof, S. (2006). Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in Alpine soils. *Catena*, 67(3), 155-174.
- Egli, M., Mirabella, A., & Sartori, G. (2008). The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in late Quaternary soils of the Swiss and Italian Alps. *Geomorphology*, 102(3), 307-324.
- Egli, M., Brandová, D., Böhlert, R., Favilli, F., & Kubik, P. W. (2010). 10 Be inventories in Alpine soils and their potential for dating land surfaces. *Geomorphology*, 119(1), 62-73.
- Egli, M., Dahms, D., & Norton, K. (2014). Soil formation rates on silicate parent material in alpine environments: Different approaches—different results?. *Geoderma*, 213, 320-333.
- El Gh'Mari, A. (1995). Étude pétrographique, minéralogique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granité soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France): mécanisme, bilan et modélisation, en dépôt à la Soc. géol. France Thèse Université Louis-Pasteur, 200.
- Etienne, D., Ruffaldi, P., Dupouey, J. L., Georges-Leroy, M., Ritz, F., & Dambrine, E. (2013). Searching for ancient forests: A 2000 year history of land use in northeastern French forests deduced from the pollen compositions of closed depressions. *The Holocene*, 23(5), 678-691.
- Eyring, H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2), 107-115.
- Fichter, J., Turpault, M. P., Dambrine, E., & Ranger, J. (1998). Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges mountains, NE France). *Geoderma*, 82(4), 315-340.
- Ferrier, K. L., & Kirchner, J. W. (2008). Effects of physical erosion on chemical denudation rates: a numerical modeling study of soil-mantled hillslopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3), 591-599.
- France-Lanord, C., & Derry, L. A. (1997). Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 390(6655), 65-67.
- Fritz, B. (1985). Multicomponent solid solutions for clay minerals and computer modeling of weathering processes. In *The chemistry of weathering* (pp. 19-34). Springer Netherlands.
- Gabet, E. J. (2007). A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1), 259-265.
- Gabet, E. J., & Mudd, S. M. (2009). A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology*, 37(2), 151-154.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., & Allegre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1), 3-30.
- Gangloff S., Stille P., Pierret M-C., Weber T., Chabaux F. (2014) Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130, 21-41.
- Gérard, F. (1996). *Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturé* (Doctoral dissertation).
- Gérard, F., Clement, A., & Fritz, B. (1998). Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. *Journal of contaminant hydrology*, 30(3), 201-216.

- Goddéris, Y., François, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., & Viville, D. (2006). Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), 1128-1147.
- Goddéris, Y., Roelandt, C., Schott, J., Pierret, M. C., & François, L. M. (2009). Towards an integrated model of weathering, climate, and biospheric processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), 411-434.
- Goddéris, Y., & Brantley, S. L. (2013). Earthcasting the future Critical Zone. *Elementa*, 1.
- Godsey, S. E., Kirchner, J. W., & Clow, D. W. (2009). Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes*, 23(13), 1844-1864.
- Guidry, M. W., & Mackenzie, F. T. (2003). Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2949-2963.
- Goldich, S. S. (1938). A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58.
- Gontier, A., Rihs, S., Chabaux, F., Lemarchand, D., Pelt, E., Turpault, M.-P. (2015) Lack of bedrock grain size influence on the soil production rate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166, 146-164.
- Gosse, J.C., and F.M. Phillips, Terrestrial in situ cosmogenic nuclides : theory and application, *Quat. Sci. Rev.*, 20, 1475-1560, 2001.
- Graham, R. C., Rossi, A. M., & Hubbert, K. R. (2010). Rock to regolith conversion: Producing hospitable substrates for terrestrial ecosystems. *GSA today*, 20(2), 4-9.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., Dosseto, A., France-Lanord, C., & Blaes, E. (2010). U-series disequilibria in suspended river sediments and implication for sediment transfer time in alluvial plains: the case of the Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2851-2865.
- Gy, P. M. (1992). *Sampling of heterogeneous and dynamic material systems: theories of heterogeneity, sampling and homogenizing*. Elsevier.
- Hahm, W. J., Riebe, C. S., Lukens, C. E., & Araki, S. (2014). Bedrock composition regulates mountain ecosystems and landscape evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(9), 3338-3343.
- Harguindeguy, S., Cran  on, P., Pointurier, F., Potin-Gautier, M., & Lespes, G. (2014). Isotopic investigation of the colloidal mobility of depleted uranium in a podzolic soil. *Chemosphere*, 103, 343-348.
- Hastie, A. R., Kerr, A. C., Pearce, J. A., & Mitchell, S. F. (2007). Classification of altered volcanic island arc rocks using immobile trace elements: development of the Th–Co discrimination diagram. *Journal of petrology*, 48(12), 2341-2357.
- Heckman, K., & Rasmussen, C. (2011). Lithologic controls on regolith weathering and mass flux in forested ecosystems of the southwestern USA. *Geoderma*, 164(3), 99-111.
- Helgeson, H. C., Murphy, W. M., & Aagaard, P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2405-2432.
- Heimsath, A. M., Dietrich, W. E., Nishiizumi, K., & Finkel, R. C. (1997). The soil production function and landscape equilibrium. *Nature*, 388(6640), 358-361.
- Heimsath, A. M., Chappell, J., Dietrich, W. E., Nishiizumi, K., & Finkel, R. C. (2000). Soil production on a retreating escarpment in southeastern Australia. *Geology*, 28(9), 787-790.

- Hession, W. C., Curran, J. C., Resler, L. M., & Wynn, T. M. (2010). Preface: Geomorphology and vegetation: Interactions, dependencies, and feedback loops.
- Hewawasam, T., von Blanckenburg, F., Schaller, M., & Kubik, P. (2003). Increase of human over natural erosion rates in tropical highlands constrained by cosmogenic nuclides. *Geology*, 31(7), 597-600.
- Heyman, B. M., Heyman, J., Fickert, T., & Harbor, J. M. (2013). Paleo-climate of the central European uplands during the last glacial maximum based on glacier mass-balance modeling. *Quaternary Research*, 79(1), 49-54.
- Hooke, R. L. (2000). On the history of humans as geomorphic agents. *Geology*, 28(9), 843-846.
- Hinkle, M. E. (1994). Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases. *Applied Geochemistry*, 9(1), 53-63.
- Huh, Y., & Edmond, J. M. (1999). The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: III. Tributaries of the Lena and Anabar draining the basement terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7), 967-987.
- Jackson, B. P., Ranville, J. F., & Neal, A. L. (2005). Application of flow field flow fractionation-ICPMS for the study of uranium binding in bacterial cell suspensions. *Analytical chemistry*, 77(5), 1393-1397.
- Jin, L., Ravella, R., Ketchum, B., Bierman, P. R., Heaney, P., White, T., & Brantley, S. L. (2010). Mineral weathering and elemental transport during hillslope evolution at the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(13), 3669-3691.
- Jungers, M. C., Bierman, P. R., Matmon, A., Nichols, K., Larsen, J., & Finkel, R. (2009). Tracing hillslope sediment production and transport with in situ and meteoric ¹⁰Be. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 114(F4).
- Kim, K. J., & Englert, P. A. J. (2004). Profiles of in situ ¹⁰Be and ²⁶Al at great depths at the Macraes Flat, East Otago, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(1), 113-126.
- Knight, D. H., Yavitt, J. B., & Joyce, G. D. (1991). Water and nitrogen outflow from lodgepole pine forest after two levels of tree mortality. *Forest Ecology and Management*, 46(3-4), 215-225.
- Kohl, C. P., & Nishiizumi, K. (1992). Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ-produced cosmogenic nuclides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9), 3583-3587.
- Köhler, S. J., Dufaud, F., & Oelkers, E. H. (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19), 3583-3594.
- Kosmas, C., Danalatos, N., Cammeraat, L. H., Chabart, M., Diamantopoulos, J., Farand, R., ... & Mizara, A. (1997). The effect of land use on runoff and soil erosion rates under Mediterranean conditions. *Catena*, 29(1), 45-59.
- Korschinek, G., Bergmaier, A., Dillmann, I., Faestermann, T., Gerstmann, U., Knie, K., ... & Rugel, G. (2009). Determination of the ¹⁰Be half-life by HI-ERD and liquid scintillation counting. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 73, 685.
- Lachassagne, P., Wyns, R., & Dewandel, B. (2011). The fracture permeability of hard rock aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova*, 23(3), 145-161.
- Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6), 547-569.
- Larsen, I. J., Almond, P. C., Eger, A., Stone, J. O., Montgomery, D. R., & Malcolm, B. (2014). Rapid soil production and weathering in the Southern Alps, New Zealand. *Science*, 343(6171), 637-640.
- Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., & Nagy, K. L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2361-2386.

- Lebedeva, M. I., Fletcher, R. C., & Brantley, S. L. (2010). A mathematical model for steady-state regolith production at constant erosion rate. *Earth Surface Processes and Landforms*, 35(5), 508-524.
- Lemarchand, D., Cividini, D., Turpault, M. P., & Chabaux, F. (2012). Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water–rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98, 78-93.
- Lenhart, J. J., Cabaniss, S. E., MacCarthy, P., & Honeyman, B. D. (2000). Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta*, 88(6), 345-354.
- Leroy, S. A. G., ZOLITSCHKA, B., NEGENDANK, J. F., & Seret, G. U. Y. (2000). Palynological analyses in the laminated sediment of Lake Holzmaar (Eifel, Germany): duration of Lateglacial and Preboreal biozones. *Boreas*, 29(1), 52-71.
- Li, D. D., Jacobson, A. D., & McInerney, D. J. (2014). A reactive-transport model for examining tectonic and climatic controls on chemical weathering and atmospheric CO₂ consumption in granitic regolith. *Chemical Geology*, 365, 30-42.
- Lovett, G. M., Christenson, L. M., Groffman, P. M., Jones, C. G., Hart, J. E., & Mitchell, M. J. (2002). Insect Defoliation and Nitrogen Cycling in Forests Laboratory, plot, and watershed studies indicate that most of the nitrogen released from forest foliage as a result of defoliation by insects is redistributed within the ecosystem, whereas only a small fraction of nitrogen is lost by leaching. *BioScience*, 52(4), 335-341.
- Lucas, Y., Schmitt, A. D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, P., & Durand, S. (2010). Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water–rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry*, 25(11), 1644-1663.
- Lu, H. Y., Wu, N. Q., Yang, X. D., Jiang, H., Liu, K. B., & Liu, T. S. (2006). Phytoliths as quantitative indicators for the reconstruction of past environmental conditions in China I: phytolith-based transfer functions. *Quaternary Science Reviews*, 25(9), 945-959.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Munhoven, G., & 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, 107-120.
- Lundström, U., & Øhman, L. O. (1990). Dissolution of feldspars in the presence of natural, organic solutes. *Journal of Soil Science*, 41(3), 359-369.
- Lupker, M., Hippe, K., Wacker, L., Kober, F., Maden, C., Braucher, R., ... & Wieler, R. (2015). Depth-dependence of the production rate of in situ ¹⁴C in quartz from the Leymon High core, Spain. *Quaternary Geochronology*, 28, 80-87.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L., & Brantley, S. (2010). Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1), 211-225.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Granet, M., Sak, P. B., Gaillardet, J., ... & Brantley, S. L. (2012). The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80, 92-107.
- Madé, B. (1991). *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche* (Doctoral dissertation).

- Maher, K., Steefel, C. I., White, A. F., & Stonestrom, D. A. (2009). The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), 2804-2831.
- Maher, K. (2010). The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1), 101-110.
- Maher, K. (2011). The role of fluid residence time and topographic scales in determining chemical fluxes from landscapes. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1), 48-58.
- Malmström, M., & Banwart, S. (1997). Biotite dissolution at 25 C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14), 2779-2799.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics*, 11(2), 431-441.
- Marty, N. C., Fritz, B., Clément, A., & Michau, N. (2010). Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. *Applied Clay Science*, 47(1), 82-90.
- McDowell, W. H., & Asbury, C. E. (1994). Export of carbon, nitrogen, and major ions from three tropical montane watersheds. *Limnology and oceanography*, 39(1), 111-125.
- Mercier, J. L., Bourlès, D. L., Kalvoda, J., Braucher, R., & Paschen, A. (1999). Deglaciation of the Vosges dated using ¹⁰Be. *Acta Universitatis Carolinae—Geographica*, 2, 139-155.
- Meyer, H., Hetzel, R., Fügenschuh, B., & Strauss, H. (2010). Determining the growth rate of topographic relief using in situ-produced ¹⁰Be: a case study in the Black Forest, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(3), 391-402.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., & Allègre, C. J. (2002). The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1), 83-98.
- Montes-H, G., Marty, N., Fritz, B., Clement, A., & Michau, N. (2005). Modelling of long-term diffusion–reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, 30(3), 181-198.
- Montgomery, D. R., & Brandon, M. T. (2002). Topographic controls on erosion rates in tectonically active mountain ranges. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(3), 481-489.
- Montgomery, D. R. (2007). Soil erosion and agricultural sustainability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(33), 13268-13272.
- Moore, J., Lichtner, P. C., White, A. F., & Brantley, S. L. (2012). Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 235-261.
- Murphy, W. M., & Helgeson, H. C. (1987). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(12), 3137-3153.
- Musolff, A., Schmidt, C., Selle, B., & Fleckenstein, J. H. (2015). Catchment controls on solute export. *Advances in Water Resources*, 86, 133-146.
- Nagy, K. L., White, A. F., & Brantley, S. L. (1995). Chemical weathering rates of silicate minerals. *Mineralogical Society of America, Washington, DC*.

- Nearing, M. A., Jetten, V., Baffaut, C., Cerdan, O., Couturier, A., Hernandez, M., ... & Souchère, V. (2005). Modeling response of soil erosion and runoff to changes in precipitation and cover. *Catena*, 61(2), 131-154.
- Négrel, P., & Lachassagne, P. (2000). Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water–rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology*, 237(3), 212-233.
- Négrel, P., Merly, C., Gourcy, L., Cerdan, O., Petelet-Giraud, E., Kralik, M., ... & Vegter, J. (2014). Soil–sediment–river connections: catchment processes delivering pressures to river catchments. In *Risk-Informed Management of European River Basins* (pp. 21-52). Springer Berlin Heidelberg.
- Ngo, V. V., Delalande, M., Clément, A., Michau, N., & Fritz, B. (2014). Coupled transport-reaction modeling of the long-term interaction between iron, bentonite and Callovo-Oxfordian claystone in radioactive waste confinement systems. *Applied Clay Science*, 101, 430-443.
- Nishiizumi, K., Winterer, E. L., Kohl, C. P., Klein, J., Middleton, R., Lal, D., & Arnold, J. R. (1989). Cosmic ray production rates of ^{10}Be and ^{26}Al in quartz from glacially polished rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012), 94(B12), 17907-17915.
- Nishiizumi, K., Kohl, C. P., Arnold, J. R., Klein, J., Fink, D., & Middleton, R. (1991). Cosmic ray produced ^{10}Be and ^{26}Al in Antarctic rocks: exposure and erosion history. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(2-4), 440-454.
- Norton, K. P., & Von Blanckenburg, F. (2010). Silicate weathering of soil-mantled slopes in an active Alpine landscape. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18), 5243-5258.
- Oliva, P., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, 202(3), 225-256.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., & Viers, J. (2004). The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2223-2243.
- Pelt, E. (2007). *Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra dans les profils d'altération* (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- Pelt, E., Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Gérard, M., & Guntzer, F. (2013). Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chemical Geology*, 341, 147-157.
- Pierret, M. C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D., & Chabaux, F. (2014). Chemical and U–Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(10), 3969-3985.
- Piperno, D. R., & Becker, P. (1996). Vegetational history of a site in the central Amazon basin derived from phytolith and charcoal records from natural soils. *Quaternary research*, 45(2), 202-209.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G. D., Wild, B., Knauss, K. G., & Fritz, B. (2016). Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 190, 294-308.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., & Fritz, B. (1990). Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *Journal of Hydrology*, 116(1-4), 101-124.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B., & Dambrine, E. (1992). Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, & Soil Pollution*, 62(3), 337-347.
- Prunier, J. (2008). *Etude du fonctionnement d'un écosystème forestier en climat tempéré, par l'apport de la géochimie élémentaire et isotopique (Sr, U-Th-Ra): Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France)* (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).

- Prunier J., Chabaux F., Stille P., Pierret MC, Viville D., Gangloff S. (2015) Monitoring of geochemical and isotopic (Sr,U) signatures in soil solutions for the evaluation of soil weathering evolution (the Strengbach case) *Chemical Geology*, 417, 289–305.
- Raisbeck, G.M., F. You, J. Klein, R. Middleton, Accelerator mass spectrometry measurement of cosmogenic ^{26}Al in terrestrial and extraterrestrial matter, *Nature*, 301, 690-692, 1983.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., Granger, D. E., & Finkel, R. C. (2001). Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. *Geology*, 29(6), 511-514.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., & Finkel, R. C. (2003). Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4411-4427.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., & Finkel, R. C. (2004). Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3), 547-562.
- Rihs, S., Prunier, J., Thien, B., Lemarchand, D., Pierret, M. C., & Chabaux, F. (2011). Using short-lived nuclides of the U-and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), 7707-7724.
- Rihs, S., Gontier, A., Pelt, E., Fries, D., Turpault, M. P., & Chabaux, F. (2016). Behavior of U, Th and Ra isotopes in soils during a land cover change. *Chemical Geology*, 441, 106-123.
- Roelandt, C., Goddéris, Y., Bonnet, M. P., & Sondag, F. (2010). Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(2).
- Roering, J. J., Marshall, J., Booth, A. M., Mort, M., & Jin, Q. (2010). Evidence for biotic controls on topography and soil production. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1), 183-190.
- Rosholt, J. N. (1983). Isotopic composition of uranium and thorium in crystalline rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(B9), 7315-7330.
- Royer, D. L., Berner, R. A., Montañez, I. P., Tabor, N. J., & Beerling, D. J. (2004). CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA today*, 14(3), 4-10.
- Schaffhauser, T. (2013). *Tra  age et modélisation des processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant, le Ringelbach (Vosges, France)* (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- Schaffhauser, T., Chabaux, F., Ambroise, B., Lucas, Y., Stille, P., Reuschl  , T., ... & Fritz, B. (2014). Geochemical and isotopic (U, Sr) tracing of water pathways in the granitic Ringelbach catchment (Vosges Mountains, France). *Chemical Geology*, 374, 117-127.
- Schaller, M., Von Blanckenburg, F., Veldkamp, A., Tebbens, L. A., Hovius, N., & Kubik, P. W. (2002). A 30 000 yr record of erosion rates from cosmogenic ^{10}Be in Middle European river terraces. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1), 307-320.
- Schmitt, A. D., & Stille, P. (2005). The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3463-3468.
- Schoonejans, J., Vanacker, V., Opfergelt, S., Granet, M., & Chabaux, F. (2016). Coupling uranium series and ^{10}Be cosmogenic radionuclides to evaluate steady-state soil thickness in the Betic Cordillera. *Chemical Geology*.
- Schweda, P. (1989). Kinetics of alkali feldspar dissolution at low temperature. Ph.D. dissertation Stockholm University.

- Seret, G., Dricot, E., & Wansard, G. (1990). Evidence for an early glacial maximum in the French Vosges during the last glacial cycle. *Nature*, 346(6283), 453-456.
- Siame, L., Bellier, O., Braucher, R., Sébrier, M., Cushing, M., Boulès, D., & Yiou, F. (2004). Local erosion rates versus active tectonics: cosmic ray exposure modelling in Provence (south-east France). *Earth and Planetary Science Letters*, 220(3), 345-364.
- Sirocko, F., Knapp, H., Dreher, F., Förster, M. W., Albert, J., Brunck, H., ... & Röhner, M. (2016). The ELSA-Vegetation-Stack: Reconstruction of Landscape Evolution Zones (LEZ) from laminated Eifel maar sediments of the last 60,000 years. *Global and Planetary Change*, 142, 108-135.
- Small, E.E., Anderson, R.S., Hancock, G.S., 1999. Estimates of the rate of regolith production using ¹⁰Be and ²⁶Al from an alpine hillslope. *Geomorphology* 27, 131–150.
- Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M. C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., ... & Aubert, D. (2006). The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(13), 3217-3230.
- Stille, P., Pierret, M. C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., ... & Morvan, G. (2009). Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chemical Geology*, 264(1), 173-186.
- Stille P., Pourcelot L., Granet M., Pierret M.-C., Perrone Th, Morvan G., Chabaux F. (2011) Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case ; Vosges mountains) ; evidence from ²¹⁰Pb activities and Pb isotope ratios. *Chem. Geol.* 289,140-153 (2011), doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.07.021
- Stille, P., Schmitt, A. D., Labolle, F., Pierret, M. C., Gangloff, S., Cobert, F., ... & Chabaux, F. (2012). The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(5), 297-311.
- Suresh, P. O., Dosseto, A., Hesse, P. P., & Handley, H. K. (2013). Soil formation rates determined from Uranium-series isotope disequilibria in soil profiles from the southeastern Australian highlands. *Earth and Planetary Science Letters*, 379, 26-37.
- Tardy, Y., & Fritz, B. (1981). An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay minerals*, 16(3), 361-373.
- Thompson, S. E., Basu, N. B., Lascurain, J., Aubeneau, A., & Rao, P. S. C. (2011). Relative dominance of hydrologic versus biogeochemical factors on solute export across impact gradients. *Water Resources Research*, 47(10).
- Vanacker, V., Von Blanckenburg, F., Hewawasam, T., & Kubik, P. W. (2007). Constraining landscape development of the Sri Lankan escarpment with cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 253(3), 402-414.
- Vanacker, V., Balthazar, V., & Molina, A. (2013). Anthropogenic activity triggering landslides in densely populated mountain areas. In *Landslide Science and Practice* (pp. 163-167). Springer Berlin Heidelberg.
- Viville, D., Ladouche, B., & Bariac, T. (2006). Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological processes*, 20(8), 1737-1751.

- Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M. C., & Gangloff, S. (2012). Erosion and weathering fluxes in granitic basins: the example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena*, 92, 122-129.
- Von Blanckenburg, F., & Willenbring, J. K. (2014). Cosmogenic nuclides: Dates and rates of Earth-surface change. *Elements*, 10(5), 341-346.
- West, A. J., Galy, A., & Bickle, M. (2005). Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1), 211-228.
- West, A. J. (2012). Thickness of the chemical weathering zone and implications for erosional and climatic drivers of weathering and for carbon-cycle feedbacks. *Geology*, 40(9), 811-814.
- West, N., Kirby, E., Bierman, P., Slingerland, R., Ma, L., Rood, D., & Brantley, S. (2013). Regolith production and transport at the Susquehanna Shale Hills Critical Zone Observatory, part 2: insights from meteoric ^{10}Be . *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 118(3), 1877-1896.
- Wesselink, L. G., Meiwes, K. J., Matzner, E., & Stein, A. (1995). Long-term changes in water and soil chemistry in spruce and beech forests, Solling, Germany. *Environmental science & technology*, 29(1), 51-58.
- White, A. F., & Brantley, S. L. (2003). The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field?. *Chemical Geology*, 202(3), 479-506.
- White, A. F., & Buss, H. L. (2014). 7.4 Natural Weathering Rates of Silicate Minerals. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Elsevier, Oxford, 115-155.
- Wild, B., Daval, D., Guyot, F., Knauss, K. G., Pollet-Villard, M., & Imfeld, G. (2016). pH-dependent control of feldspar dissolution rate by altered surface layers. *Chemical Geology*, 442, 148-159.
- Wirsig, C., Ivy-Ochs, S., Akçar, N., Lupker, M., Hippe, K., Wacker, L., ... & Schlüchter, C. (2016). Combined cosmogenic ^{10}Be , in situ ^{14}C and ^{36}Cl concentrations constrain Holocene history and erosion depth of Grueben glacier (CH). *Swiss Journal of Geosciences*, 109(3), 379-388.
- WRB, 2006. International Union Soil Sciences Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome
- Wyns, R., Quesnel, F., Simon-Coinçon, R., Guillocheau, F., & Lacquement, F. (2003). Major weathering in France related to lithospheric deformation. *Géologie de la France*, 1, 79-87.
- Wyns, R. (2012). *Etude géologique du cadre structural et des forages du bassin versant de recherche du Ringelbach (Soultzeren, Haut-Rhin)*. BRGM/RP-56540-FR.

Annexes

1. Analyses des éléments en trace, des isotopes Sr-Nd et des isotopes radioactifs à courte période

Dans cette annexe, les analyses géochimiques et isotopiques réalisées en complément des analyses U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ seront présentées. Les résultats obtenus permettent de mieux caractériser l'évolution minéralogique des profils étudiés et confirment notamment la réactivité de l'apatite mise en avant lors de la modélisation hydrogéochimique des eaux de source du Strengbach.

1.1 Comparaison de la mobilité des terres rares dans les deux profils

Afin d'étudier la mobilité des terres rares au sein des profils d'altération, des spectres de terres rares normalisés à la croûte continentale moyenne ont été réalisés (figure A1).

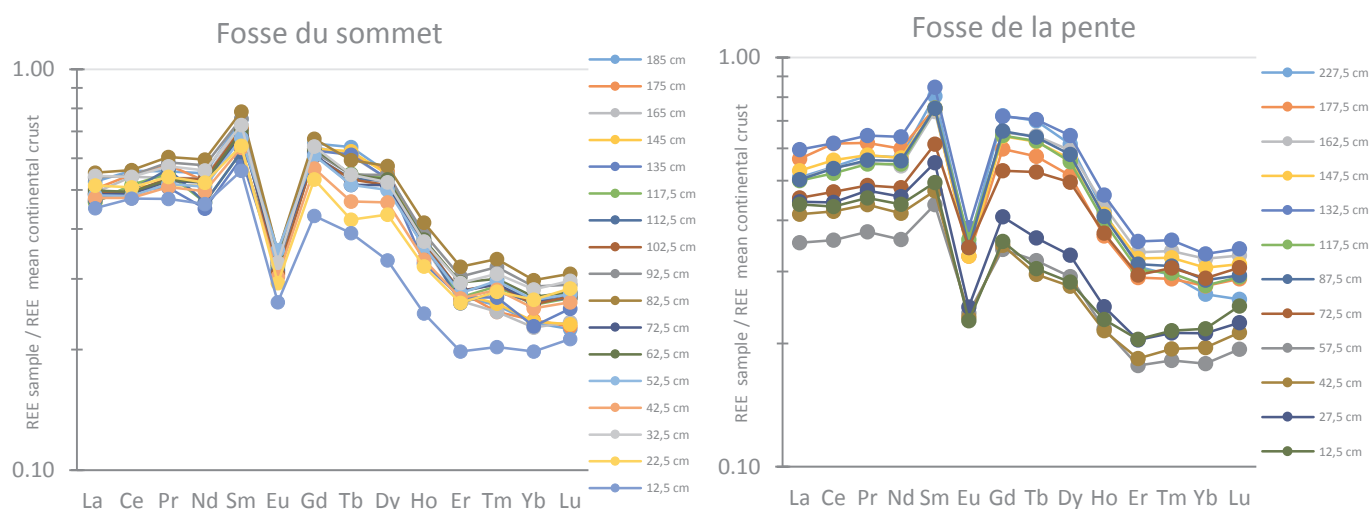


Figure A1. : spectres des terres rares normalisés à la croûte continentale moyenne pour les échantillons des profils d'altération du sommet et de la pente.

La totalité des échantillons des deux profils montrent une anomalie négative en europium (Eu). Cette anomalie est probablement due au caractère tardif du granite du Brézouard et n'est pas d'origine supergène, ce granite ayant été formé à partir d'un magma résiduel déjà appauvri. Pour la fosse du sommet, la mobilité des terres rares est très limitée, seul l'échantillon de sol le plus superficiel situé à une profondeur de 12,5 cm montre des variations significatives. La perte observée concerne uniquement les terres rares lourdes (Eu-Lu), et atteint environ 20 à 30 % en concentration (figure A1). Pour le profil d'altération dans la pente, les variations des teneurs en terres rares sont bien plus importantes. Une large partie du sol allant de la surface jusqu'à une profondeur d'environ 60 cm

montre des pertes significatives (50 %), et ce pour la totalité du spectre des terres rares (figure A1). Ces données vont également dans le sens d'un degré d'évolution plus important, et d'un lessivage des terres rares plus intense pour le profil d'altération de la pente. Ce point est en accord avec les différences pédologiques des deux sols étudiés, le lessivage des terres rares pouvant être facilité par la migration des complexes organométalliques associés aux processus de podzolisation ayant uniquement été observés au sein du profil de la pente.

1.2 Isotopes Sr-Nd au sein du profil du sommet

Les isotopes du strontium et du néodyme ont été analysés pour les échantillons provenant du profil d'altération du sommet (analyses réalisées par T.Perrone et E.Pelt). Contrairement aux isotopes de la série de l'uranium, qui peuvent donner des contraintes chronométriques sur les processus d'altération, les isotopes Sr-Nd apportent directement des informations sur l'évolution de la minéralogie le long du profil d'altération. Les variations avec la profondeur des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont présentées sur la figure A2.

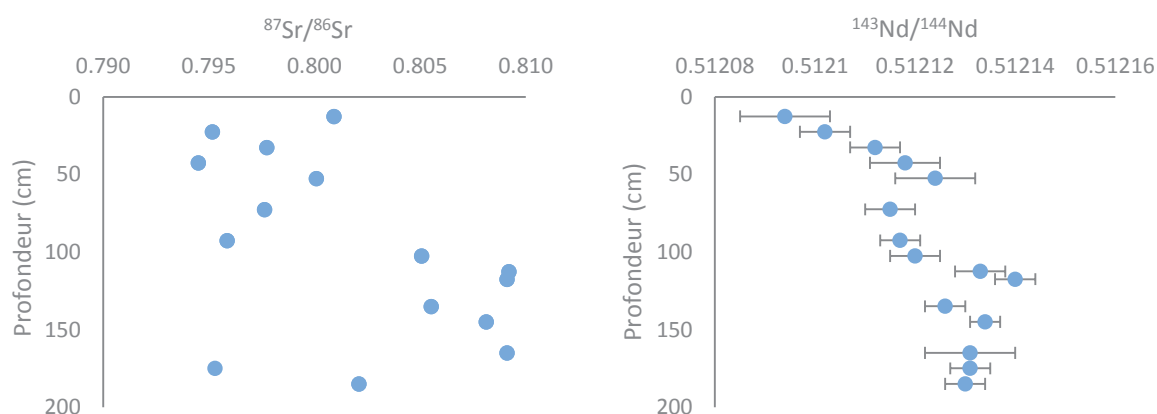


Figure A2 : variations avec la profondeur des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour le profil du sommet. Pour le Sr, les incertitudes sont comprises dans la taille des points.

Pour le strontium, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est assez variable, avec cependant deux gammes différentes qui semblent se dégager entre le granite (100-200 cm) et le régolithe (0-100 cm). Pour le néodyme, les variations sont faibles dans le socle granitique, puis montrent une tendance progressive à la décroissance du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vers la surface. Le rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a la particularité de montrer une bonne corrélation avec le coefficient de mobilité du calcium, suggérant que le contrôle du néodyme est réalisé par un minéral riche en calcium, et étant dissous le long du profil (figure A3).

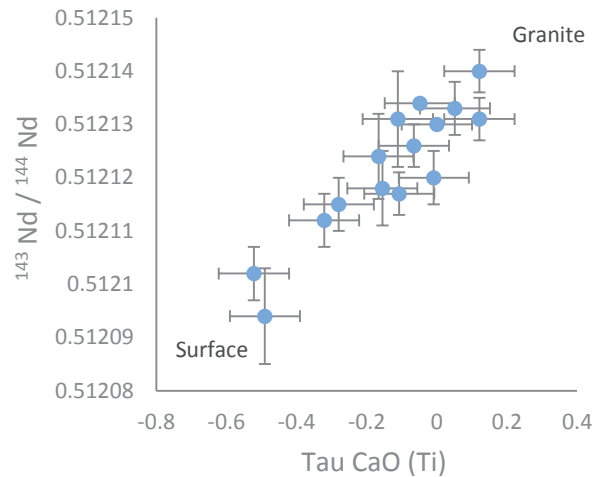


Figure A3 : rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ tracés en fonction des coefficients de perte en calcium pour les échantillons du profil du sommet.

Ces variations peuvent être comprises en considérant les différents minéraux porteurs de Sr-Nd, car leurs signatures isotopiques peuvent être très contrastées et leurs fractions massiques variables le long du profil. Dans le cas du bassin versant du Strengbach, le budget Sr-Nd est contrôlé par 3 groupes minéralogiques : l'apatite, les feldspaths et les micas. Les concentrations et les rapports isotopiques en Sr-Nd de ces minéraux ont été déterminés dans l'étude d'Aubert et al., 2001. En raison de sa forte teneur en ^{147}Sm se désintégrant en ^{143}Nd , l'apatite se caractérise par un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus important que les autres minéraux. Les feldspaths contiennent moins de ^{147}Sm et sont par conséquent caractérisés par un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus faible. Les micas se distinguent par leurs faibles concentrations en Sr, mais leurs relativement fortes concentrations en ^{87}Rb se désintégrant en ^{87}Sr et engendrant un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ beaucoup plus haut que pour les autres minéraux.

Les résultats acquis au cours de ce travail de thèse montrent que les échantillons se placent pratiquement sur la droite définie par l'apatite et les feldspaths, suggérant que les biotites et les muscovites jouent un rôle faible dans l'acquisition de la signature Sr-Nd (figure A4). Ce point semble cohérent avec la disparition presque complète de la biotite constatée lors de l'étude des lames minces. Du socle granitique aux horizons de sol superficiel, les échantillons évoluent en s'éloignant du pôle défini par l'apatite et en se rapprochant de celui défini par les feldspaths (figure A4). Cette évolution des rapports isotopiques Sr-Nd semble indiquer qu'une fraction conséquente de l'apatite disparaît par dissolution au cours du développement du profil d'altération. L'apatite étant riche en calcium, ce point est cohérent avec la bonne corrélation observée entre les variations du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et les pertes en calcium.

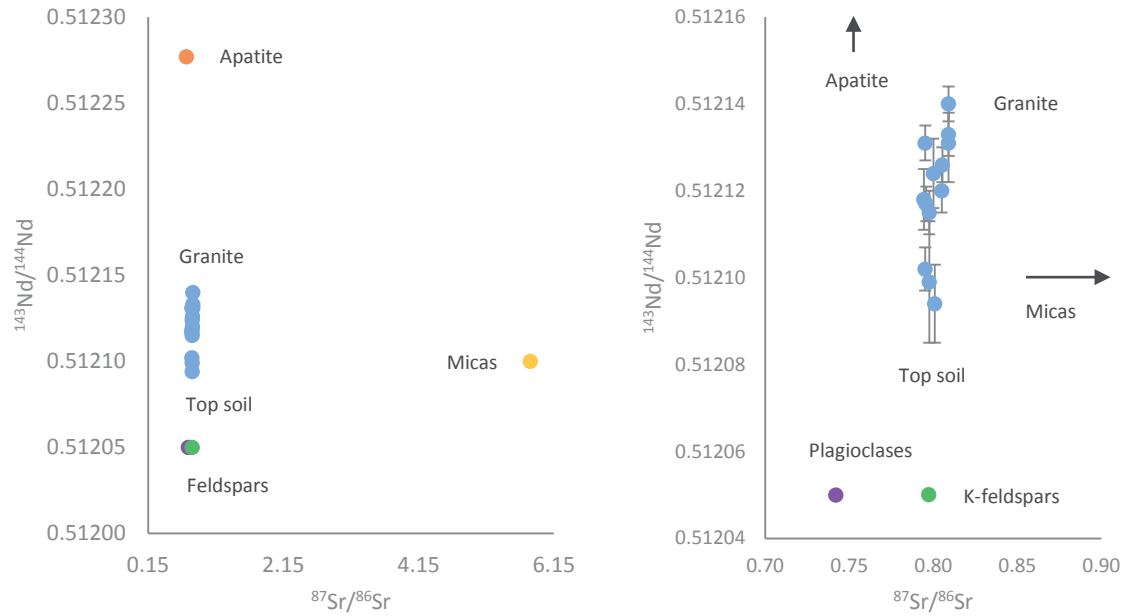


Figure A4 : diagrammes isotopiques du system Sr-Nd pour les échantillons du profil d'altération du sommet. À gauche, diagramme avec le positionnement des différents minéraux porteurs de Sr-Nd (d'après Aubert et al., 2001). À droite, diagramme à l'échelle des variations observées pour les échantillons.

En se plaçant à une échelle fine, il apparaît que la composition isotopique en Sr des échantillons est surtout contrôlée par les feldspaths potassiques (figure A4), ces derniers étant plus résistants aux processus d'altération que les feldspaths plagioclases. De plus, un faible décalage du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est perceptible dans la partie profonde du profil, alors que ce rapport devient quasiment invariant dans le sol. Ceci peut être expliqué par la dissolution des dernières biotites résiduelles observées aux lames minces dans les échantillons les plus profonds, les variations induites étant néanmoins trop faibles pour être interprétées de manière quantitative. Il est par contre possible d'estimer la fraction d'apatite perdue entre la base du granite et le sommet du sol en considérant un mélange binaire entre les pôles de l'apatite et des feldspaths potassiques. En notant la fraction massique d'apatite f , les rapports isotopiques Sr-Nd des échantillons peuvent s'écrire :

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{éch}} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{apatite}} * [\text{Sr}]_{\text{apatite}} * f + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{feldspath K}} * [\text{Sr}]_{\text{feldspath K}} * (1 - f)}{[\text{Sr}]_{\text{apatite}} * f + [\text{Sr}]_{\text{feldspath K}} * (1 - f)} \quad (\text{A1})$$

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{éch}} = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{apatite}} * [\text{Nd}]_{\text{apatite}} * f + \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{feldspath K}} * [\text{Nd}]_{\text{feldspath K}} * (1 - f)}{[\text{Nd}]_{\text{apatite}} * f + [\text{Nd}]_{\text{feldspath K}} * (1 - f)} \quad (\text{A2})$$

Les calculs réalisés indiquent que pour rendre compte des rapports isotopiques observés, la fraction massique de l'apatite doit évoluer entre environ 0.9 % pour la base du granite et 0.3 % pour le sommet du sol. Cette estimation implique une dissolution de l'ordre de 65 % de ce minéral lors du développement du profil d'altération. Ces fractions d'apatite sont cohérentes avec l'estimation à 0.5 % réalisée à partir de la teneur moyenne en calcium du faciès HPT (El Gh'Mari, 1995), un faciès de granite identifié sur un affleurement situé sur le même versant que le profil d'altération. La mise en évidence de la réactivité de l'apatite par les données Sr-Nd confirme les résultats des travaux de modélisation hydrogéochimique des eaux de source du bassin versant.

1.3 Isotopes Sr-Nd au sein du profil de la pente

Les isotopes du strontium et du néodyme ont également été mesurés pour les échantillons du profil d'altération de la pente (analyses réalisées par T.Perrone et E.Pelt). Les variations des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ avec la profondeur sont présentées sur la figure A5.

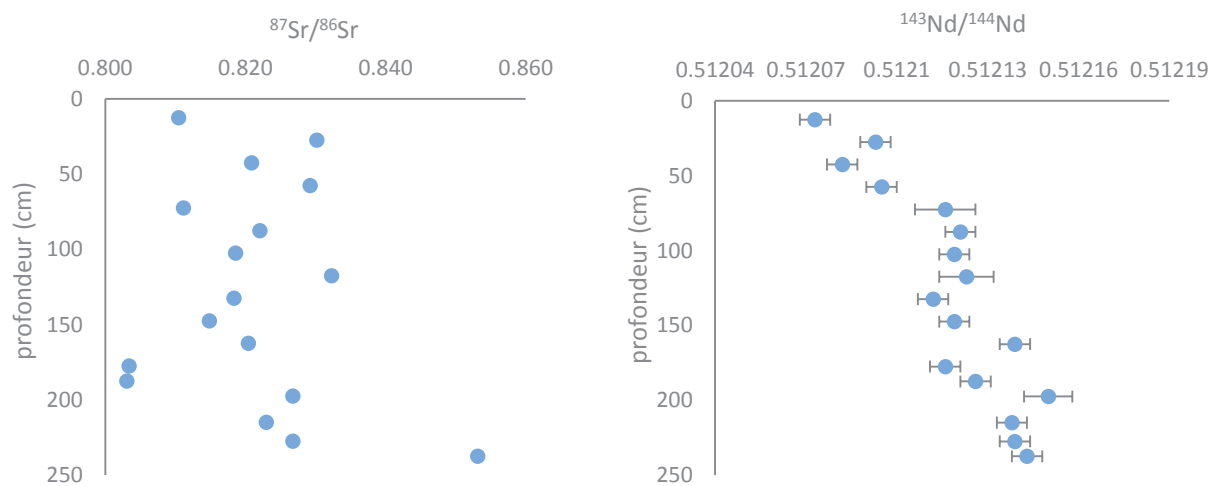


Figure A5: variations avec la profondeur des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour le profil de la pente. Pour le Sr, les incertitudes sont comprises dans la taille des points.

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ montre des variations assez importantes dans une majeure partie du profil, avec comme pour le cas au sommet, pas de tendances simples au sein du régolithe. En revanche, le point le plus profond du profil d'altération situé dans la pente montre un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bien plus élevé que le reste des échantillons. Cette différence est probablement liée au degré d'altération plus faible du socle granitique à la base de la fosse de la pente, et en particulier à la présence de la biotite. En effet, les observations des lames minces ont montré que la biotite a disparu dans la majorité des échantillons, mais qu'elle est encore présente à la base du profil de la pente. En raison du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ très élevé de la biotite, de l'ordre de 5.5, une faible quantité de biotite peut augmenter le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur la roche totale de façon significative, et expliquer les différences observées entre le socle et le reste du profil. Les échantillons qui montrent les plus bas rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, vers la base de la saprolithe à 180 cm de profondeur, correspondent aux échantillons présentant également des marques d'une altération avancée (perte de l'albite, altération très forte des plagioclases, ect).

Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ montre des variations plus progressives, avec les mêmes tendances observées que pour le profil d'altération du sommet. Les variations sont limitées dans le granite, puis le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a tendance à baisser dans la saprolithe, avant de baisser fortement dans les horizons de sol. En surface du profil, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est encore plus faible que ce qui a été mesuré dans le sol au sommet du versant. Ce point est en accord avec le fonctionnement du néodyme proposé lors de l'interprétation du premier profil, où une bonne corrélation a été observée entre les pertes de calcium et la baisse du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. En effet, le degré d'évolution plus avancé du sol au sein du profil de la pente, est associé à des pertes plus importantes de calcium (figure III.12), impliquant probablement une dissolution plus forte de l'apatite et expliquant les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ encore plus faibles.

Dans le diagramme isotopique Sr-Nd, les échantillons du profil de la pente suivent la même grande tendance que dans le cas du sommet (figure A6). De la base du granite au sommet du sol, les échantillons s'éloignent du pôle défini par l'apatite et se rapprochent du pôle défini par le feldspath potassique. L'amplitude des variations est cependant plus importante dans le cas du profil d'altération de la pente, en raison du granite moins altéré à la base, et du sol plus évolué en surface (figure A6).

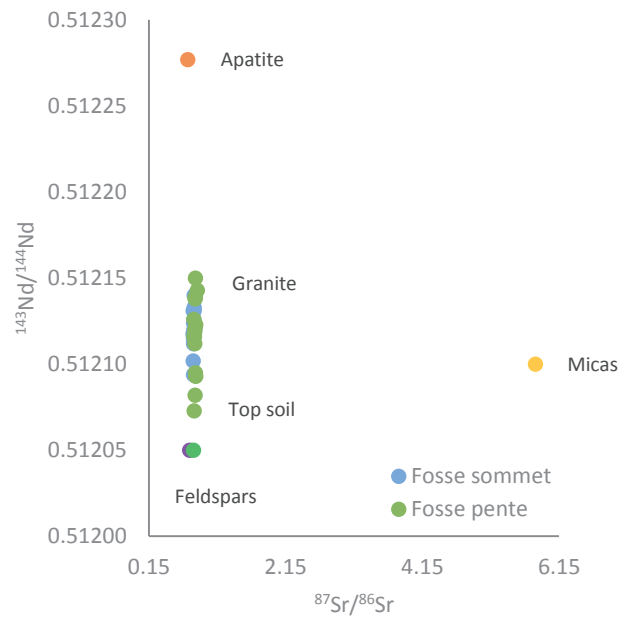


Figure A6 : diagramme isotopique du système Sr-Nd pour les échantillons des profils d'altération du sommet et de la pente.
Les données des différents minéraux porteurs de Sr-Nd proviennent de l'étude d'Aubert et al., 2001.

En supposant un mélange binaire entre l'apatite et le feldspath potassique, il est possible d'estimer la perte en apatite expliquant l'évolution des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre le granite et la surface du sol. En utilisant la même approche que celle présentée pour le profil d'altération au sommet, la perte en apatite entre le granite et la surface du sol est estimée à 80 % pour le profil dans la pente. Ces résultats indiquent que la dissolution de l'apatite lors de la formation du régolithe semble être un phénomène généralisable à l'ensemble du versant sud du bassin du Strengbach. Ce point est en accord avec les analyses Sr-Nd qui ont été effectuées sur les eaux de source du bassin versant, et qui montrent que le strontium et le néodyme des eaux possèdent une signature isotopique proche de celle de l'apatite (Aubert et al., 2001).

1.4 Mesure des isotopes radioactifs à courte période au sein du profil du sommet

Les isotopes de la série de l'uranium utilisés jusqu'à présent dans cette étude sont des isotopes à longue période (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra), permettant l'étude des processus d'altération sur des échelles de temps allant du millier au million d'années. Ces isotopes à longue période sont des outils intéressants pour déterminer la vitesse de formation du régolithe à l'échelle du Quaternaire récent, mais ils ne peuvent pas être utilisés pour étudier des processus très récents, allant de l'année à quelques dizaines d'années.

Il existe également des isotopes à courte période, dont la décroissance radioactive rapide peut être mise à profit pour tirer des informations sur le fonctionnement récent des profils d'altération. Ces isotopes à courte période peuvent être étudiés par spectrométrie gamma, en mesurant directement le rayonnement émis lors de la désintégration des radioéléments présents dans les échantillons de roche ou de sol. Ces mesures ont été effectuées pour un certain nombre d'échantillons du profil d'altération du sommet. Les résultats des analyses sont disponibles dans le tableau A1 et les variations avec la profondeur des rapports d'activité radioactive sont présentées sur la figure A7.

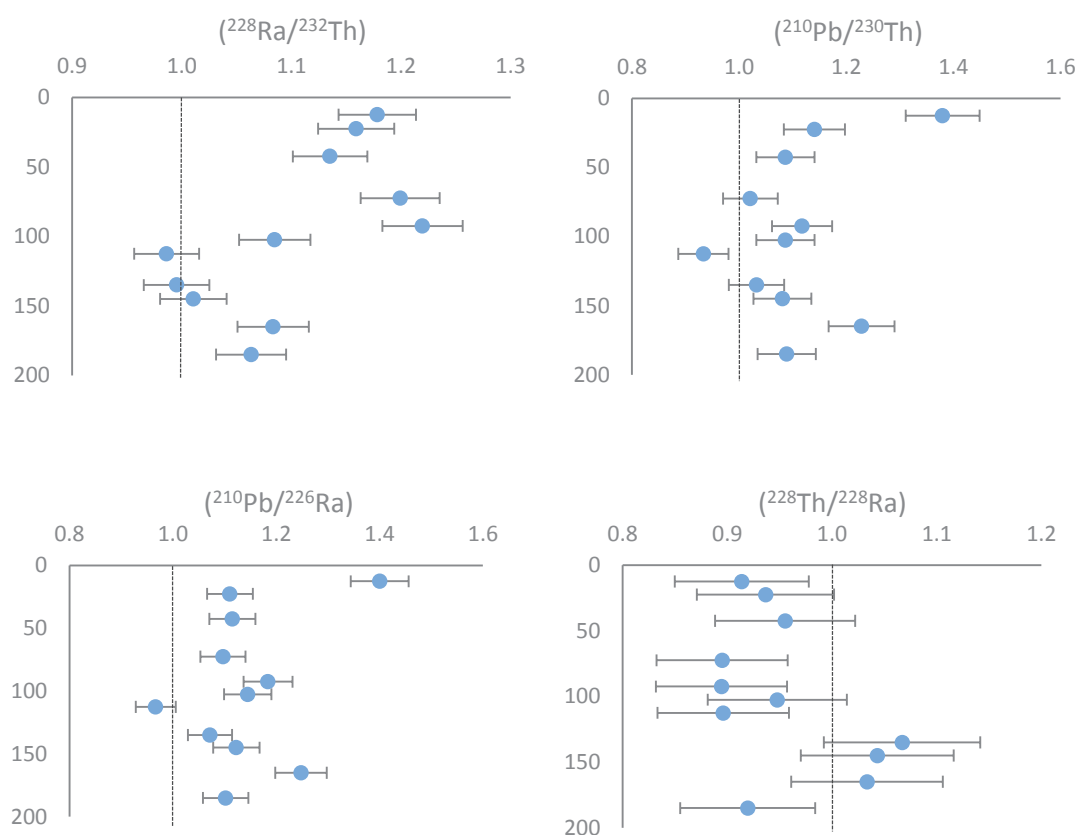


Figure A7 : variations avec la profondeur des rapports d'activité radioactive des isotopes à courte période pour le profil d'altération du sommet. Le rapport $(^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra})$ est ici corrigé de la décroissance du ^{228}Th et du ^{228}Ra entre la date de prélèvement et la date de mesure. Les autres rapports ne sont pas corrigés, la correction impliquant des différences non significatives.

L'interprétation de ces isotopes à courte période permet, entre autres, de discuter la mobilité récente des différents isotopes du thorium et du radium au sein du profil d'altération. Le rapport d'activité $(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$ est clairement supérieur à l'équilibre dans les horizons de sol et le régolithe, alors qu'il est plus proche de l'équilibre, ou à l'équilibre, dans le granite. En surface, le déséquilibre peut s'expliquer soit par un apport de ^{228}Ra , soit par une perte de ^{232}Th . Les estimations de flux de Ra apporté par la

végétation et la dégradation de la litière montrent que les apports en ^{228}Ra sont nettement insuffisants pour expliquer un tel déséquilibre (Rihs et al., 2016). Le temps de demi-vie du ^{228}Ra , de l'ordre de 6 ans, ne permet pas une accumulation très importante de cet isotope dans la végétation. Ces déséquilibres indiqueraient donc plutôt une perte de ^{232}Th , cette perte étant compatible avec l'augmentation du rapport U/Th dans les horizons de sol.

Le rapport d'activité ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) est supérieur à l'équilibre pour la quasi-totalité des échantillons du profil. Compte tenu de la faible mobilité du Pb, ces déséquilibres indiquent probablement une perte de ^{226}Ra par lessivage. La faible mobilité du Pb est appuyée par les concentrations très importantes mesurées en surface, liées aux dépôts atmosphériques, puis par les concentrations faibles et quasiment constantes dans le reste du profil, indiquant que le Pb n'a pas été redistribué dans la partie profonde du profil. Le rapport d'activité ($^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th}$) est également souvent supérieur à l'équilibre, suggérant qu'une perte de ^{230}Th par lessivage ait également eu lieu. Le rapport d'activité ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) étant inférieur à l'équilibre pour la majorité des échantillons (figure A7), ces données permettent d'estimer la mobilité relative de ces différents isotopes, à savoir une mobilité très faible pour le ^{210}Pb , un lessivage fort pour le ^{226}Ra , et un lessivage intermédiaire pour le ^{230}Th . Les seuls échantillons ayant des déséquilibres impliquant un fonctionnement différent sont les échantillons proches de la surface du sol, pour lesquels des apports de ^{210}Pb atmosphérique et de ^{226}Ra via la litière sont visibles. Contrairement au ^{228}Ra , le ^{226}Ra a un temps de demi-vie suffisamment long, de l'ordre de 1600 ans, pour pouvoir être assimilé par la végétation par analogie avec le calcium, et être apporté à la surface des sols par dégradation de la matière organique (Rihs et al., 2011). Il convient donc d'être prudent pour l'interprétation du ^{226}Ra dans la partie superficielle des sols, le rapport d'activité ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) dans les végétaux pouvant être aussi élevé que 80 (Rihs et al., 2011).

Afin de discuter la mobilité relative entre le ^{230}Th et le ^{232}Th , les variations avec la profondeur du rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) peuvent être étudiées. Le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est assez variable dans la partie profonde du profil d'altération, mais baisse de façon continue dans la saprolithe et le sol (tableau A2). Comme en parallèle, le rapport d'activité ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) varie peu, ceci indique que le ^{230}Th est d'avantage mobilisé que le ^{232}Th dans la partie supérieure du régolithe. D'un autre côté, le rapport d'activité ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$) est assez proche de l'équilibre dans l'ensemble du profil, ce qui indique que les vitesses de lessivage ne sont pas suffisantes pour fractionner significativement ce couple isotopique. Le rapport d'activité ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$) est en effet difficile à déplacer de l'équilibre, car le ^{228}Th décroît très rapidement avec son temps de demi-vie de l'ordre de 2 ans. L'interprétation fine de ce couple isotopique est néanmoins limitée par les incertitudes importantes sur le rapport ($^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$), venant en partie de l'incertitude sur la mesure du ^{228}Ra et du ^{228}Th , mais également de la correction de la décroissance du ^{228}Th entre la date d'échantillonnage et de mesure.

De façon synthétique, l'ensemble des analyses des isotopes à courte période permet de proposer la mobilité récente et relative suivante pour la partie profonde du profil du sommet :

$$^{210}\text{Pb} < ^{232}\text{Th} \text{ et } ^{228}\text{Th} < ^{230}\text{Th} < ^{228}\text{Ra} \text{ et } ^{226}\text{Ra} \quad (A3)$$

Dans la partie supérieure du profil d'altération, les résultats montrent que la mobilité des radionucléides peut être localement différente. La mobilité récente à proximité de la surface semble être la suivante :

$$^{210}\text{Pb} < ^{228}\text{Ra} \text{ (et } ^{226}\text{Ra ?) } < ^{232}\text{Th} \text{ et } ^{228}\text{Th} < ^{230}\text{Th} \quad (A4)$$

Ces résultats montrent que l'hypothèse du thorium immobile, une hypothèse fréquemment utilisée lors de la modélisation des isotopes à longue période, pourrait être fautive dans certains cas. Si la mobilité du thorium semble en effet limitée dans le socle granitique, avec des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) à l'équilibre, ou proche de l'équilibre, la mobilité du thorium semble importante au sein des horizons de sol, avec des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) bien supérieurs à l'équilibre. Cette mobilité préférentielle du thorium par rapport au radium a déjà été observée dans des sols riches en matière organique, et semble associée à la plus forte affinité du thorium pour les complexes et les colloïdes organiques (Rihs et al., 2011). Pour ce profil d'altération du sommet, la quantification du taux de production du régolithe a été réalisée par la modélisation des isotopes U-Th-Ra dans la partie profonde du système, où la mobilité du thorium est vraisemblablement limitée et où l'hypothèse du thorium immobile a été utilisée. Pour le second profil d'altération situé dans la pente, la mobilité du thorium sera envisagée pour la modélisation des isotopes U-Th-Ra au sein des horizons de sol, en accord avec ces résultats des isotopes à courte période.

D'une manière importante, les analyses des isotopes à courte période réalisées sur des fractions de terre fine, tamisée à une granulométrie inférieure à 2 mm, et provenant d'un profil situé sur le même versant du massif, montrent des rapports d'activité bien plus proches de l'équilibre (Rihs et al., 2011). Ces différences suggèrent que les fractions grossières analysées dans cette étude sont porteuses d'informations sur les processus d'altération qui ne sont pas visibles dans la terre fine, les échanges de radioéléments étant peut-être trop rapides au sein des fractions fines pour pouvoir créer un déséquilibre mesurable par spectrométrie gamma. Ces résultats montrent qu'il faut être prudent avec la vision parfois admise dans les sciences du sol qui considère que la fraction grossière constitue une sorte de « squelette » du sol, relativement inerte. Les déséquilibres des isotopes à courte période

mesurés pour des échantillons de 3 à 5 kg en roche totale montrent que des processus d'altération sont bien à l'œuvre dans les fractions grossières des profils étudiés. Ce constat renforce le choix de l'échantillonnage en roche totale pour quantifier la vitesse moyenne de production du régolithe à l'échelle d'un profil d'altération.

2. Résultats préliminaires de modélisation des eaux profondes

Au cours de ces dernières années, et à la suite de la réalisation de forages carottés au sein du bassin versant du Strengbach, une nouvelle thématique de recherche s'est intensifiée: la caractérisation et la compréhension du système profond. Les forages carottés permettent l'étude de la minéralogie et de la composition chimique du granite jusqu'à une profondeur de plus de 100 m, rendant possible une réflexion plus poussée sur la formation du socle granitique et sur l'identification des différents événements géologiques ayant affecté le massif du Brézouard. Ces forages permettent également de collecter des eaux profondes, issues des fractures parcourant le granite, et montrant des caractéristiques chimiques très différentes des eaux de surface comme les eaux de source ou de ruisseau. En effet, les premières analyses des eaux du forage F5, un forage localisé sur le versant au sud du bassin, montrent des concentrations élevées en Na^+ , en H_4SiO_4 et surtout en Mg^{2+} et en Ca^{2+} (tableau A0).

Forage	Date	pH	Na^+ (mmol/L)	K^+ (mmol/L)	Mg^{2+} (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Si (mmol/L)
F5 40 m	10/11/2015	7.83	0.311	0.039	0.396	0.782	0.311
F5 40 m	12/11/2015	7.34	0.274	0.034	0.324	0.654	0.287
F5 48 m	10/11/2015	7.66	0.314	0.039	0.399	0.785	0.312
F5 48 m	12/11/2015	7.25	0.256	0.033	0.298	0.604	0.277

Tableau A0: premiers résultats des analyses des eaux du forage F5 à 40m et à 48m de profondeur. Le forage F5 est localisé sur le versant au sud du bassin expérimental du Strengbach, à une altitude proche du collecteur de source CR (1050 m).

Au vu de ces résultats, des questions se sont rapidement posées sur la représentativité et la signification de ces eaux profondes. L'acquisition d'une telle chimie peut-elle être naturelle ? Peut-on exploiter ces analyses pour étudier les processus d'altération à l'œuvre dans le système profond ? Ou au contraire, ces concentrations très fortes indiquent-elles une pollution des eaux profondes par le bâti des forages ? Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, des simulations ont été réalisées avec le code KIRMAT. Ces simulations vont permettre de tester de façon quantitative si ces eaux profondes peuvent acquérir une telle chimie de façon naturelle.

Le premier test réalisé considère une minéralogie du granite strictement identique à celle utilisée pour la modélisation des eaux de source (facies HPT). Comme pour la modélisation des sources, le trajet de l'eau est supposé correspondre au trajet entre le sommet du versant et la position d'échantillonnage. La seule différence consiste à fortement diminuer la vitesse de circulation de l'eau dans le substratum granitique, afin de rendre compte des temps d'interaction eau/roche plus élevés des eaux circulant à

grande profondeur. Des datations récentes exploitant les concentrations en CFC de ces eaux de forage suggèrent que ces eaux ont un âge minimum de 50 ans. Pour ce test, la vitesse de circulation du fluide a donc été choisie pour avoir des eaux caractérisées par un temps d'interaction eau/roche de l'ordre de 50 ans. Dans ces conditions, les résultats des simulations montrent que la chimie des eaux de forage ne peut pas être reproduite (figure A8).

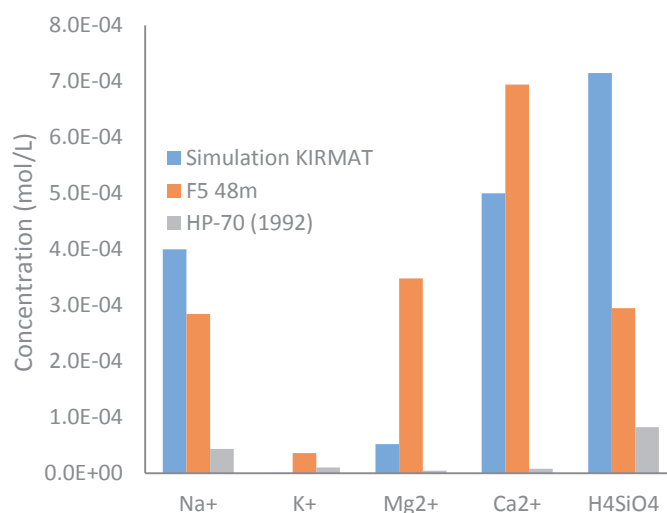


Figure A8 : modélisation hydrogéochimique des eaux du forage F5 avec le facies HPT (El Gh'Mari, 1995). En bleu : résultats des simulations KIRMAT. En rouge : résultats analytiques. En gris : solution de sol HP-70 utilisée comme solution entrante.

Les eaux simulées sont beaucoup trop pauvres en Mg^{2+} et en K^+ , mais bien trop riches en silice dissoute. Les concentrations simulées de Na^+ et de Ca^{2+} sont dans les mêmes gammes que les concentrations mesurées, avec cependant un léger manque de Ca^{2+} (figure A8). En testant des eaux caractérisées par un temps d'interaction eau/roche plus important, de 100 ou même de 500 ans, les excès de silice dissoute augmentent encore alors que le déficit de Mg^{2+} persiste.

Ce test suggère qu'une source de calcium, et surtout de magnésium, est omise avec la minéralogie du facies HPT. Ces résultats nous ont poussés à tester la présence de minéraux carbonatés comme la dolomite au sein du socle granitique. Si ces minéraux carbonatés n'ont pas été observés à proximité de la surface, au niveau de l'affleurement HPT et des profils d'altération du sommet et de la pente, les premières observations des lames minces réalisées sur des échantillons de granite issu des carottes montrent, au contraire, de petites quantités de carbonates. Ces carbonates peuvent avoir été formés au cours de l'enfouissement du socle granitique sous la pile sédimentaire au Tertiaire et lors des circulations de fluides associées. Ces minéraux carbonatés très réactifs vis-à-vis des eaux météoriques peuvent avoir totalement disparus dans les horizons superficiels du substratum, mais toujours être présents dans le socle, et jouer un rôle important dans la chimie des eaux profondes. Le test suivant a

donc été réalisé en conservant la minéralogie du faciès HPT, mais en ajoutant une faible quantité de dolomite (0.5 %), caractérisée par une surface réactive très faible ($0.002 \text{ m}^2/\text{kg H}_2\text{O}$). Dans ce cas de figure, les concentrations simulées sont beaucoup plus proches des eaux profondes mesurées (figure A9).

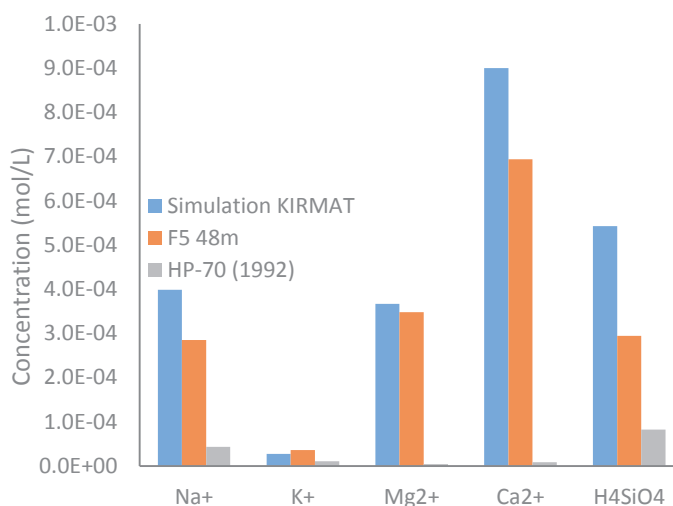


Figure A9 : modélisation hydrogéochimique des eaux du forage F5 avec le faciès HPT (El Gh'Mari, 1995), avec ajout d'une faible quantité de dolomite. En bleu : résultats des simulations KIRMAT. En rouge : résultats analytiques. En gris : solution de sol HP-70 utilisée comme solution entrante.

D'une part, la dissolution de la dolomite permet de rendre compte des teneurs élevées en Mg^{2+} et en Ca^{2+} des eaux profondes. D'autre part, la présence de dolomite implique une modification de la composition des argiles se formant, conduisant à une diminution de la silice dissoute et à une augmentation des concentrations de K^+ dans les eaux simulées. Ces modifications vont également dans le sens d'un meilleur accord entre simulation et observation. D'un point de vue quantitatif, seule la silice dissoute est encore surestimée dans les simulations réalisées, et dans une moindre mesure le Ca^{2+} .

Pour le Ca^{2+} , ce sont les études minéralogiques des carottes qui permettront dans le futur de préciser les abondances de l'anorthite, de l'apatite et de la dolomite. Pour la silice dissoute, il serait intéressant de tester la précipitation de silice amorphe, pouvant parfois se former dans les systèmes profonds caractérisés par des circulations lentes et des eaux anciennes. Une autre adaptation intéressante serait de modifier les pôles de la solution solide d'argile se formant. En effet, les pôles utilisés dans toutes les simulations (illites, smectites, montmorillonites), ont été choisis en fonction des analyses RX réalisées au niveau des profils d'altération, à moins de 3 m de profondeur. Avec les conditions hydrodynamiques différentes des eaux profondes, il pourrait s'avérer intéressant de tester la

formation d'autres types d'argiles (kaolinite, ect). Le choix de ces nouveaux pôles pourra s'appuyer sur les analyses minéralogiques réalisées sur la fraction argileuse identifiée dans le granite issu des forages.

Ces premiers tests réalisés avec le code KIRMAT semblent indiquer que la chimie atypique des eaux profondes peut être acquise d'une façon naturelle, en faisant intervenir des temps d'interaction eau/roche importants et la présence de minéraux carbonatés. Cette conclusion reste à confirmer par les analyses minéralogiques à venir sur le granite des forages. Les carbonates sont-ils présents en quantité suffisante pour modifier significativement la chimie des eaux ?

3. Tableaux des résultats

Echantillon	Profondeur (cm)	$(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$	$\pm$ (%) (1 σ)	$(^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra})$	$\pm$ (%) (1 σ)	$(^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th})$	$\pm$ (%) (1 σ)	$(^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra})$	$\pm$ (%) (1 σ)
STR13-41	12.5	1.178	2.6	1.400	3.3	1.380	5.0	0.914	3.9
STR13-43	22.5	1.159	2.5	1.110	3.2	1.141	4.9	0.937	3.7
STR13-47	42.5	1.135	2.3	1.115	3.0	1.086	4.7	0.955	3.5
STR13-53	72.5	1.199	2.5	1.097	3.7	1.021	5.4	0.895	3.7
STR13-57	92.5	1.220	2.4	1.184	3.3	1.118	5.0	0.894	3.6
STR13-59	102.5	1.085	2.4	1.145	3.2	1.086	4.9	0.948	3.6
STR13-61	112.5	0.986	2.8	0.967	3.7	0.933	5.4	0.896	4.2
STR13-42B	135	0.995	2.8	1.072	3.4	1.033	5.1	1.067	4.2
STR13-43B	145	1.011	2.6	1.123	3.4	1.081	5.1	1.043	3.9
STR13-45B	165	1.083	2.5	1.248	2.9	1.229	4.6	1.033	3.8
STR13-47B	185	1.063	2.5	1.102	3.5	1.089	5.2	0.919	3.8

Tableau A1 : résultats des analyses de spectrométrie gamma pour le profil d'altération au sommet.

Echantillon	Profondeur (cm)	Type	Densité apparente (g/cm ³)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)
STR13-3	12.5	sol	1.29	71.6	11.5	0.11	1.52	4.51	0.220	0.204	0.187	8.91
STR13-6	27.5	sol	1.53	73.3	13.7	0.15	2.15	5.32	0.269	0.187	0.237	4.11
STR13-9	42.5	sol	1.65	72.4	13.1	0.13	1.93	5.17	0.189	0.173	0.233	4.90
STR13-12	57.5	sol	1.97	72.1	13.4	0.16	1.99	5.12	0.209	0.157	0.242	4.36
STR13-15	72.5	sol	1.56	70.9	14.7	0.24	2.17	5.07	0.290	0.213	0.332	4.50
STR13-18	87.5	sol	1.86	73.8	14.1	0.30	2.56	5.44	0.258	0.175	0.316	1.97
STR13-21	102.5	saprolithe	2.08	71.4	16.0	0.33	2.35	5.95	0.350	0.190	0.331	2.35
STR13-24	117.5	saprolithe	2.18	69.0	17.9	0.35	2.13	6.46	0.433	0.195	0.353	2.73
STR13-27	132.5	saprolithe	2.40	69.0	17.4	0.36	1.90	6.00	0.446	0.228	0.358	2.68
STR13-30	147.5	saprolithe	2.38	70.6	16.1	0.30	1.66	5.95	0.417	0.207	0.295	2.64
STR13-33	162.5	saprolithe	2.54	69.9	16.9	0.28	1.98	5.97	0.468	0.244	0.321	2.79
STR13-36	177.5	saprolithe	2.54	70.8	16.6	0.29	1.10	6.42	0.460	0.198	0.260	3.12
STR13-26B	187.5	granite	2.7	72.1	15.6	0.43	0.21	1.33	0.017	0.169	0.980	2.32
STR13-27B	197.5	granite	2.7	72.0	15.2	0.29	2.50	5.28	0.343	0.173	0.304	1.60
STR13-28B	215	granite	2.7	72.4	14.7	0.29	0.28	1.05	0.015	0.153	2.380	5.65
STR13-29B	227.5	granite	2.7	73.0	15.3	0.33	2.91	5.82	0.285	0.177	0.329	1.31
STR13-30B	237.5	granite	2.7	74.3	14.0	0.26	0.30	1.09	0.017	0.138	2.830	5.11

Tableau A2 : résultats des analyses des éléments majeurs pour le profil d'altération de la pente.

Echantillon	Profondeur (cm)	Co mg/kg	Sr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Zr mg/kg	La mg/kg	Ce mg/kg	Ta mg/kg	U mg/kg	Th mg/kg
STR13-3	12.5	0.55	42.0	11.4	2.23	90.5	13.1	27.7	3.32	2.82	5.8
STR13-6	27.5	0.80	44.3	11.9	2.49	90.8	13.3	28.3	4.23	3.52	7.7
STR13-9	42.5	0.55	45.8	10.8	2.13	90.3	12.4	26.9	3.42	3.23	6.9
STR13-12	57.5	0.76	41.2	9.34	1.97	76.6	10.6	22.9	3.41	3.16	6.4
STR13-15	72.5	2.16	49.5	12.5	2.77	94.8	13.6	30.0	3.79	3.76	8.4
STR13-18	87.5	2.29	47.0	14.5	3.38	88.3	15.1	34.3	3.51	4.32	9.1
STR13-24	117.5	1.66	59.6	14.3	3.39	90.3	15.0	33.4	4.57	3.47	9.6
STR13-27	132.5	1.94	63.3	16.6	3.81	10.4	17.9	39.5	5.21	3.79	10.0
STR13-30	147.5	1.89	55.8	14.8	3.38	98.1	15.9	35.9	5.36	3.89	9.6
STR13-33	162.5	2.78	49.9	14.1	3.32	11.1	15.1	34.5	5.12	3.95	9.4
STR13-36	177.5	2.14	61.8	15.6	3.38	96.8	17.0	39.4	4.74	3.92	10.0
STR13-29B	227.5	0.99	48.0	14.8	3.62	73.1	15.3	34.6	4.15	4.37	9.9

Tableau A3 : résultats des analyses des éléments en trace pour le profil d'altération de la pente.

Echantillon	Profondeur (cm)	Densité intégrée (g/cm ³)	Masse de quartz (g)	¹⁰ Be/ ⁹ Be	± (%)	¹⁰ Be (atomes/g qtz)	± (%)
STR13-3	12.5	0.97	21.0	2.17E-13	3.2	196609	3.8
STR13-6	27.5	1.21	15.6	1.30E-13	3.1	168477	3.7
STR13-9	42.5	1.34	13.5	1.56E-13	3.3	228979	3.9
STR13-12	57.5	1.44	18.7	1.88E-13	3.7	196839	4.2
STR13-15	72.5	1.49	16.0	1.53E-13	3.1	194345	3.7
STR13-18	87.5	1.53	17.6	1.39E-13	3.3	161022	3.9
STR13-21	102.5	1.61	24.4	2.18E-13	3.4	172978	4.0
STR13-24	117.5	1.71	14.3	8.81E-14	3.2	116320	3.8
STR13-27	132.5	1.78	13.8	6.94E-14	3.7	96054	4.2
STR13-33	162.5	1.92	21.6	8,00E-14	3.6	73919	4.1
STR13-36	177.5	1.97	32.4	9.57E-14	5.3	61181	5.6
STR13-26B	187.5	2.00	47.4	9.50E-14	6.9	41096	7.2
STR13-28B	215	2.08	48.8	9.06E-14	7.1	32472	7.4
STR13-29B	227.5	2.12	30.1	3.74E-14	12.7	22949	12.9
STR13-30B	237.5	2.15	58.3	9.99E-14	15.5	25116	15.6

Tableau A4 : résultats des analyses du ¹⁰Be in situ pour le profil d'altération de la pente. Les rapports ¹⁰Be/⁹Be et les concentrations de ¹⁰Be in situ sont ici corrigés du blanc.

Echantillon	Profondeur (cm)	U (mg/kg)	Th (mg/kg)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³⁴ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)
STR13-3	12.5	3.358	6.163	1.032	1.018	0.937	1.743
STR13-6	27.5	3.847	7.799	1.021	1.053	1.095	1.615
STR13-9	42.5	3.276	6.782	1.051	1.119	0.985	1.731
STR13-12	57.5	3.320	6.600	1.049	1.131	0.954	1.817
STR13-15	72.5	3.852	8.358	1.046	1.159	0.908	1.701
STR13-18	87.5	4.106	8.309	1.027	1.120	1.012	1.731
STR13-21	102.5	3.336	6.758	1.018	1.128	1.035	1.725
STR13-24	117.5	3.555	9.200	1.014	1.120	1.085	1.337
STR13-27	132.5	3.775	9.426	1.020	1.106	0.997	1.376
STR13-30	147.5	3.877	8.993	1.023	1.103	1.001	1.482
STR13-33	162.5	4.344	10.054	1.019	1.078	1.030	1.445
STR13-36	177.5	3.842	9.379	1.024	1.126	1.014	1.439
STR13-26B	187.5	3.175	8.326	1.023	1.109	1.214	1.318
STR13-27B	197.5	4.371	9.036	1.006	1.061	1.010	1.572
STR13-28B	215.0	3.885	8.629	1.000	1.062	1.001	1.456
STR13-29B	227.5	4.637	8.957	0.991	1.003	1.032	1.567
STR13-30B	237.5	4.026	7.696	0.995	1.039	1.011	1.647

Tableau A5 : résultats des analyses isotopiques U-Th-Ra pour le profil d'altération de la pente.

4. Etude minéralogique des lames minces

4.1 Profil d'altération du sommet

Echantillon STR13-49B

Profondeur 200 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération et englobant souvent des plus petits cristaux de feldspath plagioclase (texture monzonitique). Macle de Carlsbad bien visible, albitisation en masse parfois présente.

Feldspath plagioclase : cristaux avec une altération souvent visible au cœur. Fissuration avec des remplissages d'illites/minéraux phylliteux. Macle polysynthétique bien visible.

Biotite : absente, fantôme de minéral remplacé par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique et souvent associée à des minéraux de séricite de petite taille.

Silicates d'alumine : cordiérite (ou andalousite) de petite taille altérée et séricitisée.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

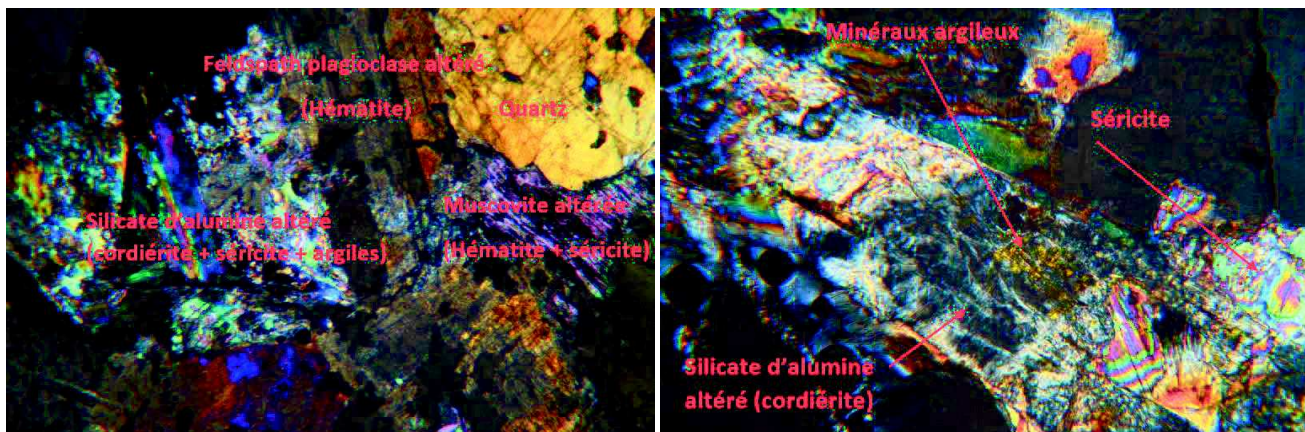


Figure A1 : à gauche, aperçu de l'échantillon STR13-49B. À droite, altération d'un silicate d'alumine (cordiérite possible) avec formation de minéraux argileux et de séricite.

Echantillon STR13-47B

Profondeur 180 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération et englobant souvent des plus petits cristaux de feldspath plagioclase (texture monzonitique). Macle de Carlsbad bien visible, albitisation en masse parfois présente.

Feldspath plagioclase : cristaux avec une altération souvent visible au cœur. Fissuration avec des remplissages d'illites/minéraux phylliteux. Macle polysynthétique bien visible.

Biotite : très altérée, Fantôme de minéral remplacé par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique et souvent associée à des minéraux de séricite de petite taille.

Silicates d'alumines : andalousite de petite taille altérée et séricitisée.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

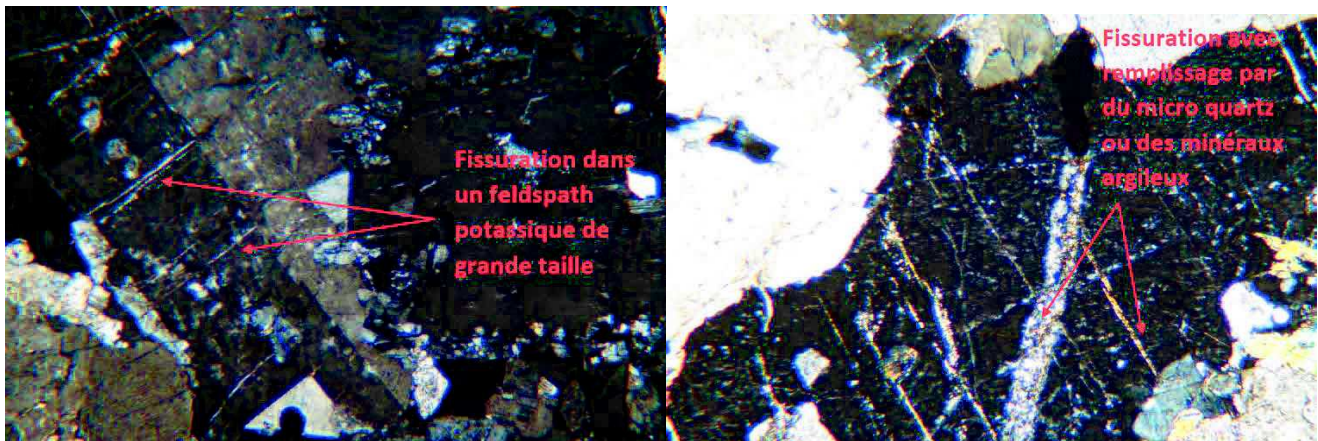


Figure A2 : à gauche, fissuration dans un feldspath potassique (STR13-47B). À droite, zoom sur le remplissage de la fissuration d'un feldspath potassique (STR13-47B).

Echantillon STR13-45B

Profondeur 160 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération et englobant souvent des plus petits cristaux de feldspath plagioclase (texture monzonitique). Macle de Carlsbad visible, albitisation en masse parfois visible.

Feldspath plagioclase : cristaux avec une altération souvent visible au cœur. Fissuration avec des remplissages d'illites/minéraux phylliteux ou d'hématite et de micro quartz. Macle polysynthétique visible. Albitisation en bordure.

Biotite : absente. Fantôme de minéral remplacé par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique et souvent associée à des minéraux de séricite de petite taille.

Silicates d'alumines : de type andalousite présentant une altération hétérogène.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

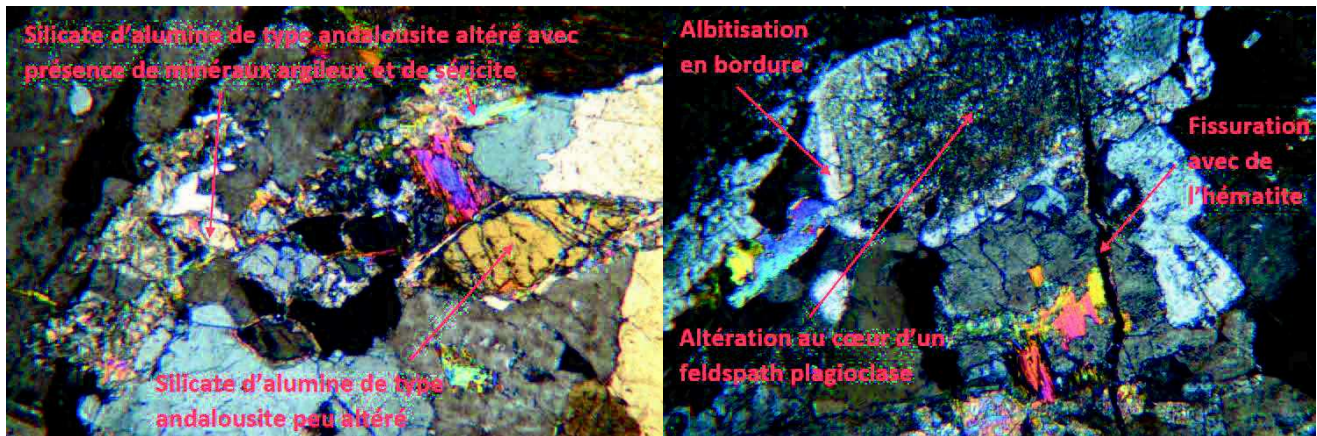


Figure A3 : à gauche, altération hétérogène des silicates d'alumines (STR13-45B). À droite, altération au cœur d'un grand cristal de feldspath plagioclase (STR13-45B)

Echantillon STR13-43B

Profondeur 140 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération et englobant souvent des plus petits cristaux de feldspath plagioclase (texture monzonitique). Macle de Carlsbad visible, albitisation en masse parfois visible.

Feldspath plagioclase : cristaux avec une altération souvent visible au cœur. Fissuration avec des remplissages d'illites/minéraux phylliteux ou d'hématite et de micro quartz. Macle polysynthétique visible. Albitisation en bordure.

Biotite : absente. Fantôme de minéral remplacé par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique et souvent associée à des minéraux de séricite de petite taille.

Silicates d'alumines : de type andalousite présentant une altération hétérogène. Andalousite parfois observée en périphérie d'un fantôme de biotite transformée en muscovite + séricite + hématite (métamorphisme haute température de déstabilisation de la biotite possible).

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

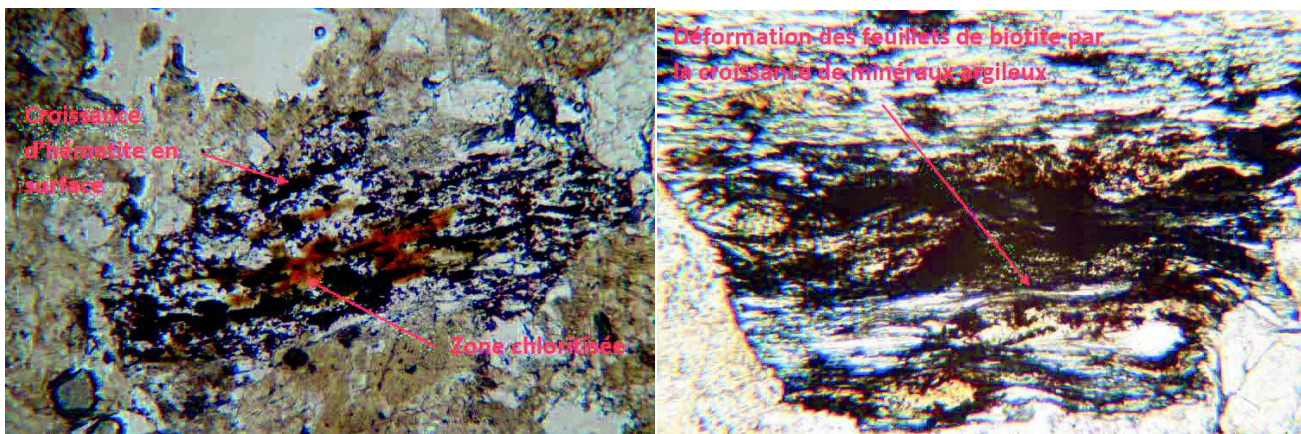


Figure A4 : à gauche, fantôme de biotite (STR13-43B). À droite, zoom sur un fantôme de biotite (STR13-43B).

Echantillon STR13-42B

Profondeur 130 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération importante. Macle de Carlsbad difficile à identifier. Fracturation/fissuration importante.

Feldspath plagioclase : cristaux présentant des traces d'altération importante avec des fronts de réaction de remplacement parfois visible. Macle polysynthétique difficile à identifier. Surface des cristaux avec beaucoup d'hématite présente.

Biotite : absente. Fantôme de minéral remplacé par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique et souvent associée à des minéraux de séricite de petites tailles. Surface importante de minéraux phylliteux associés.

Silicates d'alumine : cordiérite de petite taille altérée et séricitisée.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

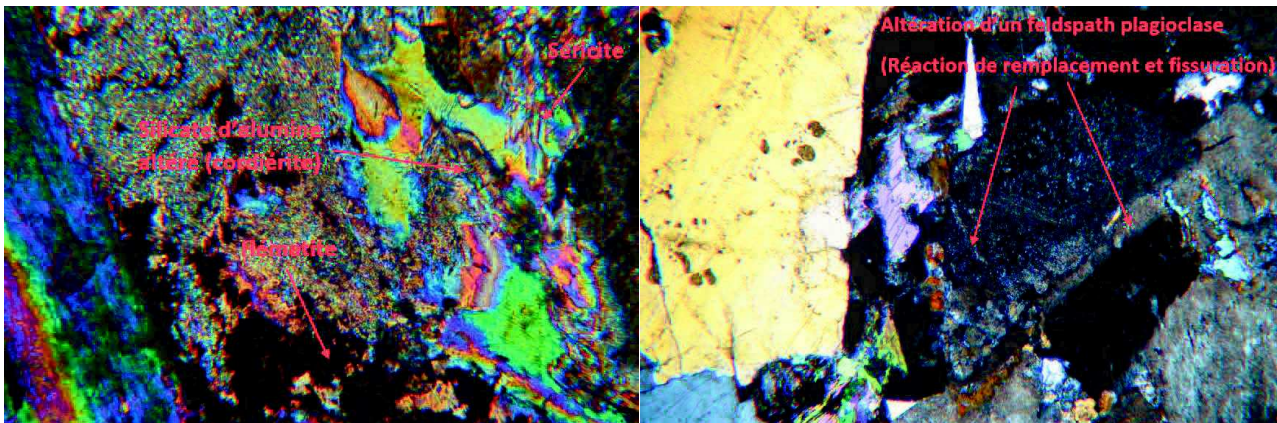


Figure A5 : à gauche, altération d'un silicate d'alumine (cordiérite, STR13-42B). À droite, altération d'un feldspath plagioclase (STR13-42B).

Echantillon STR13-41B

Profondeur 115 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : cristaux présentant des traces d'altération très importante. Macle de Carlsbad non identifiable. Fracturation/fissuration importante avec remplissage par des minéraux phylliteux et de la séricite.

Feldspath plagioclase : cristaux présentant des traces d'altération très importante. Macle polysynthétique non identifiable. Surface des minéraux avec beaucoup d'hématite. Albitisation en damier.

Biotite : quasiment absente. Un minéral de biotite résiduel de petite taille est observé. Surtout des fantômes de minéraux remplacés par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : abondante présentant une morphologie secondaire hydrothermale ou métamorphique. Présence de grande surface de séricite.

Silicates d'alumine : minéraux très altérés et difficiles à identifier.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

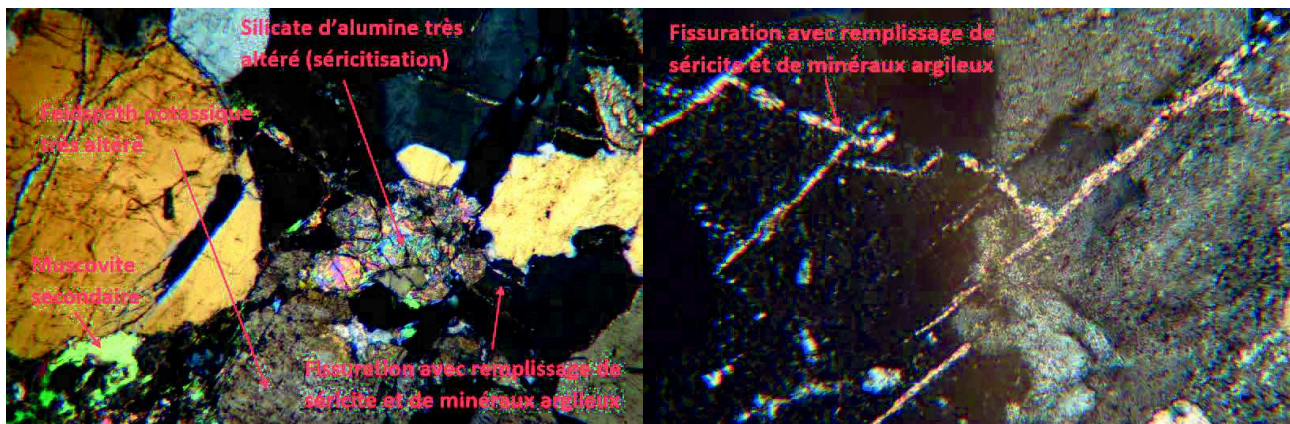


Figure A6 : à gauche, aperçu de l'échantillon STR13-41B. À droite, zoom sur la fissuration d'un feldspath potassique (STR13-41B).



Figure A7 : à gauche, altération très forte d'un feldspath plagioclase (STR13-41B). À droite, zoom sur l'albitisation d'un feldspath plagioclase (STR13-41B).

Bilan de l'évolution minéralogique le long du profil du sommet

Quartz : Pas d'évolution le long du profil. Peu altéré et légèrement fracturé/fissuré pour tous les échantillons.

Feldspath potassique : présente une évolution assez continue le long du profil. Cristaux de grande taille avec une texture monzonitique identifiable pour les échantillons à la base du profil. Macle de Carlsbad plus fréquemment identifiable à la base du profil. Fracturation/Fissuration avec remplissage de séricite et de minéraux argileux plus fréquemment observé pour les échantillons peu profonds. Albitisation en masse parfois observée.

Feldspath plagioclase : présente une évolution assez continue le long du profil. Macle polysynthétique plus fréquemment identifiable à la base du profil. Fracturation/Fissuration avec remplissage de séricite et de minéraux argileux plus fréquemment observé pour les échantillons peu profonds. Albitisation en bordure parfois observée. Altération au cœur souvent observée avec plaquage d'hématite.

Biotite : Peu d'évolution le long du profil. Quasiment absente avec des fantômes de minéraux remplacés par une association de chlorite et de muscovite/séricite. Présence également de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile. Fragments de biotite résiduelle parfois observés.

Muscovite : Peu d'évolution le long du profil. Présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance dans tous les échantillons. Traces d'altération parfois visible avec présence d'hématite et de minéraux argileux.

Silicates d'alumines : Peu d'évolution le long du profil. Altération assez forte pour tous les échantillons avec formation de couronne de séricite et présence de minéraux argileux. Quelques minéraux peu altérés parfois visibles.

Autres : hématite présente sur les fantômes de biotite ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace pour tous les échantillons. Pas de minéraux carbonatés. Présence faible d'hématite pure, d'oxydes de fer et de manganèse.

4.2 Fosse de la pente

Echantillon STR13-30B

Profondeur 235 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération modérée. Macle de Carlsbad bien visible. Fracturation/fissuration modérée.

Feldspath plagioclase : gros cristaux présentant des traces d'altération modérée, souvent au cœur. Macle polysynthétique bien visible. Albitisation en périphérie.

Biotite : bien présente et d'assez grande taille. Evidence de chloritisation et présence de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique. Présence possible de muscovite primaire.

Silicates d'alumine : de grande taille et assez nombreux, plutôt de type andalousite.

Autres : hématite présente sur les biotites ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

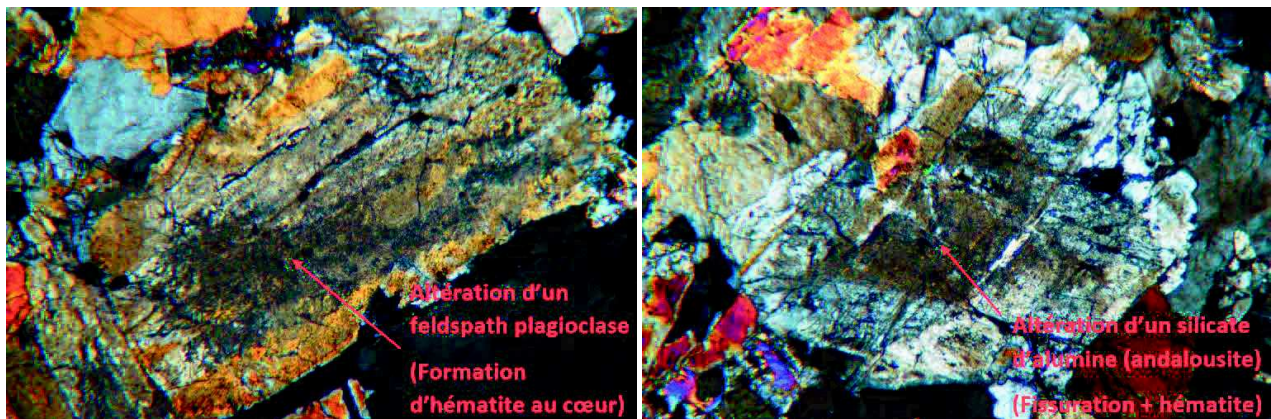


Figure A8 : à gauche, altération au cœur d'un feldspath plagioclase (STR13-30B). À droite, altération d'un silicate d'alumine (STR13-30B).

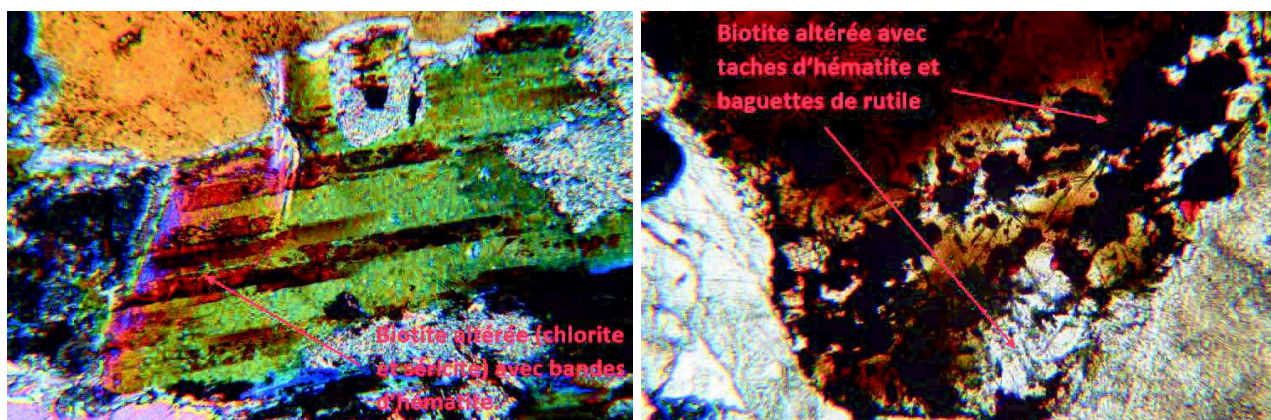


Figure A9 : à gauche, altération d'une biotite (STR13-30B). À droite, zoom sur l'altération d'une biotite (STR13-30B).

Echantillon STR13-28B

Profondeur 210 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération hétérogène. Macle de Carlsbad bien visible. Fracturation/fissuration modérée. Formation de séricite en surface.

Feldspath plagioclase : gros cristaux présentant des traces d'altération modérée, Macle polysynthétique bien visible. Formation de séricite en surface.

Biotite : présente mais moins abondante que pour STR13-30B et de plus petite taille. 2 générations de biotites observées : 1 potentiellement primaire et magmatique, 1 potentiellement secondaire métamorphique avec plus de chlorite et d'andalousite sur la surface.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance.

Silicates d'alumines : de type andalousite, de grande taille avec une altération variable. Présence de séricite en surface.

Autres : hématite présente sur les biotites ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

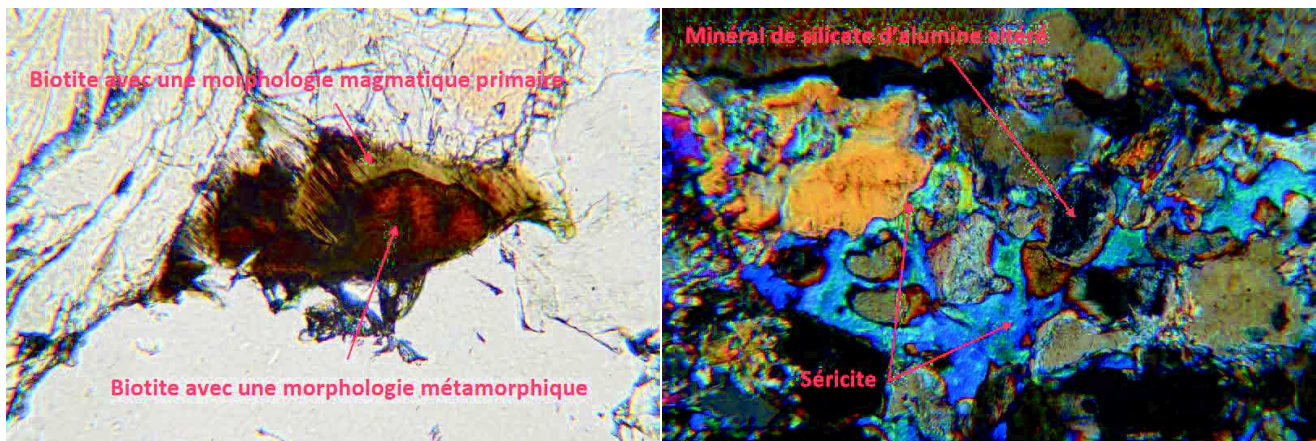


Figure A10 : à gauche, biotite présentant deux morphologies différentes (STR13-28B). À droite, minéraux d'andalousite altérés et entourés de séricite (STR13-28B).

Echantillon STR13-27B

Profondeur 200 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : gros cristaux présentant des traces d'altération. Macle de Carlsbad parfois visible. Fracturation/fissuration modérée.

Feldspath plagioclase : gros cristaux présentant des traces d'altération modérée, Macle polysynthétique bien visible. Albitisation en périphérie. Fissuration avec remplissage de minéraux phylliteux.

Biotite : présente mais moins abondante et de plus petite taille que pour l'échantillon STR13-30B. Evidence de chloritisation et présence de bandes d'hématite et de petites baguettes de rutile.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance.

Silicates d'alumine : de plus petite taille et assez altéré, plutôt de type andalousite.

Autres : hématite présente sur les biotites ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

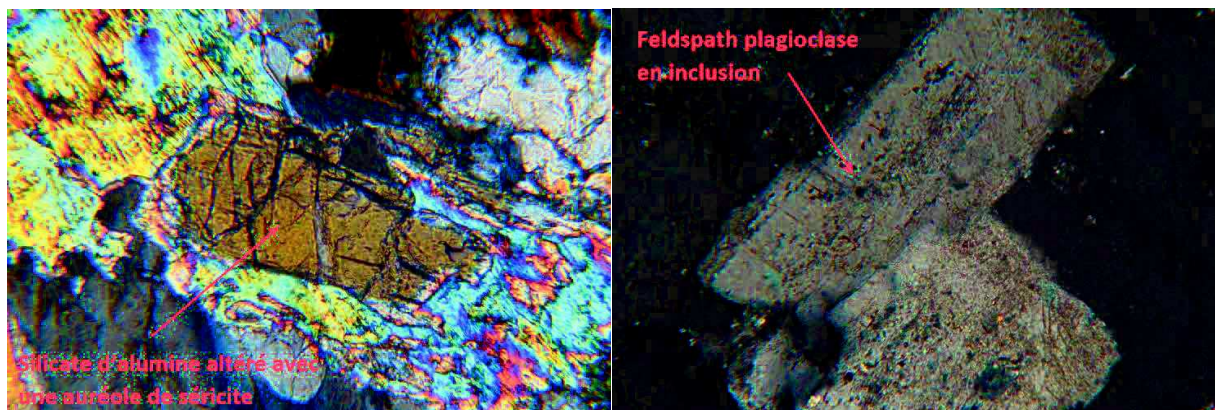


Figure A11 : à gauche, altération d'un silicate d'alumine (STR13-27B). À droite, feldspath plagioclase peu altéré en inclusion dans un feldspath potassique (STR13-27B)

Echantillon STR13-25B

Profondeur 180 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : cristaux présentant des traces d'altération très importante. Macle de Carlsbad très difficile à identifier. Fracturation/fissuration importante avec remplissage de séricite.

Feldspath plagioclase : cristaux présentant des traces d'altération très importante, Macle polysynthétique très difficile à identifier. Fissuration avec remplissage de minéraux phylliteux.

Biotite : Absente, totalement transformée en chlorite / séricite / hématite.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance.

Silicates d'alumines : présent mais très altéré, plutôt de type andalousite.

Autres : hématite présente sur feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace.

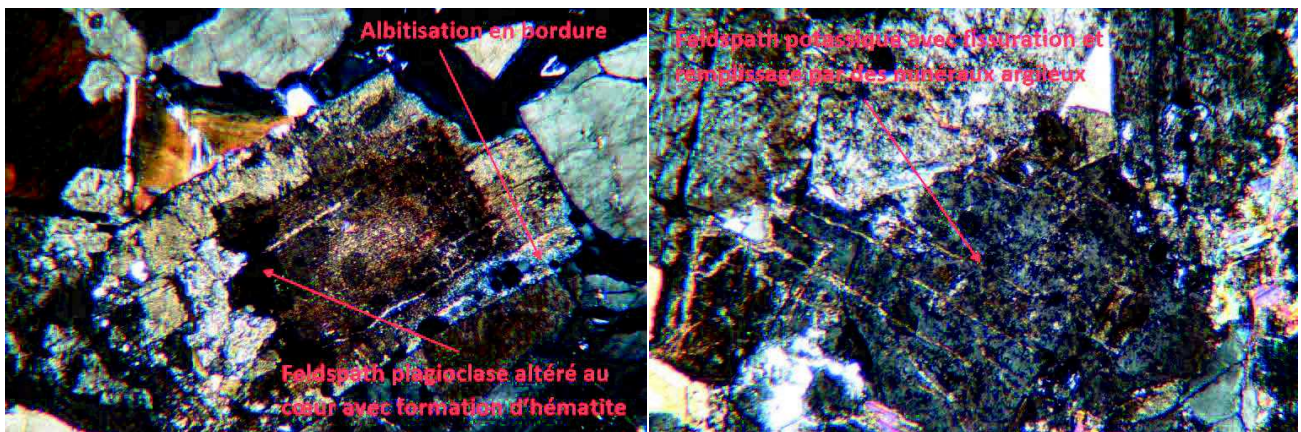


Figure A12 : à gauche, altération très importante d'un feldspath plagioclase (STR13-25B). À droite, fissuration intense et altération d'un feldspath potassique (STR13-25B).

Echantillon STR13-34

Profondeur 165 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : cristaux présentant des traces d'altération assez importante. Macle de Carlsbad difficile à identifier. Fracturation/fissuration assez importante, mais néanmoins plus faible que pour l'échantillon STR13-25B.

Feldspath plagioclase : cristaux présentant des traces d'altération importante, Macle polysynthétique difficile à identifier. Albitisation en périphérie. Fissuration avec remplissage de minéraux phylliteux, mais néanmoins plus faible que pour l'échantillon STR13-25B.

Biotite : presque totalement transformée en chlorite / séricite / hématite.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance. Muscovite hydrothermale en remplissage de fracture.

Silicates d'alumine : de petite taille et très altérés, plutôt de type andalousite. Avec couronne de séricite et de muscovite hydrothermale.

Autres : hématite présente sur les biotites ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace. Couloir de cataclase observé avec du micro quartz.

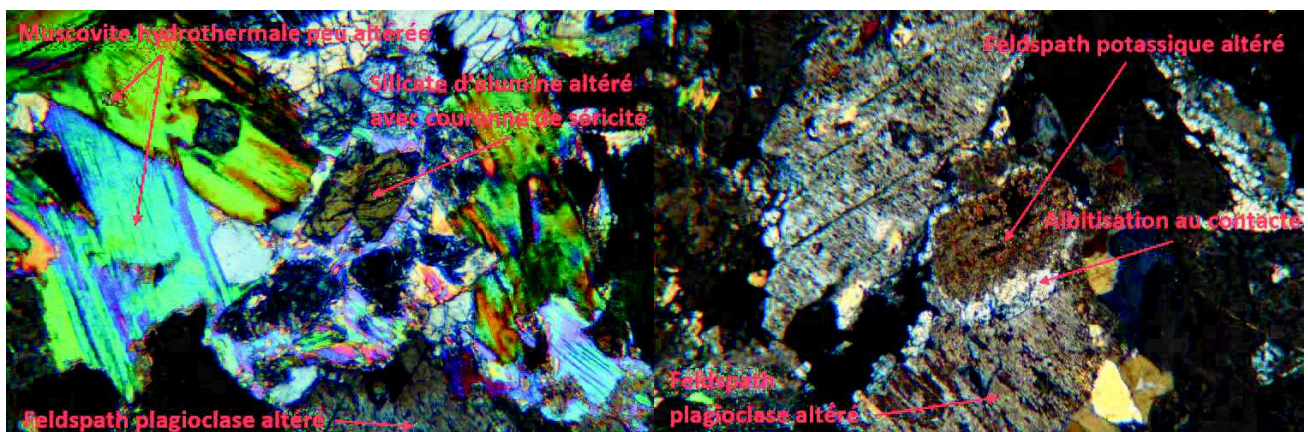


Figure A13 : à gauche, muscovite hydrothermale abondante et silicate d'alumine altéré (STR13-34). À droite, albitisation au contact entre un feldspath plagioclase et un feldspath potassique (STR13-34).

Echantillon STR13-32

Profondeur 155 cm

Quartz : présent, peu altéré.

Feldspath potassique : cristaux présentant des traces d'altération importante. Macle de Carlsbad difficile à identifier. Fracturation/fissuration importante, mais néanmoins plus faible que pour l'échantillon STR13-25B.

Feldspath plagioclase : cristaux présentant des traces d'altération importante, Macle polysynthétique difficile à identifier. Albitisation en périphérie. Fissuration avec remplissage de minéraux phylliteux, mais néanmoins plus faible que pour l'échantillon STR13-25B.

Biotite : presque totalement transformée en chlorite / séricite / hématite.

Muscovite : présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance.

Silicates d'alumines : de petite taille et très altérés, plutôt de type andalousite. Avec couronne de séricite.

Autres : hématite présente sur les biotites ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace. Couloir de cataclase observé avec du micro quartz.

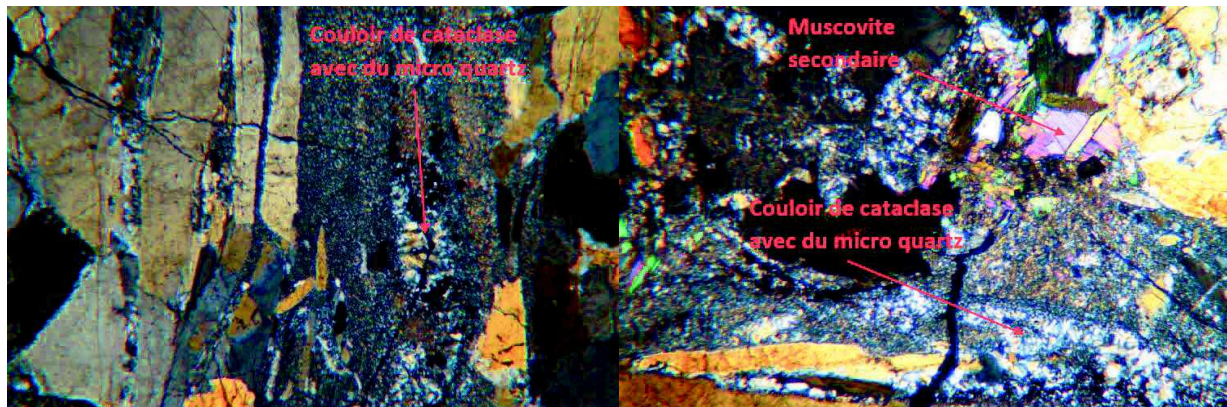


Figure A14 : à gauche, couloir de cataclase (STR13-32). A droite, zoom sur un couloir de cataclase (STR13-32).

Bilan de l'évolution minéralogique le long du profil de la pente

Quartz : Pas d'évolution le long du profil. Peu altéré et légèrement fracturé/fissuré pour tous les échantillons.

Feldspath potassique : présente une évolution le long du profil. Evolution non continue, avec un degré d'altération relativement faible dans le socle granitique (STR13-30B), très important à la base de la saprolithe (STR13-25B), et assez important dans la partie supérieure de la saprolithe (STR13-34, STR13-32). Macle de Carlsbad plus fréquemment identifiable à la base du profil (STR13-30B). Albitisation en masse parfois observée.

Feldspath plagioclase : présente une évolution le long du profil. Evolution non continue, avec un degré d'altération relativement faible dans le socle granitique (STR13-30B), très important à la base de la saprolithe (STR13-25B), et assez important dans la partie supérieure de la saprolithe (STR13-34, STR13-32). Macle polysynthétique plus fréquemment identifiable à la base du profil (STR13-30B). Albitisation en bordure parfois observée. Altération au cœur observée pour la plupart des échantillons avec plaquage d'hématite, en particulier pour l'échantillon STR13-25B.

Biotite : présente une évolution importante le long du profil. Facilement identifiable et d'assez grande taille à la base du profil et déjà altérée avec la présence de chlorite, de bandes d'hématite, de séricite et de baguettes de rutile (STR13-30B). Quasiment absente et totalement transformée en chlorite + hématite + séricite pour les échantillons plus proches de la surface. Fragments de biotite résiduelle parfois observés pour les échantillons proches de la surface.

Muscovite : Peu d'évolution le long du profil. Présence de muscovite secondaire hydrothermale ou métamorphique en abondance dans tous les échantillons. Peu de traces d'altération sur la muscovite.

Silicates d'alumines : de type cordiérite ou andalousite et présentant une évolution le long du profil. Gros cristaux avec une légère fissuration remplie de minéraux argileux ou d'hématite à la base du profil. Apparition d'une couronne de séricite pour les échantillons proches de la surface.

Autres : hématite présente sur les biotites, les silicates d'alumines ou les feldspaths plagioclases altérés. Apatites et zircons en trace. Couloir de cataclase observé avec du micro quartz pour l'échantillon STR13-32. Pas de minéraux carbonatés.

5. Scripts Scilab

Optimisation numérique inverse des données de ^{10}Be in situ

Application sur le profil d'altération au sommet

```
// Numerical Optimization for  $^{10}\text{Be}$  profile
// Determination of exposure age, heritage and mean denudation rate by levenberg-marquardt algorithm

//initialize
clear
xdel(winsid());
stacksize('max');

//Constant
// C0=0; initial  $^{10}\text{Be}$  concentration(at/ g qtz)
Kn=150; // attenuation length for neutrons (g/cm2)
Knm=1500; // attenuation length for negative muons (g/cm2)
Kfm=5300; // attenuation length for fast muons (g/cm2)
P0=12.4; // surface total production rate ( at/g qtz/year)
Pn=0.9785; // relative contribution neutron (%)
Pnm=0.015; // relative contribution negative muons (%)
Pfm=0.0065; // relative contribution fast muons (%)
L=5.00E-07; // radioactive constant  $^{10}\text{Be}$  (year-1)

//Data entire profil
z=[7,22.5,32.5,42.5,52.5,62.5,72.5,82.5,102.5,112.5,135,145,165,185,205]'; // sample depth (cm)
rho=[1,1.19,1.20,1.27,1.34,1.41,1.49,1.56,1.71,1.80,1.96,2.01,2.09,2.16,2.21]'; // integrated density (g/cm3)
NBe=[188144,171954,163601,153162,144996,131079,114031,97672,78918,63992,56360,44712,36532,30440,28057]'; //
 $^{10}\text{Be}$  concentration ( at/g qtz)
Er=[5791,6783,7383,6664,5476,5063,4849,3662,3486,2590,2197,2477,1786,1347,1214]'; // uncertainties for NBe (at/g qtz)

// modeling concentration  $^{10}\text{Be}$ 
// Data fitting problem : entire profil modeling

//unknown
// time of exposure (years) = t
// denudation mean rate (cm/yr) = d
// heritage ( at/ g qtz) = C0
// shifting of  $^{10}\text{Be}$  due to expansion effect (delta_C)

// modeled  $^{10}\text{Be}$  concentration (isovolumetric equation)
function y=C(t, d, rho, z, C0, Kn, Knm, Kfm, P0, Pn, Pnm, Pfm, L)
y=C0.*exp(-L.*t)+((P0*Pn)./(rho.*d./Kn+L)).*exp(-rho.*z./Kn).*(1-exp(-(rho.*d./Kn+L).*t))+...
((P0*Pnm)./(rho.*d./Knm+L)).*exp(-rho.*z./Knm).*(1-exp(-(rho.*d./Knm+L).*t))+...
((P0*Pfm)./(rho.*d./Kfm+L)).*exp(-rho.*z./Kfm).*(1-exp(-(rho.*d./Kfm+L).*t));
endfunction

//optimisation by levenberg-marquardt algorithm -----
// entire profil modeling
// with shifting due to expansion of the top soil
function y=f1(sol, m)
t=sol(1);
d=sol(2);
C0=sol(3);
delta_C=[sol(4),sol(5),sol(6),sol(7),0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0]';
y=((NBe-(C(t,d,rho,z,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L)+delta_C))./Er);
```

```

endfunction

[sol,v1]=lsqrsolve([20000;1E-4;20000;50000;40000;30000;20000],f1,size(NBe,1),[1.d-8,1.d-8,1.d-5,1000,0,100]);

X1=sum(v1.^2);
disp('exposure age(yr)',sol(1))
disp('mean denudation rate (cm/yr)',sol(2))
disp('heritage concentration (at/g qtz)',sol(3))
disp('shifting due to expansion (at/g qtz)',[sol(4),sol(5),sol(6),sol(7),0,0,0,0,0,0,0,0,0,0])

// estimation of the uncertainties on the parameters
// function at the optimum
function y=f2(sol, rho, z, Kn, Knm, Kfm, P0, Pn, Pnm, Pfm, L)
y=sol(3).*exp(-L.*sol(1))+((P0*Pn)./(rho.*sol(2)./Kn+L)).*exp(-rho.*z./Kn).*(1-exp(-(rho.*sol(2)./Kn+L).*sol(1)))+...
((P0*Pnm)./(rho.*sol(2)./Knm+L)).*exp(-rho.*z./Knm).*(1-exp(-(rho.*sol(2)./Knm+L).*sol(1)))+...
((P0*Pfm)./(rho.*sol(2)./Kfm+L)).*exp(-rho.*z./Kfm).*(1-exp(-(rho.*sol(2)./Kfm+L).*sol(1)))+...
[sol(4),sol(5),sol(6),sol(7),0,0,0,0,0,0,0,0,0,0];
endfunction

//jacobian matrix
J = numderivative(list(f2,rho,z,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L),sol);

//error matrix
W=sydiag(1/Er(1)^2,1/Er(2)^2,1/Er(3)^2,1/Er(4)^2,1/Er(5)^2,1/Er(6)^2,1/Er(7)^2,1/Er(8)^2 ...
,1/Er(9)^2,1/Er(10)^2,1/Er(11)^2,1/Er(12)^2,1/Er(13)^2,1/Er(14)^2,1/Er(15)^2);

//covariance matrix
Cov=inv((J'*W*J));

//correlation matrix
Cor(1,1)=Cov(1,1)/(sqrt(Cov(1,1)*Cov(1,1)));
Cor(2,2)=Cov(2,2)/(sqrt(Cov(2,2)*Cov(2,2)));
Cor(3,3)=Cov(3,3)/(sqrt(Cov(3,3)*Cov(3,3)));
Cor(4,4)=Cov(4,4)/(sqrt(Cov(4,4)*Cov(4,4)));
Cor(5,5)=Cov(5,5)/(sqrt(Cov(5,5)*Cov(5,5)));
Cor(6,6)=Cov(6,6)/(sqrt(Cov(6,6)*Cov(6,6)));
Cor(7,7)=Cov(7,7)/(sqrt(Cov(7,7)*Cov(7,7)));

//uncertainties on the parameters for each sample
t_er=sqrt([f1(sol,size(NBe,1)).^2.*Cov(1,1)]);
d_er=sqrt([f1(sol,size(NBe,1)).^2.*Cov(2,2)]);
C0_er=sqrt([f1(sol,size(NBe,1)).^2.*Cov(3,3)]);

// mean uncertainties on the parameters
t_er_mean=mean(t_er);
d_er_mean=mean(d_er);
C0_er_mean=mean(C0_er);

//disp('uncertainties on exposure age at 1 sigma (yr)',t_er_mean)
//disp('uncertainties on mean denudation rate at 1 sigma (g/cm^2/yr)',d_er_mean)
//disp('uncertainties on heritage concentration at 1 sigma (at/g qtz)',C0_er_mean)
//disp('uncertainties on shifting concentration due to expansion (at/g qtz)',delta_C_er)

//plot the solution -----
Be_sol=f2(sol,rho,z,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L);
t=sol(1);
d=sol(2);
C0=sol(3);
delta_C =[sol(4),sol(5),sol(6),sol(7),0,0,0,0,0,0,0,0,0,0];
Be_sol_isovol=C(t,d,rho,z,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L);

figure(1)
plot(NBe,z,'d',Be_sol,z,'k');
//plot(Be_sol_isovol,z,'r');
title('numerical optimization for 10Be profil with pre-exposure','fontsize',4);
xlabel('10Be concentration (at/g qtz)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);

```

```

a=gca();
a.box="on";
a.axes_reverse=['off','on'];
h=legend(['NBe data','Be_sol','Be_sol_isovol'],4);
xstring(60000,150,'exposure age :'+ string(t)+'-'+string(t_er_mean)+'(yr)');
h2=get("current_entity");
h2.font_size=3;
xstring(60000,170,'mean denudation rate :'+ string(d)+'-'+string(d_er_mean)+'(cm/yr)');
h3=get("current_entity");
h3.font_size=3;
xstring(60000,190,'mean heritage :'+ string(C0)+'-'+string(C0_er_mean)+'(at/g qtz)');
h4=get("current_entity");
h4.font_size=3;

// calculation of the depth variation due to expansion
function y=f3(sol_z, m)
z_cor=[sol_z(1),sol_z(2),sol_z(3),sol_z(4),z(5),z(6),z(7),z(8),z(9),z(10),z(11),z(12),z(13),z(14),z(15)];
y=((Be_sol-C(t,d,rho,z_cor,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L))./Er);
endfunction

[sol_z,v2]=lsqrsolve([10;20;30;40],f3,size(NBe,1));
X2=sum(v2.^2);

// z_cor for the significant expansion zone
z_cor=[sol_z(1),sol_z(2),sol_z(3),sol_z(4),z(5),z(6),z(7),z(8),z(9),z(10),z(11),z(12),z(13),z(14),z(15)];
disp('depth corrected from expansion',z_cor)
delta_z=z_cor-z;

figure(2)
plot(delta_z,z)
title('calculated expansion of the top soil','fontsize',4);
xlabel('expansion (cm)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="on";
a.axes_reverse=['off','on'];

//conversion of denudation rate in mm/1000 yr
d_mm_ka=d*10*1000;

```

Modélisation numérique directe du ^{10}Be in situ

Application sur le profil d'altération au sommet

```
// Direct modeling of  $^{10}\text{Be}$  in regolith profile

// initialize
clear;
xdel(winsid());
stacksize('max');

// space grid in z
e=250; // thickness of the weathering profil in cm
em=500; // thickness for muonic exposition in cm
dz=1; // space step in cm
nz=e/dz; // nb point
z=1:e; // depth vector

// time
dt=100; // time step in yr
nt=196; // nb time step
age=dt*nt; // age sol
t=1:nt; // time vector

// Constant
m_p_r_s_ini_egli=2300; // initial soil formation rate ( $\text{T}/\text{km}^2/\text{an}$ ) : Egli et al 2013
m_p_r_s_ini=m_p_r_s_ini_egli/1E4; // initial soil formation rate ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ )
alpha=0.09; // scaling factor for soil production ( $\text{cm}^{-1}$ )
// (Heimsath et al 2010 : granite in australia) (Ma et al 2011 : shale hills)
betha=0.034; // scaling factor for saprolith production ( $\text{cm}^{-1}$ )
rho_sol_moyen=1.5; // ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
rho_saprolith=1.8; // ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
rho_granite=2.7; // ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
dn=0.0022; // denudation rate( $\text{cm.an}$ )

// initial condition
z_s_ini=0; // z surface initial (depth in cm)
z_i_s_sap_ini=4; // z interface soil saprolith ini (depth in cm)
z_i_sap_granite_ini=120; // z interface saprolith bedrock ini (depth in cm)
h_sol_ini=4; // initial soil thickness (cm)
h_sap_ini=116; // initial saprolith thickness (cm)
h_granite_ini=e-h_sol_ini-h_sap_ini; // initial granite thickness (cm)
rho_sol_surface=0.9; // ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
int_d_ini=rho_granite.*ones(e,1); // ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

//-----
// formation rate of regolith
//  $R=R_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot h)$ ;
// simulation // loop over time

for n=1:nt

// soil surface condition (constant denudation rate)
z_surface(1)=z_s_ini;
z_surface(n+1)=z_s_ini+(dn/rho_sol_moyen*dt*n);

// soil saprolith interface condition
```

```

h_sol(1)=h_sol_ini;
z_i_s_sap(1)=z_i_s_sap_ini;
mean_prod_rate_s(n)=m_p_r_s_ini*exp(-alpha*h_sol(n));
z_i_s_sap(n+1)=z_i_s_sap(n)+(mean_prod_rate_s(n)/rho_saprolith*dt);

// saprolith bedrock interface condition
h_sap(1)=h_sap_ini;
z_i_sap_granite(1)=z_i_sap_granite_ini;
mean_prod_rate_sap(n)=m_p_r_s_ini*exp(-betta*(h_sap(n)+h_sol(n)));
z_i_sap_granite(n+1)=z_i_sap_granite(n)+(mean_prod_rate_sap(n)/rho_granite*dt);

// soil thickness evolution
h_sol(n+1)=z_i_s_sap(n+1)-z_surface(n+1);

// saprolith thickness evolution
h_sap(n+1)=z_i_sap_granite(n+1)-z_i_s_sap(n+1);

// bulk density profile evolution
z_surface_ave(n)=ceil(z_surface(n));
z_i_s_sap_ave(n)=ceil(z_i_s_sap(n));
z_i_sap_granite_ave(n)=ceil(z_i_sap_granite(n));

d((1:z_surface_ave(n))',n)=zeros(z_surface_ave(n),1);
d((z_surface_ave(n)+1:z_i_s_sap_ave(n))',n)=linspace(rho_sol_surface,rho_saprolith,(z_i_s_sap_ave(n)-z_surface_ave(n)));
d((z_i_s_sap_ave(n)+1:z_i_sap_granite_ave(n))',n)=linspace(rho_saprolith,rho_granite,(z_i_sap_granite_ave(n)-z_i_s_sap_ave(n)));
d((z_i_sap_granite_ave(n)+1:e)',n)=rho_granite.*ones(e-z_i_sap_granite_ave(n),1);

// integrated density profile evolution
h=1;
ep_d(1:e,n)=h.*d(1:e,n);
z=(1:e)';
for i=z_surface_ave(n)+1/h:e
int_d(i,n)=sum(ep_d(z_surface_ave(n)/h+1:i,n))/(z(i)-z_surface_ave(n));
end

end

//-----

// graph bulk density
function density=f1(t, z), density=d(z,t)', endfunction ;
fig1=figure(1);
scf(fig1);
set(gcf(),'color_map',[name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(1,'backgroundcolor',[1,1,1]);
drawlater();
densityminmax = [0 rho_granite]; colors=[1 129];
colorbar(densityminmax(1),densityminmax(2),colors);
Sfgrayplot(t, z, f1, densityminmax=densityminmax, colminmax=colors);
a1=gca();
a1.box="off";
a1.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n),'black');
a2=gca();
a2.children;
poly1= a2.children.children(1);
poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

plot(t,z_i_sap_granite(1:n),'black');

```

```

a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("bulk density evolution (g/cm3)", 'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)', 'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)', 'fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

// graph integrated density
function density_integrated=f2(t, z), density_integrated=int_d(z,t)', endfunction ;
fig2=figure(2);
scf(fig2);
set(gcf(), "color_map", [name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(2, 'backgroundcolor', [1,1,1]);
drawlater();
densityminmax = [0 rho_granite]; colors=[1 129];

colorbar(densityminmax(1), densityminmax(2), colors);
Sfgrayplot(t, z, f2, densityminmax=densityminmax, colminmax=colors);
a4=gca();
a4.box="off";
a4.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n), 'black');
a5=gca();
a5.children;
poly1= a5.children.children(1);
poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n), 'black');
a6=gca();
a6.children;
poly1= a6.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

plot(t,z_i_sap_granite(1:n), 'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("integrated density evolution (g/cm3)", 'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)', 'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)', 'fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

//-----

// modelisation of the 10 Be concentration

//Constant
C0=0; // initial 10Be concentration (at/ g qtz)
Kn=150; // attenuation length for neutrons (g/cm²)
Knm=1500; // attenuation length for negative muons (g/cm²)
Kfm=5300; // attenuation length for fast muons (g/cm²)
P0=12.4; // surface total production rate (at/g qtz/year)
Pn=0.9785; // relative contribution neutron (%)
Pnm=0.015; // relative contribution negative muons (%)
Pfm=0.0065; // relative contribution fast muons (%)
L=5.00E-07; // radioactive constant 10Be (year-1)
h=1; //thickness of each sample

```

```

// vectors
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
n=nt;

// Heritage
// long term muonic composant
zm=(1:em)';
int_d_ini_m=rho_granite.*ones(em,1)/(g.cm-3)
t_pre_exposure=140000; // yr
dn_pre_exposure=0.0022; // (cm.yr)
C_heritage(zm)=((P0*Pnm)/(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Knm+L)).* ...
exp(-int_d_ini_m(zm).*zm./Knm).*(1-exp(-(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Knm+L).*t_pre_exposure))+...
((P0*Pfm)/(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Kfm+L)).*exp(-int_d_ini_m(zm).*zm./Kfm).* ...
(1-exp(-(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Kfm+L).*t_pre_exposure)));

//Graph heritage concentration
figure(3,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(C_heritage(zm),zm)
title('Heritage Be concentration','fontsize',4);
xlabel("10 Be concentration (nb at/g qtz)","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];

//modeled 10Be concentration
function y=C(t, int_d, z, dn, C0, Kn, Knm, Kfm, P0, Pn, Pnm, Pfm, L)
y=C0.*exp(-L.*t)+((P0*Pn)/(int_d(i,n).*dn./Kn+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Kn).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Kn+L).*t))+ ...
((P0*Pnm)/(int_d(i,n).*dn./Knm+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Knm).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Knm+L).*t))+ ...
((P0*Pfm)/(int_d(i,n).*dn./Kfm+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Kfm).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Kfm+L).*t));
endfunction

// Calculation with varying integrated density
// vectors
z=(1:e)';
t=ones(1,nt);

// Production of 10 Be at each time step
for n=1:nt
    for i=z_surface_ave(n)+1/h:e
        Be_formation(i,n)=C(t(n),int_d,z(i)-z_surface_ave(n),dn,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L);
    end
end

// graph with varying integrated density
// graph production rate of 10 Be
t=1:nt; // time vector
function Be_production=f3(t, z), Be_production=Be_formation(z,t)', endfunction ;
fig4=figure(4);
scf(fig4);
set(gcf(),"color_map",[name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(4,'backgroundcolor',[1,1,1]);
drawlater();
productionminmax = [0 P0]; colors=[1 129];

colorbar(productionminmax(1),productionminmax(2),colors);
Sfgrayplot(t, z, f3, productionminmax=productionminmax, colminmax=colors);
a4=gca();
a4.box="off";
a4.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n),'black');
a5=gca();
a5.children;
poly1=a5.children.children(1);

```

```

poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n),'black');
a6=gca();
a6.children;
poly1= a6.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

plot(t,z_i_sap_granite(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("10 Be production rate evolution (at/g qtz/yr)",'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

// Calculation of the final 10 Be concentration
n=nt;
z=(1:e)';
h_ero=200; // eroded thickness at about 20 kyr (cm)
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
final_Be_concentration(i)=sum(Be_formation(i,:).*dt,2)+C_heritage(i+h_ero).*exp(-L.*nt*dt);
f_Be_without_heritage(i)=sum(Be_formation(i,:).*dt,2);

//graph final 10 Be concentration
// comparison with constant density : saprolith density
figure(5);
figure(5,'backgroundcolor',[1,1,1]);
xlabel("10 Be concentration (nb at/g qtz)",'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
title('10 Be concentration at the end of the simulation (age=19600 yr)','fontsize',4);
plot(final_Be_concentration(i),z(i),'black');
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];

n=nt;
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
l=size(i);
int_d_const(i,n)=rho_saprolith.*ones(l(2),1);
plot(C(nt*dt,int_d_const,z(i)-z_surface_ave(nt),dn,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L),z(i),'red');
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['simulation with soil formation and varying density','simulation with constant density'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;

//-----

// Comparison direct/data

//Data entire profil
z_data=[7,22.5,32.5,42.5,52.5,62.5,72.5,82.5,102.5,112.5,135,145,165,185,205]'; // sample depth (cm)
rho_data=[1,1.5,1.2,1.7,1.7,2,2.1,2.5,2.6,2.7,2.7,2.7,2.7]'; // density (g/cm3)
rho_int_data=[1,1.19,1.20,1.27,1.34,1.41,1.49,1.56,1.71,1.80,1.96,2.01,2.09,2.16,2.21]'; // integrated density (g/cm3)
NBe_data=[188144,171954,163601,153162,144996,131079,114031,97672,78918,63992,56360,44712,36532,30440,28057]';
// 10Be concentration ( at/g qtz)
Er_data=[5791,6783,7383,6664,5476,5063,4849,3662,3486,2590,2197,2477,1786,1347,1214]'; // uncertainties for NBe (at/g
qtz)

```



```

figure(6,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(rho_data,z_data,'d');
plot(d(i,n),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('bulk density profile (g/cm3)','fontsize',4);
xlabel("bulk density (g/cm3)","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;

figure(7,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(rho_int_data,z_data,'d');
plot(int_d(i,n),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('integrated density','fontsize',4);
xlabel("integrated density","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation with soil formation and varying density'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;

figure(8,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(NBe_data,z_data,'d');
//l=size(z_data);
//errbar(NBe_data,z_data,Er_data,zeros(l(1),1));
plot(final_Be_concentration(i),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
//plot(f_Be_without_heritage(i),z(i)-z_surface_ave(n),'blue');
title('Direct modeling of 10 Be','fontsize',4);
xlabel("10 Be concentration (nb at/g qtz)","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
//xstring(60000,150,'exposure age : ' + string(age)+'(yr)');
//h1=get("current_entity");
//h1.font_size=3;
//xstring(60000,170,'muonic pre exposure age : ' + string(t_pre_exposure)+'(yr)');
//h2=get("current_entity");
//h2.font_size=3;

// expansion correction of the top soil-----
VSI_top_soil=1.5;
VSI_saprolith=0;
VSI_granite=0;
VSI_data=[1.4,0.32,0.58,0.1,0.26,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0]; // volumetric strain index of the samples
z_VSI_data=[12.5,22.5,32.5,42.5,52.5,62.5,72.5,82.5,92.5,102.5,112.5,135,145,165,185,205]; // depth of the samples (cm)
z_interface_VSI=50; // depth of starting dilatation (cm)
VSI((z_surface_ave(n)+1:z_interface_VSI+z_surface_ave(n)))=linspace(VSI_top_soil,VSI_saprolith,z_interface_VSI);
VSI((z_interface_VSI+z_surface_ave(n)+1:e))=VSI_granite.*ones(e-(z_interface_VSI+z_surface_ave(n)),1);

figure(9,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(VSI_data,z_VSI_data,'d');
plot(VSI(i),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('Volumetric strain index (VSI)','fontsize',4);
xlabel("VSI","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];

```

```

leg=legend(['Data','simulation'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;

H_altered_granite=z_i_sap_granite_ave(n)-z_i_sap_granite_ini;
h_exp(i)=(H_altered_granite).*VSI(i);

figure(10,'backgroundcolor', [1,1,1]);
plot(NBe_data,z_data,'d');
plot(final_Be_concentration(i),z(i)-h_exp(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('Direct modeling of 10 Be','fontsize',4);
xlabel("10 Be concentration (nb at/g qtz)","fontsize',4);
ylabel('depth (cm)', 'fontsize',4);
a=get("current_axes");

a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation with expansion of the top soil'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
//xstring(60000,150,'exposure age : ' + string(age)+'(yr)');
//h1=get("current_entity");
//h1.font_size=3;
//xstring(60000,170,'muonic pre exposure age : ' + string(t_pre_exposure)+'(yr)');
//h2=get("current_entity");
//h2.font_size=3;

```

Modélisation numérique directe du ^{10}Be in situ

Application sur le profil d'altération de la pente

Simulation avec la concentration initiale constante de ^{10}Be au sein du régolithe mobile

```
// Direct modeling of  $^{10}\text{Be}$  in regolith profile

// initialize
clear;
xdel(winsid());
stacksize('max');

// space grid in z
e=300; // thickness of the weathering profil in cm
em=600; // thickness for muonic exposition in cm
dz=1; // space step in cm
nz=e/dz; // nb point
z=1:e; // depth vector

// time
dt=100; // time step in yr
nt=196; // 196 nb time step
age=dt*nt; // age sol
t=1:nt; // time vector

// Constant
m_p_r_s_ini_egli=2300; // initial soil formation rate ( $\text{T}/\text{km}^2/\text{an}$ ) : Egli et al 2013
m_p_r_s_ini=m_p_r_s_ini_egli/1E4; // initial soil formation rate ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ )
alpha=0.055; // scaling factor for soil production ( $\text{cm}^{-1}$ )
// (Heimsath et al 2010 : granite in australia) (Ma et al 2011 : shale hills)
betha=0.034; // scaling factor for saprolith production ( $\text{cm}^{-1}$ )
rho_sol_moyen=1.5; // ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )
rho_saprolith=2; // ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )
rho_granite=2.7; // ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )
dn=0.0022; // denudation rate( $\text{cm}/\text{an}$ )

// initial condition
z_s_ini=0; // z surface initial (depth in cm)
z_i_s_sap_ini=4; // z interface soil saprolith ini (depth in cm)
z_i_sap_granite_ini=200; // z interface saprolith bedrock ini (depth in cm)
h_sol_ini=4; // initial soil thickness (cm)
h_sap_ini=196; // initial saprolith thickness (cm)
h_granite_ini=e-h_sol_ini-h_sap_ini; // initial granite thickness (cm)
rho_sol_surface=0.9; // ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )
int_d_ini=rho_granite.*ones(e,1); // ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )

//-----

// formation rate of regolith
//  $R=R0*\exp(-\alpha*h)$ ;
// simulation // loop over time

for n=1:nt

// soil surface condition (constant denudation rate)
z_surface(1)=z_s_ini;
z_surface(n+1)=z_s_ini+(dn/rho_sol_moyen*dt*n);
```

```

// soil saprolith interface condition
h_sol(1)=h_sol_ini;
z_i_s_sap(1)=z_i_s_sap_ini;
mean_prod_rate_s(n)=m_p_r_s_ini*exp(-alpha*h_sol(n));
z_i_s_sap(n+1)=z_i_s_sap(n)+(mean_prod_rate_s(n)/rho_saprolith*dt);

// saprolith bedrock interface condition
h_sap(1)=h_sap_ini;
z_i_sap_granite(1)=z_i_sap_granite_ini;
mean_prod_rate_sap(n)=m_p_r_s_ini*exp(-betha*(h_sap(n)+h_sol(n)));
z_i_sap_granite(n+1)=z_i_sap_granite(n)+(mean_prod_rate_sap(n)/rho_granite*dt);

// soil thickness evolution
h_sol(n+1)=z_i_s_sap(n+1)-z_surface(n+1);

// saprolith thickness evolution
h_sap(n+1)=z_i_sap_granite(n+1)-z_i_s_sap(n+1);

// bulk density profile evolution
z_surface_ave(n)=ceil(z_surface(n));
z_i_s_sap_ave(n)=ceil(z_i_s_sap(n));
z_i_sap_granite_ave(n)=ceil(z_i_sap_granite(n));

d((1:z_surface_ave(n))',n)=zeros(z_surface_ave(n),1);
d((z_surface_ave(n)+1:z_i_s_sap_ave(n))',n)=linspace(rho_sol_surface,rho_saprolith,(z_i_s_sap_ave(n)-z_surface_ave(n))');
d((z_i_s_sap_ave(n)+1:z_i_sap_granite_ave(n))',n)=linspace(rho_saprolith,rho_granite,(z_i_sap_granite_ave(n)-z_i_s_sap_ave(n))');
d((z_i_sap_granite_ave(n)+1:e)',n)=rho_granite.*ones(e-z_i_sap_granite_ave(n),1);

// integrated density profile evolution
h=1;
ep_d(1:e,n)=h.*d(1:e,n);
z=(1:e)';
for i=z_surface_ave(n)+1/h:e
int_d(i,n)=sum(ep_d(z_surface_ave(n)/h+1:i,n))/(z(i)-z_surface_ave(n));
end

end

//-----

// graph bulk density
function density=f1(t, z), density=d(z,t)', endfunction ;
fig1=figure(1);
scf(fig1);
set(gcf(), 'color_map',[name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(1,'backgroundcolor',[1,1,1]);
drawlater();
densityminmax = [0 rho_granite]; colors=[1 129];
colorbar(densityminmax(1),densityminmax(2),colors);
Sfgrayplot(t, z, f1, densityminmax=densityminmax, colminmax=colors);
a1=gca();
a1.box="off";
a1.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n),'black');
a2=gca();
a2.children;
poly1= a2.children.children(1);
poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

```

```

plot(t,z_i_sap_granite(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("bulk density evolution (g/cm3)", 'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)', 'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)', 'fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

// graph integrated density
function density_integrated=f2(t, z), density_integrated=int_d(z,t), endfunction ;
fig2=figure(2);
scf(fig2);
set(gcf(), "color_map", [name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(2, 'backgroundcolor', [1,1,1]);
drawlater();
densityminmax = [0 rho_granite]; colors=[1 129];

colorbar(densityminmax(1), densityminmax(2), colors);
Sfgrayplot(t, z, f2, densityminmax=densityminmax, colminmax=colors);
a4=gca();
a4.box="off";
a4.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n),'black');
a5=gca();
a5.children;
poly1= a5.children.children(1);
poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n),'black');
a6=gca();
a6.children;
poly1= a6.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

plot(t,z_i_sap_granite(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("integrated density evolution (g/cm3)", 'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)', 'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)', 'fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

//-----

// modelisation of the 10 Be concentration

//Constant
C0=0; // initial 10Be concentration (at/ g qtz)
Kn=150; // attenuation length for neutrons (g/cm²)
Knm=1500; // attenuation length for negative muons (g/cm²)
Kfm=5300; // attenuation length for fast muons (g/cm²)
P0=12.4; // surface total production rate (at/g qtz/year)
Pn=0.9785; // relative contribution neutron (%)
Pnm=0.015; // relative contribution negative muons (%)
Pfm=0.0065; // relative contribution fast muons (%)

```

```

L=5.00E-07; //radioactive constant 10Be (year-1)
h=1; //thickness of each sample

// vectors
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
n=nt;

// Heritage
// long term muonic composant
zm=(1:em)';
int_d_ini_m=rho_granite.*ones(em,1); //(g.cm-3)
t_pre_exposure=130000; //yr
dn_pre_exposure=0.0022; // (cm.yr)
C_heritage(zm)=((P0*Pnm)/(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Knm+L)).* ...
exp(-int_d_ini_m(zm).*zm./Knm).*(1-exp(-(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Knm+L).*t_pre_exposure))+...
((P0*Pfm)/(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Kfm+L)).*exp(-int_d_ini_m(zm).*zm./Kfm).* ...
(1-exp(-(int_d_ini_m(zm).*dn_pre_exposure./Kfm+L).*t_pre_exposure)));

//Graph heritage concentration
figure(3,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(C_heritage(zm),zm)
title('Heritage Be concentration','fontsize',4);
xlabel('10 Be concentration (nb at/g qtz)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];

//modeled 10Be concentration
function y=C(t, int_d, z, dn, C0, Kn, Knm, Kfm, P0, Pn, Pnm, Pfm, L)
y=C0.*exp(-L.*t)+((P0*Pn)/(int_d(i,n).*dn./Kn+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Kn).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Kn+L).*t))+ ...
((P0*Pnm)/(int_d(i,n).*dn./Knm+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Knm).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Knm+L).*t))+ ...
((P0*Pfm)/(int_d(i,n).*dn./Kfm+L)).*exp(-int_d(i,n).*z./Kfm).*(1-exp(-(int_d(i,n).*dn./Kfm+L).*t));
endfunction

// Calculation with varying integrated density
// vectors
z=(1:e)';
t=ones(1,nt);

// Production of 10 Be at each time step
for n=1:nt
    for i=z_surface_ave(n)+1/h:e
        Be_formation(i,n)=C(t(n),int_d,z(i)-z_surface_ave(n),dn,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L);
    end
end

// graph with varying integrated density
// graph production rate of 10 Be
t=1:nt; // time vector
function Be_production=f3(t, z), Be_production=Be_formation(z,t)', endfunction ;
fig4=figure(4);
scf(fig4);
set(gcf(),'color_map',[name2rgb('white');jetcolormap(128)]);
figure(4,'backgroundcolor',[1,1,1]);
drawlater();
productionminmax = [0 P0]; colors=[1 129];

colorbar(productionminmax(1),productionminmax(2),colors);
Sfgrayplot(t, z, f3, productionminmax=productionminmax, colminmax=colors);
a4=gca();
a4.box="off";
a4.axes_reverse=['off','on'];

plot(t,z_surface(1:n),'black');
a5=gca();

```

```

a5.children;
poly1= a5.children.children(1);
poly1.thickness = 6;

plot(t,z_i_s_sap(1:n),'black');
a6=gca();
a6.children;
poly1= a6.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

plot(t,z_i_sap_granite(1:n),'black');
a3=gca();
a3.children;
poly1= a3.children.children(1);
poly1.thickness = 4;

title("10 Be production rate evolution (at/g qtz/yr)",'fontsize',4);
xlabel('number of time step (1 step = 100 yr)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);

drawnow() ;
show_window();

// Calculation of the final 10 Be concentration
n=nt;
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
z_bedrock_imobile=200; // depth of immobile bedrock (cm)
h_ero=300; // eroded thickness at about 20 kyr (cm)
C_transport=50000; // 50 000 concentration of 10Be in deposited regolith
f_Be_without_heritage(i)=sum(Be_formation(i,:).*dt,2);
final_Be_concentration(i)=f_Be_without_heritage(i);
final_Be_concentration(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)+1:e)=final_Be_concentration(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)+1:e)+...
final_Be_concentration(z_surface_ave(n)+1:z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n))+C_transport.*exp(-L.*nt*dt);

//graph final 10 Be concentration
// comparison with constant density : saprolith density
figure(5);
figure(5,'backgroundcolor',[1,1,1]);
xlabel("10 Be concentration (nb at/g qtz)",'fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
title('10 Be concentration at the end of the simulation (age=19600 yr)','fontsize',4);
plot(final_Be_concentration(i),z(i),'black');
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];

n=nt;
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
l=size(i);
int_d_const(i,n)=rho_saprolith.*ones(l(2),1);
plot(C(nt*dt,int_d_const,z(i)-z_surface_ave(nt),dn,C0,Kn,Knm,Kfm,P0,Pn,Pnm,Pfm,L),z(i),'red');
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['simulation with soil formation and varying density','simulation with constant density'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;

//-----

// Comparison direct/data

```

```
//Data entire profil
z_data=[12.5,27.5,42.5,57.5,72.5,87.5,102.5,117.5,132.5,162.5,177.5,187.5,215,227.5,237.5]'; // sample depth (cm)
rho_data=[1.29,1.53,1.65,1.97,1.56,1.86,2.18,2.40,2.38,2.54,2.53,2.7,2.7,2.7,2.7]'; // density (g/cm3)
rho_int_data=[0.97,1.21,1.34,1.44,1.49,1.53,1.61,1.71,1.78,1.92,1.97,2.00,2.08,2.12,2.15]'; // integrated density (g/cm3)
NBe_data=[196609,168477,228979,196839,194345,161022,172978,116320,96054,73919,61181,41096,32472,22949,25116]
'; // 10Be concentration (at/g qtz)
Er_data=[7384,6290,8946,8260,7251,6273,6869,4411,4051,3036,3446,2939,2394,2956,3920]'; // uncertainties for NBe (at/g qtz)
```

```
//Data entire summit profile
z_data_s=[7,22.5,32.5,42.5,52.5,62.5,72.5,82.5,102.5,112.5,135,145,165,185,205]'; // sample depth (cm)
rho_data_s=[1,1.5,1.2,1.7,1.7,2.2,1.2,1.2,5,2.6,2.7,2.7,2.7,2.7,2.7]'; // density (g/cm3)
rho_int_data_s=[1,1.19,1.20,1.27,1.34,1.41,1.49,1.56,1.71,1.80,1.96,2.01,2.09,2.16,2.21]'; // integrated density (g/cm3)
NBe_data_s=[188144,171954,163601,153162,144996,131079,114031,97672,78918,63992,56360,44712,36532,30440,28057]
]'; // 10Be concentration (at/g qtz)
Er_data_s=[5791,6783,7383,6664,5476,5063,4849,3662,3486,2590,2197,2477,1786,1347,1214]'; // uncertainties for NBe (at/g qtz)
```

```
figure(6,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(rho_data,z_data,'d');
plot(d(i,n),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('bulk density profile (g/cm3)','fontsize',4);
xlabel('bulk density (g/cm3)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
```

```
figure(7,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(rho_int_data,z_data,'d');
plot(int_d(i,n),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
title('integrated density','fontsize',4);
xlabel('integrated density','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation with soil formation and varying density'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
```

```
//comparison summit slope
figure(8,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(NBe_data,z_data,'d');
plot(NBe_data_s,z_data_s,'diamondred');
//l=size(z_data);
//errbar(NBe_data,z_data,Er_data,zeros(l(1),l));
//plot(final_Be_concentration(i),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
//plot(f_Be_without_heritage(i),z(i)-z_surface_ave(n),'blue');
title('Direct modeling of 10Be','fontsize',4);
xlabel('10 Be concentration (nb at/g qtz)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data_slope','Data_summit','simulation'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
//xstring(60000,150,'exposure age : ' + string(age)+'(yr)');
//h1=get("current_entity");
//h1.font_size=3;
//xstring(60000,170,'muonic pre exposure age : ' + string(t_pre_exposure)+'(yr)');
//h2=get("current_entity");
//h2.font_size=3;
```



```

figure(9,'backgroundcolor',[1,1,1]);
plot(NBe_data,z_data,'d');
//l=size(z_data);
//errbar(NBe_data,z_data,Er_data,zeros(l(1),1));
plot(final_Be_concentration(i),z(i)-z_surface_ave(n),'black');
plot(f_Be_without_heritage(i),z(i)-z_surface_ave(n),'blue');
title('Direct modeling of 10 Be','fontsize',4);
xlabel('10 Be concentration (nb at/g qtz)','fontsize',4);
ylabel('depth (cm)','fontsize',4);
a=gca();
a.box="off";
a.axes_reverse=['off','on'];
leg=legend(['Data','simulation','simple exposure'],4);
leg=get("current_entity");
leg.font_size=3;
//xstring(60000,150,'exposure age : ' + string(age)+'(yr)');
//h1=get("current_entity");
//h1.font_size=3;
//xstring(60000,170,'muonic pre exposure age : ' + string(t_pre_exposure)+'(yr)');
//h2=get("current_entity");
//h2.font_size=3;

//shifting between model and data
dif=[NBe_data(8)-f_Be_without_heritage(z_surface_ave(n)+117);NBe_data(9)-
f_Be_without_heritage(z_surface_ave(n)+132);...
NBe_data(10)-f_Be_without_heritage(z_surface_ave(n)+162)];
mean_dif=mean(dif);

```

Modélisation numérique directe du ^{10}Be in situ

Application sur le profil d'altération de la pente

Simulation avec la concentration initiale variable de ^{10}Be au sein du régolithe mobile

Ce script est identique au précédent. Seul le calcul de la concentration finale de ^{10}Be in situ est modifié par :

```
// Calculation of the final 10 Be concentration
n=nt;
z=(1:e)';
i=z_surface_ave(nt)+1/h:e;
z_bedrock_imobile=200; // depth of immobile bedrock (cm)
h_ero=300; // eroded thickness at about 20 kyr (cm)
C_transport(z_surface_ave(n)+1:z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n))=linspace(120000,15000,(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n))-z_surface_ave(n))';
f_Be_without_heritage(i)=sum(Be_formation(i,:).*dt,2);
final_Be_concentration(i)=f_Be_without_heritage(i);
final_Be_concentration(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)+1:e)=final_Be_concentration(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)+1:e)+...
C_heritage(z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)+h_ero+1:e).*exp(-L.*nt*dt);
final_Be_concentration(z_surface_ave(n)+1:z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n))=...
final_Be_concentration(z_surface_ave(n)+1:z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n))+C_transport(z_surface_ave(n)+1:z_bedrock_imobile+z_surface_ave(n)).*exp(-L.*nt*dt);
```

**Mécanismes et taux de dénudation d'un bassin versant élémentaire
(Strengbach, France) : apport de l'étude couplée des méthodes de
datation isotopique (déséquilibres U-Th-Ra, ^{10}Be in situ) et des
méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT).**

Résumé

Lors de ce travail de thèse, la combinaison des méthodes de la géochimie analytique et isotopique avec les approches modélisatrices a permis d'apporter de nouvelles connaissances à la compréhension de la zone critique et du régolithe. Pour l'étude du régolithe, ce travail présente une méthodologie permettant de réaliser sur un même profil d'altération les analyses de la géochimie élémentaire, de la minéralogie, ainsi que des isotopes de la série de l'uranium (U-Th-Ra) et de l'isotope cosmogénique du ^{10}Be in situ. Les résultats obtenus montrent l'importance de la bonne résolution spatiale de l'échantillonnage pour pouvoir pleinement exploiter les outils de la série U-Th-Ra et du ^{10}Be in situ, notamment pour déterminer d'une manière indépendante les paramètres clés que sont les taux de production et de dénudation du régolithe à long terme. Les deux profils d'altération réalisés dans cette étude montrent de plus que (1) la structure du régolithe est relativement simple sur les positions sommitales et permet une interprétation continue des données géochimiques et minéralogiques et (2) les processus de pente tendent à augmenter l'hétérogénéité spatiale du régolithe et des processus d'altération. D'une façon complémentaire, le suivi et la modélisation hydrogéochimique des eaux de surface permettent d'étudier les processus d'altération actuels, et de comprendre les mécanismes impliqués dans leurs variabilités récentes. Ce travail a notamment montré le lien pouvant exister entre les modifications enregistrées en surface dans les solutions de sol et l'évolution temporelle des certaines propriétés chimiques des eaux de source (pH, concentration en calcium). Les simulations réalisées ont également permis de comprendre la faible variabilité des flux d'altération globaux exportés par les sources, en relation avec la relative stabilité des concentrations de sodium et de silice dissoute sur la période récente allant de 1990 à 2010. Cette étude a finalement montré l'importance du couplage des méthodes apportant des informations sur les processus d'altération et d'érosion à différentes échelles de temps et d'espace, en particulier pour évaluer correctement la dynamique du régolithe et pour replacer le fonctionnement actuel d'un bassin versant vis-à-vis de son évolution à long terme.

Altération, érosion, régolithe, bassin versant.

Résumé en anglais

In this PhD work, the combination of the geochemical analytic and isotopic approaches with the modeling approaches has allowed to bring new insights to the understanding of the critical zone and the regolith. Concerning the regolith, this work presents a methodology to perform the analyses of the elemental geochemistry, of the mineralogy, as well as of the U-Th-Ra isotopes and of the in situ ^{10}Be cosmogenic isotope along a single weathering profile. The obtained results highlight the importance of the sampling spatial resolution for an exhaustive interpretation of the U-Th-Ra and of the in situ ^{10}Be data, especially to independently determine the key parameters of the long term regolith production and denudation rates. The two weathering profiles realized in this study furthermore show that (1) the regolith structure is relatively simple on ridge-tops and allows a continuous interpretation of the geochemical and of the mineralogical data and (2) the slope processes tend to increase the spatial heterogeneity of the regolith and of the weathering processes. In addition, the monitoring and the modeling of the surface waters allow to investigate the current weathering processes, and to understand the mechanisms involved in their recent variability. This work shows the relationship that can exist between the modifications recorded at the surface in the soil solutions and the temporal evolution of some chemical properties of the spring waters (pH, calcium concentration). The simulations also allow to understand the weak variability of the global weathering fluxes exported by the springs, in relation with the relative stability of the sodium and of the dissolved silica concentrations over the period 1990-2010. This study also demonstrates the interest of the coupling of methods providing information on the weathering and the erosion processes at different time and space scales, in particular to correctly evaluate the regolith dynamic and to position the present-day functioning of a watershed with respect to its long term evolution.

Weathering, erosion, regolith, Watershed