



HAL
open science

Etude couplée des fractionnements isotopiques du LI, B et U dans des profils d'altération : exemple du bassin versant du Strengbach (Vosges, France)

Justine Negrel

► To cite this version:

Justine Negrel. Etude couplée des fractionnements isotopiques du LI, B et U dans des profils d'altération : exemple du bassin versant du Strengbach (Vosges, France). Géochimie. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAH001 . tel-02305371

HAL Id: tel-02305371

<https://theses.hal.science/tel-02305371>

Submitted on 4 Oct 2019

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

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



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



**École doctorale des sciences de la Terre et de l'Environnement
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS)**

THÈSE

Présentée par :

Justine NEGREL

le 30 janvier 2019

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Géochimie de l'environnement**

**Etude couplée des fractionnements isotopiques du Li, B et U
dans des profils d'altération : Exemple du bassin versant du
Strengbach (Vosges, France)**

THÈSE dirigée par :

LEMARCHAND Damien MCF, HDR, Université de Strasbourg, EOST, Strasbourg

CHABAUX François Professeur, Université de Strasbourg, EOST, Strasbourg

RAPPORTEURS :

VIGIER Nathalie DR, Laboratoire d'Océanographie de Villefranche

MEUNIER Jean-Dominique DR, CEREGE, Aix-en-Provence

EXAMINATEUR :

MILLOT Romain Chercheur, BRGM, Orléans

En mémoire de Tom Bullen et Christian Di Giovanni

Remerciements

Je tiens à remercier en premier mes directeurs et co-directeurs de thèse, Damien Lemarchand et François Chabaux pour m'avoir guidé tout au long de ces trois ans. Merci pour l'attention, les conseils et la qualité de l'encadrement chacun à votre manière.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé au court de ces trois ans pour des questions de méthodologie, d'analyses ou de discussions scientifiques. Merci à Sophie R., Marie-Claire, Thierry, Mathieu, Sophie G., Colin, Anne-Désirée, Daniel, Amélie, René, Gilles, Elise, Solène et Eric. En espérant n'avoir oublié personne !

Un grand merci au BRGM, pour les quelques analyses en Li réalisées, cela m'a bien aidé !

Un grand merci et des bisous pour les thésards et post-doc avec qui j'ai partagé cette aventure, parce que sans vous cela aurait été beaucoup moins drôle ! Mylène, Anne, Arnaud, Matthias, Aurélie, Bastien, Julien, Jean-Michel, Coralie, Behshad, Ivan, Valentin, Eric, Marianna. Mais aussi pour le personnel administratif qui parviennent à faire tourner cette fac (et ça ne doit pas être simple tous les jours !!), Rosite et Cathy. Bisous à vous, vous êtes géniales !

Une pensée pour d'autres qui n'étaient pas à Strasbourg mais toujours présents malgré la distance, Aude, Léa, Hélène, Romain, Nicolas, Quentin, Vincent, Morgan, Mélanie, Julien, Simon, Maud, Paul, ... Cela fait du monde en fait, Merci !

Une autre pensée pour les belles rencontres faites en Alsace, Jonathan, Matilde, Carole, Isabelle, Juliette, Stéphanie, Manon, Marine et toutes les personnes de la Bleiche. Cela a été un plaisir de vous rencontrer.

Un grand merci pour mes parents pour les relectures, les conseils et le soutien, pour Manon et Maxime, ça n'a pas toujours été simple mais on a fait au mieux et on en sort tous grandit ! Sans vous, cela n'aurait pas été possible !!

Un message particulier pour Mathieu (et son sale caractère), on a survécu 3 ans ici, on est prêt pour le reste de notre vie ! Même si cela n'a pas été facile tous les jours on a réussi et avec brio en plus ! On est même arrivé à être deux au départ et à finir à quatre (je ne pouvais pas ne pas parler d'Hawai et de Bada'Boum...). Merci à toi d'être là !

Enfin je remercie les membres du jury pour l'attention portée à ce travail de thèse en acceptant de l'évaluer : Nathalie Vigier, Jean-Dominique Meunier et Romain Millot.

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art et Objectif de la thèse	13
1. Importance de l'étude de l'altération chimique et objectif de cette étude.....	14
1.1. L'altération chimique.....	16
1.2. Erosion mécanique	19
1.3. Les différentes approches pour quantifier l'altération	20
1.3.1. Étude de la cinétique de dissolution des minéraux.....	20
1.3.2. Quantification de l'altération d'un bassin versant par l'étude du flux sédimentaire et de la charge dissoute.....	21
1.4. Étude de l'altération à travers différents profils d'altération	22
2. Les verrous scientifiques, les objectifs et le plan de la thèse.....	23
3. Les outils utilisés dans cette étude : Etat de l'art de leur application dans le domaine de l'altération et de l'érosion.....	26
4. Les isotopes stables et l'altération chimique	27
4.1. Le lithium	27
4.2. Le bore.....	30
4.3. Les isotopes radioactifs et l'altération chimique.....	33
4.3.1. Les séries de l'uranium	33
4.3.2. Généralités sur l'uranium	36
5. Bibliographie.....	39
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes analytiques	55
1. Caractéristiques générales du bassin versant du Strengbach	56
1.1. Localisation.....	56
1.2. Caractéristiques topographiques	56
1.3. Caractéristiques climatologiques.....	56
1.4. Caractéristiques biogéographiques.....	56
1.5. Caractéristiques géologiques.....	57
1.6. Caractéristiques pédologiques	58

2. Echantillonnage et préparation des échantillons de sédiments et de sols	59
2.1. Echantillonnage et description des échantillons de sédiments	59
2.2. Description des profils d'altération	59
2.3. Préparation des échantillons de sédiments et de sols	60
2.3.1. Représentativité du quartage et du broyage d'échantillons.....	60
2.3.2. Protocole de quartage et de broyage inférieur à 53 µm d'échantillons de taille granulométrique inférieure à 6,5 mm.....	61
2.3.3. Extraction de la fraction inférieure à 2 µm.....	62
2.3.3.1. Extraction à partir de roche totale	62
2.3.3.2. Extraction à partir de la fraction de roche totale broyée à 250 µm.....	63
2.3.4. Extraction des matières en suspension dans l'eau de la rivière.....	63
3. Mesure du carbone total	63
4. Analyses des isotopes du bore, du lithium et des nucléides de la chaîne de l'uranium	64
4.1. Analyse des isotopes du bore	64
4.1.1. Fusion alcaline des échantillons solides (sols et sédiments)	64
4.1.2. Résine cationique AG SOW-X12 et résine Amberlite IRA 743	65
4.1.3. Protocole de séparation et purification du bore après fusion alcaline	66
4.2. Analyse des isotopes du lithium	66
4.2.1. Attaque acide des échantillons solides.....	66
4.2.2. Résine AG50WX12 (200-400mesh).....	67
4.2.3. Protocole de calibration et de validation de la séparation et purification du lithium pour des échantillons solides après attaques acides.....	67
4.2.4. Protocole de séparation et de purification du lithium après attaque acide	69
4.3. Analyse des isotopes des nucléides de la chaîne de l'uranium (U, Th et Ra)	70
4.3.1. Attaques acides des échantillons solides	70
4.3.2. Séparation et purification de U, Th et Ra	70
4.3.3. Mesures des concentrations en U, Th et Ra par dilution isotopique	74
5. Analyse des éléments majeurs et des éléments traces.....	75

5.1. Mise en solution des échantillons par fusion alcaline	75
5.2. Analyse en éléments majeurs et en éléments traces	75
6. Mesure des rapports isotopique des différents éléments	75
6.1. MC-ICP-MS Neptune.....	75
6.2. TIMS Triton	76
7. Analyses réalisées.....	77
8. Bibliographie.....	83
Chapitre 3 : Impact de l’hydrothermalisme sur les profils d’altération du bassin versant du Strengbach : Etude bibliographique des éléments majeurs	87
1. Définition de l’hydrothermalisme	88
2. Caractéristiques de l’hydrothermalisme dans le bassin versant du Strengbach.....	88
3. Variation de l’intensité de l’hydrothermalisme sur le bassin versant.....	89
4. Signification des coefficients de transfert des éléments majeurs dans les fractions totales de différents profils d’altération	90
5. Evolution des coefficients de transfert des éléments majeurs dans le profil d’altération HP entre 1991 et 2004.....	92
6. Conclusion	93
7. Bibliographie.....	94
Chapitre 4 : Variations of different isotopic tracers used for the study of soil alteration: Coherence and modeling of U-B-Li in the Strengbach catchment (Vosges, France)	95
1. Introduction.....	96
2. Variations of different isotopic tracers used for the study of soil alteration: Coherence and modeling of U-B-Li in the Strengbach catchment (Vosges, France).....	99
2.1. Abstract.....	99
2.2. Introduction.....	99
2.3. Site description	100
2.4. Materials and method	102
2.5. Results.....	106
2.5.1. The mineralogy of bulk samples	106

2.5.2. The mineralogy of the <math><2\mu\text{m}</math> fraction.....	107
2.5.3. Major elements concentration in bulk fraction.....	109
2.5.4. Major elements in the <math><2\mu\text{m}</math> fraction	109
2.5.5. B, Li and U concentration and isotopes in bulk fraction.....	111
2.5.6. B, Li and U concentration and isotopes in <math><2\mu\text{m}</math> fraction	112
2.6. Discussion	116
2.6.1. Comparison of bulk samples and <math><2\mu\text{m}</math> fraction.....	116
2.6.1.1. Comparison of transfer coefficients of B, Li and U relative to major elements ...	116
2.6.1.2. Compared behavior of Li, B and U isotopes along the weathering profile	117
2.6.2. Modeling the clay-size fraction as a mixture.....	122
2.6.3. Sensitivity test and robustness of the Monte Carlo modeling	127
2.6.4. Application of the MC model to soil layers	129
2.6.4.1. Mixing proportions	129
2.6.4.2. Determination of geochemical signatures of the mixing components	131
2.7. Conclusions.....	133
2.8. References	134

Chapitre 5 : Etude de la variation de l'altération chimique à l'échelle du bassin versant du Strengbach
.....**140**

1. Introduction.....	141
2. Présentation détaillée des profils étudiés dans le bassin versant du Strengbach	141
2.1. Profil du sommet	142
2.2. Profil de la pente	142
2.3. Profil HP	143
2.4. Profil VP	143
2.5. Profil PP.....	143
2.6. Profil CA	144
3 Etude de la fraction totale des profils d'altération du Sommet et de la Pente.....	144
3.1. Résultats des analyses en B et Li	144

3.1.1. Le bore	144
3.1.2. Le lithium	146
3.2. Apport de l'étude du B et du Li des fractions totales des profils d'altération dans l'étude de l'altération chimique	148
4. Etude de la fraction <math> <2\mu\text{m}</math> des profils d'altération.....	150
4.1. Résultats des analyses en B et Li	151
4.2. Etude des variations isotopiques dans la fraction <math> <2\mu\text{m}</math> des différents profils d'altération	157
4.2.1. Comparaison des rapports isotopiques du Li et du B dans ces fractions <math> <2\mu\text{m}</math>.....	157
4.2.2. Confrontation des concentrations et des rapports isotopiques du B et du Li	158
4.2.3. Modélisation des composants dans les six profils d'altération.....	162
4.2.3.1. Caractéristique du modèle	162
4.2.3.2. Variation des paramètres des composants pour les différents profils d'altération	164
4.3. Etude des trois profils d'altération du versant sud, transect ouest-est	166
4.4. Etude des trois profils du versant nord	170
5. Les différents profils d'altération dans le contexte du bassin versant.....	175
6. Conclusion	176
7. Bibliographie.....	178
Chapitre 6 : Signification du signal isotopique des sédiments par rapport au signal isotopique des sols par l'étude des isotopes du B et du Li	180
1. Introduction.....	181
2. Résultats	182
2.1. Fraction totale des sédiments de fond	182
2.2. Fraction <math> <2\mu\text{m}</math> des sédiments de fond et des matières en suspension	183
3. Comparaison des fractions totales des profils d'altération avec les fractions totales des sédiments de fond	185
4. Comparaison de la fraction <math> <2\mu\text{m}</math> des profils d'altération avec les sédiments de fond et les matières en suspension - Discussion préliminaire et conclusion.....	188

5. Bibliographie.....	196
Conclusion générale et perspectives	198
1. Conclusion	199
2. Perspectives.....	203
3. Bibliographie.....	205
Annexes	208
1. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions <2 μm des différents profils d'altération, les sédiments de fond et les MES.	209
2. Résultats d'analyses des isotopes U-Th-Ra pour les fractions <2 μm des profils d'altération de la Pente et du Sommet et des sédiments de fond et début d'interprétation des données Th-Ra.....	210
3. Résultats de la détermination semi-quantitative par DRX des proportions des différents minéraux argileux de la fraction <2 μm du profil du Sommet.	221
4. Résultats d'analyses des éléments majeurs des fractions <2 μm du profil d'altération du Sommet.	222
5. Résultats de la détermination semi-quantitative par DRX des proportions des différents minéraux de la fraction <2 μm du profil du Sommet.	223
6. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions triées granulométriquement des profils HP, VP et des sédiments de fond.....	224
7. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions totales des profils d'altération de la Pente et du Sommet et des Sédiments de fond.....	225

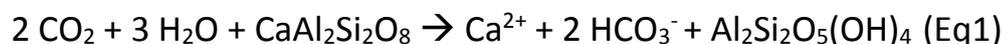
Chapitre 1 : Etat de l'art et Objectif de la thèse

1. Importance de l'étude de l'altération chimique et objectif de cette étude

Dans le contexte actuel d'anthropisation constante des surfaces continentales et de perturbation climatique, il est important de comprendre comment fonctionne les surfaces continentales à l'interface entre la lithosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. L'étude de ces surfaces continentales et de leur évolution est donc primordiale et l'appellation zone critique pour ces surfaces continentales montre bien l'importance et l'enjeu actuel de leur étude (Chorover et al., 2007 ; Anderson et al., 2007 ; Brantley et al., 2007).

La morphologie des surfaces continentales est principalement contrôlée par les mécanismes d'érosion physique bien que cette érosion soit intimement liée avec l'altération chimique comme montré par Kirkby et Carson (1972). En effet, l'altération chimique joue un rôle critique dans la fragilisation des roches continentales, facilitant leur division et facilitant l'érosion physique notamment sous les glaciers (Allen et al., 2001) ou sur les plates formes océaniques (Trenhaile, 2001). Mais l'inverse se produit également, l'érosion physique augmente les flux d'altération chimique des minéraux en exposant des minéraux frais à des solutions sous-saturées après que les minéraux altérés aient été érodés (Gaillardet et al., 1995 ; Kump et al., 2000 ; Nesillot et al., 2002 ; Drever, 2005 ; Maher et al., 2009).

Les roches silicatées représentent plus de 90% des roches à la surface des continents (Mackenzie et Garrel, 1971). L'altération chimique des silicates, associée à l'érosion physique, ne joue pas seulement un rôle important dans la morphologie des paysages mais présente aussi un rôle majeur dans la régulation du dioxyde de carbone (CO₂; Garrel, 1983). En effet, ce processus, contrôlé par le taux de réaction de dissolution des minéraux au contact de l'acide carbonique entraîne différentes réactions d'altération en fonction des minéraux silicatés altérés, comme par exemple l'anorthite qui est altérée en kaolinite suivant la réaction d'altération suivante (Eq1 ; Donnadiou et al., 2004 ; Beaulieu et al., 2010) :



L'altération chimique des minéraux silicatés piège du CO₂ atmosphérique, entraînant une régulation du climat à l'échelle des temps géologiques (Berner et al., 1983 ; Berner, 2003 ; Walker et al., 1981). L'étude de l'altération des granites apporte aussi des informations sur la géomorphologie des reliefs qui sont fortement modifiés par l'érosion et qui sont donc dépendants des taux d'altération (Bouchard et Jolicoeur, 2000).

La couche de produits d'altération située entre la roche saine et le contact avec l'atmosphère est appelée régolithe. Elle se développe par équilibre entre l'altération chimique de la roche mère qui se désagrège et produit des phases minérales secondaires et l'érosion physique qui exporte ces

dernières. Le régolithe est donc l'interface entre la roche et le sol et est défini comme l'ensemble des formations géologiques meubles ou consolidées dont la genèse ou les propriétés actuelles résultent de processus supergènes (interactions entre la lithosphère et l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère, Prognon et al., 2011) et forme donc le substrat des sols. Ces derniers sont définis comme la partie sommitale de la lithosphère, formés de minéraux, d'air, de matière organique et d'organismes vivants et caractérisés par des propriétés physiques, chimiques et biologiques (Wyns et al., 2014). L'évolution sol-régolithe est donc étroitement liée aux conditions climatiques (Bazilevskaya et al., 2013) et en particulier avec la quantité d'eau et la température qui sont des paramètres majeurs de l'altération chimique. Le climat et la roche mère ne sont pas identiques partout à la surface de la Terre, d'où des différences significatives au niveau des sols et des régolithes. En fonction de différents paramètres comme la température ou la quantité de précipitation, un réajustement thermodynamique des minéraux au travers de différents processus d'altération chimique se produit (Nesbitt et Young, 1984 ; White et Brantley, 2003 ; Violette, 2010 ; Voinot, 2012). La plupart des minéraux constitutifs des roches ignées sont cristallisés dans des conditions de pression et de température très différentes de celles de la surface terrestre. Ces minéraux ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les conditions de surface et les processus d'altération correspondent à une modification spontanée et irréversible de ces minéraux pour qu'ils retrouvent un équilibre thermodynamique avec les conditions de la surface terrestre. Dans le cas des minéraux silicatés provenant, par exemple, de roches plutoniques comme les granites, ces processus d'altération entraînent généralement une libération d'une partie des éléments chimiques mobiles dans la solution et en parallèle, une formation de phases secondaires qui sont principalement formées de minéraux argileux ou d'oxydes métalliques.

Les processus d'altération sont donc des mécanismes qui décomposent et désagrègent les roches en grains qui seront ensuite érodés et transportés sous forme de sédiments et de constituants dissous. Ces processus peuvent être chimiques ou physiques et, dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux processus chimiques et à l'empreinte isotopique qu'ils laissent dans les phases solides résiduelles. Ces processus d'altération sont nombreux (Regüés et al., 1995 ; Buss et al., 2005) et vont variés en intensité (l'hydrolyse et ses trois stades d'intensité) et font intervenir différents mécanismes (argiluviation, solonisation, podzolisation, ...). Il en résulte une grande variété de types de sol à la surface de la Terre, tous caractérisés et regroupés dans une base de références mondiales des types de sol (Bockheim et Gannadiyev, 2000 ; Bouwman, 1990 ; Rossiter, 2007 ; Agriculture Organization for the United Nation, 1998 ; Spaargaren et al., 1998).

La fraction minérale du sol peut être divisée en différentes parties, à savoir des minéraux primaires ayant résistés à l'altération, des minéraux transformés résultant des interactions eau/roche

présentes ou passées et les minéraux néoformés, c'est à dire précipités à partir de la solution de sol (Tardy et al., 1973 ; Brimhall et Dietrich, 1987 ; Duchafour, 1997 ; Johnson et Watson-Stegner, 1987 ; Yoo et al., 2009). Des phases organiques, des gaz, de l'eau et des microorganismes viennent compléter les composants de ces sols (Duchafour, 1997). La vitesse de production du régolithe dépend de l'intensité des processus d'altération que subit la roche-mère.

Les réactions d'altération de la roche mère conduisant au développement du régolithe ont une importance capitale pour les écosystèmes car elles conditionnent la formation des sols et ainsi la disponibilité des éléments chimiques pour les organismes vivants (Barrios, 2007 ; Rock, 2010). Ainsi, dans des conditions de stabilité environnementale, les processus ayant lieu dans les sols peuvent être groupés en trois niveaux. Un premier niveau comprend les processus qui délimitent les sols des autres sous-systèmes de la biosphère. Un deuxième niveau comprend les processus qui dépendent des entrées et sorties, des transferts, des translocations et des transformations de l'énergie et de la matière (argiluviation, podzolisation, silicification, ...). Enfin un troisième niveau comprend les micro-processus et les processus spécifiques comme la fixation de l'azote, l'oxydation et la réduction du Fe et du Mn (Gennadiyev, 1990 ; Bockheim et Gennadiyev, 2000).

1.1. L'altération chimique

L'altération chimique dépend au premier ordre de la lithologie et de l'hydrologie mais aussi de la biologie, ces deux derniers facteurs étant liés au contexte bioclimatique propre à chaque site géographique (White et Blum, 1995 ; White et al., 2006).

L'un des processus d'altération majeurs des silicates est le processus d'hydrolyse dont l'intensité varie en fonction du climat et qui est extrêmement dépendant de l'apport en eau. L'hydrologie est donc un facteur majeur dans la compréhension des processus d'altération de la surface terrestre.

Le processus d'hydrolyse comprend trois stades : bisiallisation, monosiallisation ou allitisation (Fusheng et al., 1995 ; Dubroeuq et al., 1988 ; Clément, 1989 ; Jouaffre, 1989 ; Pedro, 1983 ; Tardy, 1971).

- La bisiatillisation correspond à un lessivage partiel de la silice et des cations basiques, entraînant la formation de minéraux argileux de type 2/1 ;
- La monosiallisation correspond à un lessivage plus important où les cations basiques sont totalement éliminés ainsi qu'une part importante de la silice ; il se forme alors des minéraux argileux de type 1/1 ;
- L'allitisation correspond au stade le plus avancé de l'hydrolyse, celle-ci étant alors totale ; la silice et les cations sont totalement lessivés, l'alumine précipite alors, formant principalement des hydroxydes d'aluminium (gibbsite, boemite, ...).

Dans les zones à climat tempéré comme le bassin versant du Strengbach dans les Vosges qui est le bassin sur lequel est réalisée cette étude, le processus d'hydrolyse le plus courant est le processus de bisiallisation (Figure 1). Ce processus entraîne une dégradation partielle des minéraux primaires et la néoformation de minéraux pédogéniques secondaires principalement de type minéraux argileux dont la nature peut être variable en fonction du climat, de la nature de la roche mère et de l'hydrologie (Pedro, 1983, Mortatti et al., 2008). D'autres processus comme l'oxydation sont dépendants de l'hydrologie et entraînent la formation d'oxydes.

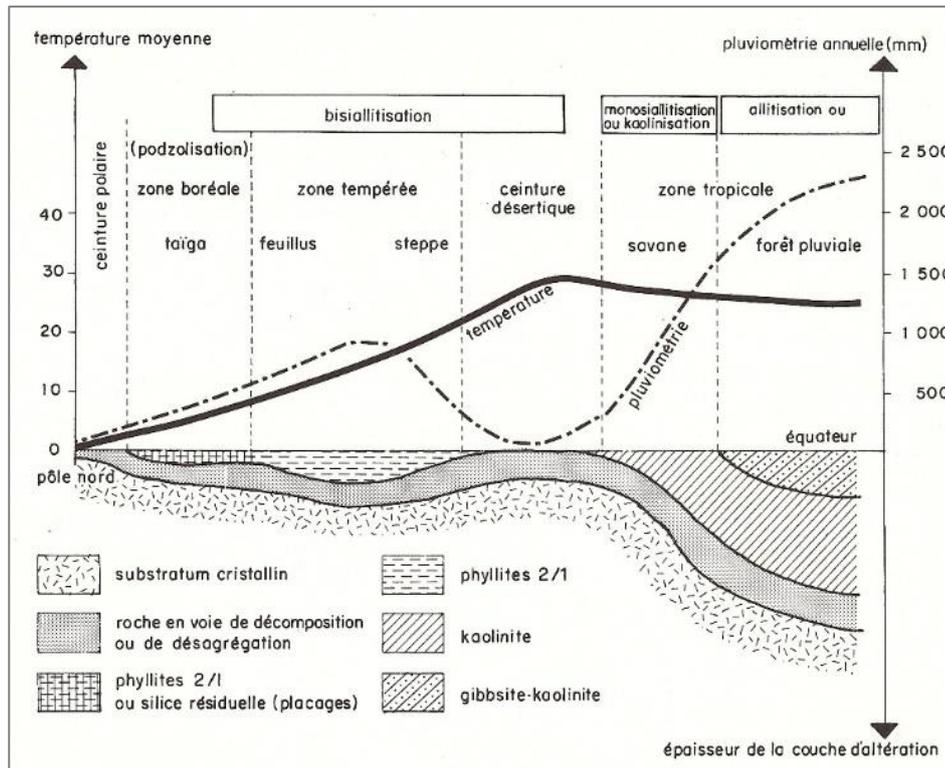


Figure 1 : Différentes intensités du processus d'hydrolyse en fonction de l'hydrologie et du climat ("Eléments de Géologie" - Ch. Pomerol - Ch. Bellair).

Le couvert végétal a un impact important sur le sol et son évolution ainsi que sur l'altération chimique et l'érosion physique, la végétation étant liée directement aux conditions climatiques puisqu'elle dépend du flux d'eau disponible (Gerten et al., 2004 ; Kucharik et al., 2000 ; Alexandre et al., 1997) mais aussi parce qu'elle contrôle l'évapotranspiration et donc impacte directement la quantité d'eau qui circule dans le régolithe. Différentes études comme par exemple Augusto et al. (2000) et Turpault et al. (2007 et 2008) ont montré que le type de végétation avait un impact sur les taux de dissolution des minéraux des sols à travers leur impact sur l'acidité des sols mais aussi que certains minéraux comme les argiles pouvaient enregistrer des variations environnementales à très petite échelle, à la fois spatiale et temporelle. Ces variations sont liées aux fonctionnements biologiques des sols par une modification de leur capacité d'échange cationique (CEC) avec une

dissolution préférentielle des minéraux qui aurait lieu au printemps alors que d'autres processus comme l'hydroxylation de l'aluminium interstratifié dans les minéraux argileux semble être spécifiquement un processus d'hiver. L'effet de la végétation sur l'altération chimique est aussi marqué par la modification des mécanismes et vitesses de dissolution des minéraux des sols par les exsudats racinaires ou autres fluides altérants sécrétés par les micro-organismes (acides organiques, ligands, ...). La rhizosphère qui est une zone biologiquement très active des sols, est ainsi responsable de plus de 50% du flux d'altération d'un sol acide alors qu'elle ne représente que 1% du sol global (Berthelin, 1988 ; Hinsinger et al., 1992 ; Calvaruso et al., 2007). La végétation a aussi un impact directement sur la roche en permettant la fracturation de celle-ci par contrainte mécanique.

La lithologie, et en particulier la minéralogie, la porosité et la présence de fractures de la roche-mère exercent un contrôle important sur les réactions d'altération (Heckman and Rasmussen, 2011). En fonction du type de roche, certaines vont présenter une altération plus ou moins facile comme les roches salines et évaporitiques qui se dissolvent au contact de l'eau (Gaillardet et al., 1999a). Les roches silicatées comme les granites se caractérisent par une résistance plus importante aux processus d'altération car les minéraux comme le quartz, les différents types de feldspaths (potassique, sodique, ...), les micas ou encore les minéraux accessoires ont une résistance plus élevée, associée à une vitesse d'altération chimique lente et donc impossible à observer à l'échelle humaine. Ces roches silicatées ont aussi un comportement différent face à l'altération chimique, ce qui fait de ces roches des traceurs très intéressants de cette altération chimique. En effet, une faible vitesse d'évolution des interactions eau-roche dans les granites favorise la dissolution des minéraux primaires et la formation de minéraux secondaires comme les minéraux argileux. Les caractéristiques physiques et chimiques de ces derniers dépendant de l'altération chimique et de son intensité, l'étude des granites est donc très intéressante pour étudier les régimes d'altération. Par exemple, Chesworth (1979) indique que lors de l'interaction entre un granite et une eau de surface, de nombreux processus de dissolution/précipitation peuvent avoir lieu comme la podzolisation qui correspond à une dégradation des minéraux argileux par des acides organiques et à la formation de complexes entre les molécules organiques et les métaux. Ces complexes sont ensuite lessivés par la circulation des eaux et peuvent atteindre le stade de la ferrallitisation qui correspond à une accumulation d'oxydes de fer et d'aluminium dans des sols tropicaux où l'altération chimique est intense et où les silicates ont été totalement altérés (Gac, 1980 ; Gac et Pinta, 1973). La composition chimique des sols formés sur des granites dépend directement de la composition chimique et donc minéralogique de la roche-mère granitique (Cullers, 1988) mais aussi de manière importante du climat (Braga et al., 2002 ; Ojanuga, 1973 ; Tardy et al., 1973). Des sols formés par exemple sous des climats tropicaux et sous des climats tempérés seront différents même si la roche-mère est granitique.

La minéralogie de la roche mère a donc un impact direct sur les sols qui se forment sur celle-ci mais aussi sur les eaux de surface qui y circulent. L'exemple du granite de Margeride situé dans le Massif Central montre que les circulations d'eau dans les granites sont très complexes et l'étude des zones granitiques et de leur altération est aussi importante pour comprendre et protéger les ressources en eaux (Négre, 1999 ; Négre, 2006).

Le facteur thermique a un rôle qui ne doit pas être négligé dans l'altération chimique. La température a un impact sur la végétation mais aussi sur l'altération du régolithe, car elle influence les réactions chimiques. Cependant, des études récentes tendent à modérer l'influence de la température sur l'évolution de l'altération dans le régolithe (Maher et al., 2011 ; Suresh et al., 2013). En effet, la relation entre la température et l'altération chimique est difficile à établir clairement bien que de nombreuses fois étudiées dans beaucoup de bassins versants expérimentaux (Huh and Edmond, 1999 ; Riebe et al., 2001). La vitesse de libération de certains éléments durant l'altération chimique serait ainsi plus ou moins rapide en fonction de la température mais cette vitesse de libération ne serait pas uniquement dépendante de la température mais aussi d'autres facteurs comme la solubilité de l'élément, le cycle biologique des nutriments ou l'acidification du milieu (White et al., 1999 ; Riebe et al., 2004 ; White et Blum, 1995 ; Dupré et al., 2003). La température est donc un facteur non négligeable impactant l'altération chimique mais elle est toujours reliée à d'autres facteurs comme l'acidification des sols ou la pluviométrie.

1.2. Erosion mécanique

L'impact des grandes orogénèses sur les flux d'altération et sur le climat souvent envisagé de façon conceptuelle (Walker et al., 1981 ; Raymo et al., 1988 ; Raymo and Ruddiman, 1992 ; Marshall et al., 1988) a entraîné de nombreuses études pour comprendre le lien entre l'altération chimique et l'érosion mécanique. L'érosion mécanique augmente la surface de contact des minéraux exportés avec la solution et permet de garder des minéraux « frais » et peu altérés en surface, ce qui favorise l'altération chimique de ces minéraux. Différents régimes érosifs peuvent être définis en fonction de l'intensité de l'érosion physique par rapport à l'altération chimique. Un premier régime qui est limité par la cinétique d'altération des minéraux, est défini par une capacité érosive suffisante pour maintenir l'apport en matériel érodé soumis à l'altération chimique. Le flux d'altération sera ici sensible aux conditions climatiques et à la nature de la roche-mère. Un second régime présente une érosion physique faible comparée à l'altération chimique. Les minéraux pédogéniques et les résidus de l'altération chimique s'accumulent alors dans le régolithe pouvant aller jusqu'à l'isolation de la roche-mère de la circulation des eaux de surface. Ce second régime se retrouve principalement dans les régions tropicales où les flux d'altération sont faibles malgré des précipitations pouvant être importantes (Gaillardet et al., 1999 ; West et al., 2005).

1.3. Les différentes approches pour quantifier l'altération

Différentes approches ont été appliquées pour étudier et quantifier les processus d'altération dans le milieu naturel et en particulier le bilan entre les réactions de dissolution qui dispersent les éléments dans l'environnement et les réactions de précipitation qui les concentrent dans des phases solides.

1.3.1. Étude de la cinétique de dissolution des minéraux

L'étude de la vitesse de dissolution des minéraux a pour objectif d'amener des informations sur la rapidité d'évolution de l'altération chimique et des facteurs qui impactent cette vitesse de dissolution. Des calculs théoriques de la cinétique de dissolution des minéraux ont ainsi été réalisés dans différentes études basées sur des exemples naturels ou des expériences de laboratoire. D'autres études basées sur l'extrapolation d'expériences de dissolution entre les expériences de laboratoire et l'environnement naturel ont aussi été réalisées et ont montré qu'il existe toujours une différence entre les vitesses de dissolution mesurées en laboratoires et celles du milieu naturel (Lasaga et al., 1994 ; Chorover et Amistadi, 2001 ; Oelkers, 2001 ; Oelkers et Schott, 2001 ; White et al., 2001 ; Murakami et al., 2003 ; White et al., 2003 ; Maher et al., 2004 ; Maher et al., 2006 ; Yokoyama et Matsukura, 2006 ; Ferrier et al., 2010 ; Hellmann et al., 2010 ; Hellmann et al., 2010 ; Hellmann et al., 2012). Ces différences de vitesse observées pourraient être dues à la réduction de la réactivité des surfaces minérales (Daval et al. 2018), ce qui implique que la vitesse de dissolution des minéraux pourrait être contrôlée par les propriétés de surfaces des minéraux. Enfin des dernières études ont été réalisées à partir d'expériences en laboratoire portant sur la dissolution de différents minéraux en faisant varier les conditions thermodynamiques et ont proposé des mécanismes de dissolution de certains minéraux en fonction du pH (Busenberg et Clemency, 1976 ; Wieland et Stumm, 1992 ; Bullen et al., 1998). Les simulations 1D ne sont pas idéales pour modéliser la vitesse de dissolution car différents paramètres comme la variabilité du champ d'écoulement ou le mélange transversal ne peuvent pas être pris en compte. Par contre, d'autres modèles comme le modèle de WITCH qui s'appuie principalement sur les lois cinétiques de laboratoire ont pu être utilisés avec succès pour simuler les processus d'altération dans des profils de sol du bassin versant du Strengbach. Ce modèle a permis de modéliser le comportement général des principales espèces comme le silicium qui est presque totalement contrôlé par la précipitation/dissolution des minéraux secondaires dans la zone racinaire. Pour affiner ces modélisations, des données fiables sur le taux de précipitation des minéraux argileux, mais également une connaissance des produits de solubilité des phases solides faiblement cristallines susceptibles de se former dans les sols devient nécessaire. D'autres modèles comme le modèle de TST a montré que l'analyse des vitesses de dissolution des minéraux silicatés dans les systèmes naturels doit prendre en compte les vitesses mais aussi les solubilités des phases secondaires (Bouissonié et al., 2018 ;

Godderis et al., 2006 ; Maher et al., 2006 ; Navarre-Sitchler et al., 2011 ; Steefel et al., 1994). Ces nouvelles approches ont un intérêt grandissant dans l'étude de l'altération des roches.

1.3.2. Quantification de l'altération d'un bassin versant par l'étude du flux sédimentaire et de la charge dissoute

L'étude de la fraction sédimentaire transportée par les rivières drainant un bassin versant permet une autre approche de l'étude de l'altération dans le régolithe. Ces études sont principalement basées sur des outils géochimiques utilisant les éléments majeurs ou traces mais aussi des outils isotopiques comme B et Li qui sont deux des outils isotopiques utilisés dans ce travail de thèse (Nesbitt et al., 1996 ; Yang et al., 2004 ; Stallard et al., 1983 ; Bouchez et al., 2012 ; Vigier et al., 2009 ; Bayon et al., 2009 ; Millot et al., 2010 ; Dellinger et al., 2015). L'intérêt de ces différents outils est qu'ils permettent non seulement d'apporter des informations sur l'altération chimique mais aussi de quantifier l'intensité de cette altération et donc de remonter aux régimes d'altération. L'étude des sédiments a montré que leur utilisation pouvait être compliquée de par le fait que le degré d'altération des particules de rivières actuelles ne correspond pas à la plupart des charges dissoutes sur la rivière provenant de l'altération des roches silicatées (Gaillardet et al., 1999b). Cette différence est due au fait que les sédiments en suspension dans la rivière intègrent l'ensemble de l'histoire de l'altération des roches dans le bassin versant et pas seulement l'altération actuelle (West et al., 2005 ; Rasmussen et al., 2011 ; Bouchez et al. 2011). Les sédiments sont d'un intérêt important pour déterminer les sources d'où ils proviennent, ce qui peut donner des informations sur l'érosion physique ayant lieu dans des parties spécifiques d'un bassin versant (Eker et al., 2018 ; Garzanti et Resentini, 2016). L'étude des sédiments est aussi associée à l'étude de profils d'altération pour comparer les informations portées par ces différents types d'échantillons. Par exemple, Nesbitt et Markovics (1997) étudient l'altération chimique d'un granite australien (Toorongu) à travers l'étude de profils d'altération et de sédiments et montrent que la composition des différentes fractions granulométriques (sables et argiles) est dépendante de l'altération chimique subie par la roche mère. Les sables et les argiles donnent des informations sur la source de cette fraction mais aussi sur l'altération chimique subie au cours de l'altération de la roche mère. La globalité des sédiments montre un appauvrissement en éléments majeurs principalement les métalloïdes (As, Fe, Sb, Ga, ...). Les profils d'altération du Toorongu montrent une variation entre la zone profonde qui semble enrichie en éléments métalloïdes par rapport à la roche mère et la zone de surface, qui serait un réservoir en éléments métalloïdes qui y sont accumulés suite à l'altération de la roche mère.

L'étude de la composition chimique de la charge dissoute des rivières montre que la reconstitution des taux de l'altération chimique, qui a eu lieu dans un bassin versant, est possible avec les outils isotopiques comme par exemple le Sr en traceur de source (Négrelet et al., 1993 ; Allègre et al.,

1996 ; Gaillardet et al., 1999 ; Gaillardet et al., 1997 ; Lupker et al., 2012) et les éléments majeurs. Cela implique toutefois de pouvoir caractériser avec précision la chimie des eaux de surface (Millot et al., 2002 ; Sarin et al., 1989 ; Louvat et Allègre, 1997). Différents outils isotopiques peuvent être utilisés comme le Sr, Nd ou les isotopes cosmogéniques (Von Blanckenburg, 2006). Gaillardet et al. (1999a) montrent qu'au premier ordre, les signatures élémentaires et isotopiques des cours d'eau peuvent être interprétées comme un mélange entre les différentes roches-mères qui sont drainées.

1.4. Étude de l'altération à travers différents profils d'altération

Une autre approche pour l'étude de l'altération des roches à la surface de la Terre consiste en l'étude de profils d'altération de profondeur variable. Certaines études démontrent l'utilité d'outils comme les éléments majeurs et traces mais aussi la quantification minérale par Diffraction des Rayons X (DRX) comme les études de Mongelli (1993), Brantley et al. (2011), White (2002), White et al. (2001). White (2002), tout comme Fichter et al. (1998), utilisent les éléments majeurs ainsi que des caractéristiques physiques des sols (ρ) pour étudier à travers une approche de calcul de l'altération chimique des minéraux silicatés des régolithes, l'altération de la biotite dans deux profils d'altération (Panola et Rio Icacos) pour déterminer des taux d'altération de ce minéral.

Les éléments traces et majeurs sont quant à eux plus souvent utilisés pour évaluer l'intensité de l'altération (Gaillardet et al., 1999 ; Bahlburg and Dobrzinski, 2009 ; Bouchez et al., 2011 ; Garzanti et al., 2011 ; Bouchez et al., 2012 ; Bouchez et al., 2013) mais leurs interprétations, même couplées à des analyses minéralogiques, sont souvent rendues difficiles par l'hétérogénéité chimique des sources et l'interdépendance des paramètres (Goldberg and Humayun, 2010 ; Li and Yang, 2010). En 2001, White et al. démontrent qu'il est possible de relier des variations des éléments majeurs avec l'évolution des minéraux présents dans un profil en fonction des différentes parties de ce sol (roche-mère, saprolite et sol ; Figure 2).

White et al. (2001) et Négrel (2006) montrent aussi qu'il est possible d'extrapoler des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et de les relier avec les variations du plagioclase résiduel. Les analyses par DRX servent de base pour comprendre et développer les outils isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ avec pour objectif de construire un modèle d'évolution des feldspaths dans les régolithes granitiques.

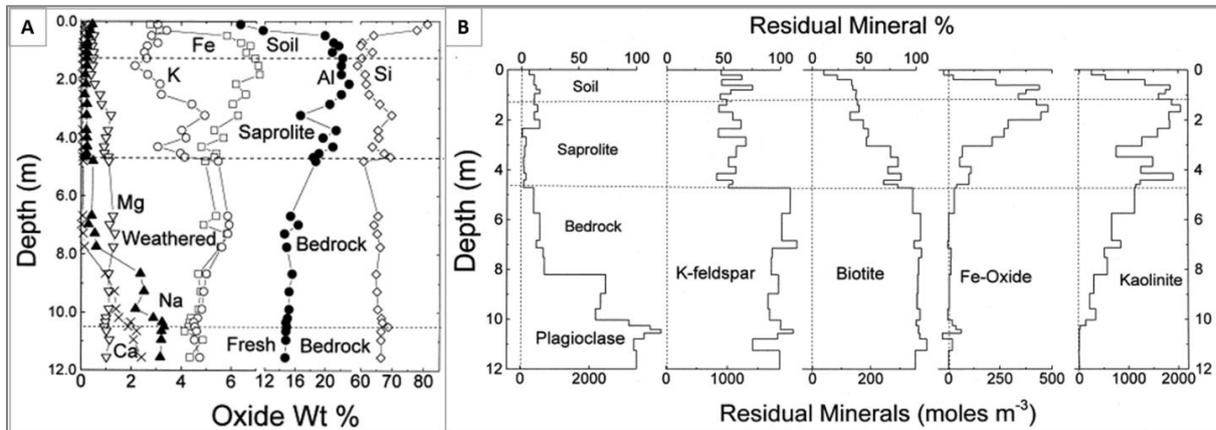


Figure 2 : Etude de l'évolution d'un profil d'altération, A : Distribution élémentaire en fonction de la profondeur dans le régolithe de Panola (White et al., 2001) ; B : Distribution des minéraux résiduels en fonction de la profondeur dans le régolithe de Panola (White et al., 2001).

Ces profils d'altération sont aussi utilisés pour reconstituer l'évolution temporelle d'un régolithe avec l'étude d'Ackerer et al. (2016) combinant des analyses in situ en ^{10}Be et les déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra mais aussi pour suivre l'évolution physico-chimique et micromorphologique qui a lieu en fonction de la profondeur dans le régolithe (Eswaran et Bin, 1978).

2. Les verrous scientifiques, les objectifs et le plan de la thèse

La synthèse exposée ci-dessus permet de mettre en avant au moins trois verrous scientifiques que ce travail tentera de lever. Tout d'abord, il y a encore des pans de méconnaissances de l'altération chimique à toutes les échelles d'observation et en particulier sur les processus. Le traçage des sources, que ce soit des fractions dissoutes transportées par les rivières ou des particules, a déjà été largement mené avec les outils de la géochimie élémentaire ou des isotopes qui ne fractionnent pas durant les processus de précipitation/dissolution (Sr, Pb...). Il y a donc un besoin d'utiliser des outils qui permettent une approche de ces processus d'altération afin de mieux les comprendre. Pour cela, l'utilisation de différents outils isotopiques qui fractionnent durant les processus de précipitation/dissolution comme ceux du B, Li et U est d'intérêt.

Ensuite, passer d'un petit bassin versant bien contraint, avec une lithologie bien évidente, à un grand bassin versant, où la variabilité lithologique est plus importante, est moins favorable à l'étude des processus car se greffe en plus le problème temporel de connexion entre transport de produits de l'érosion et de ceux de l'altération. En effet les particules sont produites dans des profils d'altération à grande échelle qui peuvent être érodés bien après leur création, rendant les calculs de flux d'altération plus difficile. Un petit bassin est un vecteur d'informations couplées plus approchable en prenant en compte les profils d'altération et les exportations de sédiments à l'exutoire du bassin, et

surtout par l'utilisation de la fraction $<2\mu\text{m}$ qui permet de coupler altération et érosion. Cette fraction fine se forme dans les profils d'altération en tête de bassin et est exportée par la suite.

Enfin il y a un besoin de développer des modèles qui reproduisent les processus observés dans la nature tels que l'altération chimique. C'est un besoin encore plus important dans le cadre de la mise en application des différents outils isotopiques qui fractionnent durant les processus de précipitation/dissolution comme ceux du B, Li et U. Cette capacité à mettre en équation le comportement de différents outils isotopiques est importante dans la compréhension des processus qu'ils tracent.

Cette thèse se place dans la continuité des études scientifiques sur la compréhension et la quantification des processus d'altération dans les sols à travers l'étude de profils d'altération (Ackerer et al., 2016 ; Suhr et al., 2018 ; Brantley et al., 2011 ; Lemarchand et al. 2012). De nombreux travaux ont mis en avant la grande variété d'outils géochimiques comme les éléments majeurs, les éléments traces ou différents outils isotopiques pouvant être utilisés dans l'étude de l'altération, de son intensité et des processus de dissolution/précipitation qu'elle engendre principalement dans les fractions totales (Pearce et al., 2012 ; Dubinina et al., 1997 ; Dever et al., 1987) mais aussi sur la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$. Celle-ci démontre l'utilité de son étude de par les minéraux qu'elle contient et qui sont en partie les minéraux pédogéniques comme les argiles (Vigier et al., 2007 ; Robert et Tessier, 1992 ; Singer, 1980 ; Regmi et al., 2013). Cependant, aucune étude n'a encore réalisé une comparaison de ces nouveaux outils isotopiques dans l'étude de l'altération des sols dans un bassin versant élémentaire en se basant principalement sur l'étude des fractions $<2\mu\text{m}$ et donc de manière moins importante sur les fractions totales.

L'objectif de cette thèse est donc de comparer différents outils isotopiques (Li, B et U) dans plusieurs profils d'altération d'un même bassin versant, afin de comprendre les informations spécifiques portées par chacun de ces traceurs face à l'altération chimique pour dégager un schéma global de fonctionnement de ces outils pour ensuite le relier au régime d'altération.

Ce travail de thèse est centré sur l'étude de six profils d'altération du bassin versant expérimental du Strengbach, situé dans le massif des Vosges, sur la commune d'Aubure au nord-est de la France. Ce bassin versant et les différents profils d'altération étudiés sont présentés dans les chapitres 2 et 5.

Cette thèse est divisée en trois grandes parties :

- La première partie est centrée sur l'étude approfondie des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ d'un profil d'altération (e.g. le profil du Sommet), en partie étudié par Ackerer (2017) dans son travail de thèse ; l'objectif de l'étude de ce profil est de pouvoir comparer de manière approfondie la réponse des différents outils isotopiques choisis (Li, B et U) durant l'altération

chimique dans un profil et ainsi de dégager les mécanismes moteurs des fractionnements isotopiques de chacun de ces éléments pour faire le lien entre la réponse de ces outils face à l'altération chimique, ses processus de dissolution/précipitation et son intensité pour remonter au régime d'altération.

- La deuxième partie porte sur l'étude de la variabilité spatiale de l'altération dans le bassin versant du Strengbach. Cette partie permettra de développer les observations réalisées sur le profil du Sommet et de les appliquer sur cinq autres profils d'altération répartis sur l'ensemble du bassin en se concentrant sur la fraction $<2\mu\text{m}$. Cela permettra de voir si les observations faites sur les processus et leurs intensités dans le premier profil se retrouvent dans les autres profils et si nous sommes capables de déterminer d'autres processus de dissolution/précipitation et de suivre leurs intensités.
- La dernière partie de ce travail porte sur une étude préliminaire des sédiments échantillonnés à l'exutoire du bassin versant. L'objectif est de regarder de manière préliminaire comment évolue le signal isotopique de l'altération chimique acquis dans les profils d'altération au cours du transport sédimentaire et s'il est possible de déterminer le régime d'altération d'un bassin versant à partir des sédiments de ce même bassin.

Ce travail s'articulera autour des chapitres suivants qui font suite à ce chapitre 1 :

- Le chapitre 2 présentera les connaissances actuelles acquises sur le bassin versant du Strengbach, ainsi que sur les méthodes d'échantillonnage et les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail de thèse.
- Le chapitre 3 est basé sur une étude de l'hydrothermalisme et de son impact sur la roche-mère du bassin versant du Strengbach à partir des thèses et articles réalisés entre les années 1990 et 2005, période pendant laquelle l'hydrothermalisme et la roche mère ont été particulièrement étudiés sur le bassin versant du Strengbach.
- Le chapitre 4 portera sur l'étude approfondie d'un profil d'altération où les différents outils isotopiques (Li-B-U) seront utilisés pour obtenir un maximum d'informations sur l'altération, les mécanismes de fractionnements isotopiques au cours de l'altération chimique et leurs intensités et remonter au régime d'altération du profil. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article qui sera soumis à une revue internationale à comité de lecture dont le choix est en cours de finalisation.
- Le chapitre 5 portera sur la variabilité de l'altération dans un bassin versant par l'étude de cinq autres profils d'altération répartis sur le bassin versant du Strengbach. Les connaissances acquises dans le chapitre 4 seront utilisées dans ce chapitre.

- Le chapitre 6 est une étude préliminaire des sédiments pour définir l'impact du transport sédimentaire sur le signal isotopique de l'altération chimique étudié dans le chapitre 4.

3. Les outils utilisés dans cette étude : Etat de l'art de leur application dans le domaine de l'altération et de l'érosion

Depuis les années 60, les outils isotopiques sont développés dans différents domaines allant de la médecine à la géochimie. L'étude de l'altération chimique est particulièrement propice à l'utilisation de ces nouveaux outils avec l'utilisation d'isotopes stables ou d'isotopes radioactifs/radiogéniques de par le fractionnement isotopique associé à la formation des minéraux secondaires comme pour le B et le Li ou associé à la dissolution des minéraux primaires comme pour l'U.

Les isotopes stables ou radiogéniques sont utilisés de différentes manières en fonction de leurs caractéristiques. Les isotopes du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), et du Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) sont des isotopes principalement utilisés comme traceurs des sources qui alimentent en particules solides ou en éléments dissous les systèmes hydrologiques (Singh et al., 2006 ; Yani, 2006 ; Galy et al., 2010) et de l'altération chimique des roches (Edmond, 1992 ; Kessarkar et al., 2003 ; Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Aubert et al., 2001 ; Blum et Erel, 1997) du fait qu'ils ne fractionnent pas lors de la dissolution des minéraux et de la précipitation des minéraux secondaires. Ces isotopes peuvent aussi donner des informations sur l'enregistrement de changements climatiques anciens comme l'étude de Martin et Macdougall (1995) sur l'étude de la limite Permien/Trias et les changements climatiques qui ont eu lieu à cette période. Ils ont mis en avant une valeur minimale du Sr pour le Phanérozoïque puis une augmentation de ce rapport isotopique durant le Trias. Leur modèle a permis de déterminer que les variations du rapport isotopique du Sr dans l'eau de mer au cours de cette période étaient principalement dues à une variation du Sr dans les fleuves. Les données du Nd ont appuyé cette théorie d'un flux isotopique des rivières plus « continental » mais la quantification de l'ampleur de ce changement isotopique n'a pas été facilement réalisable. Le permien aurait donc été influencé par des changements de l'intensité des intempéries associées à d'autres facteurs de forçage climatique, telles que l'augmentation de la concentration de CO_2 qui a entraîné un réchauffement de la planète et une augmentation de l'humidité.

D'autres isotopes stables comme principalement le B ($\delta^{11}\text{B}$) et le Li ($\delta^7\text{Li}$) mais aussi ceux du C ($\delta^{13}\text{C}$), du S ($\delta^{34}\text{S}$), du Mg ($\delta^{26}\text{Mg}$) et de l'O ($\delta^{18}\text{O}$) sont des isotopes qui sont considérés comme fractionnant durant les processus de dissolution des minéraux primaires ou durant les processus de précipitation des minéraux secondaires. Ils ont donc permis de mieux comprendre les régimes d'altération à travers les processus de dissolution/précipitation principalement pour les isotopes du B

et du Li (Lemarchand et al., 2012 ; Golberg, 1997 ; Gonfiantini et Pennisi, 2006 ; Millot et al., 2010 ; Vigier et al., 2009) mais aussi de faire le lien entre l'altération chimique des roches de surface, les variations chimiques des cours d'eau et les variations des flux de CO₂ qui sont en partie contrôlées par cette altération (Telmer et Veizer, 1999 ; Cohen et al., 2004 ; Karim et Veizer, 2000 ; Ravizza et al., 2001 ; Bottini et al., 2012 ; Pearce et al., 2012). Le Li et le B sont des éléments qui ont été utilisés dans différentes fractions granulométriques pour étudier les phases secondaires qui semblent se concentrer dans les fractions fines comme la fraction <2µm (Lemarchand et al., 2012 ; Vigier et al., 2008 ; Ryu et al., 2014).

Les derniers outils isotopiques sont les isotopes cosmogéniques et les isotopes radioactifs. Les isotopes cosmogéniques comme le ¹⁰Be et ²⁶Al sont principalement utilisés pour mesurer les taux de dénudation des sols et donc suivre l'érosion des sols et la reconstitution de la dynamique des sols (e.g. Braucher et al., 1998 ; Brown et al., 1991 ; Braucher et al., 2000 ; Puchol, 2013 ; Ebert et al., 2012). L'étude des isotopes cosmogéniques peut être couplée avec d'autres isotopes comme les isotopes radioactifs U-Th-Ra pour tenter de relier des taux d'érosion avec l'altération chimique (e.g. Ackerer et al., 2016).

4. Les isotopes stables et l'altération chimique

4.1. Le lithium

Le lithium est un élément du groupe des métaux alcalins. C'est un élément considéré comme modérément incompatible lors des processus de fusion et cristallisation et qui se substitue généralement avec le magnésium. Il se retrouve donc en abondance dans les roches silicatées.

Il possède 2 isotopes stables naturels de masse 6 et 7 dont les abondances naturelles sont respectivement de 7,5% et 92,5%. Cet élément léger présente une différence de masse très importante (17%) entre ces 2 isotopes naturels, ce qui engendre des fractionnements de masse importants lors des processus géochimiques dans les matériaux terrestres (Figure 3 ; Millot, 2013). Cet élément présente aussi un caractère lithophile et est très fortement soluble.

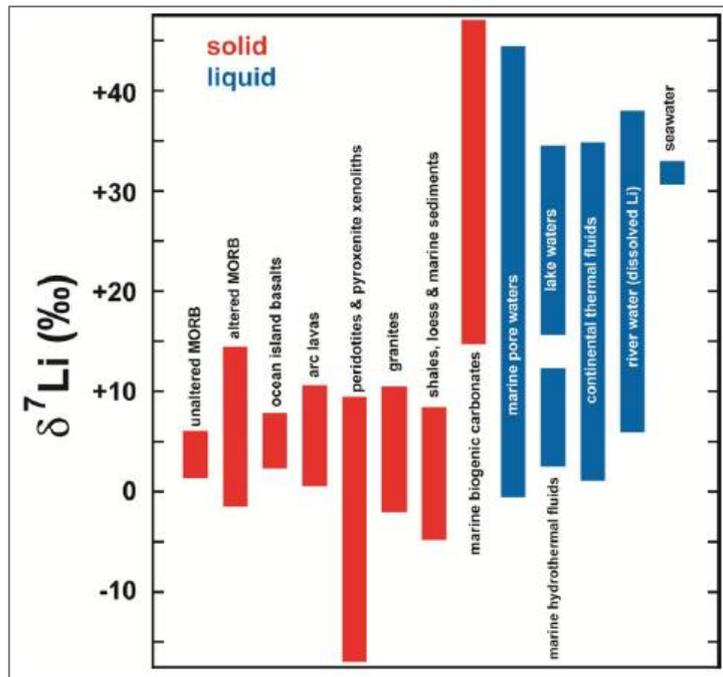


Figure 3: Variation des compositions du Li dans les matériaux terrestres (Millot, 2013 d'après Tomascak et al., 2004).

La composition en lithium des différents types de roches est variable. Par exemple, les granites varient entre -2 et 2‰ et les basaltes varient entre 2 et 6‰. Certaines roches comme les carbonates marins ou les péridotites présentent des variations plus importantes allant respectivement de 15 à plus de 45‰ et de -15 à 10‰.

Pour plus de lisibilité, les variations de rapport isotopique sont exprimées sous la forme du $\delta^7\text{Li}$ qui est la déviation exprimée en pour mille (‰) par rapport à la valeur du rapport isotopique d'un standard, le L-SVEC (NIST RM8545) qui est un carbonate de lithium (Flesch et al., 1973). Le $\delta^7\text{Li}$ est donné par l'équation suivante :

$$\delta^7\text{Li} (\text{‰}) = \left[\frac{(^7\text{Li}/_6\text{Li})_{\text{échantillon}}}{(^7\text{Li}/_6\text{Li})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

Le lithium subit un fractionnement isotopique d'équilibre qui a lieu lors de réactions chimiques ou physiques faisant appel à une réaction d'équilibre. Ce fractionnement est très dépendant de la température. Un autre type de fractionnement appelé fractionnement de cinétique existe et correspond à une vitesse plus importante de l'isotope le plus léger dans les réactions chimiques ou lors de processus de transport. Ce fractionnement est théoriquement insensible à la température.

Durant les interactions eau/roche, le fractionnement isotopique en Li est caractérisé par un enrichissement en ^7Li dans le fluide, le ^6Li étant préférentiellement retenu dans les phases solides et principalement les minéraux secondaires (Tomascak, 2004). Le fractionnement des isotopes de cet

élément résulte principalement de la précipitation des minéraux secondaires (Vigier et al., 2008) et en moindre importance de la dissolution primaire des roches ignées (Verney-Carron et al. 2011) et de la sorption à la surface des minéraux secondaires (Wimpenny et al., 2010).

Cet élément montre donc une utilité certaine pour l'étude de l'altération chimique et les processus de dissolution/précipitation qui en sont à l'origine (Pistiner et Henderson, 2003 ; Huh et al., 2001 ; Vigier et al., 2009 ; Von Strandmann et al., 2014 ; Verney-Carron et al., 2011). L'altération chimique peut ainsi être étudiée à travers les fluides (rivières, aquifères, océans, ...) ou à travers les solides (minéraux, profils d'altérations, roches, ...).

L'étude par les isotopes du Li des fluides a permis de suivre les interactions eau-roche, en modélisant et en quantifiant différents processus de l'altération chimique comme la dissolution, l'adsorption, la précipitation et l'advection dans les aquifères comme l'aquifère du Grand bassin Artésien (Australie ; Von Strandmann et al., 2014) ou en couplant cet isotope avec les isotopes du B et du Sr dans les eaux souterraines salines d'Australie (Meredith et al., 2013). D'autres études basées sur des rivières (Wimpenny et al., 2010 ; Wang et al., 2015 ; Vigier et al., 2009 ; Millot et al., 2010) ont montré que le Li présent dans la charge dissoute des rivières portait principalement la signature de l'altération des silicates et que l'intensité de l'altération chimique ayant variée au cours du temps, l'altération des silicates n'a pas une signature isotopique unique mais une signature dépendante du régime d'altération.

L'étude de l'altération chimique à travers les solides est une autre approche de celle utilisant les fluides et a permis d'étudier les processus responsables du fractionnement isotopique du Li durant l'altération chimique. Ryu et al. (2014) ont montré que les apports atmosphériques avaient une faible contribution au budget du Li dans les sols mais aussi que la variation du $\delta^7\text{Li}$ principalement dans les profils de sols anciens (environ 20 000 ans) pouvait être congruente avec des périodes climatiques chaudes où l'altération chimique était plus intense. Il est aussi possible à partir des sédiments des rivières de reconstituer l'historique de l'altération chimique d'un bassin sur de longues périodes mais certains grands fleuves comme l'Amazone, le Mackenzie ou le Gange-Brahmapoutre recyclent principalement des matériaux sédimentaires, ce qui voudrait dire que le cycle d'érosion actuelle est de nature principalement « cannibale », ce qui veut dire que les sédiments transportés proviennent de roches sédimentaires ayant déjà subi une première érosion et une première altération chimique (Dellinger et al., 2014 ; Veizer et Jansen, 1985 ; Veizer et Jansen, 1979). Certaines études sont basées sur un couplage des isotopes du Li avec ceux, par exemples, du Mg et Si. Ce couplage a montré que ces différents outils ne donnaient pas les mêmes informations sur l'altération dans les solides. Contrairement au Li, le Mg est plutôt contrôlé par la minéralogie de la roche et par la dissolution des minéraux riches en Mg (Teng et al., 2010). Le Si aurait un comportement plus proche du Li avec un

fractionnement qui semble plus contrôlé par la précipitation des minéraux secondaires que par la dissolution des minéraux primaires. La combinaison des isotopes du Li et du Si serait ainsi utile pour fournir des informations sur la précipitation des minéraux secondaires par rapport à l'adsorption (Von Strandmann et al., 2012).

D'autres études sont basées sur des expériences de laboratoire et ont pour objectif de comprendre le fractionnement isotopique du Li durant l'altération chimique. Par exemple, dans le cas de l'étude de l'altération de verres basaltiques en fonction de différents paramètres (pH et température), Verney-Carron et al. (2011) ont montré que la diffusion du Li dans ce minéral avait un impact non négligeable sur la signature isotopique pour des systèmes d'interactions eau-roche à température modérée. L'étude du fractionnement isotopique du Li durant la formation de minéraux secondaires a aussi été réalisée en laboratoire et a montré que le fractionnement isotopique de cet élément est complexe et n'est pas dépendant de la composition de la solution, ni de la quantité de Li incorporée dans les minéraux argileux à une température donnée. Cela implique que d'autres processus seraient nécessaires pour expliquer le fractionnement isotopique mesuré en milieu naturel (Vigier et al., 2008). Par contre, ces études ont montré que les minéraux secondaires comme les smectites pouvaient être un puits très efficace pour le Li (Decarreau et al., 2012).

Cet élément est aussi un outil qui démontre un intérêt important pour évaluer les variations climatiques passées et présentes étant donné sa sensibilité à l'altération chimique et donc au climat. En effet, l'utilisation du Li permet de reconstituer les taux d'altération anciens et de suivre à travers ces variations, l'altération des silicates et donc aussi la variation du CO₂ atmosphérique qui est en partie dépendant de cette altération (e.g. Lechler et al., 2015). Il permet aussi de suivre l'altération chimique des silicates et son intensité au cours du temps. Le Li ayant fractionné au cours de la variation de l'intensité de l'altération chimique, cela a entraîné une diminution du $\delta^7\text{Li}$ dans les rivières, entraînant une modification du $\delta^7\text{Li}$ de l'eau de mer qui finira par atteindre sa valeur actuelle (Misra et Froelisch, 2012 ; Froelisch et Misra, 2014 ; Vigier et Godderis, 2014 ; Hathorne et James, 2006).

4.2. Le bore

Le bore est un élément connu et utilisé depuis des milliers d'années en industrie. Les chinois l'utilisent depuis -300 ans pour la glaise de borax et les romains l'ont utilisé pour la fabrication de verre (procédé toujours utilisé aujourd'hui avec le pyrex qui est principalement composé de borosilicates). Il a été réellement découvert et identifié à partir de 1824 par Jöns Jacob Berzélius (Cividini, 2009).

Cet élément chimique du groupe des métalloïdes est constitué de 6 isotopes de masses variables allant de 6 à 13. Les 2 isotopes qui nous intéressent sont les 2 isotopes stables de masse 10 et 11 avec des abondances relatives de 20% et 80%. Les autres isotopes sont radioactifs avec des demi-

vies très courtes et leurs abondances sont donc négligeables. Le bore est un nutriment essentiel à la végétation mais avec un intervalle de concentration très restreint entre toxicité et carence. Cela en fait un élément très important à étudier dans les domaines de la protection de l'environnement et de l'agriculture.

Dans la nature, le bore se retrouve sous différentes formes. Dans l'eau il est sous forme H_3BO_3 ou $B(OH)_4^-$, dans l'atmosphère il est le plus souvent sous forme H_3BO_3 et dans les roches toujours associé à de l'oxygène. Sur la Terre, il présente un rapport $^{11}B/^{10}B$ allant de 3,8 à 4,4. Pour plus de lisibilité des variations de ce rapport isotopique, celui-ci est exprimé sous la forme du $\delta^{11}B$ qui est la déviation par rapport à la valeur du rapport isotopique du standard NIST SRM 951 (Catanzaro et al., 1970) donnée par l'équation suivante :

$$\delta^{11}B (\text{‰}) = \left[\frac{(^{10}B/^{11}B)_{\text{échantillon}}}{(^{10}B/^{11}B)_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

Cet élément a un rapport isotopique et une concentration très variable dans le milieu naturel du fait du grand nombre de réservoirs possibles pour le bore (végétation, sols, rivières, pluies, ...) (Figure 4). Toutefois c'est un élément peu abondant comparé aux éléments de masses semblables comme l'azote, l'oxygène ou encore le carbone.

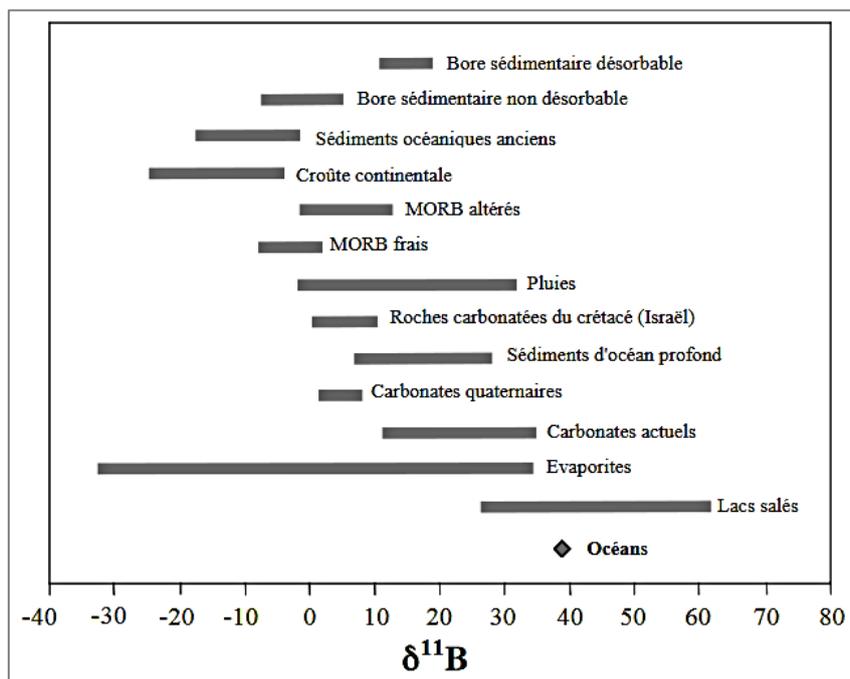


Figure 4 : Variation du $\delta^{11}B$ dans les principaux réservoirs de bore (D'après Cividini (2009)).

Cet outil isotopique montre une utilité certaine pour l'étude de l'altération chimique et de ces processus de dissolution/précipitation (Rose et al., 2000 ; Williams et al., 2001 ; Williams and Hervig, 2002 ; Lemarchand and Gaillardet, 2006 ; Lemarchand et al., 2007 ; Cividini et al., 2010 ; Lemarchand

et al., 2012 ; Muttik et al., 2011; Voinot et al., 2013; Wei et al., 2014) de par deux propriétés physico-chimiques caractéristiques de cet élément :

- 1) Le bore est un élément qui subit un très fort fractionnement isotopique ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{solide-fluide}} \sim -30\text{‰}$) durant les interactions eau/roche, que ce soit à travers des réactions d'adsorption ou de co-précipitation ; cela implique principalement un changement de coordination du bore entre la solution et les phases minérales (Williams and Hervig, 2002 ; Lemarchand et al., 2005 ; Wunder et al., 2005). De plus, il est classiquement admis que le bore se substitue au silicium et à l'aluminium dans les alumino-silicates (Williams and Hervig, 2002). Cela rend cet élément particulièrement avantageux pour établir des bilans d'altération parce que les isotopes du bore sont des traceurs particulièrement sensibles aux transformations minéralogiques ainsi qu'aux échanges de matière lors des interactions eau-roche. Ainsi, à l'instar du lithium, les réactions d'altération des minéraux silicatés entraînent un enrichissement des eaux de rivière en isotope lourd ^{11}B ($\delta^{11}\text{B} \approx +10\text{‰}$, Lemarchand et al., 2002) par rapport à la croûte continentale moyenne ($\delta^{11}\text{B} \approx -10\text{‰}$, Chaussidon and albarède, 1992) ce qui permet l'établissement de bilans d'altération ainsi que la caractérisation du régime érosion/altération à l'échelle des sols et des bassins versants (Cividini et al., 2010 ; Bouchez et al., 2013).
- 2) Tous les minéraux primaires issus d'une même roche granitique ont des compositions isotopiques en bore très voisines les unes des autres mais très différentes de celles des minéraux secondaires formés qui sont contrôlées par les conditions de l'altération (Muttik et al., 2011 ; Lemarchand et al., 2012 ; Schmitt et al., 2012 ; Voinot et al., in prep.). Cette propriété rend les fractionnements isotopiques du bore moins dépendants de la nature des minéraux qui réagissent que de l'intensité relative des réactions de dissolution et précipitation qui définit le régime d'altération. Cette propriété confère au bore un caractère très original comme traceur de l'altération et facilite grandement l'établissement de bilans de masse liés aux processus d'altération. Cette propriété permet également de distinguer les effets de sources (portés par les minéraux primaires) de ceux induits par l'altération (portés par les minéraux secondaires).

De part ces propriétés physico-chimiques, le bore est donc un élément particulièrement intéressant pour étudier l'altération chimique et les processus de dissolution/précipitation. En effet, différentes études ont montré que le bore était un élément particulièrement réactif à l'altération chimique et pouvant donc donner des informations sur les processus de dissolution/précipitation mais aussi sur leurs intensités. Des études expérimentales ont ainsi mis en avant la variation du $\delta^{11}\text{B}$ durant la transformation des micas ou l'illitisation de la smectite en faisant le lien entre ces expériences et l'altération chimique ayant lieu dans le milieu naturel (Voinot et al., 2013 ; Williams et al., 2005 ;

Williams et al., 2001 ; Clauer et al., 2014). L'altération chimique a aussi été étudiée directement dans le milieu naturel avec l'étude de profils d'altération ou des eaux des rivières (e.g. Rose et al., 2000 ; Cividini et al. 2010 ; Muttik et al., 2011 ; Zhao et al., 2003). Ces différentes études ont mis en avant la grande variabilité du $\delta^{11}\text{B}$ durant l'altération chimique et principalement durant la formation des minéraux secondaires, le B étant particulièrement sensible à l'intensité de l'altération des silicates. Le $\delta^{11}\text{B}$ serait donc perturbé par des modifications du régime d'altération et serait alors un bon indicateur des variations du régime d'altération sur une échelle de temps importante (e.g. Lemarchand et Gaillardet, 2006 ; Gonfiantini et Pennisi, 2006 ; Barth, 1993). Le $\delta^{11}\text{B}$ est aussi impacté par la circulation de fluides hydrothermaux, le $\delta^{11}\text{B}$ des minéraux secondaires formés durant cette circulation pouvant être très différent des minéraux secondaires formés suite à l'altération chimique (e.g. Su et Suarez, 2002 ; Lemarchand et al., 2012). Le pH des sols pourrait aussi avoir une influence sur la variation du $\delta^{11}\text{B}$ durant la formation des minéraux secondaires (Rose et al., 2000). L'effet du pH sur le fractionnement du B est connu et le B est ainsi utilisé comme proxy pour reconstituer l'évolution du pH et donc de la salinité principalement dans les océans (e.g. Palmer et al., 1987 ; Pagani et al., 2005 ; Lemarchand et al., 2000).

Il est aussi important de savoir que le B présente une interaction avec le cycle de la végétation. Cela implique que cette végétation présente des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ très différentes de celles du monde minéral (e.g. Roux et al., 2015) et que cette végétation va impacter le fractionnement isotopique du B dans la zone superficielle des sols (Lemarchand et al., 2007 ; Brown et al., 2002) bien qu'à l'échelle d'un bassin versant, le signal isotopique du B semble contrôlé par le substrat rocheux (Cividini et al., 2010 ; Noireaux et al., 2014). Ishikawa et Nakamura (1993) précisent que pour certains cas, comme pour leur étude de sédiments marins modernes, la composition isotopique de ces échantillons est contrôlée par un mélange simple à quatre composants que sont les minéraux résiduels continentaux, les smectites marines, les carbonates biogéniques et les silicates biogéniques.

4.3. Les isotopes radioactifs et l'altération chimique

4.3.1. Les séries de l'uranium

Dans la nature, 3 chaînes de décroissance radioactives sont présentes, les nucléides pères de ces chaînes étant ^{238}U , ^{232}Th et ^{235}U . Ces chaînes se terminent par 3 isotopes stables du plomb qui sont respectivement ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb (Figure 5). Le principe d'une chaîne radioactive repose sur le fait qu'un noyau père se désintègre en un noyau fils selon une loi cinétique de premier ordre. La proportion (N) du noyau fils (i) à un temps t dépend du nombre de noyaux père (p) et fils initiaux et des constantes de désintégration de chacun de ces noyaux (Bosia, 2016 ; Pelt, 2007).

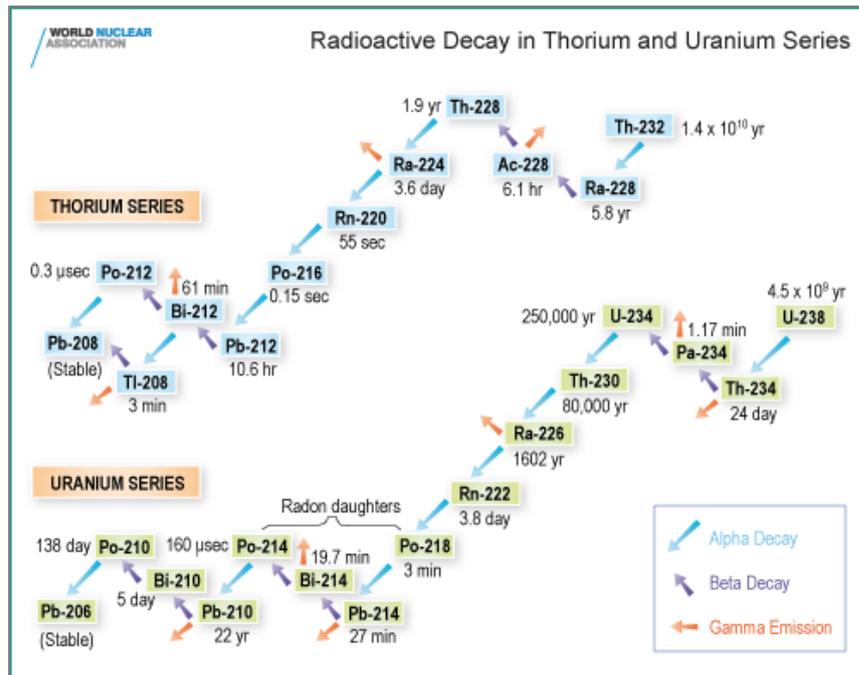


Figure 5 : Schéma des séries radioactives de ²³⁸U, ²³⁴U et ²³⁰Th (modifié d'après Bosia, 2016).

Dans un système clos, les différents nucléides de la chaîne de désintégration de l'uranium s'équilibrent en proportion selon un équilibre dit « séculaire ». Cet équilibre s'établit pour un temps suffisamment long, correspondant à 5 fois le temps de demi-vie de l'élément fils. Ce temps correspond à 1,2Ma pour la chaîne de l'²³⁸U, 30 ans pour la chaîne de l'²³²Th et 165 000 ans pour la série de l'²³⁵U. Les proportions entre ces différents nucléides évoluent lentement, signifiant que les différents éléments sont directement ou indirectement en équilibre séculaire avec le nucléide parent soit ²³⁸U, ²³²Th ou ²³⁵U. Ces noyaux père imposent leur vitesse de décroissance à l'ensemble des noyaux instables de la série. Cet état d'équilibre est caractérisé par la relation :

$$\lambda_p N_p = \lambda_i N_i$$

Avec : λ : constante de désintégration de l'isotope

p : père

N : nombre d'atomes de l'isotope

i : fils

A l'équilibre séculaire, les rapports d'activité des différents nucléides d'une même chaîne sont égaux à 1. Par exemple, pour la chaîne de l'²³⁸U, ce rapport s'exprime par :

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

Certains processus comme les interactions eau-roche ou les phénomènes d'altération peuvent induire des perturbations de l'équilibre séculaire. En effet, les différents comportements des éléments peuvent entraîner des fractionnements des différents éléments et isotopes. Le rapport d'activité des différents nucléides est alors différent de 1. Ce déséquilibre radioactif n'est que temporaire et la durée du retour à l'équilibre par désintégration radioactive dépend du temps de demi-vie des nucléides et de l'intensité du fractionnement. Le retour à l'équilibre est exprimé par la formule :

$$N = N_0 \times e^{-\lambda t}$$

N_0 : nombre de noyaux radioactifs à l'instant initial

N : nombre de noyaux radioactifs à l'instant t

λ : constante radioactive

t : temps

Le retour à l'équilibre séculaire est à nouveau atteint au bout d'un temps correspondant à 5 fois le temps de demi-vie de l'isotope fils (Figure 6). Ces différentes caractéristiques permettent l'utilisation de ces différents nucléides en chronomètres des processus qui ont induit les fractionnements comme les processus d'altération. La mesure des déséquilibres peut donner des informations importantes sur les processus comme l'altération sur des périodes récentes comme le Quaternaire étant donné que dans le milieu naturel, le rapport isotopique ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) est de 137,88. Pour cela, les fractionnements les plus étudiés sont ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra et ^{232}Th .

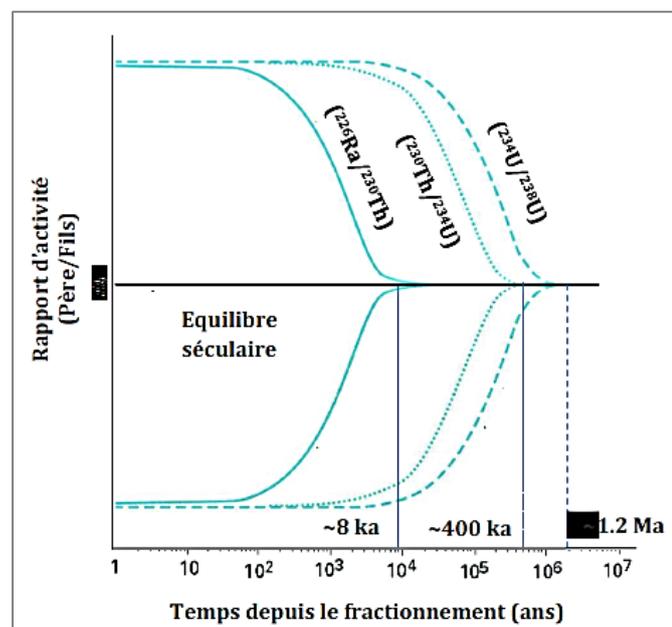


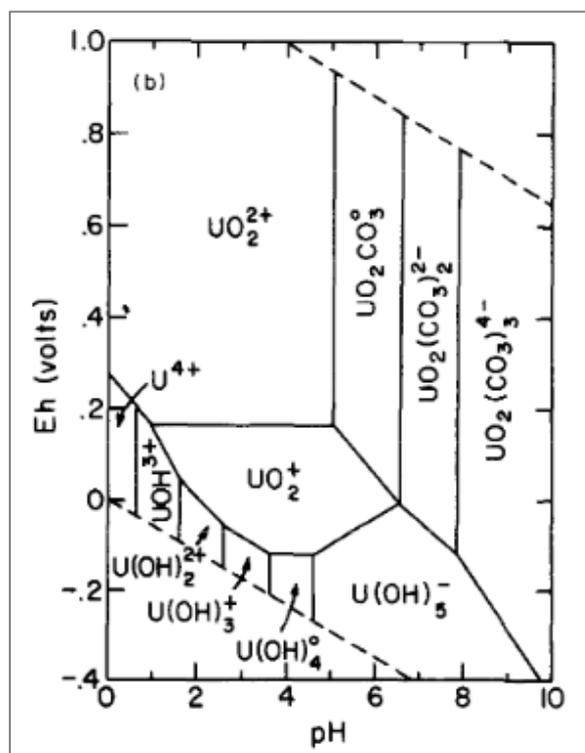
Figure 6 : Temps de retour à l'équilibre pour des radionucléides dans un système fermé. (Bosia, 2016)

Dans les environnements de surface, le fractionnement entre les nucléides des séries de l'uranium est contrôlé par les processus d'altération et plus généralement par les interactions eau-roche. Le fractionnement dépend à la fois des processus de décroissances radioactives et des propriétés chimiques de chaque élément et isotope.

4.3.2. Généralités sur l'uranium

Cet élément de la famille des actinides est présent dans le milieu naturel sous la forme de 3 isotopes qui sont ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,7%) et ^{234}U qui vient de la chaîne de désintégration de ^{238}U . Cet élément est peu présent dans l'environnement et se retrouve principalement sous forme de traces sauf dans certains minéraux où il est particulièrement enrichi comme l'uraninite (minerai d'uranium principal), la monazite, le zircon ou encore l'apatite.

Dans les conditions de surface, l'uranium se trouve sous 2 formes stables qui sont U(IV) et U(VI). Le plus souvent sous la forme d'uranyle qui est très stable et soluble (UO_2^{2+}), U est alors très mobile lors des interactions eau-roche. De plus, sa solubilité est favorisée par sa capacité à former des complexes avec les carbonates, les phosphates, les hydroxyles et les ligands organiques (Langmuir, 1978, Figure 7). Pour tous les échantillons naturels, le rapport ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) est de 137,88 ; c'est un rapport constant et égal quel que soit le type d'échantillon.



Le fractionnement et la mobilité de l'uranium dans les sols seraient principalement dus aux contrôles exercés par les phases minérales secondaires, en particulier les colloïdes organiques et les argiles (kaolinite, illite, smectite, biotite, ...) qui sont connus pour avoir un fort pouvoir de complexation avec U, et qui se trouvent alors enrichies (Blanco et al., 2004 ; Riotte et al., 2003 ; Campos et al., 2013). Selon la répartition de ces phases secondaires, dissoutes ou liées aux phases résiduelles, l'uranium sera ainsi plus ou moins retenu dans les sols et les sédiments (Bednar et al., 2007). Le fractionnement isotopique de l'uranium dans les sols ne dépend pas que de l'altération, il peut aussi dépendre des solutions de sols qui circulent puisqu'elles sont le lieu de la formation des phases secondaires. Ainsi cette phase est souvent enrichie en ^{234}U ; les argiles seraient la phase principale conditionnant le fractionnement ^{234}U - ^{238}U (Dosseto et al., 2008 ; Suresh et al., 2014).

Différentes études mettent en avant l'utilisation de cet isotope associé généralement au Th et au Ra comme traceurs de l'altération chimique et de son intensité de par le fait que ces isotopes fractionnent durant l'altération chimique, principalement pendant la dissolution des minéraux primaires (Figure 8).

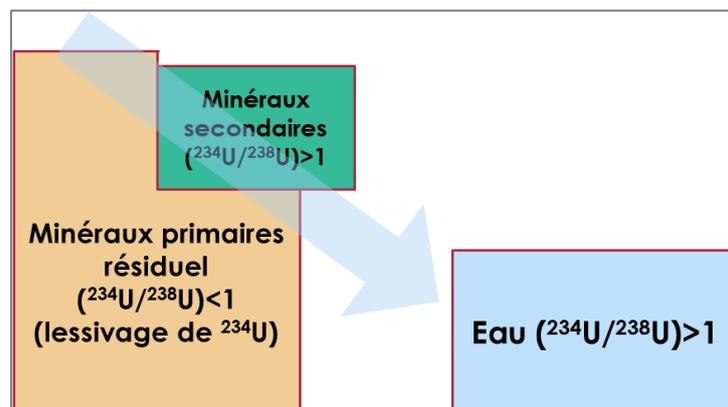


Figure 8 : Fractionnement isotopique de l'U durant la dissolution des minéraux primaires pendant l'altération chimique de la roche-mère et l'évolution du régolithe.

Ces isotopes sont donc de bons traceurs de l'altération chimique et de ces processus de dissolution/précipitation bien qu'ils soient plus souvent utilisés comme des géochronomètres permettant de calculer des taux d'altération et d'érosion ainsi que des taux de résidence de particules (e.g. Dosseto et al., 2005 ; Dosseto et al., 2011 ; Granet et al., 2007 ; Shuster et al., 2005). Ces différentes études ont montré que l'U et le Th pouvaient permettre dans des profils d'altération, de définir des taux de production du régolithe mais aussi de définir des temps de résidence des particules dans ces régolithes (e.g. Ma et al., 2010 ; Ackerer et al., 2016 ; Pelt et al., 2008). Ces taux de production sont dépendants des paramètres du modèle de production définis qui doivent être vérifiés pour ne pas fausser les taux de production obtenus (Chabaux et al., 2011). La quantification de ces taux de

production peut aussi être réalisée par couplage avec des isotopes cosmogéniques comme le ^{10}Be (Ackerer et al., 2016). Dosseto et al. (2008) ont montré que les sols anciens épais d'Amérique du Sud et d'Afrique avaient des taux de production semblables. De plus ils ont aussi montré que les taux d'érosion calculés avec le ^{10}Be sont similaires aux taux de production définis, ce qui indique que ces sols sont à l'état stationnaire.

L'U et des isotopes des séries de l'U sont aussi très utilisés pour étudier le transport sédimentaire et calculer des temps de résidence de particules sédimentaires (e.g. Granet et al., 2007 ; Dosseto et al., 2008 ; Dosseto et al., 2006 ; Handley et al., 2013 ; Chabaux et al., 2003 ; Chabaux et al., 2008 ; Borole et al., 1982). Ces différentes études ont montré que l'U et le Th permettent, en plus de calculer des temps de transfert des sédiments dans les plaines alluviales, de suivre la maturation des sédiments durant leur transport et ainsi de suivre les différentes étapes de l'érosion. D'autres études comme par exemple celles de Pogge Von Strandmann et al. (2011) ont montré que la concentration en U des charges dissoutes et des colloïdes est principalement contrôlée par le pH de la rivière et en moindre part par le carbone organique mais aussi qu'il y aurait une adsorption de l'U dans les charges en suspension venant de la charge dissoute.

Le fractionnement isotopique de l'U varie en fonction de l'intensité de l'altération chimique (Chabaux et al., 2003 ; Suhr et al., 2018 ; Latham et Schwarcz, 1987 ; Dosseto et al., 2006). L'U est un des éléments provenant des séries des déséquilibres U-Th-Ra qui a été utilisé seul dans différentes études portant sur l'altération chimique, principalement sur l'étude de la distribution de l'uranium dans les différents minéraux du régolithe et le lien entre cette distribution et les processus d'altération. Il a été utilisé pour comprendre la formation du régolithe à travers l'étude de l'altération chimique (e.g. Tieh et al., 1980 ; Guthrie et Kleeman, 1986 ; Chabaux et al., 2013 ; Litchner et Waber, 1992 ; Conceição et Bonotto, 2003).

Différentes études ont montré l'intérêt de coupler cet isotope radioactif avec des isotopes stables comme Li et Mg (Von Strandmann et al., 2010 ; Von Strandmann et al., 2008). Le couplage du $\delta^7\text{Li}$, du $\delta^{26}\text{Mg}$ et du ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) a permis d'obtenir des informations importantes sur l'altération chimique des roches mais aussi sur le transport sédimentaire. En effet, ces études ont montré que durant le transport sédimentaire, les particules en suspension absorberaient l'U présent dans la solution. En parallèle, dans la charge dissoute la concentration en U et les rapports isotopiques de l'U pourraient être expliqués par un mélange entre l'altération chimique et l'altération physique/formation des sols. En parallèle, le Li de ces charges en suspension et dissoutes donne principalement des informations sur l'altération chimique subie par la roche mère.

5. Bibliographie

- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R. and 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, pp.33-43.
- Agriculture Organization for the United Nations, 1998.** World reference base for soil resources (Vol. 3). Food & Agriculture Org.
- Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F. and Koud, J.M., 1997.** Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3), pp.677-682.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Négrel, P. and Gaillardet, J., 1996.** Sr, Nd, Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: constraints about erosion processes. *Chemical Geology*, 131(1-4), pp.93-112.
- Allen, C.E., Darmody, R.G., Thorn, C.E., Dixon, J.C. and Schlyter, P., 2001.** Clay mineralogy, chemical weathering and landscape evolution in Arctic–Alpine Sweden. *Geoderma*, 99(3-4), pp.277-294.
- Anderson, S.P., von Blanckenburg, F. and White, A.F., 2007.** Physical and chemical controls on the critical zone. *Elements*, 3(5), pp.315-319.
- Aubert, D., Stille, P. and 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), pp.387-406.
- Bahlburg, H., Dobrzinski, N., 2011.** A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. *Geological Society, London, Memoirs*, 36(1), 81-92.
- Barrios, E., 2007.** Soil biota, ecosystem services and land productivity. *Ecological economics*, 64(2), pp.269-285.
- Barth, S., 1993.** Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Geologische Rundschau*, 82(4), pp.640-651.
- Bayon, G., Burton, K.W., Soulet, G., Vigier, N., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., German, C.R. and Nesbitt, R.W., 2009.** Hf and Nd isotopes in marine sediments: Constraints on global silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(3), pp.318-326.
- Bazilevskaya, E., Lebedeva, M. Pavich, M., Rother, G., Parkinson, D.Y., Cole, D. and Brantley, S.L., 2013.** Where fast weathering creates thin regolith and slow weathering creates thick regolith. *Earth Surface Processes and Landforms*, 38(8), pp.847-858.
- Beaulieu, E., Goddérès, Y., Labat, D., Roelandt, C., Oliva, P., & Guerrero, B., 2010.** Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(7).
- Berner, R.A., 2003.** The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426(6964), p.323.
- Berthelin, J., 1988.** Microbial weathering processes in natural environments. In *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles* (pp. 33-59). Springer, Dordrecht.
- Blum, J.D. and Erel, Y., 1997.** Rb and Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), pp.3193-3204.
- Bockheim J.G. and Gennadiyev A.N., 2000.** The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma* 95, 53-72.

- Borole, D.V., Krishnaswami, S. and Somayajulu, B.L.K., 1982.** Uranium isotopes in rivers, estuaries and adjacent coastal sediments of western India: their weathering, transport and oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(2), pp.125-137.
- Bottini, C., Cohen, A.S., Erba, E., Jenkyns, H.C. and Coe, A.L., 2012.** Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology*, 40(7), pp.583-586.
- Bouchard, M. and Jolicoeur, S., 2000.** Chemical weathering studies in relation to geomorphological research in southeastern Canada. *Geomorphology*, 32(3-4), pp.213-238.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France Lanord, C., Maurice, L., Dutra Maia, P., 2011.** Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E. and Moquet, J.S., 2012.** Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology*, 332, pp.166-184.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S., 2012.** Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology* 332-333.
- Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J., 2013.** Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science* 313, 267-308.
- Bouissonnié, A., Daval, D., Marinoni, M. and Ackerer, P., 2018.** From mixed flow reactor to column experiments and modeling: Upscaling of calcite dissolution rate. *Chemical Geology*, 487, pp.63-75.
- Bouwman, A.F., 1990.** Global distribution of the major soils and land cover types. *Soils and the greenhouse effect*, pp.33-59.
- Braga, M.S., Paquet, H. and Begonha, A., 2002.** Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. *Catena*, 49(1-2), pp.41-56.
- Brantley, S.L., Buss, H., Lebedeva, M., Fletcher, R.C. and Ma, L., 2011.** Investigating the complex interface where bedrock transforms to regolith. *Applied Geochemistry*, 26, pp. S12-S15.
- Brantley, S.L., Goldhaber, M.B. and Ragnarsdottir, K.V., 2007.** Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements*, 3(5), pp.307-314.
- Braucher, R., Bourlès, D.L., Brown, E.T., Colin, F., Muller, J.P., Braun, J.J., Delaune, M., Minko, A.E., Lescouet, C., Raisbeck, G.M. and Yiou, F., 2000.** Application of in situ-produced cosmogenic ^{10}Be and ^{26}Al to the study of lateritic soil development in tropical forest: theory and examples from Cameroon and Gabon. *Chemical Geology*, 170(1-4), pp.95-111.
- Braucher, R., Bourlès, D.L., Colin, F., Brown, E.T. and Boulange, B., 1998.** Brazilian laterite dynamics using in situ-produced ^{10}Be . *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4), pp.197-205.
- Brimhall G.H. and Dietrich W.E., 1987.** Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 567-587.
- Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D. and Brook, E.J., 1991.** Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using in situ produced ^{10}Be and ^{26}Al . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8), pp.2269-2283.
- Brown, P. H., Bellaloui, N., Wimmer, M. A., Bassil, E. S., Ruiz, J., Hu, H., Römheld, V., 2002.** Boron in plant biology. *Plant biology*, 4(2), 205-223.

- Bullen, T.D., White, A.F., Vivit, D.V. and Schulz, M.S., 1998.** Granitoid weathering in the laboratory: Chemical and Sr isotope perspectives on mineral dissolution rates. In Proceedings of the 9th International Symposium on Water-Rock Interaction: Taupo, New Zealand, AA Balkema (pp. 383-386).
- Busenberg, E. and Clemency, C.V., 1976.** The dissolution kinetics of feldspars at 25 C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1), pp.41-49.
- Buss, H.L., Bruns, M.A., Schultz, M.J., Moore, J., Mathur, C.F. and Brantley, S.L., 2005.** The coupling of biological iron cycling and mineral weathering during saprolite formation, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geobiology*, 3(4), pp.247-260.
- Calvaruso, C., Turpault, M.P., Leclerc, E. and Frey-Klett, P., 2007.** Impact of ectomycorrhizosphere on the functional diversity of soil bacterial and fungal communities from a forest stand in relation to nutrient mobilization processes. *Microbial Ecology*, 54(3), pp.567-577.
- Catanzaro, E.J., 1970.** Boric acid: isotopic and assay standard reference materials (Vol. 260, No. 17). National Bureau of Standards, Institute for Materials Research.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L. and 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, pp.73-95.
- Chabaux, F., Dequincey, O., Lévêque, J.J., Leprun, J.C., Clauer, N., Riotte, J. and Paquet, H., 2003.** Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), pp.1219-1231.
- Chabaux, F., Riotte, J. and Dequincey, O., 2003.** U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 52(1), pp.533-576.
- Chabaux, F., Bourdon, B. and Riotte, J., 2008.** U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, 13, pp.49-104.
- Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., di Chiara Roupert, R. and 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, pp.S20-S23.
- Chaussidon, M., albarède, F., 1992.** Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 108, 229-241.
- Chesworth, W., 1979.** The major element geochemistry and the mineralogical evolution of granitic rocks during weathering. *Physics and Chemistry of the Earth*, 11, pp.305-313.
- Chorover, J., Amistadi, M. K., 2001.** Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 95-109.
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F. and Sparks, D.L., 2007.** Soil biogeochemical processes within the critical zone. *Elements*, 3(5), pp.321-326.
- Cividini, D., 2009.** Contribution à l'étude du cycle géochimique du Bore (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R. and Pierret, M.C., 2010.** From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), pp.3143-3163.

- Clauer, N., Williams, L.B. and Fallick, A.E., 2014.** Genesis of nanometric illite crystals elucidated by light-element (hydrogen, lithium, boron and oxygen) isotope tracing, and K–Ar and Rb–Sr dating. *Chemical Geology*, 383, pp.26-50.
- Clément, P., 1989.** Processus d'érosion et évolution du relief : exemples sous climats tempérés à hivers froids : (Appalaches du Québec méridional (Doctoral dissertation, Lyon 2).
- Cohen, A.S., Coe, A.L., Harding, S.M. and Schwark, L., 2004.** Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology*, 32(2), pp.157-160.
- Conceição, F.T. and Bonotto, D.M., 2003.** Use of U-isotope disequilibrium to evaluate the weathering rate and fertilizer-derived uranium in São Paulo state, Brazil. *Environmental Geology*, 44(4), pp.408-418.
- Cullers, R., 1988.** Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithos*, 21(4), pp.301-314.
- Daval, D., Calvaruso, C., Guyot, F., & Turpault, M. P., 2018.** Time-dependent feldspar dissolution rates resulting from surface passivation: Experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 498, 226-236.
- Decarreau, A., Vigier, N., Pálková, H., Petit, S., Vieillard, P. and Fontaine, C., 2012.** Partitioning of lithium between smectite and solution: An experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85, pp.314-325.
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Galy, V., Hilton, R.G., Louvat, P. and France-Lanord, C., 2014.** Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth and Planetary Science Letters*, 401, pp.359-372.
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Louvat, P., Dosseto, A., Gorge, C., Alanoca, L. and Maurice, L., 2015.** Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, pp.71-93.
- Dever, L., Fontes, J.C. and Riché, G., 1987.** Isotopic approach to calcite dissolution and precipitation in soils under semi-arid conditions. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(3-4), pp.307-314.
- Donnadieu, Y., Goddérís, Y., Ramstein, G., Nédélec, A., & Meert, J., 2004.** A 'snowball Earth' climate triggered by continental break-up through changes in runoff. *Nature*, 428(6980), 303.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Maurice-Bourgoin, L. and Allegre, C.J., 2006.** Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3-4), pp.759-771.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C.J. and Filizola, N., 2006.** Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1), pp.71-89.
- Dosseto, A., Turner, S.P. and Chappell, J., 2008.** The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), pp.359-371.
- Dosseto, A., Bourdon, B. and Turner, S.P., 2008.** Uranium-series isotopes in river materials: insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2), pp.1-17.
- Dosseto, A., Buss, H. and Suresh, P.O., 2011.** The delicate balance between soil production and erosion, and its role on landscape evolution. *Applied geochemistry*, 26, pp. S24-S27.

- Drever, J.I. ed., 2005.** Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry (Vol. 5). Elsevier.
- Dubinina, E.O. and Lakshtanov, L.Z., 1997.** A kinetic model of isotopic exchange in dissolution-precipitation processes. *Geochimica et cosmochimica acta*, 61(11), pp.2265-2274.
- Dubroeuq, D., Gavaud, M. and Millot, G., 1988.** A high bauxitic surface in the Amazone Territory of Venezuela. Mapping through the Radar-Slar imagery and exploratory examination. Existence d'une haute surface bauxitique en Amazonie vénézuélienne. Première reconnaissance et cartographie à l'aide des images Radar-Slar. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 41(1), pp.99-111.
- Duchaufour, P., 1997.** Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement. 5e éd.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérés, Y., Viers, J., François, L., Millot, R. and Gaillardet, J., 2003.** Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), pp.1141-1160.
- Ebert, K., Willenbring, J., Norton, K.P., Hall, A. and Hättestrand, C., 2012.** Meteoric ^{10}Be concentrations from saprolite and till in northern Sweden: Implications for glacial erosion and age. *Quaternary Geochronology*, 12, pp.11-22.
- Edmond, J.M., 1992.** Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258(5088), pp.1594-1597.
- Eker, Ç.S., Sipahi, F., Gümüş, M.K. and Özkan, Ö., 2018.** Tracing provenance and chemical weathering changes in Ankara Stream sediments, central Turkey: Geochemical and Sr–Nd–Pb–O isotopic evidence. *Journal of African Earth Sciences*, 138, pp.367-382.
- Eswaran, H. and Bin, W.C., 1978.** A Study of a Deep Weathering Profile on Granite in Peninsular Malaysia: I. Physico-Chemical and Micromorphological Properties 1. *Soil Science Society of America Journal*, 42(1), pp.144-149.
- Ferrier, K. L., Kirchner, J. W., Riebe, C. S., & Finkel, R. C., 2010.** Mineral-specific chemical weathering rates over millennial timescales: measurements at Rio Icacos, Puerto Rico. *Chemical Geology*, 277(1-2), 101-114.
- Fichter, J., Bonnaud, P., Turpault, M.P. and Ranger, J., 1998.** Quantitative determination of minerals in acid forest soils of granite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 161(2), pp.129-139.
- Froelich, F. and Misra, S., 2014.** Was the late Paleocene-early Eocene hot because Earth was flat? An ocean lithium isotope view of mountain building, continental weathering, carbon dioxide, and Earth's Cenozoic climate. *Oceanography*, 27(1), pp.36-49.
- Fusheng, L., Quanhui, M., Ruitang, L., Faying, L., Ping, C. and Dong, Y., 1995.** A Preliminary Study on the Desilicification and Allitization of Soils on the Islands of Guangxi [J]. *GUANGXI SCIENCES*, 4.
- Gac, J. Y., 1980.** Géochimie du bassin du lac Tchad : Bilan de l'altération de l'érosion et de la sédimentation.
- Gac, J. Y., Pinta, M., 1973.** Bilan de l'érosion et de l'altération en climat tropical humide. Estimation de la vitesse d'approfondissement des profils. Etude du bassin versant de l'Ouham (Republique Centrafricaine). *Cahiers ORSTOM. Série Pédologie*, 5(1), 83-96.
- Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 1995.** A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), pp.3469-3485.

- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J. and Négrel, P., 1997.** Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical geology*, 142(3-4), pp.141-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allegre, C.J., 1999a.** Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1-4), pp.3-30.
- Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 1999b.** Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24), pp.4037-4051.
- Galy, V., France-Lanord, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Huyghe, P., 2010.** Sr, Nd, Os evidence for a stable erosion regime in the Himalaya during the past 12 Myr. *Earth and Planetary Science Letters* 290, 474-480.
- Garrels, R.M., 1983.** The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci*, 283, pp.641-683.
- Garzanti, E. and Resentini, A., 2016.** Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands). *Sedimentary geology*, 336, pp.81-95.
- Garzanti, E., Andó, S., France-Lanord, C., Censi, P., Vignola, P., Galy, V., Lupker, M., 2011.** Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters* 302, 107-120.
- Gennadiyev A.N., 1990.** *Soils and Time: Models of Development*, Moscow Univ. Press
- Gerten, D., Schaphoff, S., Haberlandt, U., Lucht, W. and Sitch, S., 2004.** Terrestrial vegetation and water balance—hydrological evaluation of a dynamic global vegetation model. *Journal of Hydrology*, 286(1-4), pp.249-270.
- Goddéris, Y., François, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D. and Viville, D. 2006.** Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), pp.1128-1147.
- Goldberg, K., Humayun, M., 2010.** The applicability of the Chemical Index of Alteration as a paleoclimatic indicator: An example from the Permian of the ParanV° Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 293, 175-183.
- Goldberg, S., 1997.** Reactions of boron with soils. *Plant and soil*, 193(1-2), pp.35-48.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988.** Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(3), pp.249-265.
- Gonfiantini, R. and Pennisi, M., 2006.** The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water–rock interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), pp.114-117.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., France-Lanord, C. and Pelt, E., 2007.** Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: clues from the Himalayan rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4), pp.389-406.
- Guthrie, V.A. and Kleeman, J.D., 1986.** Changing uranium distributions during weathering of granite. *Chemical Geology*, 54(1-2), pp.113-126.
- Handley, H.K., Turner, S., Afonso, J.C., Dosseto, A. and Cohen, T., 2013.** Sediment residence times constrained by uranium-series isotopes: a critical appraisal of the comminution approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, pp.245-262.
- Hathorne, E.C. and James, R.H., 2006.** Temporal record of lithium in seawater: A tracer for silicate weathering? *Earth and Planetary Science Letters*, 246(3-4), pp.393-406.

- Heckman, K. and Rasmussen, C., 2011.** Lithologic controls on regolith weathering and mass flux in forested ecosystems of the southwestern USA. *Geoderma*, 164(3-4), pp.99-111.
- Hellmann, R., Daval, D. and Tisserand, D., 2010.** The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH: Progress towards a universal relation. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7-8), pp.676-684.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.P., Penisson, J.M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B. and Hervig, R.L., 2012.** Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294, pp.203-216.
- Hinsinger, P., Jaillard, B. and Dufey, J.E., 1992.** Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Science Society of America Journal*, 56(3), pp.977-982.
- Huh, Y., Chan, L.H. and Edmond, J.M., 2001.** Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1-2), pp.189-199.
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1993.** Boron isotope systematics of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3-4), pp.567-580.
- Johnson D.L. and Watson-Stegner D., 1987.** Evolution model of pedogenesis. *Soil Sci.* 143, 349-366.
- Jouaffre, D., 1989.** Pédognèse et rubéfaction post-wurmiennes en climat montagnard humide (Jura) (Doctoral dissertation, Besançon).
- Karim, A. and Veizer, J., 2000.** Weathering processes in the Indus River Basin: implications for riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology*, 170(1-4), pp.153-177.
- Kessarkar, P.M., Rao, V.P., Ahmad, S.M. and Babu, G.A., 2003.** Clay minerals and Sr–Nd isotopes of the sediments along the western margin of India and their implication for sediment provenance. *Marine Geology*, 202(1-2), pp.55-69.
- Kirkby, M.J. and Carson, M.J., 1972.** Hillslope form and process. Cambridge [Eng.]: University Press.
- Kucharik, C.J., Foley, J.A., Delire, C., Fisher, V.A., Coe, M.T., Lenters, J.D., Young-Molling, C., Ramankutty, N., Norman, J.M. and Gower, S.T., 2000.** Testing the performance of a dynamic global ecosystem model: water balance, carbon balance, and vegetation structure. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3), pp.795-825.
- Kump, L.R., Brantley, S.L. and Arthur, M.A., 2000.** Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(1), pp.611-667.
- 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.
- Latham, A.G. and Schwarcz, H.P., 1987.** The relative mobility of U, Th and Ra isotopes in the weathered zones of the Eye-Dashwa Lakes granite pluton, Northwestern Ontario, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), pp.2787-2793
- Lechler, M., von Strandmann, P.A.P., Jenkyns, H.C., Prosser, G. and Parente, M., 2015.** Lithium-isotope evidence for enhanced silicate weathering during OAE 1a (Early Aptian Selli event). *Earth and Planetary Science Letters*, 432, pp.210-222.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E. and Allegre, C.J., 2000.** The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature*, 408(6815), p.951.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É., Allègre, C.J., 2002.** Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190, 123-140.

- Lemarchand, E., Schott, J., Gaillardet, J., 2005.** Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. acta* 69, 3519-3533.
- Lemarchand, D. and Gaillardet, J., 2006.** Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1-2), pp.174-189.
- Lemarchand, E., Schott, J., Gaillardet, J., 2007.** How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letter* 260, 277-296.
- Lemarchand, D., Cividini, D. and Chabaux, F., 2007.** Use of B Isotopes to Investigate the Influence of the Vegetation on the Rate of Soil Weathering. In AGU Fall Meeting Abstracts.
- 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). *Geochim. Cosmochim. acta* 98, 78-93.
- Li, C., Yang, C.K., 2010.** Is chemical index of alteration (CIA) a reliable proxy for chemical weathering in global drainage basin? *Am. J. Sci.* 310, 111-127.
- Lichtner, P.C. and Waber, N., 1992.** Redox front geochemistry and weathering: theory with application to the Osamu Utsumi uranium mine, Pocos de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical exploration*, 45(1-3), pp.521-564.
- Louvat, P. and Allègre, C.J., 1997.** Present denudation rates on the island of Reunion determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17), pp.3645-3669.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lavé, J., Gaillardet, J., Gajurel, A.P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S.K. and Sinha, R., 2012.** Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, pp.410-432.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L. and Brantley, S., 2010.** Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2), pp.211-225.
- Mackenzie, F.T. and Garrels, R.M., 1971.** Evolution of sedimentary rocks. New York: Norton.
- Maher, K., DePaolo, D.J. and Lin, J.C.F., 2004.** Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: in situ measurement using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of pore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), pp.4629-4648.
- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J. and Viani, B.E., 2006.** The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), pp.337-363.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F. and Stonestrom, D.A., 2009.** The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), pp.2804-2831.
- Marshall, H.G., Walker, J.C. and Kuhn, W.R., 1988.** Long-term climate change and the geochemical cycle of carbon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93(D1), pp.791-801.
- Martin, E.E. and Macdougall, J.D. 1995.** Sr and Nd isotopes at the Permian/Triassic boundary: A record of climate change. *Chemical Geology*, 125(1-2), pp.73-99.

- Meredith, K., Moriguti, T., Tomascak, P., Hollins, S. and Nakamura, E., 2013.** The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: Implications for recharge and weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, pp.20-31.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 2002.** The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1-2), pp.83-98.
- Millot, R., Vigier, N. and Gaillardet, J., 2010.** Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), pp.3897-3912.
- Misra, S. and Froelich, P.N., 2012.** Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335(6070), pp.818-823.
- Mongelli, G. 1993.** REE and other trace elements in a granitic weathering profile from “Serre”, southern Italy. *Chemical Geology*, 103(1-4), pp.17-25.
- Mortatti, J., Probst, J.L., Fernandes, A.M., Mortatti, B.C. and Oliveira, H., 2008.** Influence of discharge on silicate weathering dynamics of the Tiete river basin: major cations and dissolved silica approach. *Geochimica brasiliensis*, 22(1), pp.15-26.
- Murakami, T., Utsunomiya, S., Yokoyama, T., Kasama, T., 2003.** Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature: Early stage weathering environment and vermiculitization. *American Mineralogist*, 88(2-3), 377-386.
- Muttik, N., Kirsimäe, K., Newsom, H.E., Williams, L.B., 2011.** Boron isotope composition of secondary smectite in suevites at the Ries crater, Germany: Boron fractionation in weathering and hydrothermal processes. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 244-251.
- Navarre-Sitchler, A., Steefel, C.I., Sak, P.B. and Brantley, S.L., 2011.** A reactive-transport model for weathering rind formation on basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), pp.7644-7667.
- Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. and Lewin, E., 1993.** Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(1-2), pp.59-76.
- Négrel, P., 1999.** Geochemical study of a granitic area—the Margeride Mountains, France: chemical element behavior and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ constraints. *Aquatic Geochemistry*, 5(2), pp.125-165.
- Négrel, P., 2006.** Water–granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21(8), pp.1432-1454.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1984.** Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), pp.1523-1534.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., McLennan, S.M. and Keays, R.R., 1996.** Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *The Journal of Geology*, 104(5), pp.525-542.
- Nesbitt, H.W. and Markovics, G., 1997.** Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), pp.1653-1670.
- Noireaux, J., Gaillardet, J., Sullivan, P. L., & Brantley, S. L., 2014.** Boron isotope fractionation in soils at Shale Hills CZO. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 218-222.

- Oelkers, E.H. and Schott, J., 2001.** An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(8), pp.1219-1231.
- Oelkers, E.H., 2001.** An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, 175(3-4), pp.485-494.
- Ojanuga, A.G., 1973.** Weathering of Biotite in Soils of a Humid Tropical Climate 1. *Soil Science Society of America Journal*, 37(4), pp.644-646.
- Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A. and Gaillardet, J., 2005.** A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), pp.953-961.
- Palmer, M.R., Spivack, A.J. and Edmond, J.M., 1987.** Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), pp.2319-2323.
- Pearce, C.R., Saldi, G.D., Schott, J. and Oelkers, E.H., 2012.** Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: Evidence from Mg isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92, pp.170-183.
- Pedro, G., 1983.** Structuring of some basic pedological processes. *Geoderma*, 31(4), pp.289-299.
- Pelt, E., Chabaux, F., Innocent, C., Navarre-Sitchler, A.K., Sak, P.B. and Brantley, S.L., 2008.** Uranium–thorium chronometry of weathering rinds: rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1-2), pp.98-105.
- Pistiner, J.S. and Henderson, G.M., 2003.** Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), pp.327-339.
- Pomerol, C. et al.** *Éléments de géologie* 14ème édition. Dunod, 2011.
- Prognon, F., Lacquement, F., Ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Nehlig, P., Courbouleix, S., Quinquis, J.P., Martin, P., Rambourg, D. and Lebret, P., 2011.** Regolith map of France. *Quaternaire. Revue de l'Association française pour l'étude du Quaternaire*, 22(4), pp.357-362.
- Puchol, N., 2013.** Détermination des paléo-taux d'érosion par l'utilisation des isotopes cosmogéniques. Cas de la transition Pliocène-Pleistocène (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- Rasmussen, C., Brantley, S., Richter, D.d., Blum, A., Dixon, J., White, A.F., 2011.** Strong climate and tectonic control on plagioclase weathering in granitic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 301, 521-530
- Ravizza, G., Norris, R.N., Blusztajn, J. and Aubry, M.P., 2001.** An osmium isotope excursion associated with the late Paleocene thermal maximum: Evidence of intensified chemical weathering. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 16(2), pp.155-163.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F. Froelich, P.N., 1988.** Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16, 649-653.
- Raymo, M., Ruddiman, W.F., 1992.** Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359, 117-122.
- Regmi, A.D., Yoshida, K., Dhital, M.R. and Devkota, K., 2013.** Effect of rock weathering, clay mineralogy, and geological structures in the formation of large landslide, a case study from Dumre Besei landslide, Lesser Himalaya Nepal. *Landslides*, 10(1), pp.1-13.

- Regüés, D., Pardini, G. and Gallart, F., 1995.** Regolith behaviour and physical weathering of clayey mudrock as dependent on seasonal weather conditions in a badland area at Vallcebre, Eastern Pyrenees. *Catena*, 25(1-4), pp.199-212.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W. and 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(3-4), pp.547-562.
- Robert, M. and Tessier, D., 1992.** Incipient weathering: some new concepts on weathering, clay formation and organization. In *Developments in Earth Surface Processes (Vol. 2)*, pp. 71-105. Elsevier.
- Rock, G., 2010.** Rock to regolith conversion: Producing hospitable substrates for terrestrial ecosystems. *GSA today*, 20(2), 5.
- Rose, E.F., Chaussidon, M. and France-Lanord, C., 2000.** Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(3), pp.397-408.
- Rossiter, D.G., 2007.** Classification of urban and industrial soils in the world reference base for soil resources (5 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 7(2), pp.96-100.
- Roux, P., Lemarchand, D., Hughes, H. J., & Turpault, M. P., 2015.** A Rapid Method for Determining Boron Concentration (ID-ICP-MS) and $\delta^{11}\text{B}$ (MC-ICP-MS) in Vegetation Samples after Microwave Digestion and Cation Exchange Chemical Purification. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(4), 453-466.
- Ryu, J.S., Vigier, N., Lee, S.W., Lee, K.S. and Chadwick, O.A., 2014.** Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, pp.103-115.
- Sarin, M.M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B.L.K. and Moore, W.S., 1989.** Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et cosmochimica acta*, 53(5), pp.997-1009.
- Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F., 2012.** Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *Comptes Rendus Geoscience* 344, 704-722.
- Shuster, D.L., Vasconcelos, P.M., Heim, J.A. and Farley, K.A., 2005.** Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), pp.659-673.
- Singer, A., 1980.** The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth-Science Reviews*, 15(4), pp.303-326.
- Singh, S.K., Kumar, A., France-Lanord, C., 2006.** Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in waters and sediments of the Brahmaputra river system: Silicate weathering, CO_2 consumption and Sr flux. *Chemical Geology* 234, 308-320.
- Spaargaren, O.C. and Deckers, J., 1998.** The world reference base for soil resources. In *Soils of Tropical Forest Ecosystems* (pp. 21-28). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M., 1983.** Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C14), pp.9671-9688.
- Steeffel, C.I. and Lasaga, A.C., 1994.** A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of science*, 294(5), pp.529-592.

- Su, C. and Suarez, D.L., 2004.** Boron release from weathering of illites, serpentine, shales, and illitic/palygorskitic soils. *Soil Science Society of America Journal*, 68(1), pp.96-105.
- Suhr, N., Widdowson, M., McDermott, F. and Kamber, B.S., 2018.** Th/U and U series systematics of saprolite: importance for the oceanic ^{234}U excess. *GEOCHEMICAL PERSPECTIVES LETTERS*, 6, pp.17-22.
- Tardy, Y., 1971.** Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chemical Geology*, 7(4), pp.253-271.
- Tardy, Y., Bocquier, G., Paquet, H. and Millot, G., 1973.** Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma*, 10(4), pp.271-284.
- Telmer, K. and Veizer, J., 1999.** Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. *Chemical Geology*, 159(1-4), pp.61-86.
- Teng, F.Z., Li, W.Y., Rudnick, R.L. and Gardner, L.R., 2010.** Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1-2), pp.63-71.
- Tieh, T.T., Ledger, E.B. and Rowe, M.W., 1980.** Release of uranium from granitic rocks during in situ weathering and initial erosion (central Texas). *Chemical Geology*, 29(1-4), pp.227-248.
- Trenhaile, A.S., 2001.** Modeling the effect of weathering on the evolution and morphology of shore platforms. *Journal of Coastal Research*, pp.398-406.
- Turpault, M. P., Gobran, G. R., Bonnaud, P., 2007.** Temporal variations of rhizosphere and bulk soil chemistry in a Douglas fir stand. *Geoderma*, 137(3-4), 490-496.
- Turpault, M. P., Righi, D., Uterano, C., 2008.** Clay minerals: Precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment. *Geoderma*, 147(3-4), 108-115.
- Veizer, J. and Jansen, S.L., 1979.** Basement and sedimentary recycling and continental evolution. *The Journal of Geology*, 87(4), pp.341-370.
- Veizer, J. and Jansen, S.L., 1985.** Basement and sedimentary recycling-2: time dimension to global tectonics. *The Journal of Geology*, 93(6), pp.625-643.
- Verney-Carron, A., Vigier, N. and Millot, R., 2011.** Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), pp.3452-3468.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S. and France-Lanord, C., 2008.** Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), pp.780-792.
- Vigier, N., Gislason, S.R., Burton, K.W., Millot, R. and Mokadem, F., 2009.** The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4), pp.434-441.
- Vigier, N. and Godderis, Y., 2014.** A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: the key role of climate. *Climate of the Past Discussions*, 11(4), pp.635-645.
- Violette, A., 2010.** Processus et Bilans d'altération en milieu tropical (bassin versant de Mule Hole, Inde du Sud) : Sensibilité à la Composition Minéralogique et au Climat (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- Voinot, A., 2012.** Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).

- Voinot, A., Lemarchand, D., Collignon, C., Granet, M., Chabaux, F., Turpault, M.P., 2013.** Experimental dissolution vs. transformation of micas under acidic soil conditions: Clues from boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 144-160.
- Voinot, A., Turpault, M.P., Mareschal, L., Chabaux, F., Lemarchand, D., en prep.** Probing silicate weathering reactions in soils with B isotopes. *Chem. Geol.*
- Von Blanckenburg, F., 2006.** The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 242(3-4), pp.224-239.
- Von Strandmann, P.A.P., James, R.H., van Calsteren, P., Gíslason, S.R. and Burton, K.W., 2008.** Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), pp.462-471.
- Von Strandmann, P.A.P., Burton, K.W., James, R.H., van Calsteren, P. and Gíslason, S.R., 2010.** Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chemical Geology*, 270(1-4), pp.227-239.
- Von Strandmann, P.A.P., Burton, K.W., Porcelli, D., James, R.H., van Calsteren, P. and Gíslason, S.R., 2011.** Transport and exchange of U-series nuclides between suspended material, dissolved load and colloids in rivers draining basaltic terrains. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1- 2), pp.125-136.
- Von Strandmann, P.A.P., Opfergelt, S., Lai, Y.J., Sigfússon, B., Gíslason, S.R. and Burton, K.W., 2012.** Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 339, pp.11-23.
- Von Strandmann, P.A.P., Porcelli, D., James, R.H., van Calsteren, P., Schaefer, B., Cartwright, I., Reynolds, B.C. and Burton, K.W., 2014.** Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 406, pp.24-36.
- Walker, J.C., Hays, P.B. and Kasting, J.F., 1981.** A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C10), pp.9776-9782.
- Wang, Q.L., Chetelat, B., Zhao, Z.Q., Ding, H., Li, S.L., Wang, B.L., Li, J. and Liu, X.L., 2015.** Behavior of lithium isotopes in the Changjiang River system: Sources effects and response to weathering and erosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151, pp.117-132.
- Wei, H.Z., Lei, F., Jiang, S.Y., Lu, H.Y., Xiao, Y.K., Zhang, H.Z. and Sun, X.F., 2015.** Implication of boron isotope geochemistry for the pedogenic environments in loess and paleosol sequences of central China. *Quaternary Research*, 83(1), pp.243-255.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M., 2005.** Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 211-228.
- White, A.F., 1994.** Effects of climate on chemical weathering in watersheds underlain by granitoid rocks. *Mineralogical Magazine*, 58, pp.967-968.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995.** Effects of climate on chemical_ weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), pp.1729-1747.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M. and Fitzpatrick, J., 1999.** The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), pp.3277-3291.

- White, A.F., Bullen, T.D., Schulz, M.S., Blum, A.E., Huntington, T.G. and Peters, N.E., 2001.** Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(6), pp.847-869.
- White, A.F., 2002.** Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, 190(1-4), pp.69-89
- White, A.F. and Brantley, S.L., 2003.** The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3-4), pp.479-506.
- White, A.F., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Blum, A.E. and Stonestrom, D.A., 2006.** Controls on soil pore water solutes: an approach for distinguishing between biogenic and lithogenic processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), pp.363-366.
- Wieland, E. and Stumm, W., 1992.** Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9), pp.3339-3355.
- Williams, L.B., Hervig, R.L. and Hutcheon, I., 2001.** Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part II. Applications to organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), pp.1783-1794.
- Williams, L.B., Wieser, M.E., Fennell, J., Hutcheon, I., Hervig, R.L., 2001.** Application of boron isotopes to the understanding of fluid-rock interactions in a hydrothermally simulated oil reservoir in the Alberta Basin, Canada. *Geofluids* 1, 229-240.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., 2002.** Exploring intra-crystalline B-isotope variations in mixed-layer illite-smectite. *Am. Mineralogist* 87, 1564-1570.
- Williams, L.B. and Hervig, R.L., 2005.** Lithium and boron isotopes in illite-smectite: the importance of crystal size. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24), pp.5705-5716.
- Wimpenny, J., Gíslason, S.R., James, R.H., Gannoun, A., Von Strandmann, P.A.P. and Burton, K.W., 2010.** The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18), pp.5259-5279.
- Wimpenny, J., James, R.H., Burton, K.W., Gannoun, A., Mokadem, F. and Gíslason, S.R., 2010.** Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(3-4), pp.427-437.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Wirth, R., Heinrich, W., 2005.** The geochemical cycle of boron: Constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid. *Lithos* 84, 206-216.
- Wyns, R., Cornu, S. and Prognon, C., 2014.** Régolithe et sol : l'interface entre lithosphère et atmosphère. *Geosciences*, (18), pp.8-15. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letter* 235, 211-228.
- Yang, S., Jung, H.S. and Li, C., 2004.** Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments. *Sedimentary Geology*, 164(1-2), pp.19-34.
- Yani, N., 2006.** The detrital record of orogenesis: A review of approaches and techniques used in the Himalayan sedimentary basins. *Earth-Science Reviews* 74, 1-72.
- Yokoyama, T., & Matsukura, Y., 2006.** Field and laboratory experiments on weathering rates of granodiorite: Separation of chemical and physical processes. *Geology*, 34(10), 809-812.

- Yoo K., Mudd S.M., Sanderman J., Amundson R. and Blum A., 2009.** Spatial patterns and controls of soil chemical weathering rates along a transient hillslope. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 184-193.
- Zhao, Z., Liu, C., Xiao, Y. and Lang, Y., 2003.** Geochemical study of boron isotopes in the process of loess weathering. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 46(2), p.106.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes analytiques

1. Caractéristiques générales du bassin versant du Strengbach

1.1. Localisation

Le bassin versant du Strengbach est un petit bassin forestier expérimental de 80 hectares situé dans le massif vosgien (Région Grand Est, France), sur la commune d'Aubure dans le Haut-Rhin (département 68). Il est étudié depuis 1986 avec un suivi continu des paramètres climatologiques, hydrologiques et géochimiques. Il est, depuis 1996, Observatoire Hydro-Géologique de l'Environnement (OHGE) et est intégré à l'Ecole et Observatoire des Sciences de l'Univers et de la Terre (EOST) (Ackerer et al., 2016). Il a été labellisé en 2007 par l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS).

1.2. Caractéristiques topographiques

Les limites topographiques de ce bassin sont bien déterminées par les lignes de partage des eaux ; l'altitude varie entre 883 mètres à l'exutoire et 1146 mètres au sommet. Il est orienté est-ouest et est caractérisé par une forte variation des pentes selon le versant. Le versant nord présente des pentes plus fortes que le versant sud où elles sont plus variables. La déclivité est plus forte à l'exutoire et peut aller jusqu'à 30°. La partie haute du bassin a une déclivité beaucoup plus faible (Aubert, 2001).

1.3. Caractéristiques climatologiques

Le climat est de type océanique-montagnard. Les précipitations sont principalement dues aux vents d'ouest venant de l'Atlantique sauf en hiver et au printemps où des vents d'est caractérisés par de fortes pollutions ont été observés (Probst et al., 1992).

La période d'enneigement du bassin s'étend sur une période de 3 à 4 mois selon les années et apporte entre 20 et 25% des précipitations. La température moyenne annuelle est de 6°C. La variation annuelle s'étend d'environ -2°C en hiver à 15°C en été. Une importante variation de la pluviométrie a été mise en avant par J. Prunier (2008) avec des apports hydriques inférieurs de 20% sur le versant sud par rapport au versant nord.

1.4. Caractéristiques biogéographiques

Le bassin versant est recouvert à plus de 95% par de la forêt ; le reste étant les chemins et les clairières (Figure 9). La couverture végétale qui est homogène et continue est caractérisée par 80% de résineux, principalement des épicéas (*Picea abies* L.) et par 20% de feuillus, principalement des hêtres (*Fagus sylvatica*) (Azaël, 1990). Les différents peuplements sont d'âges variables avec pour certaines parcelles des arbres centenaires.

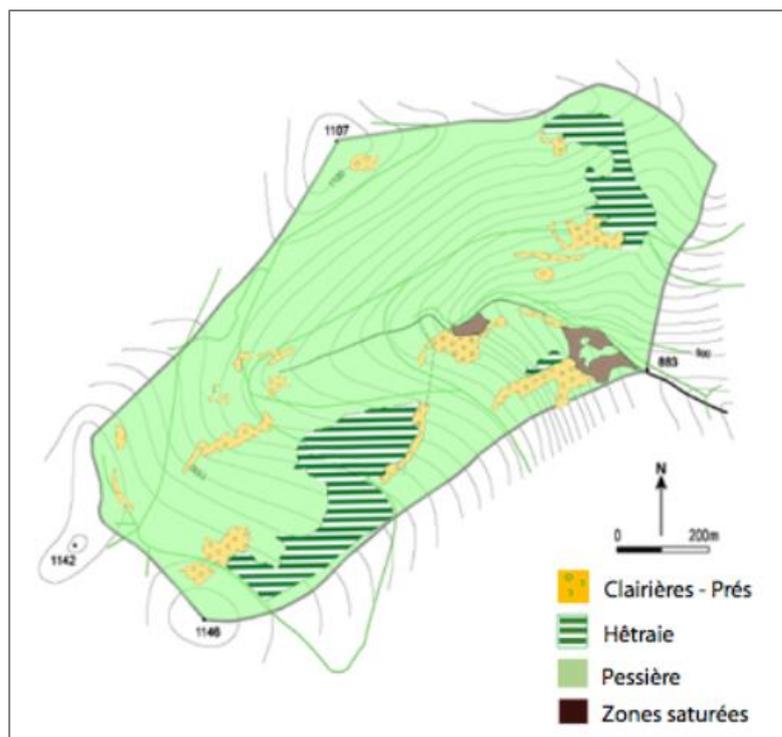


Figure 9 : Carte des peuplements du bassin versant du Strengbach (D'après Cividini, 2009).

1.5. Caractéristiques géologiques

La roche mère du bassin est une roche granitique, appelée granite du Brézouard. Ce granite et son altérite ont été étudiés en détail par El Gh'Mari (1995). Le granite, qui affleure dans une grande partie du bassin versant, est un leucogranite daté entre 308 et 332 Ma par différentes méthodes comme Rb/Sr et K/Ar (Boutin et al., 1995). Il est homogène, avec de nombreuses fissures de tailles variables et il est principalement composé de quartz ($\pm 36\%$), feldspaths potassiques ($\pm 22\%$), plagioclases ($\pm 33\%$), biotites ($\pm 6\%$) et muscovites ($\pm 3\%$). Différents minéraux secondaires sont présents en quantités bien inférieures, ce sont principalement l'apatite, l'andalousite, la cordiérite et le zircon.

Ce granite a subi différentes phases hydrothermales plus ou moins intenses affectant principalement le versant nord du bassin (Figure 10). Cette activité hydrothermale a induit la transformation des albites, des feldspaths potassiques et des muscovites en grains fins d'illite et de quartz, et la disparition d'une partie des biotites (Bonneau, 1994). Différents minéraux comme le quartz, l'hématite et la muscovite ont aussi précipité durant ces épisodes dans les veines du granite. Cela a entraîné une forte diminution de la porosité et a rendu le granite plus cohérent.

La seconde unité géologique présente dans ce bassin est un gneiss à sillimanite constituant environ 2% de la surface du bassin et se trouvant sur la crête nord du bassin. Ce faciès, peu épais, se présente sous la forme d'un lambeau de 4 mètres d'épaisseur. Il est constitué principalement de

quartz, muscovites, albites et chlorites et en moindre part de feldspaths potassiques, apatites, hématites et leucoxènes (Bonneau, 1994). Il a également subi des épisodes hydrothermaux.

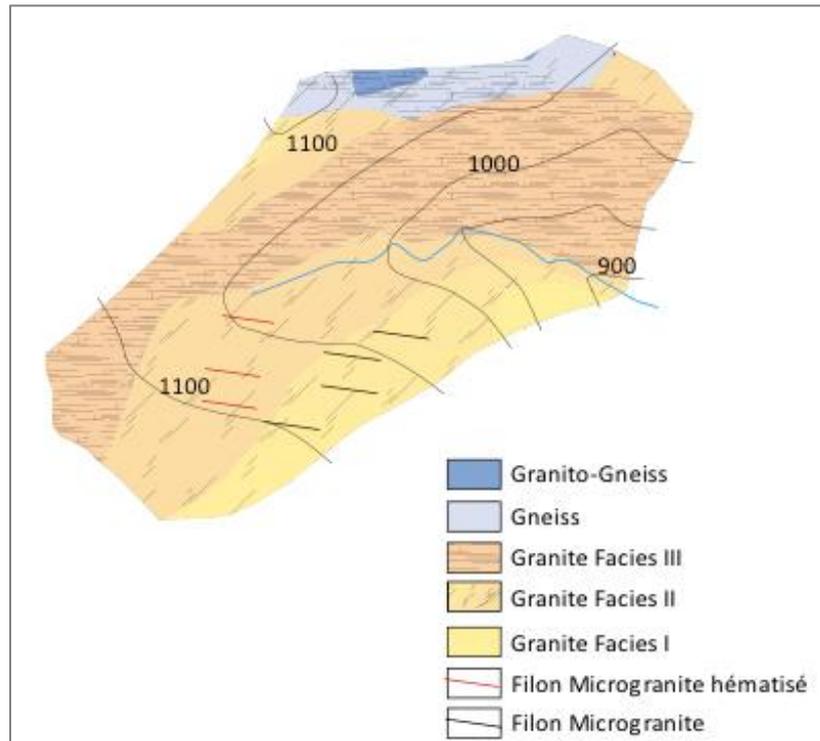


Figure 10 : Carte géologique du bassin versant du Strengbach (Source : ohge.unistra.fr).

1.6. Caractéristiques pédologiques

Deux grands types de sols sont présents sur le bassin versant du Strengbach : il s'agit de sols de la série des sols bruns acides et des sols podzoliques. La dispersion des sols dans le bassin versant vient principalement de la variation de la topographie avec des sols podzoliques principalement sur le versant sud et les sols bruns acides essentiellement sur le versant nord. L'ensemble des sols du bassin sont particulièrement acides du fait des processus de podzolisation, des dépôts atmosphériques acides et de la pauvreté chimique de la roche mère.

L'épaisseur de la couche de transition entre le sol et le substratum est variable sur l'ensemble du bassin, allant de 0,3 à 3,5m d'épaisseur sur le versant exposé au sud alors que cette arène granitique peut aller jusqu'à 9m d'épaisseur sur le versant exposé au nord. Des sols de type stagnoley ont aussi été observés à proximité de l'exutoire dans une zone hydromorphe saturée en eau.

Plusieurs types d'argiles sont présents dans ces sols avec des conditions de formations différentes. Certaines argiles auraient été formées durant les phases hydrothermales et sont principalement des illites alors que d'autres sont beaucoup plus récentes et se sont formées durant l'évolution des différents sols depuis la fin de la dernière période glaciaire (10 000 ans), moment

auquel ces sols se sont trouvés de nouveau à l'air libre et ont donc recommencé à évoluer (Lemarchand et al., 2012 ; Ackerer et al., 2016).

2. Echantillonnage et préparation des échantillons de sédiments et de sols

2.1. Echantillonnage et description des échantillons de sédiments

Deux journées de terrain ont été effectuées dans le bassin versant du Strengbach pour collecter des échantillons :

- La première, le 27 octobre 2015, a permis de prélever des échantillons de sédiments dans différentes zones du bassin versant ;
- La seconde, le 2 juin 2016, a eu pour objet la collecte d'un échantillon de sédiments et de 120 litres d'eau de la rivière, au niveau du seuil RS, dans le but de récupérer des matières en suspension (MES) (Figure 11).

Certains sédiments étudiés ont été récoltés lors de campagnes d'échantillonnage plus anciennes, datant de 2013. Tous ces sédiments ont été échantillonnés durant différentes périodes et événements hydrologiques du bassin qui sont la période de basse-eau, les crues d'orage et les crues de fonte des neiges.

Ces différents échantillons présentent une granulométrie variable allant des argiles (taille inférieure à 2 μ m) aux graviers (taille comprise entre 2mm et 20mm) avec la présence de quelques blocs centimétriques et des déchets organiques en proportion variable. Ces échantillons ont été séchés à l'étuve à 40°C pour ne pas altérer la part organique et stockés au sec.

2.2. Description des profils d'altération

Six profils d'altération ont été étudiés durant ce travail ; ils sont nommés profils du Sommet, de la Pente, HP, PP, VP et CA et sont localisés dans le bassin versant comme présenté sur la Figure 11. Les différents profils ont tous été échantillonnés et décrits antérieurement à ce travail. Les profils de la pente et du sommet ont été réalisés et échantillonnés en 2013 dans le cadre de la thèse de J. Ackerer. Les profils HP, PP, VP et CA ont été réalisés et échantillonnés à différentes périodes entre 1990 (thèse de A. El Gh'Mari (1995) et J. Fichter (1997)) et 2004 (thèse de J. Prunier, 2004). Ces différents profils sont présentés dans le chapitre 5 relatif à l'étude de la variabilité spatiale des sols dans le bassin versant du Strengbach.

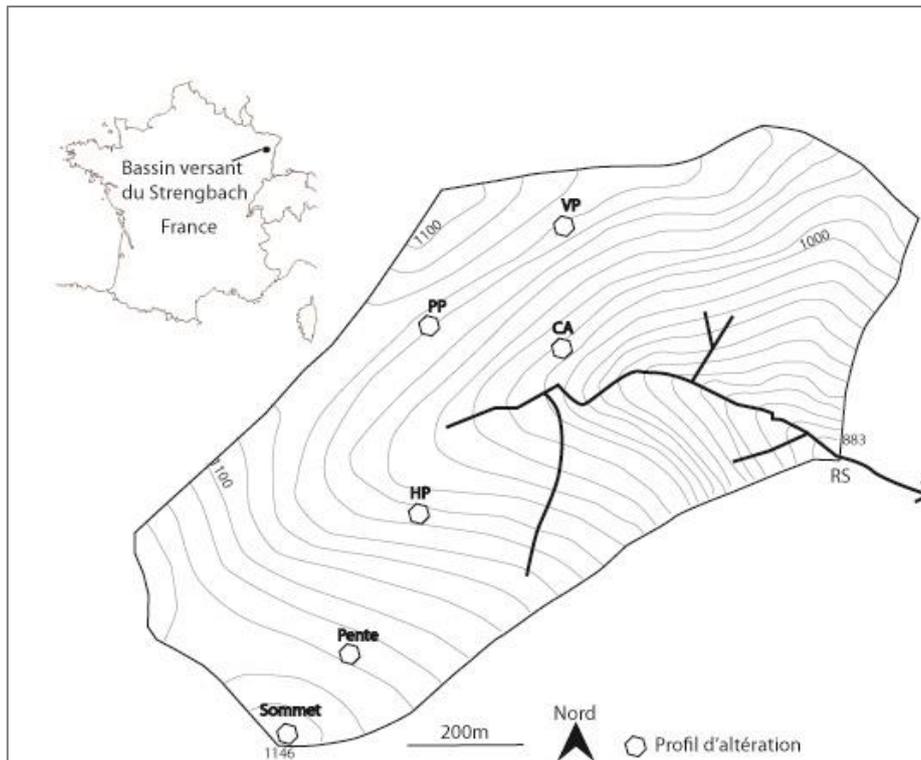


Figure 11 : Différentes zones d'échantillonnage dans le bassin versant du Strengbach.

2.3. Préparation des échantillons de sédiments et de sols

2.3.1. Représentativité du quartage et du broyage d'échantillons

Les différentes analyses chimiques réalisées sur les sols et les sédiments sont effectuées sur de très faibles quantités de matières (entre 50 et 100 mg) broyées à moins de 53 μm . Il est donc important que la fraction analysée soit représentative et homogène par rapport à l'échantillon global. Pour être le plus homogène et le plus représentatif possible, l'échantillon est divisé en différentes parts égales et broyées.

Les échantillons globaux sont tout d'abord divisés en plusieurs fractions identiques à l'aide d'un diviseur à riffles. Chaque partie est alors considérée comme homogène et donc représentative de l'échantillon global (Gerlach et al., 2002).

La quantité prélevée et broyée de l'échantillon considérée comme homogène et représentative de l'échantillon global dépend de la granulométrie des plus gros éléments de celui-ci. La relation entre les plus gros éléments d'un échantillon et la quantité minimale à prélever pour que la fraction soit représentative de l'échantillon global a été mise en évidence par Gy et al (1976) et présentée sous la forme d'un abaque (Figure 12).

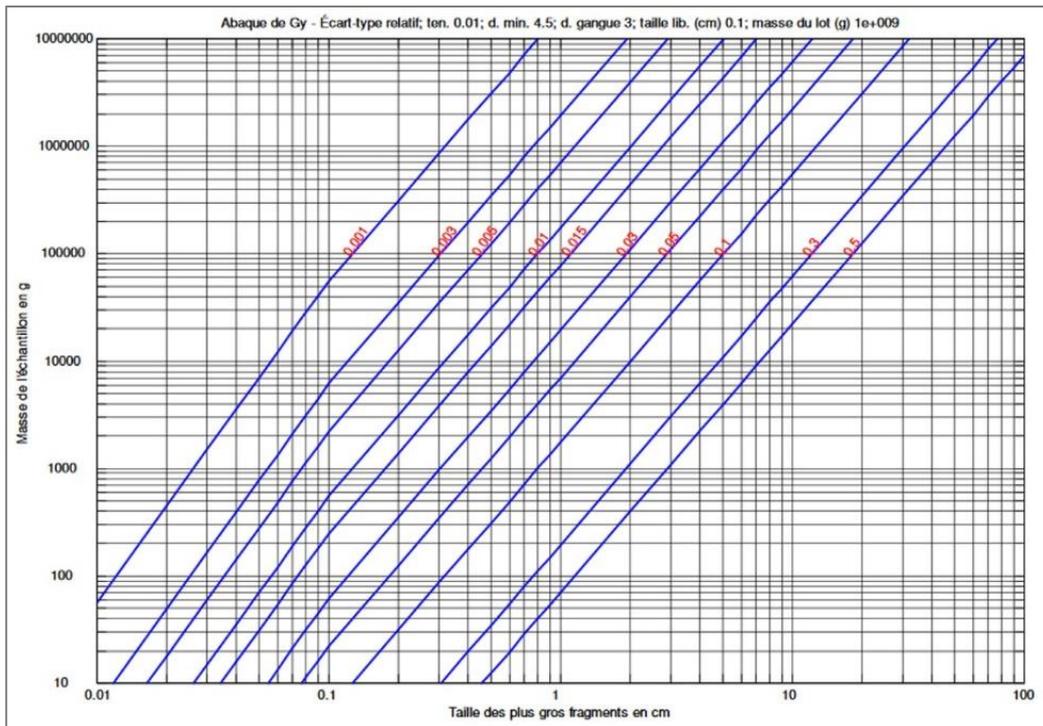


Figure 12 : Abaque de Gy (d'après Gy, 1976).

2.3.2. Protocole de quartage et de broyage inférieur à 53 μm d'échantillons de taille granulométrique inférieure à 6,5 mm

32 échantillons de roches totales des profils de la Pente et du Sommet ont été quartés et broyés par Julien Ackerer (2017) durant son travail de thèse. Le même protocole de préparation et de broyage des échantillons a été utilisé dans ce travail de thèse.

Les différents échantillons de sédiments ont été préparés et broyés pour pouvoir être analysés. Dix échantillons de sédiments dont 6 échantillons de roches totales et 4 échantillons de fractions supérieures à 53 μm (fraction 53 μm -250 μm , 250 μm -2mm) ont été préparés selon un protocole de broyage. Les graviers de taille supérieure à 6,5mm sont enlevés des échantillons car représentatifs de la roche mère ; ce sont des résidus peu ou pas altérés qui pourraient fausser les résultats des analyses.

L'échantillon de taille inférieure à 6,5mm est d'abord divisé en différentes parties jusqu'à obtenir une fraction d'environ 300 à 400g qui d'après l'abaque de Gy est représentative de l'ensemble de l'échantillon. L'ensemble de l'échantillon est broyé une première fois à une taille inférieure à 2mm, puis broyé à nouveau entièrement grâce à un broyeur à disque Retsch RS 100 avec disque en agate pour obtenir une poudre de taille inférieure à 250 μm . La quantité de poudre à broyer à une taille inférieure à 53 μm est déterminée par l'abaque de Gy présenté ci-dessus. Moins de 10g de la poudre broyée de taille inférieure à 53 μm sont donc représentatifs de l'ensemble de l'échantillon initial. Ainsi entre 10 et 12g de poudre de taille inférieure à 250 μm sont alors de nouveau broyés à une taille

inférieure à 53 μ m avec un broyeur à billes FRITSCH centrifugal ball mill pulverisette 6 avec billes en agate. Entre chaque étape de broyage, l'échantillon est passé au travers d'un tamis de taille correspondante au broyage réalisé pour s'assurer du bon broyage de l'échantillon. Une fois toutes ces différentes étapes réalisées, les échantillons sont prêts à être analysés.

2.3.3. Extraction de la fraction inférieure à 2 μ m

2.3.3.1. Extraction à partir de roche totale

La fraction granulométrique inférieure à 2 μ m a été extraite de 3 sédiments et de 10 échantillons de sol soit 3 échantillons du profil de la pente, 3 échantillons du profil du sommet et 4 échantillons du profil CA selon le protocole décrit ci-dessous. Pour les autres profils analysés, les fractions inférieures à 2 μ m avaient été extraites selon le même protocole durant les thèses de J. Prunier (2008) et D. Cividini (2006). Le broyage et le tri granulométrique des échantillons du profil du sommet ont été réalisés par J. Ackerer (2017).

Les échantillons sont de nouveau quartés avec un diviseur à riffles pour obtenir une fraction d'environ 300 à 400g de taille inférieure à 6,5mm. Ces fractions sont ensuite mises une par une dans une bouteille de 1L, préalablement lavée à l'HCl 3N puis rincée 3 fois à l'eau Milli-Q, avec 500 à 700ml d'eau Milli-Q et sont ensuite agitées avec un agitateur pendant 30 minutes. L'ensemble est ensuite passé au tamis de taille 53 μ m. L'ensemble de la fraction est lavé à l'eau Milli-Q jusqu'à récupération de toute la fraction inférieure à 53 μ m, l'eau qui traverse l'échantillon est alors totalement limpide. La fraction supérieure à 53 μ m est alors mise à sécher à l'étuve à 40°C pendant 24 à 48h. La fraction inférieure à 53 μ m qui a été stockée dans des bouteilles de 750ml, préalablement lavées à l'HCl 3N puis rincées 3 fois à l'eau Milli-Q, complétées au trait à l'eau Milli-Q, est alors passée dans une centrifugeuse à godets amovibles (Jouan C4i) et centrifugée 2 minutes à 1000 tours/minute. La fraction inférieure à 2 μ m se trouve alors en suspension dans le liquide surnageant qui est récupéré et mis de côté. L'opération de centrifugation est renouvelée jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide. Les 2 fractions ainsi séparées sont ensuite mises à sécher dans une étuve puis stockées dans des piluliers et sont alors prêtes à être analysées.

Les échantillons de sédiments ont aussi été séparés selon différentes fractions qui sont les fractions inférieures à 2 μ m, 2 μ m-53 μ m, 53 μ m-250 μ m, 250 μ m-2mm et 2mm-6,5mm. Les fractions inférieures à 2 μ m-53 μ m et à 2 μ m sont séparées selon le protocole présenté ci-dessus. Pour séparer les autres fractions qui sont alors réunies dans une fraction allant de 53 μ m à 6,5mm, nous avons utilisé une colonne à tamis avec des tamis de taille 2mm et 250 μ m mis sur une table vibrante et nous avons laissé tamiser pendant 30 minutes. Cela permet de séparer notre échantillon en 3 fractions qui sont les fractions 53 μ m-250 μ m, 250 μ m-2mm et 2mm-6,5mm. Une fois séparées, les différentes fractions

sont mises en sachets, puis une partie de chacune de ces fractions est broyée selon le protocole de broyage présenté précédemment pour pouvoir être analysée.

2.3.3.2. Extraction à partir de la fraction de roche totale broyée à 250 µm

Neuf échantillons du profil du sommet et 10 échantillons du profil de la pente ont été triés à partir de la fraction totale broyée à 250 µm. L'extraction de la poudre broyée se fait sur la poudre broyée à une taille inférieure à 250µm où moins de 10g de cette poudre sont nécessaires pour obtenir environ 1g de la fraction inférieure à 2µm qui est une quantité suffisante pour être représentative de l'ensemble de la fraction inférieure à 2µm d'après l'abaque de Gy. La poudre mise dans une bouteille de 750ml, préalablement lavée à l'HCl 3N puis rincé 3 fois à l'eau Milli-Q, est mélangée avec de l'eau Milli-Q ajustée au trait puis centrifugée avec une centrifugeuse à godets amovibles (Jouan C4i). L'ensemble est ensuite centrifugé 2 minutes à 1000 tours/minutes. La fraction inférieure à 2µm se trouve alors en suspension dans le liquide surnageant qui est récupéré et mis de côté. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide, la fraction inférieure à 2µm est mise à sécher dans une étuve puis stockée.

2.3.4. Extraction des matières en suspension dans l'eau de la rivière

Les 120 L de l'échantillon d'eau prélevée ont été filtrés avec une pompe et un appareil à filtration avec des filtres Millipore à 0,45µm en acétate de cellulose. Les tuyaux ont d'abord été lavés à l'acide HCl 3N puis rincés 3 fois à l'eau Milli-Q et enfin conditionnés avec l'eau échantillonnée sans mettre de filtre. Une fois le conditionnement réalisé, l'eau de la rivière a été filtrée à travers les filtres pour récupérer les matières en suspension. L'eau a ensuite été jetée puisqu'elle n'est pas analysée.

Les filtres ont été ensuite nettoyés à l'eau Milli-Q pour récupérer les matières en suspension qui sont mises dans une bouteille propre en téflon et séchée à l'étuve à 40°C. Elles ont été broyées à une granulométrie inférieure à 53 µm au broyeur à billes FRITSCH centrifugal ball mill pulverisette 6 contenant des billes en agate pour pouvoir être ensuite analysées.

3. Mesure du carbone total

Le carbone total a été mesuré sur une partie des échantillons des fractions <2µm des différents profils d'altération et des sédiments (fraction <2µm, fraction totale et fraction de tri granulométrique) soit 32 échantillons analysés sur 53 pour déterminer le pourcentage de carbone contenu dans ces échantillons. Les 21 échantillons manquants n'ont pour la plupart pas été analysés par manque de matière disponible pour réaliser une analyse correcte. Le carbone ainsi mesuré peut avoir différentes origines, principalement les carbonates et la matière organique. Dans le cadre de l'étude du bassin versant du Strengbach, l'absence quasi-total de carbonate dans les échantillons de sol et de sédiments du Strengbach induit que le carbone mesuré est en fait le carbone organique total (COT).

La mesure du COT est réalisée sur les fractions inférieures à $2\mu\text{m}$ et sur des fractions plus grossières broyées inférieures à $53\mu\text{m}$. La quantité de matière analysée dépend du pourcentage présumé de COT. Pour des échantillons riches en carbone organique, 40mg sont suffisants et pour des échantillons pauvres, une masse de 80mg permet une analyse plus précise du carbone organique (Figure 13A).

La méthode de mesure du COT utilisée ici est la méthode de Dumas avec un Organic Elemental Analysis (OEA) Flash 2000 (Figure 13B). L'échantillon est pesé et enfermé dans une petite capsule de platine puis il est introduit dans un réacteur constitué par un tube vertical en quartz maintenu à 1000°C où passe un courant d'hélium. Lors de l'introduction de l'échantillon, l'apport d'une quantité déterminée d'oxygène entraîne la combustion totale de la capsule. Les gaz libérés passent alors à travers des catalyseurs qui vont oxyder certains. Les gaz sont ensuite séparés et mesurés sur une colonne chromatographique. Les pourcentages de carbone et d'azote présents dans l'échantillon sont alors déterminés. La justesse de la mesure est vérifiée par l'analyse régulière d'un standard, l'acide aspartique dont les pourcentages de carbone et d'azote sont connus.

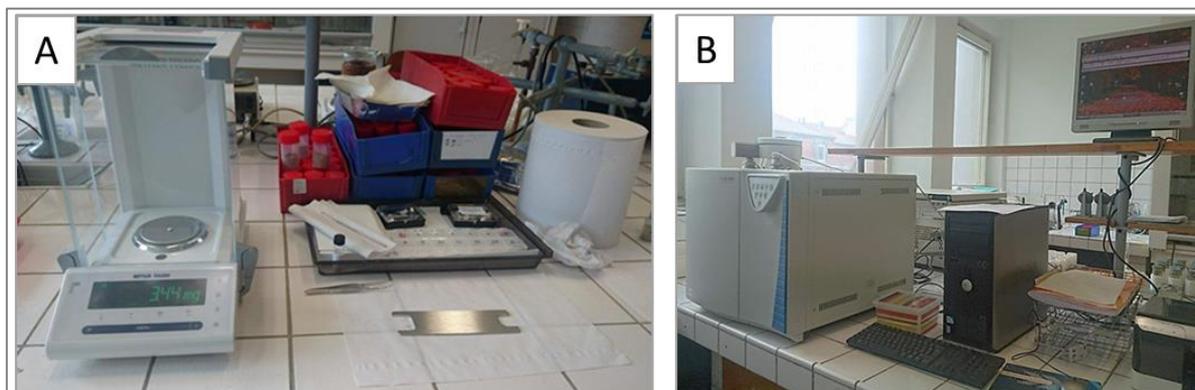


Figure 13: Photographies de la mesure du COT ; A : Préparation et pesée des échantillons ; B : Organic Elemental Analysis (OEA) Flash 2000.

4. Analyses des isotopes du bore, du lithium et des nucléides de la chaîne de l'uranium

Trois outils isotopiques ont été choisis pour réaliser cette étude ; il s'agit du bore, du lithium et des nucléides de la chaîne de l'uranium (uranium, thorium et radium). Les méthodes d'analyses isotopiques de ces cinq éléments sont présentées ci-dessous.

4.1. Analyse des isotopes du bore

4.1.1. Fusion alcaline des échantillons solides (sols et sédiments)

L'analyse du bore des échantillons solides ne peut être réalisée sans la mise en solution de celui-ci. Différentes formes de dissolution existent comme les attaques par mélanges d'acides et/ou à

l'eau oxygénée mais ces dissolutions entraînent des dégagements gazeux qui pourraient entraîner d'importantes pertes de bore et un fractionnement isotopique de cet élément qui serait non négligeable (Gaillardet et al., 2001 ; Lemarchand et al., 2002). La fusion alcaline avec l'utilisation du K_2CO_3 comme fondant est la méthode choisie pour cette étude, celle-ci permettant le moins de perte en bore avec des rendements proches de 99,9% et une très bonne reproductibilité du rapport isotopique mesuré ($\pm 0,5\%$). Le protocole a été défini par Tonarini et al. (1997) et modifié par Chetelat et al. (2005)). Ce protocole repris par Cividini et al. (2010) est appliqué ici.

L'échantillon est pesé ; 50mg de poudre broyée à moins de $53\mu m$ ou de la fraction inférieure à $2\mu m$ d'échantillon sont suffisants. Cette fraction pesée est mise dans un creuset en platine, préalablement lavé à l'HCl 6N puis rincé à l'eau Milli-Q et séché à l'éthanol à $110^\circ C$ quelques minutes. Il est ensuite ajouté 250mg de fondant (K_2CO_3) puis les 2 poudres sont mélangées et mises au four à $980^\circ C$ pendant 45 minutes. Les creusets sont ensuite sortis du four puis laissés à refroidir pendant quelques minutes. Pour mettre l'échantillon en suspension, il est ajouté de l'eau Milli-Q à moitié du creuset ainsi que 0,4ml d'HCl 11N. Les creusets sont ensuite mis 3 à 5 minutes aux ultrasons. L'échantillon est ensuite versé dans un tube à essais de 50ml préalablement lavé à l'HCl 3N puis rincé à l'eau Milli-Q. Les creusets sont rincés à l'eau Milli-Q jusqu'à récupérer tous les résidus de la fusion qui sont versés dans les tubes à essais. Ces tubes sont ensuite complétés à l'eau Milli-Q jusqu'à 40ml.

4.1.2. Résine cationique AG SOW-X12 et résine Amberlite IRA 743

Pour pouvoir séparer le bore de sa matrice et l'analyser, il faut tout d'abord passer l'échantillon sur une résine cationique nommée AG SOW-X12 puis sur une résine échangeuse d'ions spécifique du bore, la résine Amberlite IRA 743 dans une salle blanche, sous hotte à flux laminaire.

Cette résine créée dans les années 60 a été fabriquée dans le but de purifier le bore pour une double exigence industrielle. Elle a ainsi été utilisée comme capteur de neutrons dans les centrales nucléaires ou dans l'agronomie où le développement des plantes est dépendant du bore mais où la limite entre carence et toxicité est faible.

Elle est constituée d'un squelette de polystyrène sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels amine tertiaire (N-méthylglucamine- $N(CH_3)C_6H_8(OH)$). Ces groupements ont la particularité d'être des acides faibles de pKa environ égal à 7. Cela implique que la résine se comporte en échangeur d'anions à des pH inférieurs à 7 et comme complexant à des pH supérieurs à 7 ; c'est pour cela que l'échantillon est initialement inséré dans la colonne après ajustement du pH aux alentours de 8-9 avec de la soude précédemment purifiée.

4.1.3. Protocole de séparation et purification du bore après fusion alcaline

Les réactifs utilisés sont l'eau Milli-Q (conductivité inférieure à 0,18 mΩ), l'acide chlorhydrique bi-distillé, une solution de NaOH (0,5M, purifiée après passage sur la résine Amberlite IRA 743) et une solution de NaCl (0,5M) purifiée par contact avec la résine Amberlite IRA 743.

Pour les échantillons ayant subi une fusion alcaline, le protocole de purification et séparation est celui décrit dans le Tableau 1.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
AG SOW-X8 100-200 mesh (1,5 ml)			
Conditionnement	HCl 0,01N	3x2	
Introduction		Dépend de la concentration en bore	Avoir entre 50 et 100 ppb de bore, récupérer dans un bécher
Elution	HCl 0,01N	2x1	
Lavage	HCl 3N	½ plein 1 plein	Stockage des colonnes dans de l'HCl 3N
Amberlite IRA 743 (0,5 ml)			
Conditionnement	H ₂ O	1x1 2x2	
Introduction	8 ≤ pH ≤ 9		Ajuster le pH avec NaOH purifiée, vérifier avec papier pH
Lavage	H ₂ O	1x0,5 2x1	
	NaCl 0,5 M	1x0,5 2x1	
	H ₂ O	1x0,5 2x1	
Elution	HCl 0,5 N	1x1 2x2	Récupérer dans un bécher
Lavage	HCl 3N	½ plein 1 plein	Stockage des colonnes dans de l'HCl 3N

Tableau 1 : Protocole de séparation/purification du bore pour les solutions issues de fusion alcaline.

4.2. Analyse des isotopes du lithium

4.2.1. Attaque acide des échantillons solides

L'analyse du lithium provenant des échantillons solides ne peut être faite sans la mise en solution complète de tous les minéraux et de la matière organique. Différentes formes de dissolution existent comme la fusion alcaline présentée précédemment pour l'analyse du bore, l'attaque par mélanges d'acides et/ou à l'eau oxygénée. L'attaque par mélange d'acides (HF, HNO₃, HClO₄, HCl) est le protocole utilisé au LHyGes pour ce type d'échantillon. Il est décrit par E. Pelt (2007).

Ce protocole est utilisé pour les échantillons silicatés tels que les roches, les sols et les sédiments. Dans le cas d'une dilution isotopique comme pour U-Th-Ra, les échantillons sont spikés lors de la pesée initiale.

Après l'attaque acide, la solution obtenue est évaporée puis, le résidu repris dans l'acide qui servira lors de l'introduction dans la colonne. La « reprise » doit être faite 2 fois et dépend du volume, de la normalité et de l'acide utilisé lors de l'introduction dans la colonne.

Pour l'analyse des isotopes du lithium, la reprise est faite avec de l'HCl 0,5N qui est ajouté au résidu après évaporation de la solution qui est de nouveau évaporée puis reprise une deuxième fois avec l'HCl 0,5N. Après avoir passé une nuit à 60°C, une certaine quantité de la solution est prélevée et est reprise une dernière fois après son évaporation avec de l'HCl 0.5N Subpur pour pouvoir ensuite être introduite dans la colonne pour extraire le lithium.

4.2.2. Résine AG50WX12 (200-400mesh)

Une fois que le lithium est mis en solution, il est séparé de sa matrice par chromatographie ionique sur résine échangeuse d'ions AG50WX12 (200-400mesh) dans une salle blanche, sous hotte à flux laminaire. Cette résine est utilisée selon le principe des équilibres successifs et des coefficients de partage des différents éléments entre la résine et la phase d'élution.

4.2.3. Protocole de calibration et de validation de la séparation et purification du lithium pour des échantillons solides après attaques acides

La calibration des colonnes et de la résine qu'elles contiennent est importante pour s'assurer de la récupération totale du lithium et de l'absence d'autres éléments pouvant fausser la mesure sur ICP-MS. En effet, certains éléments comme Na ont un coefficient de partage très proche de celui de Li, il faut donc s'assurer que seul le lithium est récupéré. L'acide utilisé ici est l'HCl bi-distillé et sub-distillé car son utilisation permet de retenir certains éléments dans la colonne comme Mg, K ou encore Ca. Il est montré que les 2 isotopes du lithium peuvent être fractionnés si le rendement de la purification n'est pas de 100%. Le rendement étant ici de 100%, cela implique que le rapport isotopique n'est pas modifié après cette étape de séparation et purification.

La calibration consiste à réaliser l'étape de séparation et purification du lithium sur une colonne contenant la résine AG50WX12 (200-400mesh) avec un standard de roche certifié dont la concentration et le $\delta^7\text{Li}$ sont connus. Pour cette étude, le standard choisi est une granodiorite nommée DR-N dont le $\delta^7\text{Li}$ mesuré dans différentes études varie de 1,8 à 2,9‰ avec une concentration de 39ppm (James et Palmer, 2000). Les valeurs mesurées du $\delta^7\text{Li}$ et de la concentration de ce standard permettant de confirmer le bon déroulement de cette analyse sont de 2,23‰ \pm 0,3 et de 35,31 ppm \pm 3,5.

Pour réaliser cette calibration, la résine est d'abord lavée comme indiquée dans le protocole présenté dans le

Tableau 2 L'étape du lavage est récupérée en entier dans un seul bécher, c'est lors de l'étape d'élution du lithium que la solution d'élution est introduite 2ml par 2ml. Ce volume est récupéré indépendamment dans un bécher en téflon® préalablement lavé en notant l'ordre d'utilisation des béchers et le volume de la fraction récupérée. Ces différentes fractions sont ensuite analysées à l'ICP-AES où sont analysés le lithium et les principaux éléments majeurs (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Ti, Na, K et P) ainsi que les principaux éléments traces (Sr, Ba, V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu). La courbe d'élution (Figure 14) indique que seules les fractions comprises entre 16 et 22 ml contiennent le lithium. Le sodium n'est présent qu'à partir du trentième ml.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
AG50WX12 200-400mesh (4 ml)			
Prélavage et conditionnement	HCl 6N	1 plein	
	HCl 0,5N	2x0,5	
	HCl 0,5N	1 plein	
Introduction	HCl 0,5N subpur (bi-distillé)	0,2	
Lavage	HCl 0,5N	4x0,5	Récupérer dans un savillex
	HCl 0,5N	8	
Elution	HCl 0,5N subpur (bi-distillé)	11x2	Récupérer dans un savillex 2ml par 2ml (11 savillex)
Lavage	HCl 0,5N	10	Récupérer dans un <u>savillex</u> les 10 premiers ml Stockage dans l' <u>HCl</u> 0,5N
	HCl 6N	2 pleins	
	HCl 0,5N	2x0,5	
	HCl 0,5N	4	

Tableau 2 : Protocole de calibration du lithium.

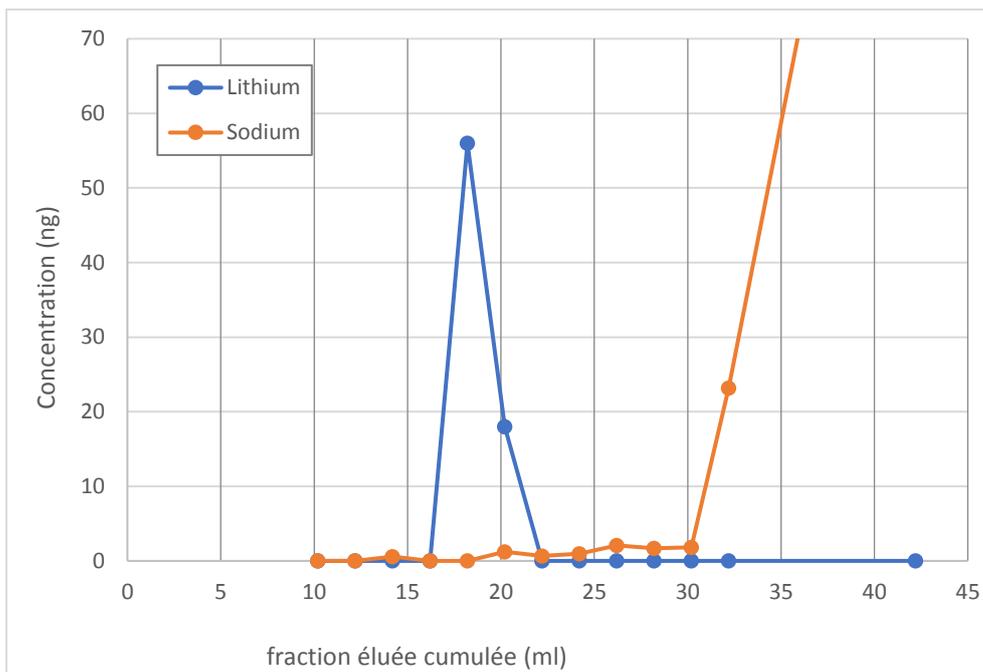


Figure 14 : Courbe d'élution du lithium et du sodium en milieu acide pour le standard DR-N lors de la calibration.

4.2.4. Protocole de séparation et de purification du lithium après attaque acide

Les réactifs nécessaires sont l'eau Milli-Q, l'acide chlorhydrique bi-distillé et l'acide chlorhydrique sub-distillé. Pour un échantillon solide, il nécessite une colonne contenant 4 ml de résine AG50WX12 (200-400mesh). Le Tableau 3 détaille les différentes étapes de ce protocole.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
AG50WX12 200-400mesh (4 ml)			
Prélavage et conditionnement	HCl 6N	1 plein	
	HCl 0,5N	2x0,5	
	HCl 0,5N	1 plein	
Introduction	HCl 0,5N subpur (bi-distillé)	0,2	
Lavage	HCl 0,5N	4x0,5	Lavage des béchers à l'eau régale à 110°C, rincer à l'eau Milli-Q
	HCl 0,5N	10	
Elution	HCl 0,5N subpur (bi-distillé)	12	Récupérer dans un bécher
Lavage	HCl 6N	2 pleins	Stockage dans l' <u>HCl</u> 0,5N
	HCl 0,5N	2x500	
	HCl 0,5N	4	

Tableau 3 : Protocole de séparation/purification du lithium pour tous types d'échantillon.

Une première série d'analyses en [Li] et $\delta^7\text{Li}$ de 20 échantillons de sols et sédiments a été faite par le BRGM (situé à Orléans) dans le cadre d'un partenariat entre le BRGM et le LHyGES.

4.3. Analyse des isotopes des nucléides de la chaîne de l'uranium (U, Th et Ra)

4.3.1. Attaques acides des échantillons solides

L'analyse de l'uranium, du thorium et du radium provenant des échantillons solides ne peut être faite sans la mise en solution complète de tous les minéraux et de la matière organique. L'attaque faite pour ces éléments est la même que celle décrite pour les échantillons de lithium, la seule différence est que pour l'U, le Th et le Ra, les échantillons sont spikés au début de l'attaque.

Après l'attaque acide, il est important de reprendre l'échantillon dans l'acide qui servira lors de l'introduction dans la colonne. Pour les échantillons U, Th et Ra, cette reprise consiste à reprendre l'échantillon évaporé dans 1ml de HNO_3 7,5N, de le mettre 15 minutes aux Ultra Son puis de l'évaporer à 130°C. Quand l'évaporation est totale, ajouter 1ml de HNO_3 7,5N, faire une phase de 15 minutes aux Ultra Son puis à 60°C toute une nuit dans des béchers en téflon® type savillex®.

4.3.2. Séparation et purification de U, Th et Ra

Une fois sous forme dissoute, les éléments U, Th et Ra ont été isolés et purifiés par chromatographie solide-liquide par l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Les protocoles de séparation/purification de l'uranium, du thorium pour des solutions issues d'attaques acides sont présentés du **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** au **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Les actifs de base utilisés pour ces séparations sont l' HNO_3 bi-distillé, l' HCl bi-distillé, l'eau Milli-Q et l'acétone. Une fois la séparation et la purification finies, les fractions d'uranium et de thorium sont évaporées et reprises dans de l' HNO_3 0,5N pour être analysées.

Le protocole de séparation/purification du radium pour des solutions issues d'attaques acides est présenté du

Tableau 9 : Etape 2 : Purification en Ca, Sr et Fe

au Tableau 10. Une fois la séparation et la purification finies, le radium est évaporé puis déposé sur un filament de rhélium, entre deux couches de tantale qui sert d'activateur (selon le protocole en vigueur au LHyGes) pour être analysé.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG1X8 200-400mesh (2 ml)			
Lavage	HCl 6N H ₂ O HNO ₃ 7,5N	4 pleins 1 plein 2 pleins	
Conditionnement	HNO ₃ 7,5N	2x2	
Introduction	HNO ₃ 7,5N	1	Récupération Ra+Sr+Nd+Pb dans un bécher, évaporer (120°C), reprendre dans 0,5ml de HCl 2N, évaporer, reprendre dans 1ml de HCl 2N + Ultra Son 15 min
Lavage	HNO ₃ 7,5N	4x0,7	
Elution	H ₂ O HCl 0,5N HCl 0,5N HCl 6N HCl 6N	2x0,5 2x0,5 5 2x0,5 5	Récupérer U+Th dans un bécher Evaporer (120°C), reprendre dans 0,2 ml de HNO ₃ 7,5N, évaporer, reprendre dans 0,4 ml de HNO ₃ 7,5N + Ultra Son 15 min
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver dans l'eau Milli-Q

Tableau 4 : Etape 1 : Extraction de l'uranium et du thorium.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG1X8 200-400mesh (0,6 ml)			
Lavage	HCl 6N H ₂ O HNO ₃ 0,25N	3 pleins 1pleins 2 pleins	
Conditionnement	HNO ₃ 7,5N	2x2	
Introduction	HNO ₃ 7,5N	0,4	Lavage des béchers à l'eau régale à 130°C, rincer à l'eau Milli-Q
Lavage	HNO ₃ 7,5N	4x0,4	
Elution U	HNO ₃ 7,5N	4	Récupérer dans un bécher Evaporer (100°C), reprendre dans 0,1 ml de HCl 6N+ 2 gouttes d'acétone, évaporer, reprendre dans 0,2 ml de HCl 6N + Ultra Son 15 min
Elution Th	H ₂ O HCl 6N HCl 6N	2x0,5 2x0,5 4	Récupérer dans un bécher Evaporer (100°C), reprendre dans 0,1 ml de HNO ₃ 7,5N, évaporer, reprendre dans 0,1 ml de HNO ₃ 7,5N + Ultra Son 15 min
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver dans l'eau Milli-Q

Tableau 5 : Etape 2 : Séparation de l'uranium et du thorium.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG1X8 200-400mesh (0,6 ml)			
Lavage	HCl 0,5N	2 pleins	
Conditionnement	HCl 6N	2x2	
Introduction	HCl 6N	0,2	
Lavage	HCl 6N	2x0,6	Lavage des béchers à l'eau régale à 130°C, rincer à l'eau Milli-Q
	Acétone + HCl 6N	2x0,6	
	Acétone + HCl 6N	4	
	HCl 6N	4x0,6	
Elution	HCl 0,5N	2x0,4	Récupérer dans un bécher Evaporer (100°C), déposer (spiker le blanc avec une goutte (peser) avant de l'évaporer)
	HCl 0,5N	4	
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver dans l'eau Milli-Q

Tableau 6 : Etape 3 : Purification de l'uranium.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG1X8 200-400mesh (0,15 ml)			
Lavage	HCl 6N	4 pleins	
	H ₂ O	1 plein	
	HNO ₃ 0,25N	2 pleins	
Conditionnement	HNO ₃ 7,5N	2 pleins	
Introduction	HNO ₃ 7,5N	0,1	
Lavage	HNO ₃ 7,5N	2x0,1	
	HNO ₃ 7,5N	3x0,4	
Elution	H ₂ O	2x0,1	Récupérer dans un bécher Evaporer (100°C), déposer (spiker le blanc avec une goutte (peser) avant de l'évaporer)
	HCl 6N	0,1	
	HCl 6N	0,2	
	HCl 6N	3x0,4	
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver dans l'eau Milli-Q

Tableau 7 : Etape 4 : Purification du thorium.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG50Wx8 200-400 mesh (2 ml)			
Lavage	HNO ₃ 4N H ₂ O	4 pleins 1/2 pleins	
Conditionnement	HCl 2N	2x2	
Introduction	HCl 2N	1	
Lavage	HCl 2N HCl 2N	2x0,5 1+10	Récupération ± 90% Sr et Pb dans un pilulier
Elution Ra	HNO ₃ 2N	1+10	Récupérer dans un bécher, Evaporer (100°C), reprendre dans 0,5 ml de HCl 3N, évaporer, reprendre dans 1 ml de HCl 3N + Ultra Son 15 min
Lavage	HNO ₃ 4N H ₂ O	2 pleins 1 plein	Récupérer ± 50% Nd dans le pilulier qui a servi pour récupérer Sr et Pb Conserver les colonnes dans l'eau Milli-Q

Tableau 8 : Etape 1 : Elimination des majeurs et d'une partie des REE.

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Biorad AG50Wx8 200-400 mesh (1 ml)			
Prélavage veille	HNO ₃ 4N	4 pleins	
Stockage	H ₂ O	½ plein	
Lavage	HNO ₃ 4N H ₂ O	1 plein ½ pleins	
Conditionnement	HCl 3N	2x1	
Introduction	HCl 3N	1	
Lavage	HCl 3N HCl 3N	2x0,5 2x3	
Elution Ra	HCl 6N	2x3	Récupérer dans un bécher, Evaporer (100°C), reprendre dans 0,1 ml de HNO ₃ 3N, évaporer, reprendre dans 0,5 ml de HNO ₃ 3N + Ultra Son 15 min
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver les colonnes dans l'eau Milli-Q

Tableau 9 : Etape 2 : Purification en Ca, Sr et Fe

Etape	Réactif	Volume (ml)	Commentaire
Sr-Spec Eichrom 50-100 µm (0,5ml)			
Prélavage veille J1	HNO ₃	3 pleins	
Stockage			
Prélavage veille J2	H ₂ O	5 pleins	
Stockage	H ₂ O	½ plein	
Lavage	HNO ₃ 7,5N	1	
	H ₂ O	1	
	HNO ₃ 7,5N	1	
	H ₂ O	1	
	HNO ₃ 0,05N	2 pleins	
Conditionnement	HNO ₃ 3N	2x0,5	
Introduction	HNO ₃ 3N	0,5	
Lavage	HNO ₃ 3N	2x0,1	
	HNO ₃ 3N	0,3	
Elution Ra	HNO ₃ 3N	1,5	Récupérer dans un bécher, Evaporer (100°C), déposer (spiker le blanc avec une goutte (peser) avant de l'évaporer)
Lavage	H ₂ O	1 plein	Conserver les colonnes dans l' H ₂ O

Tableau 10 : Etape 3 : Elimination du Baryum.

4.3.3. Mesures des concentrations en U, Th et Ra par dilution isotopique

La technique de la dilution isotopique permet de déterminer avec précision les concentrations élémentaires des éléments analysés à partir de leurs rapports isotopiques. La technique consiste à ajouter à l'échantillon un traceur isotopique appelé « spike » enrichi en un ou plusieurs isotopes de l'élément dont la concentration est à déterminer. Connaissant la concentration élémentaire du spike, la quantité ajoutée à l'échantillon et les rapports isotopiques du spike et de l'échantillon, la mesure du rapport isotopique dans le mélange spike-échantillon permet de calculer la concentration élémentaire de l'échantillon pour l'élément voulu.

Pour cette étude, la dilution isotopique est utilisée pour déterminer la concentration de l'uranium, du thorium et du radium. Pour cela, 2 spikes sont utilisés, un double spike U-Th enrichi en 2 isotopes artificiels qui sont ²³³U et ²²⁹Th qui permet de mesurer les concentrations en uranium et thorium. Le second spike est utilisé pour mesurer la concentration en radium. Comme il n'existe pas d'isotope artificiel stable du radium, ce spike est enrichi en ²²⁸Ra, un isotope naturel. Pour exemple, l'équation suivante permet de calculer la concentration d'un échantillon en uranium :

$$[U]E = [233U]s * \frac{ms}{mE} * \frac{M238}{M233} * \left(\frac{235U}{233U}\right)_{sE} * \left[1 * \left(\frac{238U}{235U}\right) E\right]$$

s : Spike

sE : mélange spike-échantillon

E : échantillon

M : masse de l'élément

m : masse prélevée initialement

5. Analyse des éléments majeurs et des éléments traces

5.1. Mise en solution des échantillons par fusion alcaline

Les méthodes d'analyses des échantillons solides par des méthodes classiques ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) nécessitent la mise en solution de l'échantillon. La mise en solution de l'échantillon réduit en une poudre inférieure à 53 μm a été effectuée par fusion alcaline selon la technique mise en place par Samuel et al. en 1985.

Pour cela, entre 1 et 3 g d'échantillon sont initialement prélevés. Ils sont tout d'abord séchés dans une étuve à 110°C pour éliminer la vapeur d'eau. Puis ils sont calcinés 2 fois à 1000°C pour détruire l'eau de constitution, la matière organique et les carbonates. Des pesées sont effectuées entre chaque phase pour suivre la perte d'eau, de matière organique et de carbonates.

100 mg de l'échantillon sont ensuite prélevés et mélangés à 750 mg de fondant (tétraborate de lithium), l'ensemble est fondu à 1000°C dans un four intégrant un creuset en carbone vitreux sous atmosphère d'argon puis refroidi. A ce stade, l'échantillon est sous forme d'une perle transparente et doit être mis en solution. Pour cela, la perle est dissoute dans un mélange d'acide nitrique, de glycérine et d'eau Milli-Q dosés selon le protocole en vigueur dans le laboratoire. Les différents réactifs et solvants utilisés lors de cette mise en solution sont de qualité normapurs ou bi-distillés.

5.2. Analyse en éléments majeurs et en éléments traces

L'analyse des échantillons est réalisée par ICP-MS et ICP-AES. La validation et la reproductibilité des mesures ont été vérifiées en passant 1 blanc et 4 standards lors des séries d'analyse : le BE-N (Basalte), le GH (Granite), le WSE et le DR-N (diorite). La précision des mesures est de 5% sur les éléments majeurs et de 10% sur les éléments traces.

6. Mesure des rapports isotopique des différents éléments

Toutes les mesures isotopiques des différents éléments analysés au cours de cette étude ont été mesurées avec 2 spectromètres de masse selon les éléments au LHyGes. Des informations supplémentaires concernant les procédures de mesure se trouvent dans Bosia (2016), Voinot (2012), Granet (2007) et Pelt (2007).

6.1. MC-ICP-MS Neptune

Les éléments uranium, thorium, bore, lithium et néodyme ont été mesurés au LHyGes par un spectromètre de masse (MS) à source plasma (ICP) et à multi-collection (MC) ThermoFischer Neptune®. Les échantillons sont introduits via 2 systèmes, le système de désolvatation modèle Apex® pour l'uranium, le thorium et le néodyme et le SIS (Stable Introduction Système) qui est constitué d'une

double chambre de nébulisation (cyclonique + type Scott) associée à un micro-nébuliseur en Téflon PFA pour le bore et le lithium.

La matrice qui permet d'introduire l'échantillon est différente selon l'élément mesuré. Pour le bore et le lithium, la matrice est respectivement de l'HCl 0,5N bi-distillé et de l'HCl 0,5N sub-distillé. Pour le néodyme, le thorium et l'uranium, la matrice est de l'HNO₃ 0,5N. De l'HF 0,01% est ajouté aux différentes solutions pour la mesure du thorium pour laver les éventuels résidus de thorium.

Pour améliorer la précision des mesures, différentes corrections doivent être apportées, elles sont variables en fonction des éléments mesurés (Bosia, 2016) :

- La correction du biais de masse doit être effectuée pour l'uranium, le thorium, le bore et le lithium. Cette correction permet de corriger le biais de masse induit au sein du plasma et celui lié à l'efficacité de détection du signal entre cage de Faraday/SEM. Une des techniques les plus courantes pour ces corrections est le « bracketing ». Cela consiste à mesurer entre chaque échantillon une solution de composition isotopique connue (standard) pour déterminer un facteur de correction à appliquer aux échantillons. Pour le bore, le standard de bracketing est le 951, pour le lithium, c'est le L-SVEC et pour l'uranium et le thorium, c'est l'IRMM 184. Pour le néodyme, le fractionnement est corrigé sans l'utilisation de standards de bracketing, mais il est corrigé grâce à un coefficient de fractionnement qui est calculé sur la base de rapports isotopiques connus et invariables.
- La correction des interférences isobares : ces interférences sont dues à la superposition d'isotopes ou de combinaison d'isotopes ayant la même masse que l'isotope mesuré. La correction est apportée à travers la mesure de l'abondance isotopique de plusieurs isotopes. Cette correction n'est apportée que pour le néodyme, avec le suivi des isotopes du samarium qui est l'élément interférant.
- La correction de la traîne de pic, qui est le rapport du signal de l'isotope le plus abondant sur le signal de l'isotope le plus faible, est négligeable pour certains isotopes comme l'uranium et le néodyme. Elle est nécessaire pour le thorium.

La procédure d'analyse de l'uranium, du thorium et du radium est décrite par C. Bosia (2016) et la procédure d'analyse du bore est décrite par A. Voinot (2012). La procédure d'analyse du lithium est très proche de celle du bore et est décrite par Millot et al. (2004).

6.2. TIMS Triton

Les éléments radium et strontium sont mesurés au LHyGes sur un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) ThermoFischer TRITON®. Un standard est mesuré pour chaque session pour vérifier la justesse et la reproductibilité externe de la mesure.

Deux corrections majeures doivent être effectuées pour s'assurer de la validité des mesures :

- La correction du fractionnement isotopique instrumental, dû à une meilleure ionisation des isotopes légers ;
- La correction des interférences isobariques citées ci-dessus.

Ces corrections sont faites mathématiquement par la mesure de l'abondance d'autres isotopes naturels. Les procédures d'analyse du radium et du strontium sont décrites plus précisément par C. Bosia (2016).

7. Analyses réalisées

Lors de ce travail, différents types d'échantillons ont été analysés selon différentes méthodes. Ces différents échantillons, leurs types, le type d'analyses réalisé ainsi que le nombre d'analyses sont présentés dans les Tableau 11,

Tableau 12 et Tableau 13. Le Tableau 11 présente les analyses de roches totales, le

Tableau 12 les analyses de tri granulométrique et le Tableau 13 les analyses de la fraction inférieure à 2 μ m. Une première série de mesure des concentrations et des isotopes du lithium a été faite au BRGM à Orléans, cette procédure analytique n'étant pas encore en fonctionnement au laboratoire au début de ce travail de thèse. Ainsi les concentrations en lithium des échantillons de roche totale pour le profil du sommet, le profil de la pente et pour les sédiments ainsi que les isotopes du lithium de ces mêmes échantillons de roche totale ont été réalisés au BRGM.

Fraction totale		
Echantillons	Type d'analyse	Nombre
Profil du sommet	Bore (concentration)	15
	Bore (isotope)	15
	Lithium (concentration)	15
	Lithium (isotope)	6
Profil de la pente	Bore (concentration)	17
	Bore (isotope)	17
	Lithium (concentration)	17
	Lithium (isotope)	8
Sédiments	Bore (concentration)	6
	Bore (isotope)	6
	Lithium (concentration)	6
	Lithium (isotope)	3
	U-Th-Ra (concentration)	6
	U-Th-Ra (isotope)	6
	Majeurs et traces	5

Tableau 11 : Analyses réalisées sur les fractions totales des profils de la Pente, du Sommet et des sédiments.

Tri granulométrique			
Echantillons	Fraction granulométrique	Type d'analyse	Nombre
Sédiments	2<f<53 µm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2
		Lithium (concentration)	2
		Lithium (isotope)	1
		COT	3
		Majeurs et traces	1
	53<f<250µm	Bore (concentration)	1
		Bore (isotope)	1
		Lithium (concentration)	1
		Lithium (isotope)	1
		Majeurs et traces	1
	250µm<f<2mm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2
		Lithium (concentration)	2
		Lithium (isotope)	2
		COT	1
		Majeurs et traces	1
	2mm<f<6,5mm	Bore (concentration)	1
		Bore (isotope)	1
		Lithium (concentration)	1
Majeurs et traces		1	
Profil HP (2004)	2<f<50 µm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2
	100<f<250 µm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2
Profil VP	2<f<50 µm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2
	100<f<250 µm	Bore (concentration)	2
		Bore (isotope)	2

Tableau 12 : Analyses des échantillons triés granulométriquement.

Fraction <2µm					
Echantillons	Type d'analyse	Nombre	Echantillons	Type d'analyse	Nombre
Profil du Sommet	Bore (concentration)	11	Fosse HP (2004)	Bore (concentration)	1
	Bore (isotope)	11		Bore (isotope)	1
	Lithium (concentration)	11		Lithium (concentration)	1
	Lithium (isotope)	11		Lithium (isotope)	1
	U-Th-Ra (concentration)	11		COT	1
	U-Th-Ra (isotope)	11	Profil HP (1991)	Bore (concentration)	1
	COT	11		Bore (isotope)	1
	Majeurs et traces	11		Lithium (concentration)	1
	DRX	11		Lithium (isotope)	1
Profil de la Pente	Bore (concentration)	3	Profil CA	COT	1
	Bore (isotope)	3		Bore (concentration)	4
	Lithium (concentration)	3		Bore (isotope)	4
	Lithium (isotope)	3		Lithium (concentration)	4
	U-Th-Ra (concentration)	3		Lithium (isotope)	4
	U-Th-Ra (isotope)	3		COT	4
	COT	3		Sédiments de fond	Bore (concentration)
	Majeurs et traces	3	Bore (isotope)		3
Matières en suspension	Bore (concentration)	2	Sédiments de fond	Lithium (concentration)	3
	Bore (isotope)	2		Lithium (isotope)	3
	Lithium (concentration)	2		U-Th-Ra (concentration)	2
	Lithium (isotope)	2		U-Th-Ra (isotope)	2
	COT	2		COT	2
Profil VP	Bore (concentration)	4	Profil PP	Majeurs et traces	1
	Bore (isotope)	4		Bore (concentration)	1
	Lithium (concentration)	4		Bore (isotope)	1
	Lithium (isotope)	4		Lithium (concentration)	3
	COT	2		Lithium (isotope)	3
			COT	3	

Tableau 13 : Analyses des échantillons de la fraction inférieure à 2µm.

Pour vérifier et valider les différentes analyses isotopiques réalisées, des blancs, des standards et duplicatas d'échantillons ont été réalisés tout au long de ce travail.

Pour l'analyse des isotopes du bore, des standards liquides, l'AE120 et L'AE121 ont été utilisés. Ils ont respectivement des rapports isotopiques de -20 et 20‰. Les variations de ces 2 standards mesurés durant ce travail sont respectivement de -19,55 à -20.76‰ ± 0,5 et de 19,37 à 20,57‰ ± 0,5.

Le standard de roche utilisé est le LKSD-2, un sédiment de lac, dont le $\delta^{11}\text{B}$ et la concentration certifiée sont respectivement de -4‰ et de 65ppm. La variation du $\delta^{11}\text{B}$ du LKSD-2 mesurée durant ce travail va de -4,40 à -3,88‰ \pm 0,5 ; pour la concentration, la variation est de 59,9 à 66,7 ppm avec une erreur interne de 10%. Les différents blancs mesurés ont des concentrations comprises entre 1,6 et 4 ng de bore. Les différents duplicatas ont été réalisés sur des fractions inférieures à 2 μm et sont présentés dans le Tableau 14.

Echantillon	$\delta^{11}\text{B}$ (‰) (\pm 0,5‰)	[B] (ppm) (\pm 10%)
HP 110-120	-20,69	90,7
HP 110-120 duplicata	-18,72	125,1
Ca2	-30,59	219,4
Ca2 duplicata	-31,08	147,7
STR13-49	-14,92	210,
STR13-49 duplicata	-14,27	237,4

Tableau 14 : Résultats des analyses isotopiques des isotopes du bore des différents duplicatas de fraction inférieure à 2 μm .

Pour l'analyse des isotopes du lithium, différents standards ont été utilisés : des standards liquides comme l'eau de mer (IAPSO) mesuré à 30,92‰ \pm 0,3 lors de ce travail, la valeur certifiée étant de 31‰ ou le LSVEC mesuré entre -0,12 et 0,24‰ \pm 0,3 pour une valeur certifiée de 0‰.

Deux standards de roche ont été mesurés au cours de ce travail. Le premier est l'UB-N qui a une valeur et une concentration mesurée respectivement de -2,2 à -3,2‰ et 25ppm (James et palmer, 2000). Durant ce travail, il a été mesuré respectivement à -2,94‰ \pm 0,3 et 26,9ppm \pm 2,7. Le second est le DR-N qui a été utilisé pour calibrer la chimie du lithium. Ce standard a une valeur et une concentration mesurée respectivement de 1,8 à 2,9‰ et 39ppm (James et palmer, 2000). Durant ce travail, il a été mesuré à 2,23‰ \pm 0,3 et 35ppm \pm 3,5. Les différents blancs mesurés ont des concentrations entre 0,3 et 1,5 ng de lithium. Les différents duplicatas qui ont été réalisés sur des fractions inférieures à 2 μm et une roche totale sont présentés dans le Tableau 15.

Les valeurs des duplicatas montrant des différences importantes au-delà des barres d'erreur alors que les standards des mêmes analyses étaient bons ont mis en évidence des problèmes d'hétérogénéité de la poudre quel que soit sa taille (inférieure à 53 ou à 2 μm). Pour résoudre ce problème, la quantité initiale de poudre attaquée pour faire l'analyse a été doublée, passant de 50 à 100mg. Les analyses réalisées après cette augmentation ont montré des duplicatas bien meilleurs validant cette hypothèse et permettant d'augmenter la qualité des analyses. Dans le Tableau 15, les

deux premiers duplicatas sont mesurés sur 50mg de poudre alors que les deux suivant ont été mesurés sur 100mg de poudre.

Echantillon	Fraction	$\delta^7\text{Li}$ (‰) ($\pm 0,3\text{‰}$)	[Li] (ppm) ($\pm 10\%$)
STR13-2S	Totale	3,6	79,7
STR13-2S duplicata	Totale	7,04	57,5
VP30-40	<2 μm	-3,97	132,7
VP30-40 duplicata	<2 μm	-5,39	138,5
Ca2	<2 μm	-3,29	81,6
Ca2 duplicata	<2 μm	-3,24	86,1
STR13-59	<2 μm	-3,73	173,3
STR13-59 duplicata	<2 μm	-3,30	177,5

Tableau 15 : Résultats des analyses isotopiques des isotopes du lithium des différents duplicatas de fractions inférieures à 2 μm .

Pour l'analyse des isotopes de l'uranium, du thorium et du radium, les standards de roche sont les standards BCR-2 et ATHO-2 dont les valeurs certifiées sont présentées dans le Tableau 16 (Jochum et al., 2008). Les valeurs des différents duplicatas d'échantillons mesurés au cours de ce travail sont présentées dans le Tableau 17. Les différents blancs mesurés ont des quantités d'uranium, de thorium et de radium allant respectivement de 18 à 116pg, de 68 à 433pg et de 0,07 à 0,1 fg/g.

Standard	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ($\pm 0,2\%$)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ ($\pm 1\%$)	$(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ($\pm 1,7\%$)	[U] (ppm) ($\pm 0,2\%$)	$[^{226}\text{Ra}]$ (fg/g) ($\pm 0,7\%$)	[Th] (ppm) ($\pm 0,5\%$)
BCR-2	0,991 - 1,006	0,868 - 0,884	0,974 - 1,000	1,683 - 1,69	354 - 546	5,7 - 6,2
ATHO-2	0,995 - 1,01	0,907 - 1,081	0,98 - 1,01	2,23 - 2,351	844	7,308 - 7,532

Tableau 16 : Variations des valeurs des standards BCR-2 et ATHO-2.

Echantillon	Fraction	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ($\pm 0,2\%$)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ ($\pm 1\%$)	$(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ($\pm 1,7\%$)	[U] (ppm) ($\pm 0,2\%$)	[^{226}Ra] (fg/g) ($\pm 0,7\%$)	[Th] (ppm) ($\pm 0,5\%$)
STR13-59	<2 μm	1,1631	1,753	1,671	7,23	7983	24,58
STR13-59 Duplicata	<2 μm	1,163	1,75	1,671	7,25	7984	24,62
STR13-41	<2 μm	1,125	1,552	1,283	3,61	2256	10,22
STR13-41 Duplicata	<2 μm	1,129	1,544	1,263	3,56	2203	10,19
STR15-1	Totale	1,003	1,436	1,352	2,87	1291	6,00
STR15-1 Duplicata	Totale	1,005	1,503	1,335	2,97	1333	5,99
BCR-2	Standard	1,003	0,88	1,014	1,68	579	5,86
BCR-2	Standard	1,001	0,877	1,015	1,68	583	5,91
BCR-2	Standard	1,001	0,874	1,001	1,70	573	5,91
ATHO-2	Standard	1,001	1,019	1,002	2,26	848	7,49

Tableau 17 : Résultats des analyses isotopiques des isotopes de l'uranium, du thorium et du radium.

8. Bibliographie

- 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 ^{10}Be analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, 33-43.
- Ackerer, J., 2017.** 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) (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A. and Salter, P.F., 1983a.** Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology*, 40(1-2), pp.135-148.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E. and Walker, B.A., 1983b.** Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, 31(5), pp.343-351.
- Aubert, D., 2001.** Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matières en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares : cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France) (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).
- Azaël, S., 1990.** Analyse structurale de quelques peuplements forestiers du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). Mémoire de DEA, Université Louis Pasteur, CEREG/UPL, Strasbourg
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N. and Larson, S.L., 2007.** Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*, 70(2), pp.237-247.
- Blanco, P., Tomé, F.V. and Lozano, J.C., 2004.** Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied radiation and isotopes*, 61(2), pp.345-350.
- 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).

- Bonneau, M., 1994.** The weathering project in the Strengbach catchment (Vosges, France). INRA.
- Boutin, R., Montigny, R., & Thuizat, R., 1995.** Chronologie K-Ar et $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ du métamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants. *Géologie de la France*, 1, 3-25.
- Campos, B., Aguilar-Carrillo, J., Algarra, M., Gonçalves, M.A., Rodríguez-Castellón, E., da Silva, J.C.E. and Bobos, I., 2013.** Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Applied Clay Science*, 85, pp.53-63.
- Catanzaro, E.J., 1970.** Boric acid: isotopic and assay standard reference materials (Vol. 260, No. 17). National Bureau of Standards, Institute for Materials Research.
- Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydiser, R., & Négrel, P., 2005.** Boron isotopes in precipitation: experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1), 16-30.
- Cividini, D., 2009.** Contribution à l'étude du cycle géochimique du Bore (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R. and Pierret, M.C., 2010.** From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), pp.3143-3163.
- Dosseto, A., Turner, S.P. and Chappell, J., 2008.** The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3), pp.359-371.
- El Gh'mari, A., 1995.** Etude de la dynamique d'altération d'un granite soumis à des précipitations atmosphériques acides (Doctoral dissertation, Thèse Doct. Univ. Louis Pasteur, Strasbourg).
- Fichter, J., 1997.** Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par altération des minéraux des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges) (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- Flesch, G.D., Anderson Jr, A.R. and Svec, H.J., 1973.** A secondary isotopic standard for $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ determinations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 12(3), pp.265-272.
- Gaillardet, J., Lemarchand, D., Göpel, C. and Manhès, G., 2001.** Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(1), pp.67-75.
- Gerlach, R.W., Dobb, D.E., Raab, G.A. and Nocerino, J.M., 2002.** Gy sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols. *Journal of Chemometrics*, 16(7), pp.321-328.
- Granet, M., 2007.** Constantes de temps des processus d'érosion et d'altération dans le système himalayen : Approche géochimique élémentaire et isotopique par les séries de l'Uranium (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).
- Gy, P.M., 1976.** The sampling of particulate materials—A general theory. *International Journal of Mineral Processing*, 3(4), pp.289-312.
- James, R.H. and Palmer, M.R., 2000.** The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology*, 166(3-4), pp.319-326.
- Jochum, K.P. and Nohl, U., 2008.** Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. *Chemical Geology*, 253(1-2), pp.50-53.
- Langmuir, D., 1978.** Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6), pp.547-569.

- Langmuir, D., Herman, J.S., 1980.** The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), pp.1753-1766.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C. and Manhès, G., 2002.** An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology*, 182(2), pp.323-334.
- 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.
- Millot, R., Guerrot, C., & Vigier, N., 2004.** Accurate and High-Precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1), 153-159.
- 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)).
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M. and Wasserburg, G.J., 2001.** Transport of U-and Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), pp.2439-2459.
- 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, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- Reynolds, W., 2013.** Mad on Radium: New Zealand in the Atomic Age.
- Riotte, J., Chabaux, F., Benedetti, M., Dia, A., Gérard, M., Boulègue, J. and Etamé, J., 2003.** Uranium colloidal transport and origin of the ^{234}U – ^{238}U fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chemical Geology*, 202(3), pp.365-381.
- Suresh, P.O., Dosseto, A., Handley, H.K. and Hesse, P.P., 2014.** Assessment of a sequential phase extraction procedure for uranium-series isotope analysis of soils and sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, pp.47-55.
- Tonarini, S., Pennisi, M. and Leeman, W.P., 1997.** Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chemical Geology*, 142(1-2), pp.129-137.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S. and Allègre, C.J., 2001.** Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3), pp.549-563.
- Voinot, A. (2012).** Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).

**Chapitre 3 : Impact de
l'hydrothermalisme sur les profils
d'altération du bassin versant du
Strengbach : Etude bibliographique
des éléments majeurs**

1. Définition de l'hydrothermalisme

L'hydrothermalisme se rapporte à la circulation d'un fluide chaud généralement chargé en minéraux dissous. Lors de l'interaction entre ce fluide chaud et une roche, une altération chimique a lieu et entraîne généralement la formation par précipitation de nouveaux minéraux mais aussi la dissolution et/ou la transformation de certains minéraux primaires. L'origine de ce fluide est très variable et peut être météorique, océanique, magmatique, métamorphique, ... (Chenevoy et Piboule, 2007).

2. Caractéristiques de l'hydrothermalisme dans le bassin versant du Strengbach

L'altération hydrothermale qu'a subie le granite du Brézouard a été étudiée à partir des années 90 principalement par El Gh'Mari (1995), Fichter (1997) et Bonneau et al. (1994). Ces différentes études ont montré que la minéralogie de la roche-mère a été affectée, à différents degrés, par plusieurs événements hydrothermaux d'intensité variable. Deux événements hydrothermaux distincts ont été décrits dans le travail de thèse d'El Gh'Mari (1995) : un événement principal à « mica blanc + quartz » et un événement secondaire à « quartz et hématite ». L'évènement à « mica blanc + quartz » est lié à une altération pervasive du granite avec la formation et/ou la transformation de certains minéraux en mica blanc et quartz allant jusqu'à la formation de veines décimétriques, les micas blancs ont ensuite subi une illitisation (El Gh'Mari, 1995 ; Fichter, 1997). Le second événement est caractérisé par la présence de veines de quartz et hématite, ce dernier minéral n'étant pas toujours présent. Ces veines hydrothermales peuvent entraîner des hétérogénéités importantes dans le granite sur de très courtes distances, de l'ordre de quelques dizaines de centimètres (Fichter, 1997). Par ailleurs, à l'échelle du bassin versant, il apparaît que ces événements hydrothermaux ont été plus importants sur le versant nord ainsi que dans une partie du versant sud (Figure 15).

Les différents profils d'altération étudiés pour notre travail sur la base de leur répartition géographique au sein du bassin, proviennent donc de zones affectées par des intensités hydrothermales différentes avec les profils VP, PP et CA localisés dans la zone la plus fortement hydrothermalisée et les profils du Sommet, de la Pente et HP localisés dans la zone la plus faiblement hydrothermalisée. Ces différents profils d'altération ont tous été échantillonnés et étudiés préalablement dans le cadre de travaux réalisés par Fichter (1997), El Gh'Mari (1995), Aubert (2001), Prunier (2004) et Ackerer (2017).

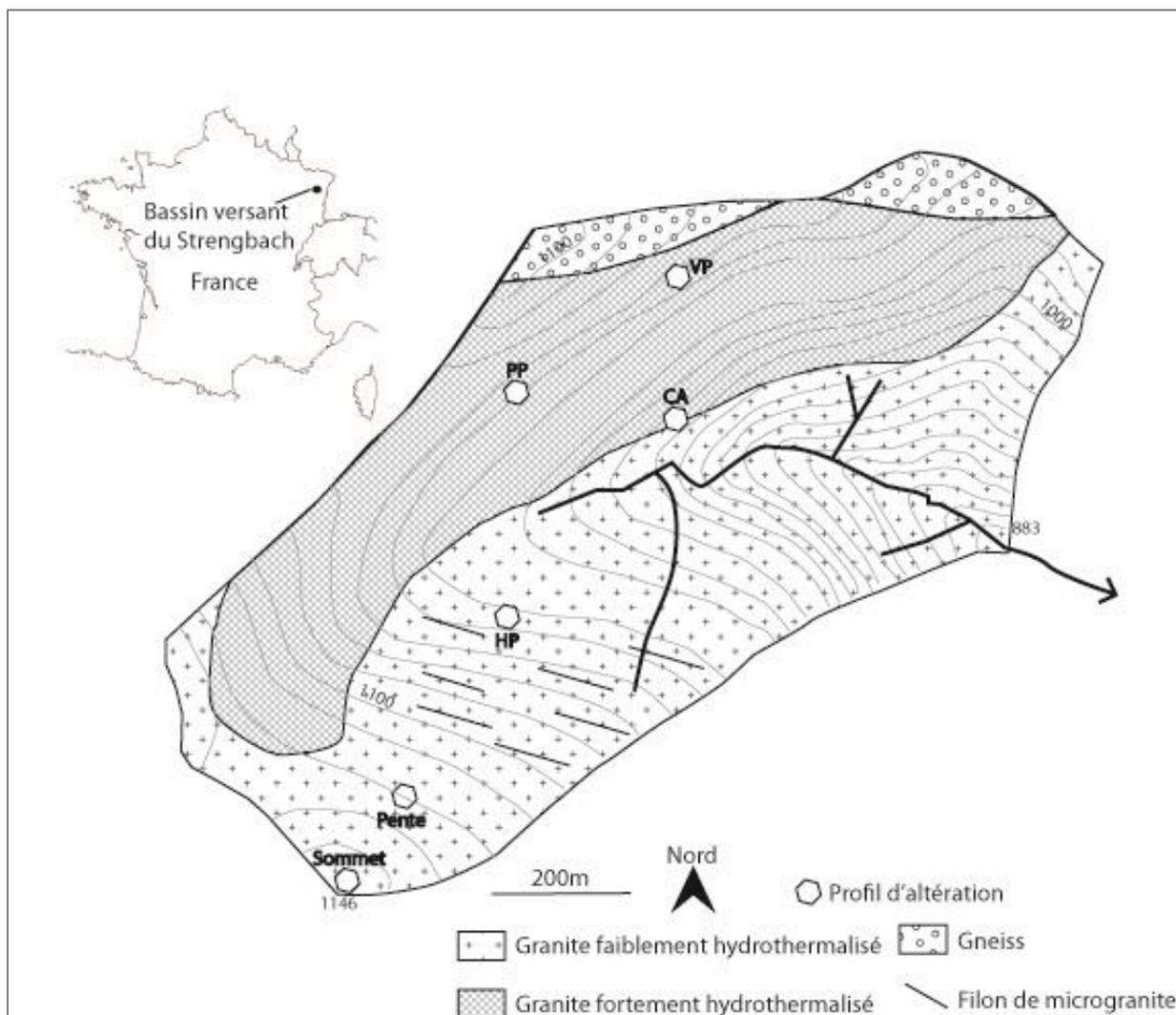


Figure 15 : Carte géologique du bassin versant du Strengbach (d'après El Gh'Mari (1995) et Fichter (1997)) où la localisation des différents profils d'altération est indiquée.

3. Variation de l'intensité de l'hydrothermalisme sur le bassin versant

Minéralogiquement, ces variations chimiques hydrothermales sont marquées par une diminution de la proportion des feldspaths potassiques et la disparition des albites et des biotites. A l'opposé, la proportion de micas blancs, de quartz et d'hématites augmentent fortement, principalement pour les deux premiers minéraux (Fichter, 1997). Les variations des concentrations de certains éléments majeurs comme Ca, Mg, K et Na ont été utilisées par Fichter (1997) et Bonneau et al. (1994) pour différencier le granite non altéré du granite plus faiblement hydrothermalisé ou plus fortement hydrothermalisé. Les variations de ces éléments majeurs dans les fractions totales pour les différents profils étudiés, dont les analyses ont été réalisées par Fichter (1997), El Gh'Mari (1995), Aubert (2001) et Prunier (2004), sont présentées dans la figure 4. Pour pouvoir comparer les différents profils, la médiane et les 1^{er} et 3^{ème} quartiles ont été calculés sur la gamme de valeurs des échantillons

de chacun des profils. Les gammes de valeurs de Ca, Na, K et Mg, du granite sain, peu hydrothermalisé et plus fortement hydrothermalisé, sont celles données par Fichter (1997) et par Bonneau et al. (1994).

Deux éléments, Na et Mg, sont particulièrement marqués par les différents degrés d'hydrothermalisme (Figure 16). Pour ces deux éléments, les profils du Sommet, de la Pente et HP se trouvent dans la gamme de valeurs données pour le granite peu hydrothermalisé, alors que les profils VP, PP et CA se trouvent dans la gamme de valeurs du granite fortement hydrothermalisé, comme décrit initialement par El Gh'Mari. Au premier ordre, les variations chimiques et minéralogiques observées dans ce bassin versant sont principalement dues à l'altération hydrothermale dont l'intensité a été variable.

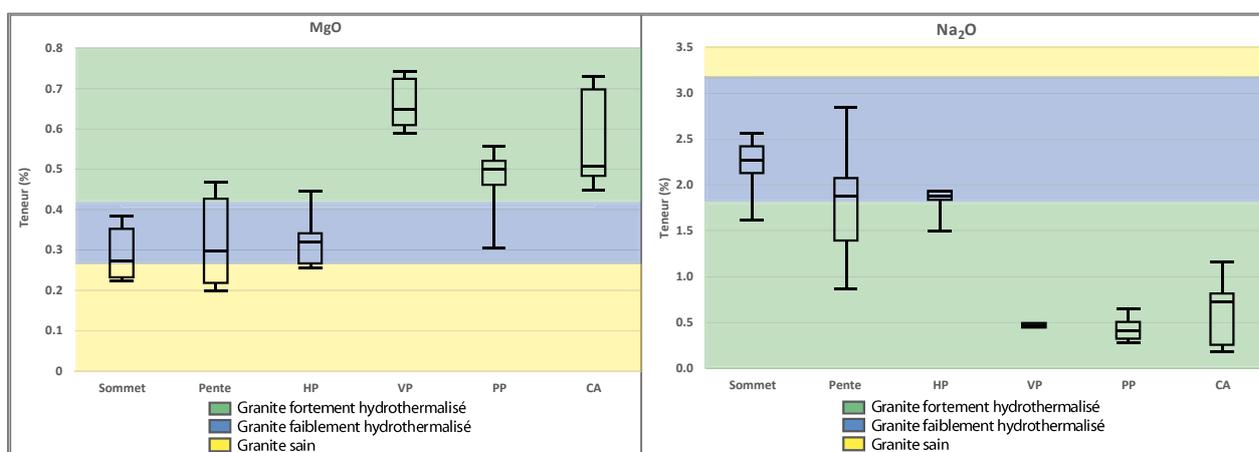


Figure 16 : Représentation des variations des teneurs du sodium et du magnésium dans les fractions totales des six profils d'altération étudiés (d'après les données de J. Ackerer (2017), J. Prunier (2004), J. Fichter (1997) et A. El Gh'Mari (1995)).

4. Signification des coefficients de transfert des éléments majeurs dans les fractions totales de différents profils d'altération

L'étude des coefficients de transfert des principaux éléments majeurs, Si, Al, Na, K, Ca et Mg est souvent utilisée pour comprendre l'altération des roches et l'évolution des sols (Brimhall et al., 1987 ; Nesbitt, 1979). Ces éléments ont ici été normalisés avec un élément considéré comme immobile, le Ti.

Les coefficients de transfert τ des fractions totales des différents profils étudiés sont présentés dans la Figure 17 et ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$\tau(i) = \left(\frac{C(i)\text{échantillon} * C(j)\text{roche mère}}{C(i)\text{roche mère} * C(j)\text{échantillon}} \right) - 1$$

Les coefficients de transfert des profils de la Pente et du Sommet ont été décrits par J. Ackerer (2017) avec des τ peu variables dans la partie profonde des deux profils ce qui correspond à un granite encore peu altéré. Dans la partie supérieure, une tendance à la diminution des τ est observée et interprétée comme étant due aux processus d'altération de surface. Les différences de variation entre les parties profondes (>100 cm) et les parties de surface restent tout de même faibles avec des amplitudes semblables et montrent peu de relation avec la profondeur.

Pour les autres profils (HP, VP, PP et CA), les mêmes observations peuvent être faites avec l'absence de relation entre les τ et la profondeur et des amplitudes semblables tout le long de chaque profil. Les profils VP, PP et HP présentent des amplitudes plus importantes que les autres mais les τ sont finalement peu variables avec la profondeur, ce qui est le cas dans les autres profils. Une légère variation est présente dans les échantillons de sub-surface et est peut-être à relier à l'altération de surface sans permettre de quantifier son intensité, ni de la relier directement avec des régimes d'altération. Ces coefficients de transfert permettent de suivre l'altération chimique principalement en sub-surface du régolithe mais ils apportent peu d'information sur l'intensité de l'altération et donc le régime d'altération. Ces coefficients de transfert sont de plus relativement dépendants de la minéralogie, certains éléments comme Na et Mg étant fortement impactés par l'hydrothermalisme.

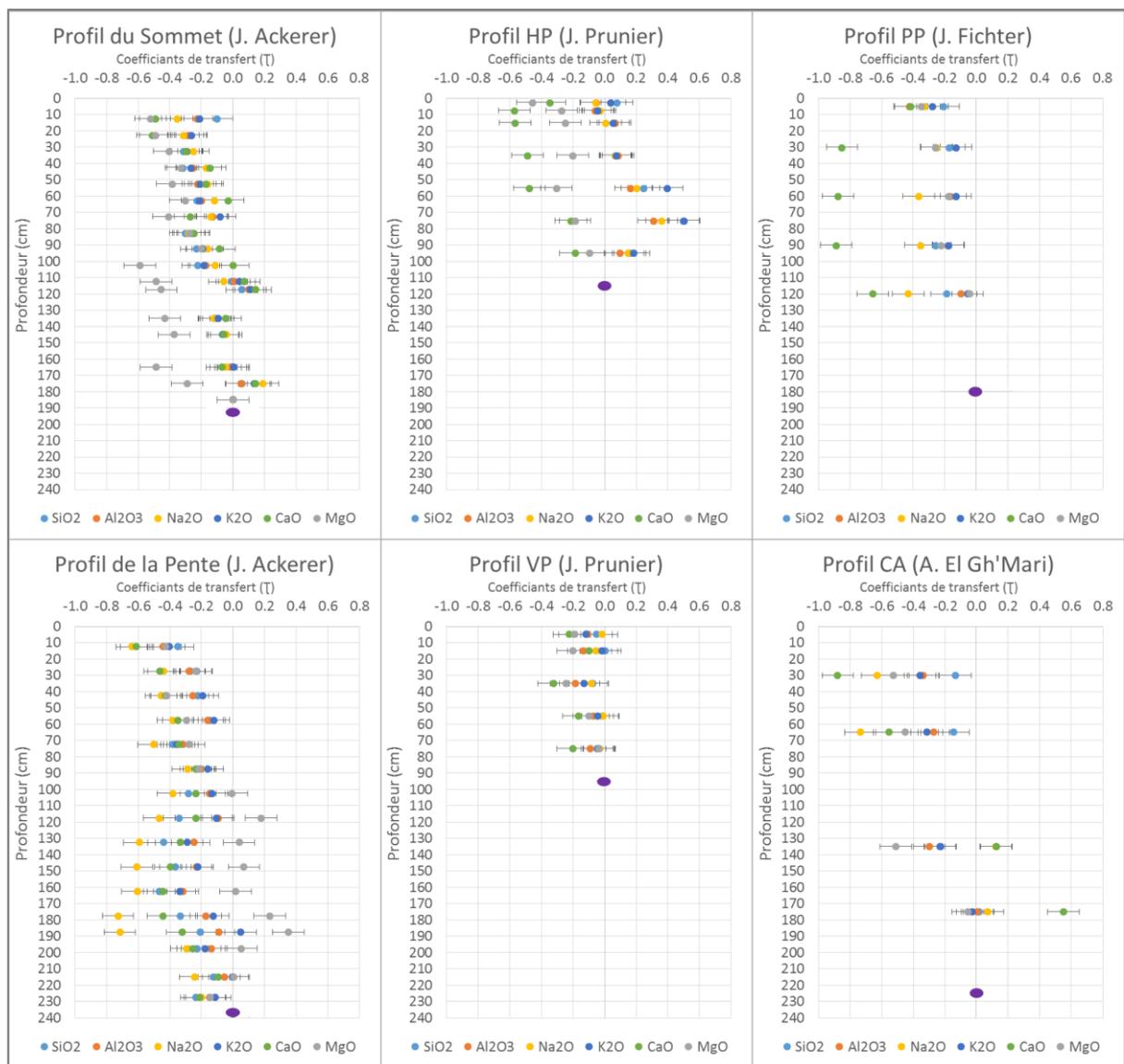


Figure 17 : Variation des coefficients de transfert des éléments majeurs (Si, Al, Na, K, Ca et Mg) des six profils d'altération (d'après les données de J. Ackerer (2017), J. Prunier (2004), J. Fichter (1997) et A. El Gh'Mari (1995)). Pour chacun de ces profils, l'échantillon le plus profond (point violet) est considéré comme représentant la roche mère.

5. Evolution des coefficients de transfert des éléments majeurs dans le profil d'altération HP entre 1991 et 2004

Pour suivre l'évolution de l'altération dans un profil, nous avons comparé les coefficients de transfert des fractions totales d'un même profil, le profil HP. En effet, ce profil a été échantillonné trois fois entre 1991 et 2004 avec des profils creusés à quelques mètres d'intervalle. Le premier profil a été réalisé par Fichter (1991), le deuxième par Aubert (1997) et le dernier par Prunier (2004).

Les coefficients de transfert des principaux éléments majeurs (Si, Al, Na, K, Mg et Ca) sont présentés dans la Figure 18. Le profil HP de Prunier (2004) est le profil étudié et présenté précédemment (Figure 17). Le profil le plus ancien (Fichter) montre des différences de comportement de certains éléments par rapport aux profils plus récents (Prunier et Aubert) qui montrent des variations semblables. Ainsi dans le profil de Fichter, les coefficients de transfert montrent une perte d'Al et de Na en plus des pertes de Ca et Mg qui sont présents dans les deux autres profils. Ces différences entre ces profils pourraient être dues à l'altération, à la variabilité minéralogique due à l'hydrothermalisme ou encore aux pluies acides qui ont affecté le bassin versant du Strengbach jusqu'aux années 90 (Suchet et al., 1995 ; Probst et al., 1992 ; Probst et al., 1995) et ont entraîné principalement une grande perte de Ca et d'Al dans les sols, qui pourrait expliquer la différence principale entre le profil de Fichter datant de 1991 et ceux de Prunier et Aubert datant des années 2000.

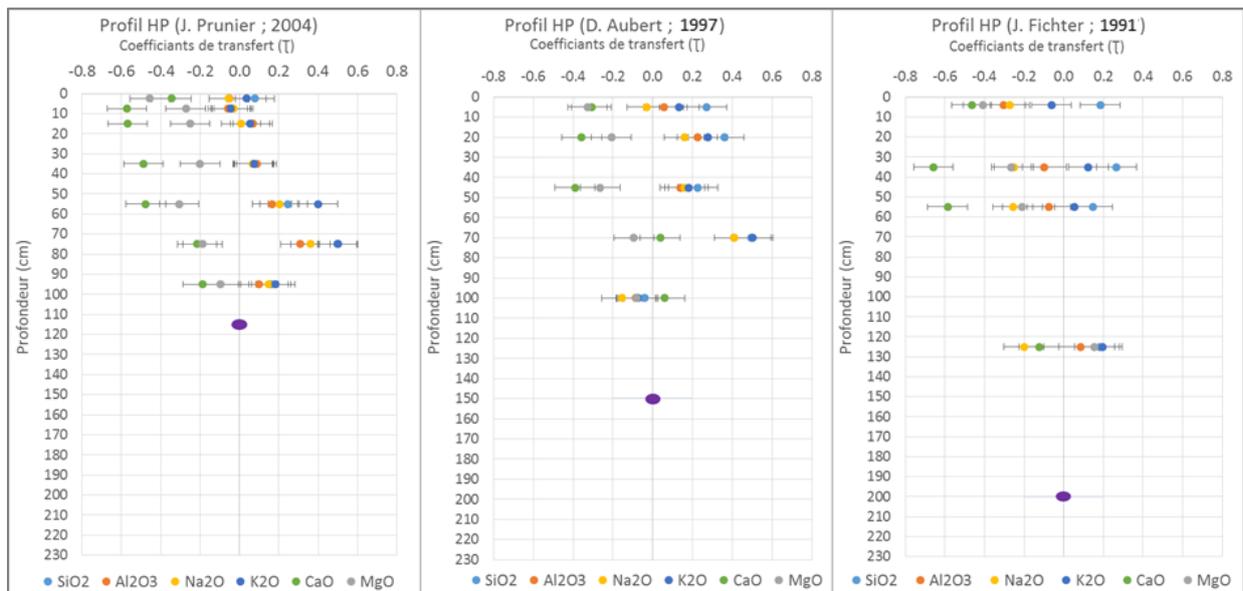


Figure 18 : Variation des coefficients de transfert des éléments majeurs (Si, Al, Na, K, Ca et Mg) dans le profil d'altération HP (d'après les données de J. Prunier (2004), J. Fichter (1997) et A. Aubert (2001). Pour chacun de ces profils, l'échantillon le plus profond (point violet) est considéré comme la roche mère.

6. Conclusion

Cette étude montre que l'altération hydrothermale était présente partout dans le bassin avec trois profils d'altération peu hydrothermalisés, les profils de la Pente, du Sommet et HP ainsi que trois profils plus fortement hydrothermalisés, les profils VP, PP et CA. L'étude des éléments majeurs a montré que ces profils se différencient par leurs minéralogies, l'altération chimique, qui semble plus marquée en surface, ou par d'autres processus climatiques comme par exemple les pluies acides.

Sur la base de ces observations, nous avons décidé d'étudier l'altération chimique avec les outils isotopiques du B, Li et U pour définir son intensité et donc le régime d'altération. Notre étude s'appuie sur :

- L'analyse de la fraction totale de deux profils d'altération, les profils de la Pente et du Sommet ;
- Des sédiments provenant de l'exutoire du bassin versant ;
- Sur la fraction <math><2\mu\text{m}</math> de tous les profils d'altération décrits dans ce travail (Sommet, Pente, HP, VP, PP et CA) et sur des sédiments et matières en suspension, cette fraction étant considérée comme étant celle qui contient le plus de minéraux pédogéniques.

7. Bibliographie

- Ackerer, J., 2017.** 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) (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- Aubert, D., 2001.** Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matières en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares : cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France) (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).
- Bonneau, M., 1994.** The weathering project in the Strengbach catchment Vosges, France. INRA Ž. (intermediate report of the contract CEE-STEP ENCORE (CT 90.0113-MNLA)
- Chenevoy, M., Piboule, M., 2007.** Hydrothermalisme : spéciation métallique hydrique et systèmes hydrothermaux. EDP sciences.
- Fichter, J., 1997.** Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par altération des minéraux des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges) (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- Gh'Mari, E., 1995.** Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- 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).

Chapitre 4 : Variations of different isotopic tracers used for the study of soil alteration: Coherence and modeling of U-B-Li in the Strengbach catchment (Vosges, France)

1. Introduction

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article soumis à une revue internationale à comité de lecture le choix est en cours de finalisation. Ci-dessous sont présentés, de manière succincte, le cadre du modèle constituant le cœur de l'article ainsi que les principaux résultats.

L'étude conjointe des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération dit du Sommet du bassin du Strengbach avec les isotopes de Li, B et U a montré que la fraction $<2\mu\text{m}$ est la plus pertinente pour l'étude de l'altération. En effet, dans la fraction totale, le signal isotopique principal est celui des minéraux primaires résiduels dans lequel est noyé le signal de l'altération porté par les minéraux secondaires.

Dans la fraction $<2\mu\text{m}$ de ce profil, aucune cohérence entre les différents systèmes isotopiques utilisés n'a pu être mise en avant, indiquant que le signal isotopique de cette fraction ne peut pas directement être relié à des processus d'altération de type précipitation/dissolution. Par contre, nous avons montré que ce signal pouvait être interprété comme un mélange à trois composants principaux. Ces trois composants sont les minéraux primaires résiduels, les minéraux hydrothermaux provenant d'une phase d'interaction eau-roche à haute température et les minéraux pédogéniques formés dans le régolithe durant l'altération du sol.

Pour reconstituer l'évolution des trois composants de ce mélange dans ce profil d'altération, et donc reconstituer l'évolution de l'altération, nous avons créé un modèle permettant de déterminer les proportions et les paramètres de chacun des composants. Ce modèle utilise la méthode de résolution de Monte Carlo. Il est basé sur la résolution d'un système d'équations de mélange où chacun des paramètres sont calculés. Ces paramètres correspondent aux concentrations et aux rapports isotopiques des trois isotopes (Li-B-U) de chacun des composants (primaire, hydrothermal et pédogénique) qui, une fois le système d'équations résolu, donne en résultats la concentration ou le rapport isotopique du mélange qui correspond à la valeur de l'échantillon analysé. Une dernière équation correspondant aux proportions (φ) de chacun des composants de ce mélange est ajoutée, la somme de ces trois φ étant égale à 1. Chaque échantillon de ce profil a été modélisé après que des gammes de paramètres aient été définies en fonction des données réelles et d'informations trouvées dans la bibliographie. Mais cependant l'absence d'informations précises n'a pas permis de définir précisément les gammes de valeurs.

Pour avoir une étude la plus robuste possible, différents tests du modèle ont été réalisés principalement sur des données synthétiques afin de vérifier la robustesse et la reproductibilité des valeurs modélisées. Ces tests ont montré que les proportions de chacun des composants étaient robustes et avaient une bonne reproductibilité. Cependant, la modélisation des paramètres des

composants n'a pas permis d'affiner suffisamment leur précision par rapport aux gammes définies initialement.

Pour chaque échantillon modélisé, le modèle exécute 100 cycles dans lesquels les valeurs des paramètres sont tirées aléatoirement dans les gammes définies. Les équations sont résolues et le cycle est considéré comme fini lorsque les valeurs de l'échantillon modélisé sont incluses dans les barres d'erreur acceptables spécifiques à chaque analyse et que la somme des φ est égale à 1. Les proportions retenues pour chacun des composants pour chaque échantillon correspondent à la médiane calculée sur la base des 100 cycles modélisés.

Pour le profil du Sommet, la variation des proportions de ces trois composants peut être expliquée par un fonctionnement du profil en deux parties principales (Figure 19). Une partie profonde entre 205 et 100 cm de profondeur et une partie de surface entre 100 et 0 cm de profondeur. Le fonctionnement de ce profil peut être expliqué par une dissolution importante des minéraux primaires dans la partie profonde avec une libération des minéraux hydrothermaux, avec en parallèle, une précipitation peu importante des minéraux pédogéniques. Dans la partie de surface, le composant primaire n'évolue plus, les processus de précipitation-dissolution ne se font qu'entre les composants pédogéniques et hydrothermaux. En effet, l'altération de cette partie entraîne une transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques. Cette transition est marquée par l'apparition d'interstratifiés illite-smectite et illite-vermiculite et la disparition progressive des illite-micas. La très forte proportion de minéraux pédogéniques vers la surface semble indiquer leur préservation et leur accumulation. Dans les 30 premiers cm de ce sol, il est possible d'observer une légère diminution de la composante pédogénique ainsi qu'une augmentation parallèle des composantes primaire et hydrothermale. Cette observation tend à indiquer la dissolution d'une petite partie des argiles pédogéniques dans les couches supérieures du sol.

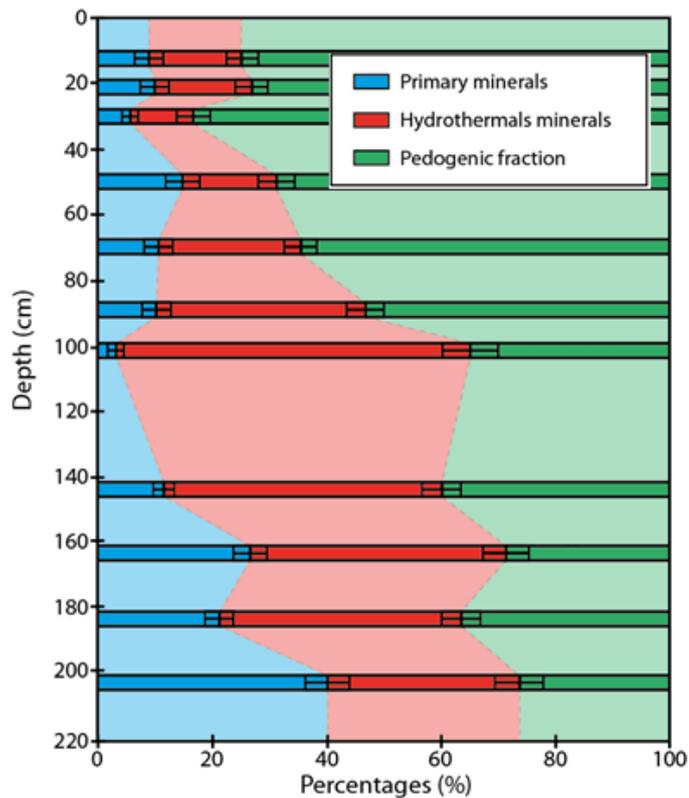


Figure 19 : Représentation de la modélisation des proportions des différents composants de la fraction $<2\mu\text{m}$ dans le profil du Sommet

L'amélioration future de la modélisation des paramètres permettrait de suivre l'évolution de ceux-ci et potentiellement de pouvoir relier des valeurs isotopiques et les concentrations directement avec les processus déterminés dans ce profil d'altération. En réalité, pour améliorer cette modélisation, il faudrait améliorer les méthodes analytiques pour réduire les erreurs d'analyse sur les valeurs des échantillons ou alors pouvoir séparer minéralogiquement cette fraction $<2\mu\text{m}$ pour extraire les minéraux pédogéniques pour pouvoir déterminer directement les valeurs de ces trois composants.

2. Variations of different isotopic tracers used for the study of soil alteration: Coherence and modeling of U-B-Li in the Strengbach catchment (Vosges, France)

JUSTINE NEGREL⁽¹⁾, DAMIEN LEMARCHAND⁽¹⁾ AND FRANÇOIS CHABAUX⁽¹⁾

(1) Laboratoire d'Hydrologie et de Géo chimie, CNRS UMR 7517, University of Strasbourg, France.

2.1. Abstract

In this study, we apply different isotopic tracers regularly used individually in the soils and rock weathering investigations in the Strengbach catchment area. Aim is to investigate the coherence of these tracers and define if their common use makes it possible to better understand the weathering processes of rock and soils evolution. For this, a soil profile of the Strengbach catchment already studied for bulk samples with uranium disequilibrium was chosen (Ackerer et al., 2016). The bulk samples were analyzed for the isotopes of B and Li. The <2 μm fraction was extracted from the bulk samples and then analyzed for B, Li and U concentrations and isotopes. The bulk fraction showed an isotopic signal mainly controlled by the primary minerals fraction and it was not possible to follow the signal of the weathering of rock. The results of isotopic analyzes of the <2μm fraction can be explained by at least three end-members. A first end-member that corresponds to the residual primary minerals, a second one that corresponds to secondary minerals not originating from the current pedogenesis and probably issued from hydrothermal episodes undergone by the parent rock, and finally a third end-member corresponding to the current pedogenic minerals. The different proportions of the 3 end-members in the <2μm fraction along the weathering profile were determined through a modeling with MATLAB software using the Monte Carlo method. The results of this modeling show an increase in the proportion of pedogenic minerals between the bottom (200 cm) and the top of this profile with a parallel decrease in the proportion of primary and hydrothermal minerals.

2.2. Introduction

At present the study of past and present climates is essential to understand and anticipate the future but remains complicated to study. One method is to study the climate and its evolution through different proxies such as the study of soils that depend entirely on the climate. Thus, reconstructing the history of soils and the alteration of rocks through the interactions between water and rocks make it possible to follow the climate evolution through time. Different methods can be used to monitor soil evolution like major and trace elements or the isotopes of certain elements such as Sr, Ca, Be, Li, B or U. Understanding the evolution and weathering of soil require the knowledge of the behavior of isotopes tools that can be used for deciphering the weathering and soils evolution. Currently, boron,

lithium and isotopes of uranium series are generally used individually for the study of weathering, but these different tools have never been compared while used for the same aims. To study the simultaneous evolution of these different isotopes, we chose to study a weathering profile from the Strengbach catchment studied by Ackerer et al. (2016) to understand the temporal evolution of a regolith with U-Th-Ra and Be isotopes.

In the context of water-rock interactions, numerous studies (Huh et al., 1998; Pistiner and Henderson, 2003; Kiskurek et al., 2005; Millot et al., 2010a, Vigier et al., 2009) have clearly shown that Li isotopes is a promising proxy for silicate weathering reactions, the heavy isotope (^7Li) being in solution while the light isotope (^6Li) being preferentially retained in secondary weathering minerals. Like Li, boron is solubilized during water-rock interaction and the $\delta^{11}\text{B}$ is fractionated upon incorporation into clay minerals (Williams et al., 2001a), the solution being enriched (Lemarchand et al., 2002; Noireaux et al., 2014) making boron a potential too for weathering processes studies through rivers or groundwater studies (Rose et al., 2000; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Négrel et al., 2012). In contrast to Li and B, the U isotopes fractionate during the dissolution processes, giving then a certain isotopic ratio to the soil solution, and therefore this isotopic value is taken by the secondary minerals during their formation, this element does not fractionate during the formation of these pedogenic minerals (Dosseto et al., 2012; Chabaux et al., 2013; Suhr et al., 2018; Rihs et al., 2016; Granet et al., 2010).

To better understand the variation of these isotopes during rock weathering and soil formation, various size fractions have been studied to focus where this weathering signal is located. Indeed, the study of the bulk and $<2\mu\text{m}$ fractions can bring different information on this weathering processes. We will therefore investigate if the analysis of the bulk fraction makes it possible to follow the weathering signal of the weathering processes or if this signal is drowned by all of which this fraction contains. The $<2\mu\text{m}$ fraction is very different from the bulk by its composition, and this study aims to understand how the different isotopes studied vary and what information the study of this fraction brings in the understanding of the evolution of the rocks weathering and the evolution of soils.

2.3. Site description

The Strengbach catchment is a small size instrumental catchment located in the eastern France in the Vosges Mountains (Figure 1) which has been studied since 1986, originally to assess the effects of acid rain on a forest ecosystem (Probst et al, 1995; El Gh'mari, 1995; Probst et al., 2000). This 80-ha catchment is situated between mid and high altitude (883 m to 1146 m; Probst et al., 1995), with a temperate climate and temperature variations ranging from -2 to 14 °C. Annual rainfall varies between 1200 to 1300 mm/yr (in Ladouche et al., 2001; Viville et al., 2012). This catchment is generally covered

by snow from December to March/April and vegetation is mainly constituted by forest (95% of the catchment) composed of spruces and beech trees (respectively 80% and 20%). The bedrock is mainly constituted by a base-poor late Hercynian leucogranite (the Brézouard granite, aged of 332 ± 2 Ma; Boutin et al., 1995), which was hydrothermally overprinted. The degree of hydrothermal alteration has decreased from the northern to the southern part of the catchment (Fichter et al., 1998a; b) and this overprint on the bedrock has caused the transformation of different minerals (albite, K-feldspars, muscovite) into fine-grained white mica and quartz. Several minerals have precipitated in veins including hematite, quartz and white mica. Different types of soils are present in this catchment, mostly acid brown soil and podzolic soil (Fichter et al., 1998a; b). Pedogenesis leads to the transformation of white mica to illite and hydroxy-interstratified vermiculite and to the neoformation of smectite, kaolinite, amorphous and oxy-hydroxides of Al and Fe.

Various studies using isotopes have been carried out on soils and vegetation in the Strengbach catchment area. Boron isotopes have been used by Lemarchand et al. (2012) to study the water-rock interactions in different grain size fractions in 2 soil profiles of this catchment and showed that boron could be used to resolve the polyphasic history of soil-forming reactions. Some fractions would then be preferentially representative of primary minerals and other of secondary minerals. These results suggest that analyzes of B isotopes in various granulometric fractions might be suitable for the characterization of paleo-weathering conditions. Other studies using B isotopes have been carried out in the Strengbach catchment, mainly by Cividini et al. (2010) based on the study of the impact of the B geochemical cycle in a forest ecosystem. They demonstrate that B is particularly impacted by the biological activity in the soil/plant system, whereas it appears exclusively controlled by the bedrock mineralogy at the catchment scale. Few studies using lithium isotopes have been done on this catchment, there is mainly the study of Lemarchand et al (2010) based on the study of the evolution of Li isotopes in this forest catchment area granitic. In this study, it demonstrates that the isotopes of Li are independent of atmospheric inputs and the vegetation cycle and that they are mainly dependent on the solid / solution interactions during the weathering, thus making it a good tracer of water-rock interactions. Several studies have been carried out with U isotopes with, for example, Riotte et al. (1999) that used in a coupled approach the U isotopes with those of Sr in the study of hydrological processes; Ackerer et al. (2016) based on the temporal evolution of a weathering profile by combining the U-Th-Ra isotopes and the cosmogenic isotope of ^{10}Be . Other studies have been carried out on the water-rock interactions in the Strengbach catchment with, for example, the study by Cenko-Tok et al. (2009) who used calcium isotopes to study the water-rock interactions and the impact of vegetation in a soil.

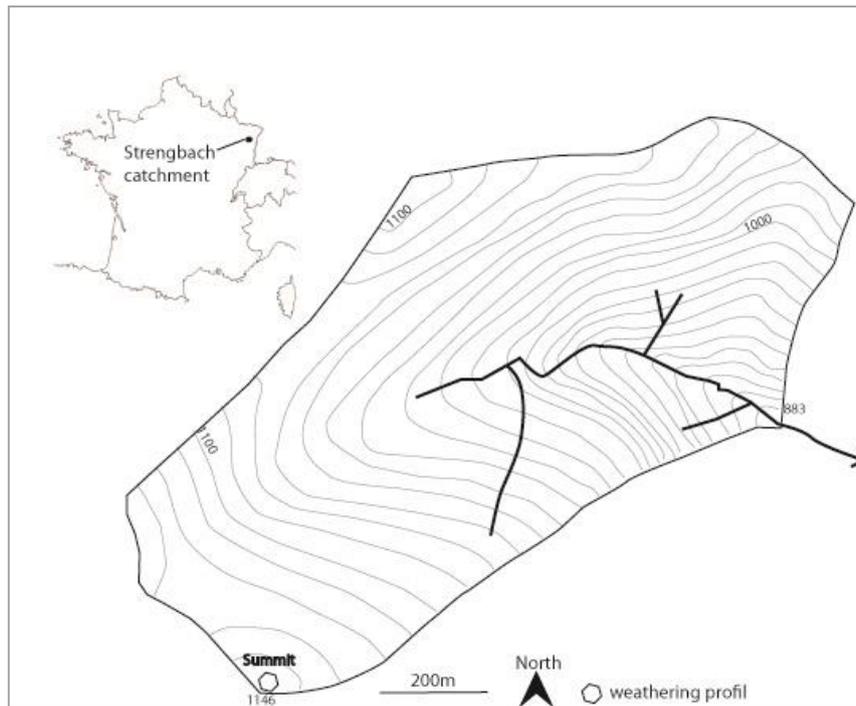


Figure 1: Map of the strengbach catchment with the the weathering profil of the Summit.

2.4. Materials and method

The weathering profile retained for this work is a weathering profile, located at the summit of the less hydrothermally altered part of the catchment (Figure 1), which was already investigated by Ackerer et al. (2016) for mineralogical and geochemical chemical characterizations, including analysis of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra nuclides in bulk rock and in situ ^{10}Be concentration in quartz. The base-poor late Hercynian granite bedrock is covered by 50 to 100 cm-thick brown acidic soil (Fichter et al., 1998 b). The location at the top of the catchment avoids the presence of colluvial deposition potentially present in other soils profiles of this catchment (in Ackerer, 2017) and permit to assume saprolite and soil directly to be formed from the underlying bedrock and the vertical to be the main weathering direction (see also Ackerer et al., 2016).

As detailed in Ackerer et al., 2016, bulk samples of $\approx 5\text{kg}$ each have been collected all along the profile, every 10 or 20 cm. Samples were then dried and shredded for analysis. The $< 2\mu\text{m}$ fraction is extracted from the bulk samples at the Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGes, University of Strasbourg) by centrifugation with a Jouan centrifuge C4i according to the Stocke law. To limit any external contamination, extraction of the $< 2\mu\text{m}$ fraction was performed with MilliQ water without the use of deflocculants. The presence of deflocculant or other products other than MilliQ water could lead to contaminations and therefore isotopic fractionations or cationic exchanges that could modify the isotopic ratios of the analyzed samples. Extraction with only MilliQ

water is therefore a compromise to have the best possible samples. The absence of deflocculates can lead to a quantitative bias as the $<2\mu\text{m}$ minerals can form agglomerates that have mean size higher than $2\mu\text{m}$, and hence not recovered in the $<2\mu\text{m}$ fraction. This implies that the $<2\mu\text{m}$ grain size fractions that are recovered may not be representative of the whole $<2\mu\text{m}$ fraction present in the bulk sediment/sample. The extraction has been performed on a large (about 300 - 400 g) bulk sediment aliquot, to obtain several grams of $<2\mu\text{m}$ fraction. The $<2\mu\text{m}$ fraction extracted from eleven samples is analyzed in B, Li and U isotopes and concentrations to investigate the clay fraction and pedogenesis minerals.

The quantification of types and proportions of minerals in the bulk (Ackerer et al., 2016) and in the $<2\mu\text{m}$ fraction was realized by X-rays diffraction (XRD) by a so-called semi-quantitative method to obtain information on the minerals contained in these fractions mainly on primary and clay minerals, some minerals being difficult to detect and quantifiable as organic matter, metal-oxides or amorphous minerals. The proportion of all the minerals present in the sample were determined on whole rock powder. For a more accurate XRD analyzes of the clay minerals in the extracted $<2\mu\text{m}$ fractions, a different protocol was used. The sample was deposited at the edge of a grooved glass slide, then spread with a flexible spatula, which allows to guide the clay minerals on the horizontal plane.

This makes possible to obtain more intense diffraction patterns that are more sensitive to slight variations in the position of the lines, allowing a better identification of the types of clay minerals contained in the preparation. These made blades are then dried in the open air. Four diffractograms are recorded to obtain as much information as possible:

- Measurement of the preparation dried in the open air,
- After treatment with ethylene glycol, the slides are placed overnight in a desiccator in an ethylene glycol atmosphere. The purpose of this treatment is to "swell" the smectitic layers by introducing, into the interfoliar space, large size ethylene glycol molecules.
- After treatment with hydrazine, the slides are placed overnight in a desiccator in a hydrazine monohydrate atmosphere. This saturation is intended to distinguish kaolinite in the presence of chlorite by "swelling" the minerals of the kaolin family,
- After heating for 4h at $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, the kaolinite is destroyed, vermiculites and smectites are irreversibly dehydrated.

Major and trace elements of the $<2\mu\text{m}$ fraction were determined following the technique classically used at the LHyGes e.g. ICP-AES after a lithium metaborate alkali fusion. The overall uncertainty is $<5\%$ for the major element and $<10\%$ for the trace element concentrations (details prunier et al., 2015 Gangloff et al., 2014, 2016).

In this study, the method used for the sample preparation for the B isotope analysis is the potassium carbonate alkali fusion (Chetelat, 2005; Cividini et al., 2010), explained in detail in Cividini et al. (2010) and Lemarchand et al. (2012). Briefly, for isotopic analyzes, the bulk samples are crushed to obtain a powder of size <53 µm, the <2 µm fraction obtained after extraction from the bulk is analyzed directly without being ground. Typically, to minimize the contamination effect and the « nuggets effect », we routinely analyzed 2500 ng of B for having a good characterization of sample. This powder is mixed with 250mg of K₂CO₃ then baked at 950 °C for 45 minutes into a Pt crucible. The residue of the fusion is mixed with ultra-pure water (18.2 MΩ) and 4ml of HCl 1N. After that the solution is extended to 35ml with MilliQ water to dilute the cations, the solution is centrifuged during 15 min and is ready to be analyzed. For lithium and uranium analysis, the method of acid digestion is used, approximately 100 mg of crushed powder is digested following a procedure involving three acids (HF, HNO₃, HClO₄, Pelt, 2007; Lemarchand et al., 2010). Briefly, the 100 mg of powder sample was introduced into a 15ml Teflon beacker and digested with a HF/HNO₃ mixture. Remaining organic matter was digested with HClO₄ for one to several days at 150°C, depending on the quantity of organic matter. The solution is several times evaporated to eliminate the different acids, at the end of the acid digestion, the sample is, if necessary, aliquot and then evaporate one last time before being taken up and then evaporate twice with the acid used for the purification (HCl for lithium and HNO₃ for uranium).

For boron analysis, following the alkali fusion, the dissolution and centrifugation of the residue, the process of separation of boron is a two stage steps with a double purification (Roux et al., 2017). Briefly, the first step used a cation-exchange resin AG50W-X12 with the aim to remove most of the cations. The second step used a boron-specific resin, the Amberlite IRA 743 and allows the extraction of the boron from the solution. Blank values are low, typically 1.6 to 4ng of boron. The boron concentration and isotope ratio were determined by a Finnigan-Neptune MC-ICPMS (Thermo Scientific, Waltham, MA). For controlling the results, we have used two references standards, e.g. the dissolved standard AE-120 ($\delta^{11}\text{B} = -20.08 \pm 0.28\text{‰}$, $\pm 2\text{SD}$, $n = 12$, BAM Federal Institute for Materials and Testing, Berlin, German; Roux et al., 2017) and the lake sediment LKSD 2 ($\delta^{11}\text{B} = -4.15 \pm 0.21\text{‰}$, $\pm 2\text{SD}$, $n = 5$; [B]= 64.1 ppm $\pm 2.57\text{ppm}$, $\pm 2\text{SD}$, $n = 4$). The instrumental mass bias was corrected by reference sample bracketing, the NIST SRM 951 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0437$, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD). The measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of a sample was normalized to the mean $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of the NIST SRM 951 reference samples run immediately before and after the sample. All results were normalized to NIST SRM 951 the according to the following equation:

$$\delta^{11}\text{B} = 1000 * \left(\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{Nist SRM 951}}} - 1 \right)$$

The determination of Lithium concentration and isotope ratio were performed on ± 50 mg of sample powdered at low than $2\mu\text{m}$ or low than $53\mu\text{m}$ for the bulk fraction, an extract of the total fraction of the sample. However, for this analysis, to avoid the nuggets effects, we used 100 mg of powder.

The chemical purification of lithium was described in detail by Vigier et al. (2008) and Millot et al. (2004). Briefly, a required volume of solution corresponding approximately to 25 to 50ng of lithium was evaporated to dryness at 120°C , then dissolved in HCl 0.5N and passed through a cation exchange column to separate Li from the matrix. The determination of Li concentration and isotope ratio were performed on the Neptune MC-ICP-MS. The measurement procedure was described in detail by Millot et al. (2004). Briefly, after purification, the dried sample was dissolved in HNO_3 0.5N, the instrumental mass bias was corrected by reference sample bracketing. The sample was diluted to a concentration of about 25ng to have a concentration close to that of the standard (LSVEC) concentrated at 25ng of Li. Li concentration and isotope analyzes of total rocks were made at the BRGM (Orleans, France). However, analyzes of Li concentrations and isotopes of the $<2\mu\text{m}$ fraction were performed at LhyGes (Strasbourg, France). The measured ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio of a sample was normalized to the mean ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio of the NISTSRM8545 (LSVEC) reference samples run as bracketing method. Blank values were low, typically 0.3 to 1.5ng of lithium. All results were normalized to the LSVEC (Flesh et al., 1973) according to the following equation:

$$\delta^7\text{Li} = 1000 * \left(\frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{sample}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{LSVEC}}} - 1 \right)$$

The determination of U concentration and (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$) was performed on ± 100 mg of sample powdered lower than $2\mu\text{m}$ or lower than $53\mu\text{m}$ for the bulk fraction. The sample were spiked before dissolution with pure ${}^{233}\text{U}$ - ${}^{229}\text{Th}$ precisely calibrated against pure gravimetric solutions of NIST 3164 and 3159. After the acid digestion, U was separated and purified by column chromatography, following the protocols used at the LHyGeS (Pelt et al., 2008; Bosia et al., 2016) and adapted from previously published separation protocols (Chabaux et al., 1995; 1997; Dequincey et al., 2002;). The U isotopic ratios were measured with a Neptune MC-ICP-MS. The bracketing method is used against the natural IRMM-184 U solution, both mixed with the pure artificial ${}^{233}\text{U}$ - ${}^{229}\text{Th}$ tracer. The ${}^{233}\text{U}/{}^{234}\text{U}$ ratio of this mixture was precisely and accurately calibrated by TIMS. For the IRMM-184, we used the last certified value by Richter et al. (2005). The accuracy and precision of U natural isotopic ratio was assessed by regular analysis of the HU1 uranium standard solution, witch yield (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$) = 0.999 ± 0.002 (2sd, N = 57) for 4–70 ppb of U (Bosia et al., 2018). The precision and accuracy of U disequilibria is evaluated for rock samples by regular analysis of the BCR-2 rock standard as this Miocene-Pliocene (± 15 Ma) unweathered basalt is most probably at secular equilibrium. Our data are consistent with secular

equilibrium and with data from Sims et al. (2008) within a 2sd-reproducibility of 1% for U concentration and 0.2% for ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). For these analyses, several precautions have been taken to reduce at the best possible level the risk of contamination, giving a total procedural blank less than 116pg of uranium compared to uranium concentrations in samples ranging from 3.6 to 12 ppm, which can be considered as negligible (<0.1%) compared to the U concentration of the samples.

2.5. Results

2.5.1. The mineralogy of bulk samples

The different minerals present in the bulk samples have been determined by semi-quantitative X-ray diffraction by Ackerer et al. (2016) (Figure 2). Briefly, the primary minerals (quartz, albite, microcline and biotite) represent between 70 and 100% of the samples, the remaining 20 to 30% are composed of clays (smectite, illite, ...) or minerals inherited from ancient hydrothermal episodes (traces muscovite and hematite, not shown) (Fichter et al., 1998 b). Smectite and illite-micas are scarce in the deeper part of the profile and compose up to 10% of the minerals present between 100 and 0 cm.

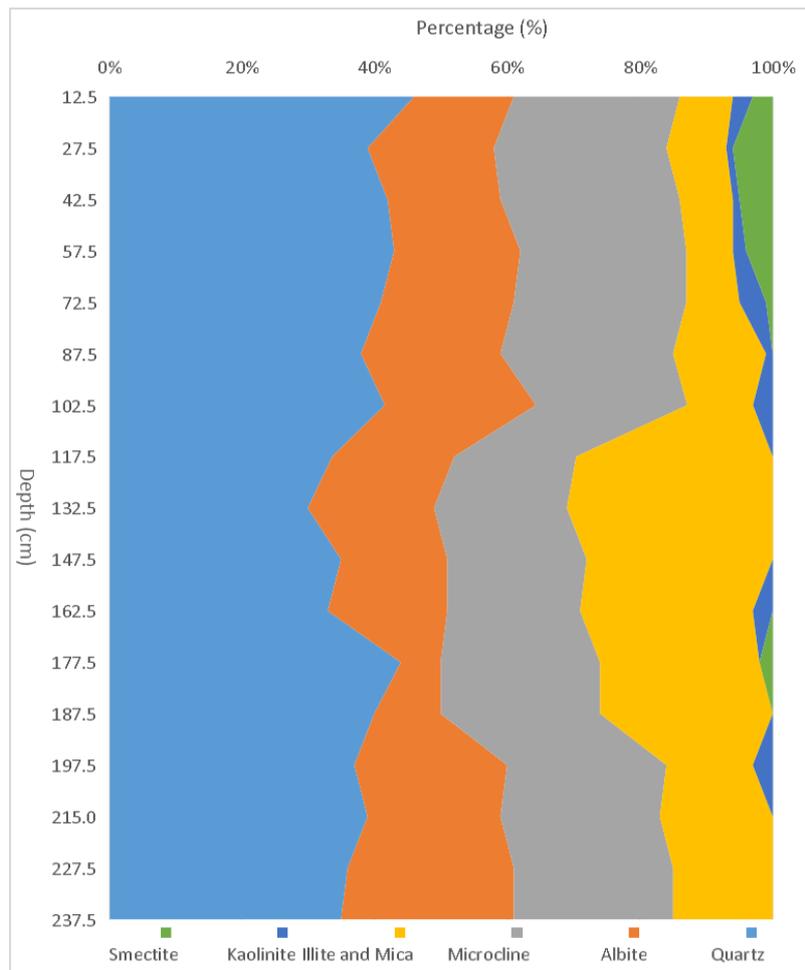


Figure 2: Determination by DRX of the proportions of the different minerals present in the bulk fraction, illite-smectite interstratified are included in the smectite part (after Ackerer et al. (2016))

2.5.2. The mineralogy of the <math><2\mu\text{m}</math> fraction

The mineralogy of the <math><2\mu\text{m}</math> fraction has been determined by semi-quantitative analysis X-ray diffraction (Figure 3A; Table 1) and in second part, the identification of the different types of clays present in the samples and their relative proportion was realized with the same method (Figure 3B; Table 2).

Table 1: Mineralogical composition of the <2 μ m fraction determined by semi-quantitative analyzes by XRD (uncertainty <5%).

Sample	Depth (cm)	Albite (%)	Interstratified		Quartz (%)	Orthoclase (%)	Muscovite (%)	Microcline (%)	Montmorillonite (%)	Kaolinite(%)	Hematite (%)	Vermiculite (%)	Interstratified	
			Illite- Montmorillonite (%)										Illite-Vermiculite (%)	Clinochlore (%)
STR13-41	12.5	29.5	22.0		10.9	10.7	9.7	7.1	6.4	2.5	1.1	-	-	-
STR13-43	22.5	28.0	26.4		7.0	9.5	8.7	9.5	7.4	2.2	1.4	-	-	-
STR13-45	32.5	23.8	-		13.4	9.9	11.3	7.4	-	3.7	2.3	15.9	12.2	-
STR13-49	52.5	30.8	-		9.6	12.9	16.2	15.3	-	2.5	1.4	7.0	4.1	-
STR13-53	72.5	28.9	-		16.7	9.5	16.1	9.1	-	3.2	2.5	5.5	5.3	3.2
STR15-57	92.5	34.6	-		12.5	11.4	22.4	9.7	3.8	3.1	2.6	-	-	-
STR13-59	102.5	21.7	-		13.5	11.5	26.7	7.8	-	4.4	2.5	4.4	3.5	4.0
STR13-43B	145	32.8	8.9		11.0	11.5	17.7	11.8	2.8	2.0	1.4	-	-	-
STR13-45B	165	30.7	6.7		11.6	8.1	20.5	8.2	9.5	2.8	1.9	-	-	-
STR13-47B	185	26.6	8.5		8.5	9.2	22.8	7.0	12.8	3.1	1.8	-	-	-
STR13-49B	205	31.3	4.3		11.4	12.5	18.3	8.6	9.4	2.1	2.1	-	-	-

Table 2: Composition of the clay minerals of <2 μ m fraction determined by semi-quantitative analyzes by XRD (uncertainty <5%).

Sample	Depth (cm)	Kaolinite (%)	Illite-Mica (%)	Interstratified Illite/Vermiculite (%)	Vermiculite (%)	Smectite (%)	Interstratified Illite/Smectite (%)
STR13-41	12.5	10	25	-	-	14	52
STR13-43	22.5	11	20	-	-	12	57
STR13-45	32.5	7	18	40	36	-	-
STR13-49	52.5	7	46	16	31	-	-
STR13-53	72.5	21	26	40	13	-	-
STR15-57	92.5	8	92	-	-	-	-
STR13-59	102.5	10	59	28	3	-	-
STR13-43B	145	8	68	-	-	10	14
STR13-45B	165	3	57	-	-	32	7
STR13-47B	185	5	52	-	-	32	11
STR13-49B	205	5	54	-	-	31	9

Twelve different minerals have been identified (Figure 3A) and are similar, to the exception of biotite, to those found in bulk samples but in different proportions: primary minerals (quartz, plagioclase and alkali feldspars, orthoclase) and secondary minerals produced by alteration of the bed rock or inherited from hydrothermal episodes (vermiculite, montmorillonite, interstratified, kaolinite, hematite, chlorite and muscovite). As for the bulk samples, the relative distribution of primary minerals in the <2 μ m fraction is about constant (55 to 70%) within analytical uncertainties along the weathering profile. Secondary minerals vary with a proportion of about 30%. This increase is mainly marked with clays, and in parallel the muscovites decrease all along the profile of deterioration with a proportion varying from approximately 20-25% to approximately 10%.

Four major types of clays were determined (Figure 3B): kaolinite, illite-micas, smectite and vermiculite, as well as two interstratified, illite-smectite and illite-vermiculite. Illite-micas and kaolinite are present in all samples. Kaolinite displaying a proportion of up to 20% of the <2 μ m fraction at 72.5cm depth whereas in the other samples, the proportion varies between 3 and 11%. The proportion of illite-micas increase with depth. Between 200 and 100 cm depth the abundance ranging between 52 and 68% whereas between 100 and 0 cm depth the proportion varies much importantly, ranging from 18 to 46% excepted for the 92.5cm deep sample which contains 92% of illite-micas. Vermiculite and smectite and their associated interstratifications are not evidenced in the same samples. The samples between 32.5 and 72.5 cm and the sample at 102.5 cm depth contain vermiculite, the other samples contain smectite excepted for the sample at 92.5 cm deep which contains only kaolinite and illite-micas. The proportions of vermiculite vary between 3 and 36% whereas illite-vermiculite interstratified vary between 16 and 40%. Regarding the smectite, their proportions vary between 10 and 32%, whereas the interstratified illite-smectite vary between 7 and 57%.

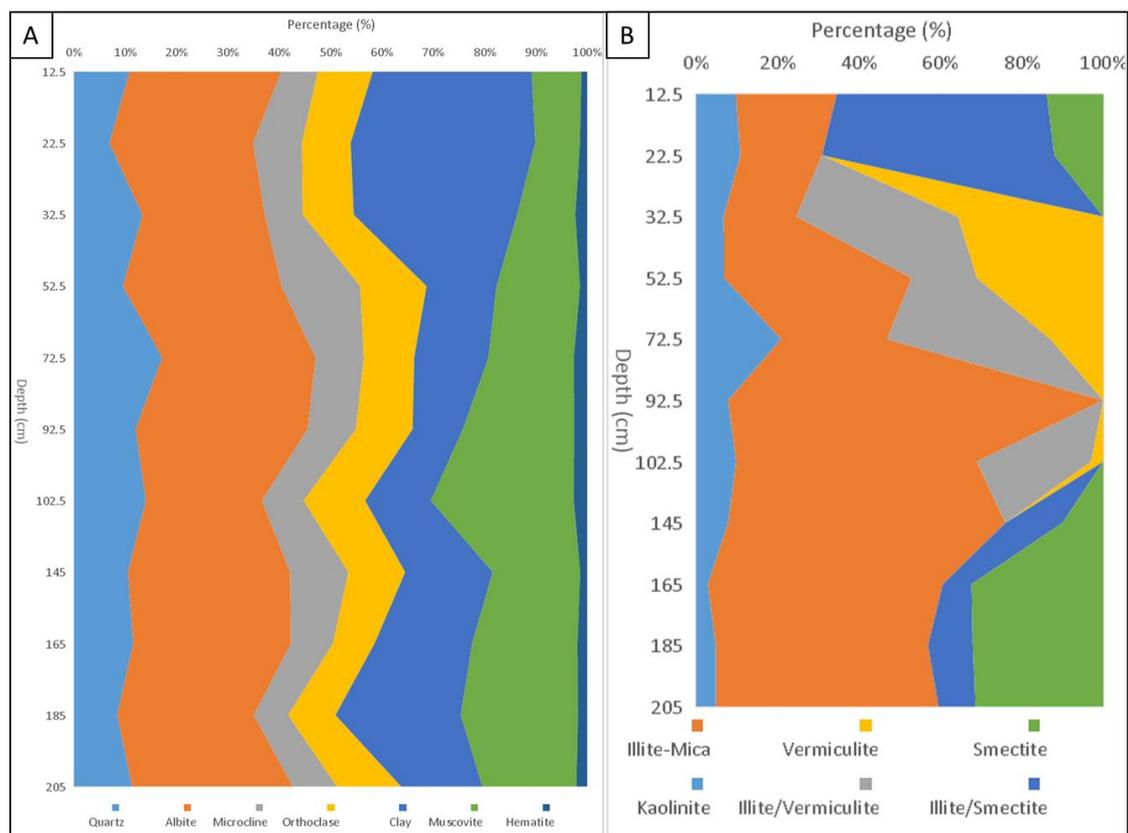


Figure 3: A: Determination by XRD of the proportion of different minerals present in the fraction <math><2\mu\text{m}</math>; B: Determination by XRD of the proportion of different clays present in the fraction <math><2\mu\text{m}</math>

2.5.3. Major elements concentration in bulk fraction

Concentrations of major elements have been discussed in Ackerer et al. (2016). Briefly, calculation of the mass transfer coefficient indicate no significant mobility of the major elements in the deeper part (>100cm) of the granitic. In the upper part of the profile, the magnitude of the chemical depletion varies 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.

2.5.4. Major elements in the <math><2\mu\text{m}</math> fraction

Major and trace element concentrations of the samples were analyzed following the technique classically used at the LHyGeS (Strasbourg, France; Ackerer et al., 2016). The quality of the analysis was checked by measuring different standards, the GIT-IWG BE-N, GIT-IWG WS-E, GH and DR-N (Jochum et al., 2016; Table 3).

Table 3: Chemical characteristics of the studied weathering profile. Major 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 <10% for major element).

Sample	Depth (cm)	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 (%)
STR13-41	12.5	46.0	18.4	0.88	-	5.54	0.0469	0.254	1.18	4.06	0.72
STR13-43	22.5	41.5	20.4	0.90	-	6.30	0.0714	0.266	1.13	4.32	1.33
STR13-45	32.5	32.7	23.7	0.86	-	7.92	0.070	0.32	0.29	3.07	2.55
STR13-49	52.5	41.9	21.3	0.81	-	5.75	0.136	0.239	1.31	4.32	1.48
STR13-53	72.5	35.1	25.3	0.91	0.06	8.56	0.165	0.34	0.41	3.49	2.18
STR15-57	92.5	46.5	20.6	0.97	0.09	6.88	0.114	0.239	1.39	4.65	0.74
STR13-59	102.5	43.0	26.5	1.25	0.15	8.54	0.157	0.32	0.34	5.03	0.92
STR13-43B	145	55.1	23.1	0.78	0.18	4.47	0.0969	0.182	2.55	7.19	0.59
STR13-45B	165	53.4	22.6	1.01	0.21	5.63	0.136	0.175	1.88	5.98	0.57
STR13-47B	185	53.8	22.8	0.93	0.23	4.54	0.0532	0.188	2.22	6.40	0.54
STR13-49B	205	54.3	21.9	0.97	0.22	6.26	0.0792	0.174	1.97	5.79	0.56

Major elements that are constitutive of clay minerals have a higher concentration than in the bulk fraction (example of Al₂O₃, Fe₂O₃ and K₂O, Figure 4). In contrast, major elements such as SiO₂, which is a rather constitutive element of the bulk fraction, are more concentrated in the bulk fraction than in the 2µm fraction (Figure 5).

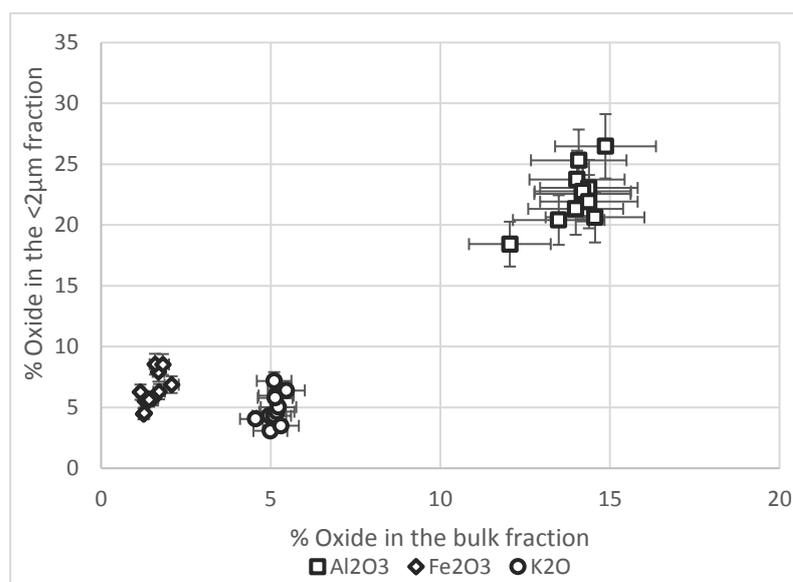


Figure 4: Comparison of the percentage of oxides Al₂O₃, Fe₂O₃ and K₂O in the bulk fraction and in the < 2µm fraction.

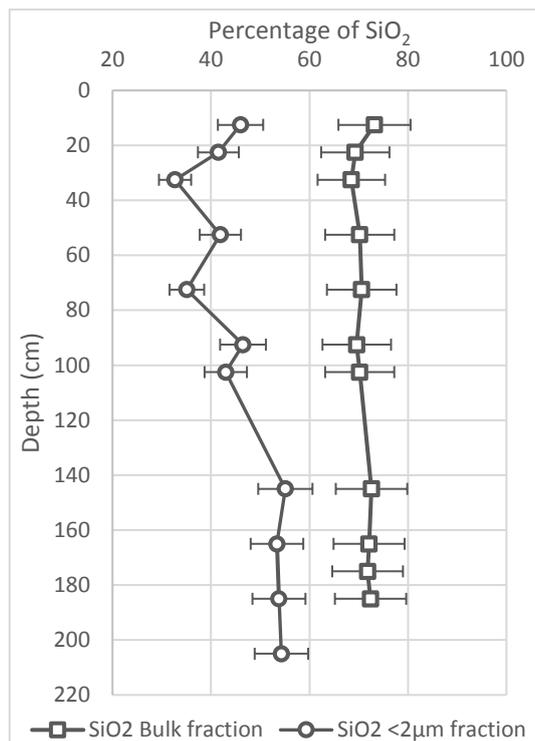


Figure 5: Percentage of SiO₂ in the bulk fraction and in the <2μm fraction according the depth.

2.5.5. B, Li and U concentration and isotopes in bulk fraction

U concentrations and U series disequilibrium were previously analyzed in Ackerer et al. (2016). Here, we have analyzed boron and lithium concentrations and isotopes ($\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^7\text{Li}$, ‰) on the same sample set (Figure 6, Table 4).

Table 4: B and Li isotope and concentration data in the bulk fraction. The uncertainties are: 10% for B and Li concentration, 0.5‰ for $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^7\text{Li}$.

Sample	Depth (cm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	[B] (ppm)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	[Li] (ppm)
STR13-41	12.5	-25.54	41.6	2.50	72.5
STR13-43	22.5	-27.32	64.2	-	82.0
STR13-45	32.5	-25.60	60.9	-1.30	84.9
STR13-47	42.5	-27.75	61.3	-	84.8
STR13-49	52.5	-26.84	55.7	-	77.4
STR13-53	72.5	-27.99	60.4	2.50	82.4
STR13-57	92.5	-26.82	56.4	-	97.2
STR13-59	102.5	-25.06	63.1	2.10	95.4
STR13-61	112.5	-28.16	64.5	-	88.5
STR13-41B	117.5	-28.82	55.0	-	70.6
STR13-42B	135	-27.91	55.6	1.90	79.3
STR13-43B	145	-28.97	78.2	-	79.2
STR13-45B	165	-28.27	64.1	-	95.0
STR13-46B	175	-27.04	53.0	0.60	104.1
STR13-47B	185	-28.23	59.4	-	86.3

In bulk soils samples, boron concentrations vary from 41 to 78 ppm with an average close to 60 ppm. $\delta^{11}\text{B}$, values vary from -29.0 to -25.5 ‰ in agreement with the range given by Lemarchand et al. (2012) on the Strengbach catchment. Only 6 samples were analyzed, $\delta^7\text{Li}$ values vary between -1.3 and 2.5 ‰ but 5 values samples are between 0.5 and 2.5 ‰.

U concentration and series disequilibrium are presented in Ackerer et al. (2016). Briefly, a depth subdivision is observed. The lower part of the profile (between 200 to 100 cm) is characterized by continuous increase of the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios, whereas they decrease in the upper part suggesting different weathering processes all along the weathering profil.

2.5.6. B, Li and U concentration and isotopes in <2 μm fraction

The <2 μm fraction was analyzed for the B, Li and U concentrations and isotopes ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$ and ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), Table 5 and Figure 6).

Table 5: B, Li and U isotope and concentration data in <2 μ m fraction. The uncertainties are at the 2 σ level: 10% for B, Li and U concentration, 0.5‰ for $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^7\text{Li}$ and 0.2% for ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).

Sample	Depth (cm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	[B] (ppm)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	[Li] (ppm)	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	[U] (ppm)
STR13-41	12.5	-21.32	127.3	-2.84	109.6	1.125	3.6
STR13-43	22.5	-24.05	104.5	-3.19	119.3	1.145	4.0
STR13-45	32.5	-24.68	96.2	-5.02	129.1	1.213	4.1
STR13-49	52.5	-14.27	237.4	-2.08	112.6	1.107	5.6
STR13-53	72.5	-26.02	115.2	-3.45	131.0	1.173	6.2
STR15-57	92.5	-23.87	193.6	-1.85	125.4	1.108	7.7
STR13-59	102.5	-30.48	218.2	-3.73	173.3	1.163	7.2
STR13-43B	145	-27.75	195.6	-0.15	123.5	1.166	9.0
STR13-45B	165	-29.87	157.2	-2.18	174.3	1.049	10.3
STR13-47B	185	-27.81	149.6	-3.33	168.0	1.043	9.2
STR13-49B	205	-25.57	146.5	-2.21	183.4	0.981	12.0

The $\delta^{11}\text{B}$ values in the deeper part (between 200 and 100 cm depth) is around -27‰, close to the value of the hydrothermalized granite bedrock ($\delta^{11}\text{B} = -26.04\text{‰}$) as determined by Lemarchand et al. (2012). This measurement was carried out on a hydrothermalized granite block characterized by the presence of illite. This may explain the low $\delta^{11}\text{B}$ value of the granite, while typical unweathered granites have $\delta^{11}\text{B}$ close to -16‰ (Trumbull et al., 1999; Zhao et al., 2011). The $\delta^{11}\text{B}$ values observed in the upper part of the profile (between 100 and 0 cm depth) are higher than those observed in the deeper part of the profile and thus being different from the value observed for the bedrock. These higher values can be explained by the formation of secondary minerals that display values between -35‰ for hydrothermal minerals and -15‰ for pedogenic materials (Lemarchand et al., 2012; Williams et al., 2001a). The $\delta^{11}\text{B}$ values observed in the upper part of the profile are between the value of the source rock and the value of the secondary minerals. The $\delta^7\text{Li}$ of bedrock samples from the Strengbach catchment was determined by Lemarchand et al. (2010) with a value of 0.30‰. For the fraction <2 μ m, the value closest to the source rock is around -0.15 ‰ and originates from a sample located 145cm deep.

Regarding boron, the concentration ranges from 96 to 237 ppm with a two-parts trend. A deep part between 100 and 200 cm with a high concentration varying between 146 and 218 ppm and a more surficial part, between 0 and 100 cm, where the concentrations are lower and vary between 96 and 237 ppm. In the more surficial part between 100 and 0 cm, the $\delta^{11}\text{B}$ values increase up to the surface and vary from -26.0 to -21.3‰. Within this opposite trend, the $\delta^{11}\text{B}$ value of the sample at 52.5cm depth shows a significant difference with a $\delta^{11}\text{B}$ value of around -14.3‰, which is between 5 and 10‰ higher than the other samples from this profile.

For lithium, do not evidence the two-part trends previously defined for boron and the concentration in the soil profile ranges from 109 to 183 ppm. For the lithium isotopes, variations in

$\delta^7\text{Li}$ do not seem to have an overall trend, with values ranging from -0.1 to -5.0‰, and most values between -2 to -4‰.

Regarding uranium, the concentrations do not evidence the two-part trends same the lithium and previously defined for boron, on the other hand, the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) presents 2 tendencies contrary to the concentration in U. The U concentration decreases up in the profile to the surface steadily with a variation from 12 ppm at 205 cm depth up to 3.6 ppm at the surface. A first one occurs between 200 and 100 cm depth where the ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) fluctuates between 0.981 and 1.163. Then a second trend occurring between 100 and 0 cm deep where the ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) varies less importantly and evolve between 1.108 and 1.213.

Analyzes of the bulk fraction and the $<2\mu\text{m}$ fraction show significant differences in concentrations and isotopic ratios, indeed, the concentrations are higher for these three elements in the fraction $<2\mu\text{m}$ compared to the bulk. For the isotopic ratios, the differences between the different values are also more important in the $<2\mu\text{m}$ fraction compared to bulk. The $<2\mu\text{m}$ fraction therefore seems more sensitive to the different processes and variation of minerals than the bulk fraction.

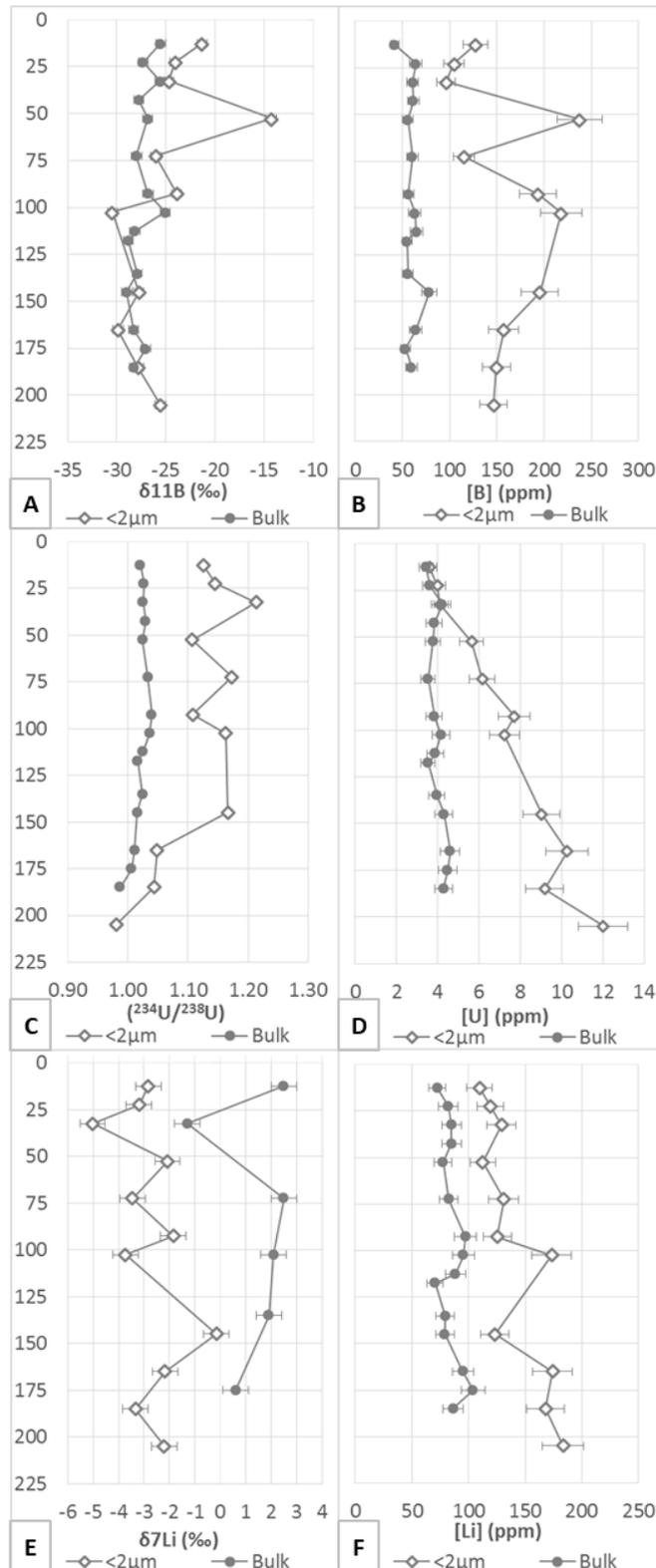


Figure 6: Variation of Li, B and U (ppm) in the bulk fraction and <2μm fraction of the weathering profile as a function of depth; Variation of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$ (‰) and $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ in the bulk fraction and <2μm fraction of the weathering profile as a function of depth ([U] and $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ of bulk fraction come from Ackerer et al. (2016)).

2.6. Discussion

2.6.1. Comparison of bulk samples and <2µm fraction

2.6.1.1. Comparison of transfer coefficients of B, Li and U relative to major elements

Chemical evolution of the bulk samples is evaluated through the classical calculation of mass transfer coefficients, which quantify by mass balance the gain or loss of elements with respect to an immobile one (Brimhall et al. 1991). The chemical mobility is calculated as following:

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

Where $C(i)_{sample}$ and $C(i)_{bedrock}$ represent the concentration of the element mobile element i in bulk samples $C(j)_{sample}$ and $C(j)_{bedrock}$ represent the concentration of the immobile element j . Since the pristine bedrock is not easily accessible, the deepest sample is taken as reference.

Coefficients for major elements and U, determined using Ti as the immobile element, are already discussed in Ackerer et al. (2016). They show two distinct parts along the depth profile: 1) constant coefficients around unity below 1m depth indicating no observable chemical loss of element and that elemental budgets are controlled in this lower part by the mineralogy of the bedrock and 2) a decrease from 1m depth to top soil indicating a progressive loss of soluble elements to be linked to the development of the saprolite (Figure 7). Chemical mobility of Li, B and U closely follows the trend defined by major elements. From these coefficients, the transition between the lower and upper parts is defined by a marked drop of about -0.2 between 102.5 and 112.5 cm. Although trends are similar, absolute values of mass transfer coefficients calculated for major elements may differ from each other, from -0.5 for Ca to -0.1 for Si in the uppermost sample. Values of Li, B and U however span a smaller range, from about -0.4 to -0.25 and show rather constant values along the top 50 cm, thus indicating little chemical mobilization of these elements. This is particularly the case for Li with a constant value of about -0.30 from 52.5 to 12.5 cm depth. Ackerer et al. (2016) reported that some of the minerals such as biotite or K-feldspar and plagioclase show microscopic marks of alteration all along the profile with increasing occurrence from bottom to top. These authors also reported that the clay minerals from the <2µm fraction encapsulated in larger minerals of the granitic bedrock are homogeneous and dominated by illite, whereas they are composed in the top soil of smectite and interstratified clay minerals present in variable amounts. Combined examination of Li, B U concentration and isotope depth profiles in both bulk and <2m fractions however allow a more detailed description of the nature and extend of water-rock interactions.

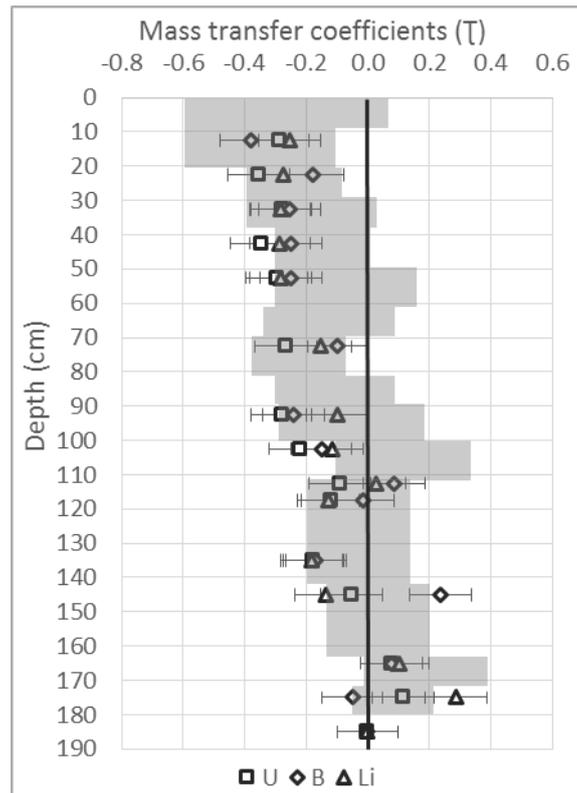


Figure 7: Representation of mass transfer coefficients in bulk for B, Li and U; In gray the representation of mass transfer coefficients in bulk of different majors elements (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O and CaO, U and major elements come from Ackerer et al. (2016)).

2.6.1.2. Compared behavior of Li, B and U isotopes along the weathering profile

From the principle of time evolution of the U-series, the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratio of unaltered rock older than about 1Myr is equal to 1 (so-called the secular equilibrium). During water-rock interactions the preferential leaching of ²³⁴U, located in damaged crystallographic sites, or the direct ²³⁴U ejection by alpha recoil induce an ²³⁴U enrichment in water relative to ²³⁸U, and a complementary ²³⁴U depletion in the residual mineral. Precipitation reactions from the fluid may then produce secondary phases recording the (²³⁴U/²³⁸U) fluid value. Weathering reactions thus yield alteration fluids and secondary phases both with (²³⁴U/²³⁸U) > 1 and weathered minerals with (²³⁴U/²³⁸U) < 1 (e.g. Chabaux et al., 2003, Chabaux et al., 2008, Pelt et al., 2008, Dosseto et al., 2008 for more details). Time tending to bring the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratio back to unity by radioactive decay, Ackerer et al. (2016) noted that the significant deviation from unity of (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios in the bulk samples all along the profile signs recent water-rock interactions. From this study we note that the magnitude of this deviation is much larger in the fraction <2 μm than in the corresponding bulk sample confirming that the clay-size fraction concentrates the most ²³⁴U/²³⁸U fractionated solids.

According to the above conceptual framework, $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0.981$ in the clay-size fraction at bottom of the profile reflects a preferential ^{234}U loss and is diagnostic of interactions of the U-bearing minerals with water. This value is similar within analytical errors to the closest bulk sample one thus indicating that the U-budget in the clay-size fraction in the deepest sample is dominated by bedrock-derived minerals. $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ disequilibrium of the clay-size fraction then gradually increases up to 1.15 at 150cm depth, value that is then kept about constant up to the top soil despite significant scattering between 1.10 and 1.20. (Figure 6C, D). The $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ increase of the $<2 \mu\text{m}$ fraction in the deepest soil layers is accompanied by a regular decrease of U concentration, which is interpreted as the result of the progressive accumulation of U-poor secondary minerals formed after U exchange with a the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ soil solution (hypothesized but not analyzed in this study). In the lower part of the weathering profile (200-100cm), the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ upward increase of the bulk samples is therefore interpreted as a mixing of bedrock-derived minerals, most likely characterized by $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ just below unity, with in increasing proportion of $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ secondary mineral. The about constant values around between 1.10 and 1.20 shown by the $<2 \mu\text{m}$ fraction in the top 150cm reflects a balance between gain and loss of U isotopes all along this profile and the data scattering may likely to be related to changes in processes affecting the U-budget during soil development. The gradual decrease of the bulk $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ values observed in the top soil meter then indicates a gradual loss towards surface of the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ signal (Figure 6C). Because time is not the preferred explanation for this decrease (Ackerer et al. 2016), possible explanations are a preferential U leaching from the secondary minerals, a reduced U fixation by secondary minerals or a dissolution of those produced deeper in the weathering profile. Whatever the actual process is, it is important to stress here that none of these hypotheses can account for the systematic ^{234}U -enrichment of both the bulk and $<2 \mu\text{m}$ fractions. Such enrichment certainly indicates an external source of U into the profile. Its position at a topographical summit in the watershed limits horizontal transfers of matter and thus rather points to an atmospheric origin. At this stage this interpretation remains a working hypothesis that needs to be investigated with further studies on the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ of atmospheric wet and dry deposits.

Recent works describe the behavior of Li and B isotopes during weathering reactions by the same following simplified scheme: B and Li are stoichiometrically released by dissolution of primary minerals without significant isotopic fractionation and the lighter isotope is preferentially incorporated into secondary products (e.g. Lemarchand et al. 2010; Cividini et al. 2010; Wimpenny et al., 2010; Verney-Carron et al., 2011; Ryu et al. 2014). It is therefore expected from this model that residual primary minerals keep their original isotopic composition all along the weathering profile and that secondary ones are isotopically lighter than the solution from which they derive. In this, stable isotopes are fractionated during precipitation reactions, to the opposite of radiogenic isotopes (U, in particular)

that fractionate during dissolution. In absence of external Li or B inputs and assuming that all the bedrock-forming minerals have similar isotopic compositions, then the bulk secondary minerals should show lower $\delta^7\text{Li}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values than the primary mineral ones. Following this conceptual framework, the magnitude of the isotopic fractionation between weathered materials and bedrock can be used as a proxy for the nature and extent weathering reactions (e.g. Lemarchand et al. 2012; Ryu et al. 2014; Ercolani, 2018).

Li concentration and isotope in our weathering profile roughly follow this model in the sense that the clay-size fraction have $\delta^7\text{Li}$ values significantly lower than the corresponding bulk ones. In addition, the overall upward decrease of the Li concentration also outlines its soluble behavior. Unlike major elements and U isotopes, the transition between the lower (200-100cm) and upper (100-0cm) parts of the weathering profile is not clearly marked (Figure 6E, F). Instead, we observe an upward gradual decrease, somewhat scattered, of the $\delta^7\text{Li}$ values and Li concentrations of the clay-size fraction. If not just an issue of lower depth-resolution, this would mean that the processes responsible for the chemical transition observed at about 100cm depth affect Li-bearing phases that are characterized by similar of close Li signature. Despite different depth-resolution between the Li dataset in bulk samples and clay-size fractions, a global consistency appears between Li concentrations in both fractions (Figure 6F). Bulk $\delta^7\text{Li}$ values don't show systematical evolution with depth but the relative high interlayer variability may overshadow a possible global trend. However, an important observation from this study is that in the $<2\mu\text{m}$ fraction $\delta^7\text{Li}$ values strongly anticorrelate with $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratios in the upper part of the profile (100-0cm, Figure 8). The more $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratios deviate from unity, the lighter the Li isotopic compositions of the clay-size fraction are. In terms of weathering reactions, higher $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ values in secondary minerals might indicate a more fractionated ^{234}U release to solution compared to ^{238}U and therefore a lower dissolution rate. Such an interpretation could be consistent with the overall lower U concentrations observed in the more fractionated samples (Figures 6C, D). However, a lower $\delta^7\text{Li}$ value of clay minerals should reflect a lower $\delta^7\text{Li}$ value of the soil solution from which they formed and therefore a higher dissolution/precipitation rate (e.g. Lemarchand et al. 2010). Assuming invariant partition coefficients and negligible external inputs, varying intensity of dissolution/precipitation processes are then expected to produce anticorrelation between Li concentration and isotope like shown for example in Hawaiian soils (Ryu et al., 2014), which is contradictory with our results. It is therefore difficult to explain simultaneously Li and U isotopes in the $<2\mu\text{m}$ fraction as resulting from a simple dissolution/precipitation process with varying reaction rates. Instead, we hypothesize a mixing in varying proportions of sub-components within the clay-size fraction, each characterized by distinct U and Li signatures. In any case, an important point to emphasize here is that the apparent data scattering with depth of U and Li isotopes in the clay-size

fraction actually reveals weathering processes that are not a simple function of depth and that are not identified from bulk soil analyses, at least from our dataset. In that, sample STR13-45, corresponding to 32.5cm depth, should not be considered as an outlier (Figure 6E) but instead as an endpoint of our dataset.

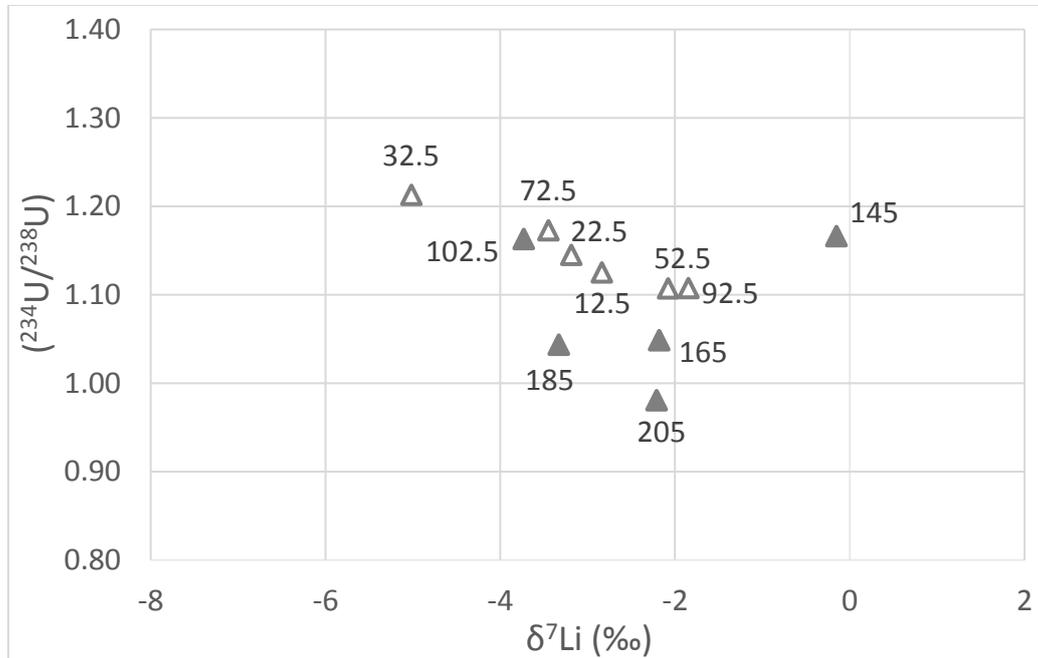


Figure 8: Variation of $(^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})$ in function to $\delta^7\text{Li}$ in the $<2\mu\text{m}$ fraction, the depths (cm) of each sample are indicated.

B concentration and isotope depth profiles show a more complex B behavior that nor can be explained as only resulting from dissolution/precipitation processes involving isotopically uniform primary minerals. Indeed, the lower part of the profile (200-100cm) show upward decrease of the $\delta^{11}\text{B}$ values of the $<2\mu\text{m}$ fraction associated with a significant increase of B concentrations (Figure A, B). Comparison of B data with mineralogy of the clay-size fraction makes appear that lower $\delta^{11}\text{B}$ values and higher B concentrations are associated with larger contribution of illite-micas (Figure 9) which formation is linked to ancient hydrothermal episodes (Fichter et al. 1998). In line with the previous interpretation proposed by Lemarchand et al. (2012), it is expected that the hydrothermal clays that are encapsulated in the bedrock minerals are progressively desegregated from their host matrix and therefore contribute to the $<2\mu\text{m}$ fraction. Thus, B in the clay-size fraction of the deepest soil layer would mostly reflect a gradual release of ancient clay minerals (produced under hydrothermal conditions) by dissolution/dislocation of the parent host minerals rather than a dominant contribution of pedogenic clays. This interpretation is consistent with the U data in deeper soil layers because ancient clay minerals are expected to be at secular equilibrium with respect to $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$. Approaching the surface (100-0cm), B concentrations tend to decrease indicating a preferential release of B (in line

with its known soluble behavior) and $\delta^{11}\text{B}$ to increase above the bedrock value indicating a significant contribution of an external ^{11}B source. Because of the very high $\delta^{11}\text{B}$ of vegetation, this increase, also observed in other soil profiles in the Strengbach watershed, is interpreted as an accumulation towards surface of organic-derived B (Lemarchand et al. 2012). However, the mineralogical or organic nature of the B-carriers in top soil is not clear since it is difficult to separate organic from mineral phases in soil samples without affecting the B signal. This separation is certainly an important point for future work. The STR13-49 sample, corresponding to 52.5cm depth, shows the highest B content and, by far, the heaviest $\delta^{11}\text{B}$. (Figure 6A, B). It clearly appears here as an outlier.

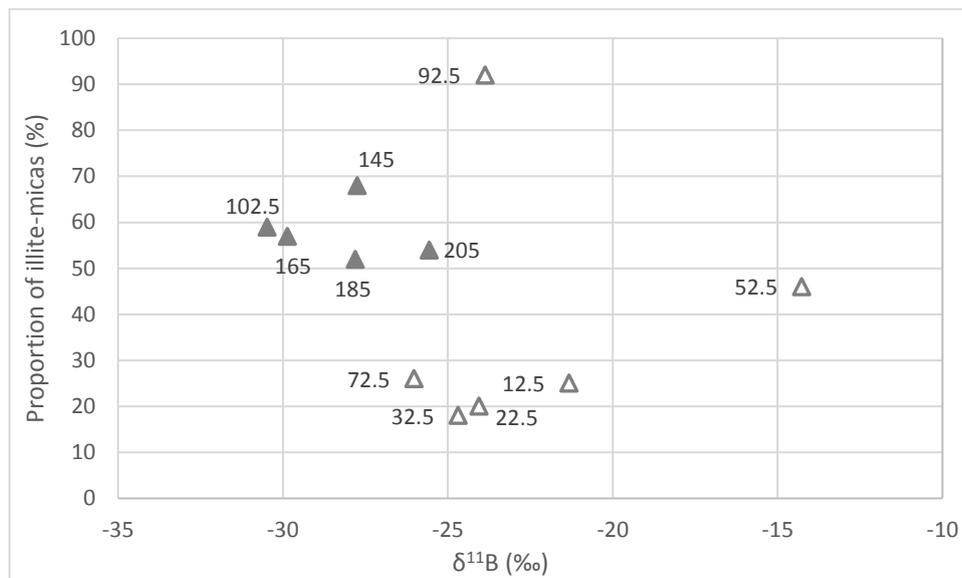


Figure 9: Variation of the proportion of illite-micas according to $\delta^{11}\text{B}$ (‰) in the $<2\mu\text{m}$ fraction; the deep part goes from 205 to 102.5 cm and the surface part goes to 92.5 to 12.5cm.

In our weathering profile, all the observations from mineralogy and chemistry, including Li, B and U concentration and isotope, in both the bulk and clay-size fractions lead to the following main conclusions:

- If analyses of bulk samples can provide good estimates of long-term geochemical budget, the clay-size fraction is characterized by much more marked variations with depth and thus appears like a highly dynamic subsystem responding to weathering processes that are not a simple function of depth.
- Comparison of Li, B and U isotopic makes difficult to explain depth profiles as only controlled by the balance between dissolution of and precipitation reactions. Instead, our results point to mixture of different contributors, roughly categorized as the primary parent minerals from the granite bedrock, hydrothermal-derived fine-grained phyllosilicates present in the bedrock (illite-micas) and pedogenic products possibly

gathering a large variability of products including more or less crystallized neoformed solids as well as organic compounds to which potential atmospheric inputs should be considered. In this, the control of the weathering processes on the clay-size fraction in soil should be seen as the result of two main processes, both related to the dissolution/precipitation reaction rates: 1) variations with depth in the relative proportions of each subcomponent, which describe the transfer of matter between primary, secondary and organic materials and 2) variations with depth of the chemical and isotopic signature of the subcomponents themselves, in particular the neoformed clay minerals.

2.6.2. Modeling the clay-size fraction as a mixture

Based on the mineralogical, chemical and isotopic data discussed in the previous section, we tentatively model Li, B and U data in the clay-size fraction as a mixture of three main components. The first one (PM) corresponds to the primary granite-forming minerals, they are mostly quartz, albite feldspar and, in lesser extent, biotite. The second one (Hyd) corresponds to the minerals inherited from the ancient hydrothermal alteration and is mostly composed of fine-grained illite-micas present within the bedrock matrix. The third one is composed of all the solids that derive from pedogenic processes (Ped), which may include a large variety of mineral and organic compounds. The objective of this model is to determine in each soil layer the relative proportions of these three components as well as their respective geochemical signature and to determine their evolution with depth. For each soil layer, the system to solve is composed of seven mass balance equations, three for each elemental concentration, three for the corresponding isotopic ratio and the last one for the mass balance closure.

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i f_i C_i^j / C_{spl}^j = 1 \\ \vdots \\ \sum_i f_i C_i^j (R_i^j - R_{spl}^j) / (C_{spl}^j R_{spl}^j) = 0 \text{ (Eq. 1)} \\ \vdots \\ \sum_i f_i = 1 \end{array} \right.$$

Where f_i is the mass fraction of the component j ; C_i^j and R_i^j are the concentration and isotopic ratio of the chemical element j in the component i , respectively; spl denotes the data of the clay-size fraction measured on field. This system has 21 unknowns (9 concentrations and 9 isotopic ratios corresponding to each element in each component and the 3 mass fractions) for only 7 equations and is therefore underdetermined. Among options to solve it, it is possible to assume that the geochemical signature of each component is about constant over a few adjacent soil layers so that we can add per soil layer as many new equations as geochemical data used but only 3 unknowns. Adequate combinations of the numbers of soil layers and geochemical data to determine then lead to a system

with the same number of equations and unknowns. Despite enforcing constant geochemical signatures for the components over several soil layers, this approach would have the advantage of not making any hypothesis on their respective value. However, the non-linearity of the system leads to non-unique solution. Alternatively, we choose to apply a Monte Carlo approach where the concentration and isotopic ratio of each element in each component (C_i^j and R_i^j in Eq. 1) are randomly taken within a determined range of acceptable values. Following this approach, the model is now an optimization problem (3 unknowns for 7 equations) with no exact solution. We used the 'lsqnonlin' matlab™ routine to solve Eq. 1 for the mass fractions (f_i). For each set of random values, the quality of the model results is tested by comparison of the modeled mixture with the field data. Are accepted only set of parameters (C_i^j and R_i^j) and the corresponding optimized mixture proportions (f_i) that lead to a match within analytical errors between all the modeled values and the measured ones. Following is a discussion of the values considered as acceptable for each of the component (C_i^j and R_i^j in Eq. 1). To make this model reliable, attention has been given to limit the number of hypotheses made in the determination of the Li, B and U chemical and isotopic composition for each component. Range of accepted values are illustrated in Figures 10, Figure 11 and Table 6.

The 'primary' component (PM) includes all fine-grained minerals that directly derive from physical dislocation of the bedrock. Because of the preferential release of ^{234}U during water-rock interactions, the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio of the primary component is expected <1 . However, because of the very small size of the material considered ($<2\mu\text{m}$), alpha recoil could significantly affect the ^{234}U budget leading to possible ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity slightly above unity if the soil production rate is slow enough. We therefore set the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) range of acceptable values in primary minerals between 0.8 and 1. Unlike isotopes, concentrations in primary minerals are highly dependent of the mineralogy and the size fraction may have different values than the coarse one. This leads for U, but similarly to all chemical elements, to a relatively large range of accepted concentrations. From our data and those from Bosia et al. (2018), U concentrations in primary minerals is set between 14 and 22 ppm. The major granite-forming minerals generally have boron concentrations lower than 60 ppm (London et al. 1996; Lemarchand et al., 2012). Here, we consider as acceptable B concentration in the primary minerals between 20 and 80 ppm. Two granite bedrock samples have been analyzed for B isotopes in the Strengbach watershed, one sample located in the less hydrothermalized part of the watershed gives $\delta^{11}\text{B}=-18\text{‰}$ and another one in the strongly hydrothermalized part gives $\delta^{11}\text{B}=-26\text{‰}$ (Cividini et al. 2010). Since a difference is made in the clay size fraction between granitic primary minerals and hydrothermal-derived ones, the more pristine granite sample is chosen as our best estimate of the primary minerals. Since cogenetic minerals show rather homogeneous isotopic composition (Voinot, 2012), accepted $\delta^{11}\text{B}_{\text{PM}}$ is set between -22‰ and -16‰ . Li concentrations can show large variations

depending on the mineral considered. In particular, biotite can reach thousands ppm. Here, we accept Li concentration between 100 and 500 ppm. Lemarchand et al. (2010) give $\delta^7\text{Li}=+0.3\text{‰}$ for the granite bedrock of the Strengbach watershed. Like B, it is possible that it contains hydrothermal derived minerals that tend to lower the bulk value. We then set acceptable $\delta^7\text{Li}_{\text{PM}}$ between 0 and +4‰.

The 'hydrothermal' component (Hyd) corresponds to minerals directly formed under very different environmental conditions than those prevailing during soil forming reactions. It is mainly formed of illite-micas minerals that are present encapsulated into primary ones and are released after cracking and dislocation of their host in contact of water. U exchange between illite-mica and soil solution is facilitated by the large specific area exposed to water that may lead either to preferential release of ^{234}U or incorporation of $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})>1$ from the solution. Accepted $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ values are then set between 0.95 and 1.15. Based on mixing diagram (Figure 10) and on scarce published data (Salaün, 2009), U concentrations in hydrothermal materials are expected lower than those of parent minerals and are set here between 4 and 12 ppm. Verney-Caron et al. (2015) reported Li concentrations and $\delta^7\text{Li}$ for secondary phases in hydrothermally altered basalts. Like U, Li concentrations in hydrothermal-derived minerals tend to be lower and between 0 and -2‰ lower than the fresh basalt from which they derive. Assuming similar environmental conditions of formation, we therefore set as acceptable Li concentration in the hydrothermal component between 120 and 280 and $\delta^7\text{Li}_{\text{hyd}}$ between 0 and -6‰. As described by Lemarchand et al. (2012), hydrothermal minerals are expected to have low $\delta^{11}\text{B}$ with values around -35‰ and high concentrations. From Figure 11, Hydrothermal acceptable $\delta^{11}\text{B}$ values are set between -40‰ and -30‰ and concentration between 240 and 360 ppm.

The pedogenic component (Ped) contains pedogenic clay minerals metal-oxides, amorphous or poorly crystallized phases formed in contact of the soil solution but also organic matter. This set can be very variable depending on the analyzed elements and is therefore difficult to constrain precisely. Beside illite-micas, the XRD analyses indicated a relatively important presence of smectite and vermiculite, a clay types formed under tempered climate conditions. Such pedogenic clays generally have low B, Li and U concentrated (Bastian et al. 2015; Vigier et al. 2008; Spivack et al., 1987; Suhr et al., 2018) and very scarce data exist for Li, B and U isotopes. From mixing diagram the accepted range of Li, B and U concentrations are respectively set as following: 10-50ppm, 0-120 ppm and 0-4 ppm. $\delta^{11}\text{B}$ value of pedogenic materials is relatively high compared, around -15‰, in agreement with previous value evaluated by Lemarchand et al. (2012) and Voinot (2012). This value is consistent with the soil solution around +15‰ measured in another soil profile of the Strengbach (Cividini et al., 2010) but may mask a larger range corresponding to the different products present in this fraction. To account for possible organic compounds and clay minerals produced deep in the weathering profile, accepted $\delta^{11}\text{B}_{\text{ped}}$ cover a large of values from -25‰ to -5‰. The $(^{234}\text{U}-^{238}\text{U})$ activity ratios are expected

much higher than one and mostly reflect the value of the soil solution. However, they may certainly be highly variable depending also on the size and dissolution rate of the parent material if U-exchange is not complete between solids and soil solution. Based on published U data in similar soil solutions in the Strengbach watershed (Prunier et al. 2105) and mixing diagram, we set acceptable (^{234}U - ^{238}U) activity ratios between 1.2 and 1.6. U concentration is expected very low (Figure 10) and is set between 0 and 4 ppm.

Parameters	Min	Max
$[Li]_{\text{PM}}$	100	500
$[Li]_{\text{Hyd}}$	120	280
$[Li]_{\text{Ped}}$	10 / 40	50 / 160
$[B]_{\text{PM}}$	20	80
$[B]_{\text{Hyd}}$	240	360
$[B]_{\text{Ped}}$	0 / 150	120 / 450
$[U]_{\text{PM}}$	14	22
$[U]_{\text{Hyd}}$	4	12
$[U]_{\text{Ped}}$	0	4
$\delta^7\text{Li}_{\text{PM}}$	0	4
$\delta^7\text{Li}_{\text{Hyd}}$	-6	0
$\delta^7\text{Li}_{\text{Ped}}$	-11	-5
$\delta^{11}\text{B}_{\text{PM}}$	-22	-16
$\delta^{11}\text{B}_{\text{Hyd}}$	-40	-30
$\delta^{11}\text{B}_{\text{Ped}}$	-5	-25
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{PM}}$	0.8	1
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{Hyd}}$	0.95	1.15
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{Ped}}$	1.2	1.6

Table 6: Representation of acceptable values and ranges of values for each end-member
Using the dataset, the model manages to explain all the field data with a correct phi calculation.

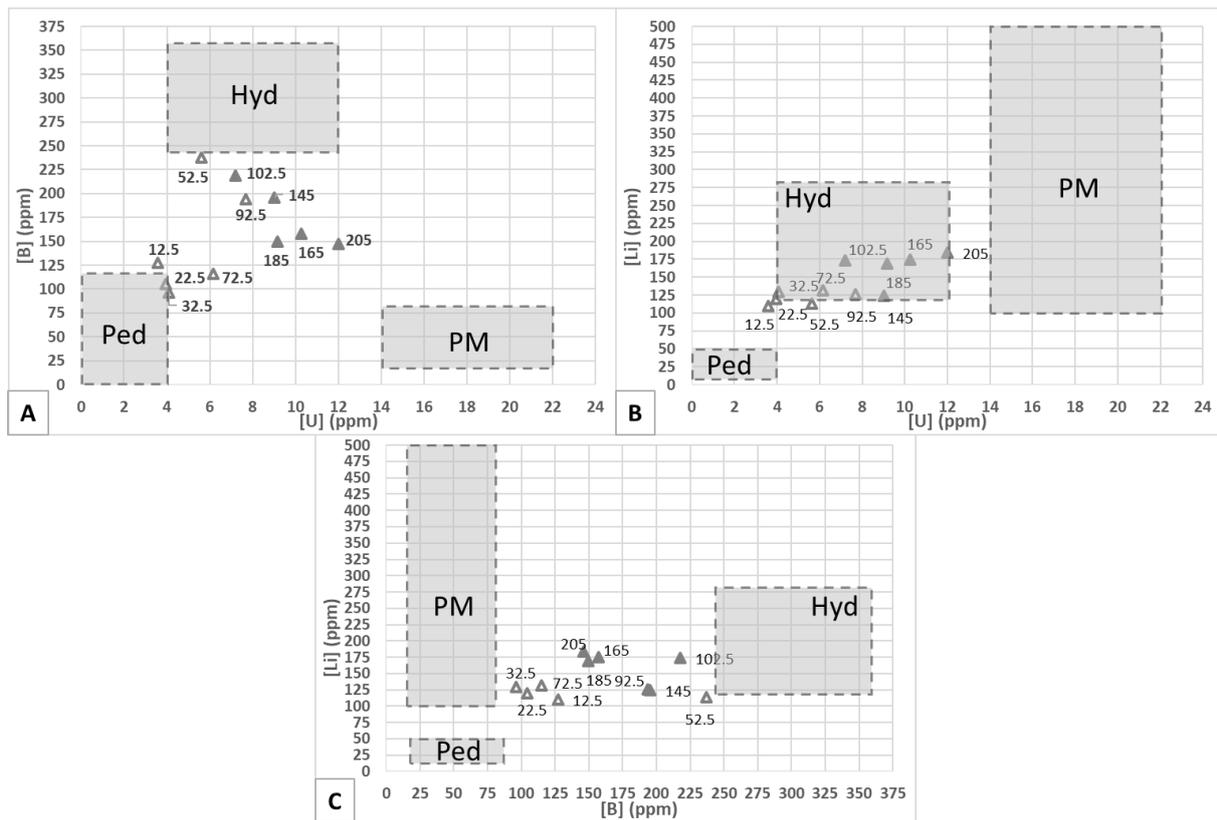


Figure 10: Comparison of concentrations B, Li and U (A: [B] vs. [U]; B: [Li] vs. [U]; C: [Li] vs. [B]) with the ranges of values defined for each end-members (primary (PM), hydrothermal (Hyd) and pedogenic minerals (Ped))

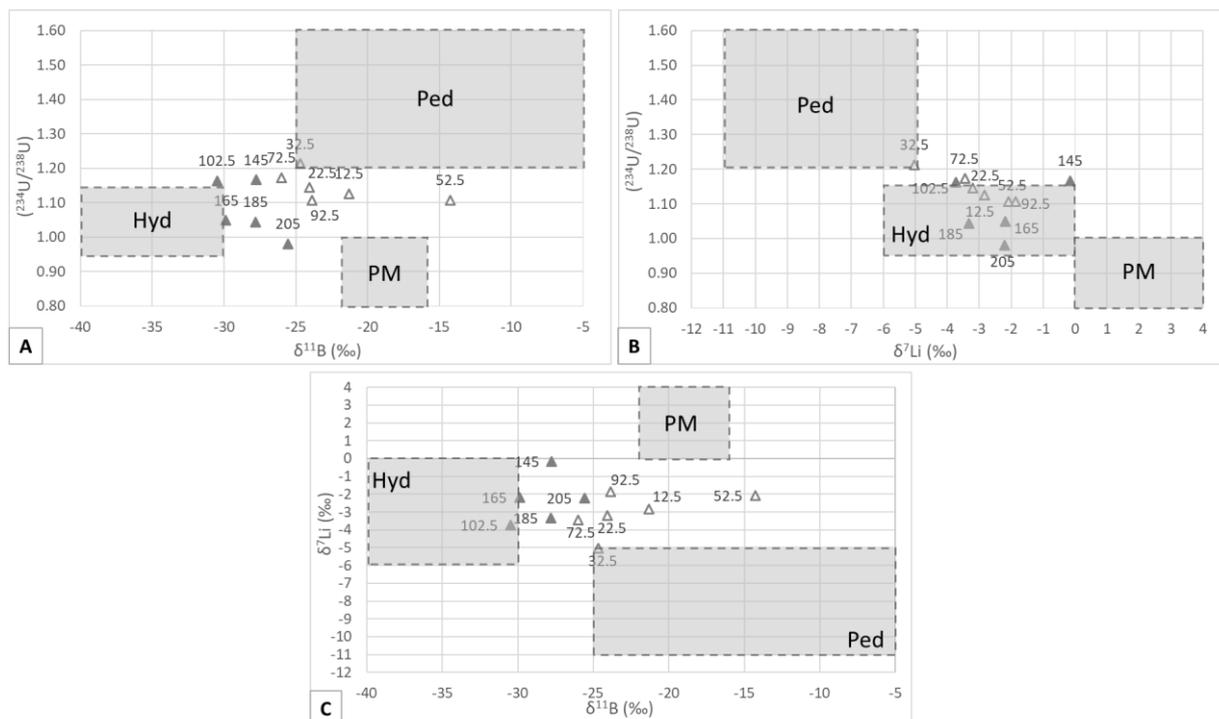


Figure 11: Comparison of concentrations B, Li and U (A: $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs. $\delta^{11}\text{B}$; B: $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs. $\delta^7\text{Li}$; C: $\delta^7\text{Li}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$) with the ranges of values defined for each end-members (primary (PM), hydrothermal (Hyd) and pedogenic minerals (Ped))

2.6.3. Sensitivity test and robustness of the Monte Carlo modeling

Monte Carlo models are based on a random sampling of unknown parameters within determined range of values to solve undetermined mathematical problems deterministic or problems with poorly-defined parameters (Carrera et al., 2004; Rubinstein and Kroese, 2016). Here, the geochemical signature (Li, B and U concentration and isotopic ratio of each component of the mixing) are randomly taken within the range of accepted values as discussed in the previous section. Due to the important number of parameters randomly drawn (18 in total) and the relatively large range of accepted values, it is critical to validate that the Monte Carlo approach leads to reliable solutions. This is made here by two different ways: the first one is to produce a set of solutions large enough to allow statistics and the second one is to apply the model on a synthetic dataset to check the reliability and accuracy of the results. These two aspects are described below:

Statistics – since the mixing proportions (f_i) are determined by optimization, the model provides a unique solution that corresponds to the best one in the least-square sense. This solution is however dependent on the initial set of parameters. For each soil layer to model, sets of initial data are randomly taken and the problem is optimized until the modeled results explain all the measured values within error bars. This may need on average several tens of thousands of tries. Once one

acceptable solution is obtained (initial parameters and optimized mixing proportions), the operation is repeated 100 times to allow statistics. Results are then reported as the median, the first and the third quartiles.

Synthetic data – A set of parameters (C_i^j and R_i^j) has been chosen to roughly mimic field data and mixing proportions (f_i) have been arbitrary taken to calculate the mixture values (C_{spl}^j and R_{spl}^j). This test on synthetic data has been repeated three times to compare the results. It is observed that the optimized mixing proportions (6 values in total) match within better than 10% the true ones (Figure 12). The comparison between the modeled parameters of the true ones, illustrated in Figure 13, show that the accuracy of the model depends on the parameter and, in particular, to the range of accepted values. This actually indicates that modeled values of some parameters may span a large part of the range of accepted values.

Numerous numerical tests have been made to determine the influence of the range of initial accepted values on the MC outputs. Results clearly indicate that the determination of the mixing proportion is particularly robust and leads to uncertainties generally not exceeding 10% on each relative contribution.

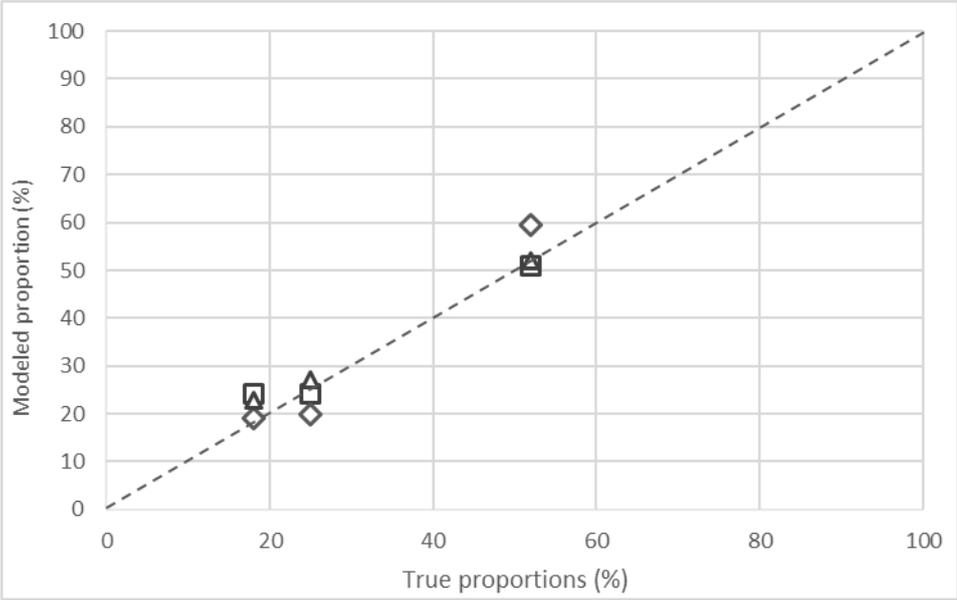


Figure 12: Comparison between the modeled proportions and the true ones. Diamonds, squares and triangles correspond to three distinct tests.

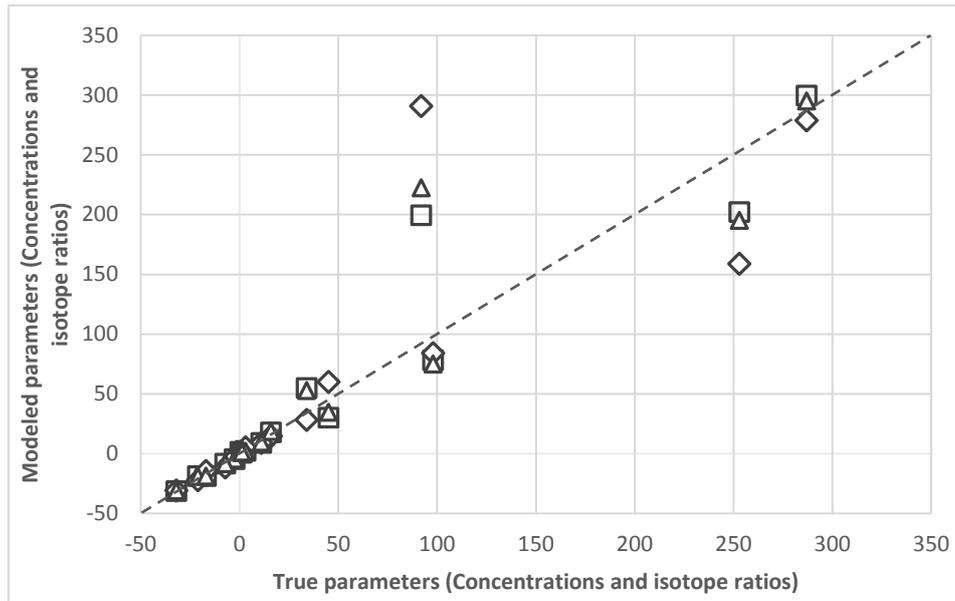


Figure 13: Comparison between the modeled parameters and the true ones. Diamonds, squares and triangles correspond to three distinct tests. Same symbols as in Figure 12.

2.6.4. Application of the MC model to soil layers

2.6.4.1. Mixing proportions

In line with the results of the synthetic simulation, the 100 simulations made per soil layer lead to rather robust determination of the mixing proportions (about 10% variability, $\pm 2SD$), which show clear depth evolution in the weathering profile (Figure 14).

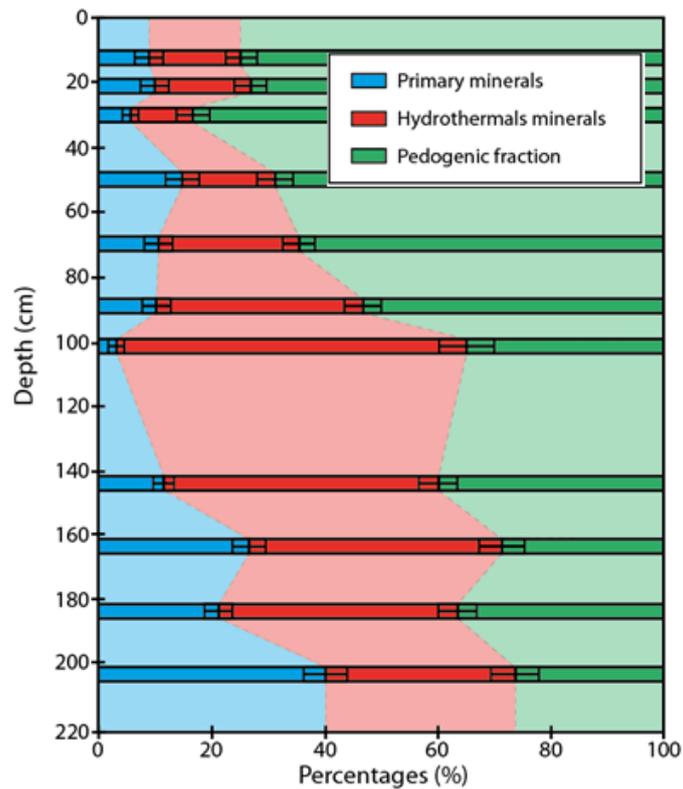


Figure 14: Variation with depth of the modeled mixing proportions (primary, hydrothermal and pedogenic phases). Error bars correspond to the variability of the modeled results ($\pm 2SD$).

In the lower part of the profile, between 200 and 100 cm depth, the proportion of the primary minerals significantly decreases from 40% to less than 10% of the total mass of the clay-size fraction. In the same time, the proportion of the hydrothermal component increases from about 25% to 65% whereas the pedogenic fraction remains about constant around 30%. This is interpreted as the reduction of the proportion of primary minerals, likely by dissolution, and the subsequent release of encapsulated fine-grained hydrothermal-derived material that now enter the $<2\mu\text{m}$ fraction. Note that this process is not easily observable from the bulk analyses because the relative increase of the hydrothermal proportion is not, strictly speaking, a loss of matter resulting from weathering reactions but rather a transfer between reactive subcomponents of the soil mineral pool.

In the upper part of the soil, the relative proportion of the primary minerals remains about stable around 10%, therefore indicating very limited contribution of those minerals to the soil elemental budget, conclusion that is not clear from XRD analyses. By contrast, the contribution of the pedogenic fraction increases significantly from about 30% at 100cm up to about 80% at 30cm depth. The progressive control of the pedogenic signal approaching the surface appears made to the expense of the hydrothermal-derived material. These observations are consistent with the concomitant

massive appearance of interstratified illite/smectite, smectite and vermiculite as well as the progressive disappearance of the illite-micas as described by XRD analyses (Figure 3).

Looking closely to the top 30cm, it is possible to observe a slight decrease of the pedogenic component together with a parallel increase of the primary and hydrothermal components. This observation tends to indicate a dissolution of a small part of the pedogenic clays in the top soil layers, consistent with previous conclusions from this profile or a similar one in the Strengbach basin (Lemarchand et al. 2012; Ackerer et al. 2016).

2.6.4.2. Determination of geochemical signatures of the mixing components

The results of the 100 simulations for each of the 11 soil layers are illustrated as boxplots in Figures 15 where the median, the first and the third quartiles of each parameter are reported. Exceptions are made of Li and B concentrations for which specific values must have been taken for the layers 3 and 4, respectively, because of outliers identified from the data. Each Y-axis in Figure 15 is very close to the range of accepted values for the corresponding parameters. This allows to evaluate whether the modeled values cover all the range of accepted values or if the model can bring information on the modeled parameters. If the median is close to the center of the interval and the first and third quartiles equally deviate to each side of the median and cover half of the interval, this indicates that all the initially accepted values can explain the data and that no information is gained from the model. Even worst, it means that the model is dependent of the range of values initially chosen as acceptable. This is for instance the case of the B concentration and isotopes in the primary component for which the model accepts all the initial values all along the weathering profile. To the opposite some parameters show clear and self-consistent trends with depth. For instance: 1) Li concentrations tend to increase approaching the surface in the primary component, likely related to the change in mineralogy by selective dissolution; 2) U concentrations that remain about constant in lower part of the profile but then gradually decrease; 3) the $\delta^{11}\text{B}_{\text{hyd}}$ and $\delta^{11}\text{B}_{\text{ped}}$ values that show constant values all along the soil profile but covering only a part of the initial interval at about -33‰ and -15‰, respectively.

The boxplots presented in Figures 15 represent the variation of the values for 100 cycles of modeling of each parameter for each sample of the alteration profile.

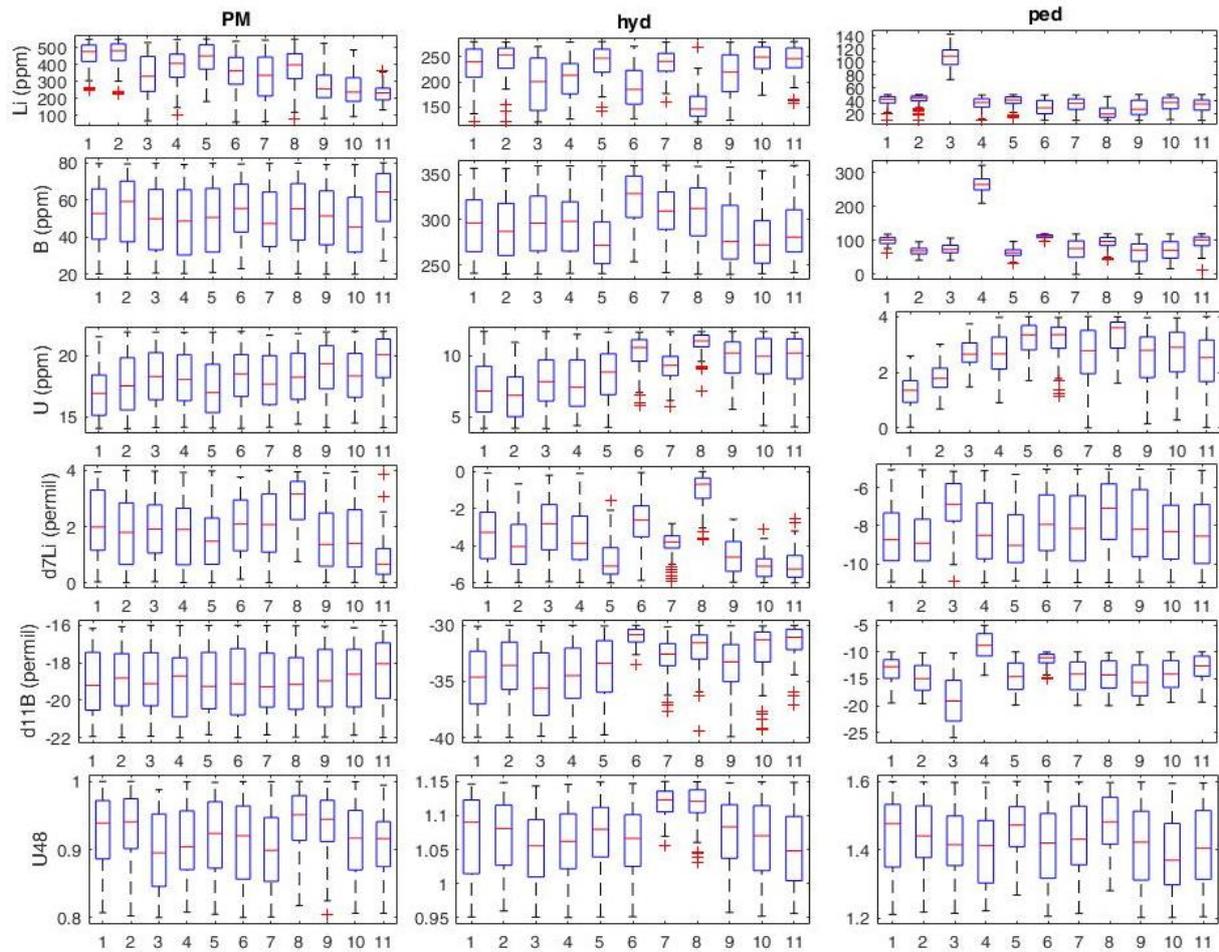


Figure 15 : Boxplots realized on 100 different parameters determined according to the model using the bars of error of the data

The Figure 16 illustrates information gained by the model. In each isotopes vs. concentrations plots, rectangles represent the initial range of accepted values and the ellipse the range of modeled values between the first and the third quartiles. Here, it is clear that the model helps refining the geochemical signature of most of the elements in all component.

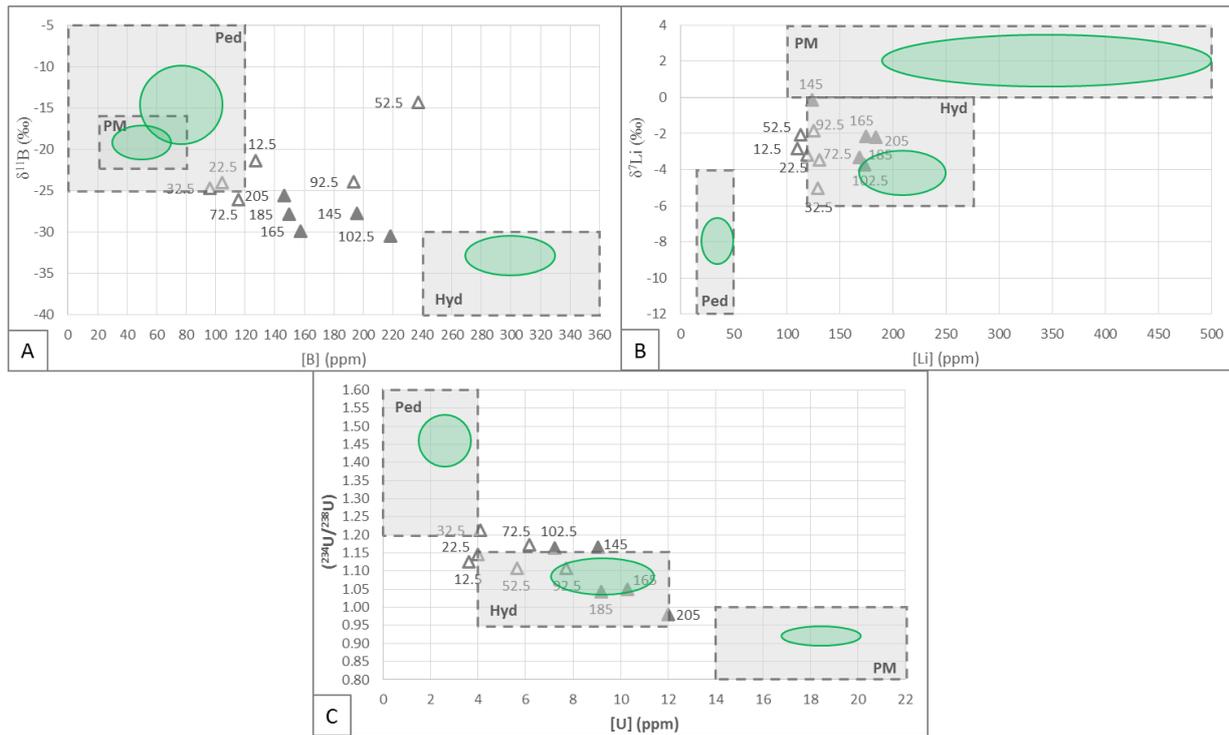


Figure 16: isotopes vs concentrations plots (A: $\delta^{11}\text{B}$ vs. [B]; B: $\delta^7\text{Li}$ vs. [Li]; C: $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs. [U]), rectangles represent the initial range of accepted values and the ellipse the range of modeled values between the first and the third quartiles

However, these results indicate that the objective of modeling the geochemical signatures of the mixing component cannot be reached, at least from the hypotheses made in the present study. At the best, improvement can be made on the possible values but the lack of accuracy limits their interpretation in term of weathering regime. It is for instance difficult to infer dissolution and precipitation rates from the model.

2.7. Conclusions

The combined study of Li, B and U concentrations and isotopes in both the bulk and clay-size fractions has demonstrated their interest for interpreting the weathering regime in a soil profile. In the clay-size fraction, we have tentatively defined 3 main components, which are the residual crushed primary minerals, the hydrothermal-derived minerals resulting from specific water-rocks interactions and the secondary products produced by pedogenic processes, low temperature water-rocks interactions and vegetation cycling. From soil data, we developed a Monte Carlo model to determine the relative contributions of residual primary minerals, the ancient hydrothermal-derived clays and the recent pedogenic products. Ranges of acceptable parameters were defined according to literature and data from this study. Different tests carried out on synthetic data, demonstrated that the modeled proportions were very robust and reproducible. To the opposite, most the modeled parameters appeared highly dependent of the initial guess.

The modeled proportions allowed to determine the evolution with depth of the relative contributions of the 3 components. Three different zones can be distinguished in the weathering profile: a deeper zone between 200 and 100 cm where primary minerals mainly dissolve and release ancient encapsulated hydrothermal-derived products; an intermediate zone, between 100 and 30 cm, where the dominant process is the production of pedogenic clays mostly derived from the chemical and mineralogical evolution of the ancient alteration products with very low contribution of the remaining primary minerals; the third part is the most superficial layer, from 30cm to top soil, where the pedogenic clays tend to dissolve, likely resulting from a combination of acid/base and redox reactions controlled by the vegetation activity.

All these conclusions are not easily observable from bulk samples but are made possible from the study of the clay-size fractions that concentrate the weathering products. To improve the modeling of the parameters and follow the chemical and isotopic evolution of the different components involved in the weathering profile, it is now necessary to develop numerical models and/or tracers able to decipher subtle variations of the weathering-derived components.

2.8. References

- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R., Négrel, Ph. 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.
- Bastian, L., Revel, M., Vigier, N. 2015.** Investigating Li isotope composition of Nile deltaic sediments as paleotracer of continental alteration. *Procedia Earth and Planetary Science* 13, 261-264.
- Boutin, R., Montigny, R., Thuizat, R. 1995.** Chronologie K-Ar et ³⁹Ar/⁴⁰Ar du métamorphisme et du magmatisme des Vosges. Comparaison avec les massifs varisques avoisinants. *Géologie de la France*, 1, 3-25.
- Bonneau, M., 1994.** The weathering project in the Strengbach catchment (Vosges, France). INRA Nancy, Intermediate report of the contract CEE-STEP ENCORE (CT 90.0113-MNLA), 5 pp.
- 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, pp.176-196.
- Brimhall, G.H., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G. and Warin, O., 1991.** Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51(1-4), pp.51-91.
- Bosia, C., Chabaux, F., Pelt, E., Cogez, A., Stille, P., Deloule, E., France-Lanord, C. 2018.** U-series disequilibria in minerals from gandak river sediments (Himalaya). *Chemical Geology*, 477, 22-34.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A. 1998.** Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82, 197-225.
- Catanzaro, E.J, Champion, C.E, Garner, E.L, Marinenko, G, Sappenfield, K.M, Shields, W.R. 1970.** Boric Acid; Isotopic, and Assay Standard Reference Materials Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 260-17, p. 70.

- Carrera, J., Vázquez-Suñé, E., Castillo, O., Sánchez-Vila, X., 2004.** A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. *Water resources research*, 40, doi:10.1029/2003WR002263.
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.D., Pierret, M.C., Viville, D., Bagard, M.L. and Stille, P., 2009.** The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil-and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8), pp.2215-2228.
- Chabaux F., A.S. Cohen, R.K. O'Nions et J.R. Hein, 1995.** 238U-234U-230Th chronometry of Fe-Mn crusts : Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochim. Cosmoch. Acta* 59, 633-638.
- Chabaux F., R.K. O'Nions, A.S. Cohen et J.R. Hein, 1997.** 238U-234U-230Th disequilibrium in Fe-Mn crusts : Palaeoceanographic record or diagenetic alteration? *Geochim. Cosmoch. Acta* 61, 3619-3632.
- Chabaux, F., Riotte, J. and Dequincey, O., 2003.** U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 52(1), pp.533-576.
- Chabaux, F., Bourdon, B. and Riotte, J., 2008.** U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, 13, pp.49-104.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L. and Brantley, S.L., 2013.** Regolith formation rate from U-series nuclides: implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos catchment (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, pp.73-95.
- Chermak, J.A., Rimstidt, J.D., 1990.** The hydrothermal transformation rate of kaolinite to muscovite/illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2979-2990.
- Chetelat B. 2005.** Contribution à l'étude du cycle externe du bore. Ph. D. thesis, University Paris 7 Denis Diderot.
- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R., Pierret, M.C. 2010.** From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest catchment (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3143-3163.
- Cygan, R.T. 2001.** Molecular modeling in mineralogy and geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42, 1-36.
- 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), pp.1197-1210.
- Dosseto, A., Turner, S.P. and Chappell, J., 2008.** The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), pp.359-371.
- Dosseto, A., Buss, H.L. and Suresh, P.O., 2012.** Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for landscape evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 337, pp.47-55.
- Ercolani, C., 2018.** Reconstruction of modern and past weathering regimes using boron isotopes in river sediments. PhD thesis, Univesity of Strasbourg pp. 343
- Fichter, J., Dambrine, E., Turpault, M.P., Ranger, J. 1998a.** Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges mountains, NE France). *Water, Air, and Soil Pollution*, 104, 125-148.
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger, J., 1998b.** Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges mountains, NE France). *Geoderma*, 82, 315-340.

- Gh'Mari, E., 1995.** Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- 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, 2851-2865.
- Hidy, A.J., Gosse, J.C., Pederson, J.L., Mattern, J.P., Finkel, R.C. 2010.** A geologically constrained Monte Carlo approach to modeling exposure ages from profiles of cosmogenic nuclides: An example from Lees Ferry, Arizona. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(9).
- Huang, W.L., Bishop, A.M., Brown, R.W. 1986.** The effect of fluid/rock ratio on feldspar dissolution and illite formation under reservoir conditions. *Clay Minerals*, 21, 585-601.
- Huh, Y., Chan, L.H., Zhang, L., Edmond, J.M. 1998.** Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2039-2051.
- Jochum, K.P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S.A., Haug, G.H., Andreae, M.O. and Enzweiler, J., 2016.** Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), pp.333-350.
- Kisakurek, B., James, R.H., Harris, N.B.W. 2005.** Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? *Earth and Planetary Science Letters* 237, 387– 401
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E., Allegre, C.J. 2002.** Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190, 123-140.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J. 2006.** Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 174–189.
- Lemarchand, E. Chabaux, F., Vigier, N., Millot, R. Pierret, M.C. 2010.** Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4612–4628.
- 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.
- London, D., Morgan, G.B. and Wolf, M.B., 1996.** Boron in granitic rocks and their contact aureoles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1), pp.299-330.
- Millot R., Guerrot C., Vigier N. 2004.** Accurate and highprecision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* 28(1), 153–159.
- Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J. 2010.** Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3897–3912.
- Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E. Widory, D. 2004.** Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 8, 959-972.
- Négrel, P., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Malcuit, E. 2012.** Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). *Chemical Geology*, 296, 83-95.

- Négre, Ph., Millot, R. 2016.** Fractionation of lithium isotopes during granite weathering revealed in waters, saprolites, soils and sediments (Massif Central, France). 35th International Geological Congress IGC35, August 2016, Cape Town, South Africa.
- Noireaux, J., Gaillardet, J., Sullivan, P.L., Brantley, S.L. 2014.** Boron isotope fractionation in soils at Shale Hills CZO. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 218-222.
- 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. Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Pelt, E., Chabaux, F., Innocent, C., Navarre-Sitchler, A.K., Sak, P.B., Brantley, S.L. 2008.** Uranium–thorium chronometry of weathering rinds: rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1-2), pp.98-105.
- 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, pp.147-157.
- Pistiner, J.S., Henderson G.M. 2003.** Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* 214, 327-339.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Ezzahar, B., Fritz, B., Ambroise, B. 1995.** Fonctionnement et bilan hydrobiogéochimique du petit bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (Hautes-Vosges, France). *Annales de Géographie* 104, 178-182.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R., 2000.** Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, 170, 203-219.
- Probst, A., Viville, D. 1997.** Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant forestier des Vosges granitiques en Alsace : Le bassin amont du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). In Rapport d'activité scientifique ZIFA 1.3 de l'IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement), Conseil de l'Europe, 59–66.
- Prunier, J., Chabaux, F., Stille, P., Gangloff, S., Pierret, M.C., Viville, D. and Aubert, A., 2015.** Geochemical and isotopic (Sr, U) monitoring of soil solutions from the Strengbach catchment (Vosges mountains, France): Evidence for recent weathering evolution. *Chemical Geology*, 417, pp.289-305.
- Richter, S., Alonso, A., De Bolle, W., Kühn, H., Verbruggen, A., Wellum, R., Taylor, P.D.P. 2005.** Re-certification of a series of uranium isotope reference materials: IRMM-183, IRMM-184, IRMM-185, IRMM-186 and IRMM-187. *International Journal of Mass Spectrometry*, 247(1-3), pp.37-39.
- Riotte, J. and Chabaux, F., 1999.** ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach catchment (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9), pp.1263-1275.
- 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.
- Rose, E.F., Chaussidon, M., France-Larnord, C. 2000.** Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2000, 64, 397- 408.
- Roux, P., Turpault, M.P., Kirchen, G., Redon, P.O., Lemarchand, D. 2017.** Boron Dissolved and Particulate Atmospheric Inputs to a Forest Ecosystem (Northeastern France). *Environmental science & technology*, 51(24), pp.14038-14046.
- Rubinstein, R.Y., Kroese, D.P. 2016.** Simulation and the Monte Carlo method (Vol. 10). John Wiley & Sons.

- Ryu, J.S., Vigier, N., Lee, S.W., Lee, K.S. and Chadwick, O.A., 2014.** Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, pp.103-115.
- Salaün, A., 2009.** L'étude des déséquilibres ^{238}U - ^{230}Th dans les matériaux altérés par le système hydrothermal: un nouvel outil de datation des instabilités de flanc? (Doctoral dissertation, Institut de Physique du Globe (Paris)).
- Sims, K.W., Gill, J.B., Dosseto, A., Hoffmann, D.L., Lundstrom, C.C., Williams, R.W., Ball, L., Tollstrup, D., Turner, S., Prytulak, J., Glessner, J.J. 2008.** An inter-laboratory assessment of the thorium isotopic composition of synthetic and rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(1), pp.65-91.
- Spivack, A.J., Palmer, M.R., Edmond, J.M. 1987.** The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939-1949.
- Suhr, N., Widdowson, M., McDermott, F. Kamber, B.S. 2018.** Th/U and U series systematics of saprolite: importance for the oceanic ^{234}U excess. *Geochemical Perspectives Letters*, 6, 17-22.
- Trumbull, R.B., Chaussidon, M., 1999.** Chemical and boron isotopic composition of magmatic and hydrothermal tourmalines from the Sinceni granite–pegmatite system in Swaziland. *Chemical geology*, 153, 125-137.
- Verney-Carron, A., Vigier, N. and Millot, R., 2011.** Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), pp.3452-3468.
- Verney-Carron, A., Vigier, N., Millot, R., Hardarson, B.S. 2015.** Lithium isotopes in hydrothermally altered basalts from Hengill (SW Iceland). *Earth and Planetary Science Letters*, 411, 62-71.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C. 2008.** Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 780-792.
- Vigier, N., Gislason, S.R., Burton, K.W., Millot, R. Mokadem, F. 2009.** The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 434-441.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., Holloway, J.R., Hutcheon, I. 2001a.** Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1769-1782.
- Williams, L.B., Hervig, R.L., Wieser, M.E., Hutcheon, I. 2001b.** The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 174, 445-461.
- Wimpenny, J., Gislason, S.R., James, R.H., Gannoun, A., Von Strandmann, P.A.P. and Burton, K.W., 2010.** The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18), pp.5259-5279.
- Zhao, K.D., Jiang, S.Y., Nakamura, E., Moriguti, T., Palmer, M.R., Yang, S.Y., Dai, B.Z., Jiang, Y.H. 2011.** Fluid–rock interaction in the Qitianling granite and associated tin deposits, South China: evidence from boron and oxygen isotopes. *Ore Geology Reviews*, 43(1), pp.243-248.

Chapitre 5 : Etude de la variation de l'altération chimique à l'échelle du bassin versant du Strengbach

1. Introduction

L'étude du profil d'altération du Sommet du bassin versant du Strengbach décrit dans le chapitre précédent ainsi que dans le chapitre 3 relatif à l'hydrothermalisme a montré que les éléments majeurs des fractions totales ne permettent pas d'étudier précisément les régimes d'altération. En effet, la mobilité de ces éléments peut être due à l'altération mais aussi à d'autres processus comme l'hydrothermalisme ou le cycle de la végétation (Alexandre et al., 1997). Leur mobilité est également fortement dépendante des variations de la minéralogie de la roche mère et de l'hétérogénéité spatiale de celle-ci.

L'étude de ce même profil avec les outils isotopiques B, Li et U a montré que la fraction minéralogique la plus pertinente pour étudier l'altération est la fraction $<2\mu\text{m}$, fraction qui concentre les minéraux pédogéniques. Ces trois systèmes isotopiques n'ont pas montré de cohérence permettant de relier le rapport isotopique de cette fraction directement avec des régimes d'altération chimique. Cependant, ils ont tous les trois montré que la fraction $<2\mu\text{m}$ pouvait être interprétée comme un mélange à trois composants (minéraux primaires, minéraux hydrothermaux et minéraux pédogéniques). Par contre, déterminer l'intensité de cette altération chimique n'est pas possible actuellement sans pouvoir trier les minéraux de cette fraction $<2\mu\text{m}$. La modélisation de ces trois composants grâce aux trois systèmes isotopiques B, Li et U a permis de reconstituer la dynamique de cette fraction, au sens de leurs réactivités respectives et de transfert de matière le long d'un profil d'altération.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si les observations faites dans le chapitre 2 sur le profil du Sommet sont applicables à l'ensemble du bassin versant du Strengbach avec l'étude de cinq autres profils répartis dans l'ensemble du bassin. Trois profils (VP, PP et CA) se trouvent sur le versant nord, dans la partie la plus hydrothermalisée du bassin, et deux autres profils (Pente et HP) sont situés sur le versant sud du bassin avec le profil du Sommet dans la zone plus faiblement hydrothermalisée. Les fractions totales du profil de la Pente ont été étudiées pour les comparer avec celles du profil du Sommet pour confirmer ou infirmer les observations faites initialement sur ce profil. Les autres profils n'ont pas été étudiés en fraction totale pour pouvoir se focaliser sur les fractions $<2\mu\text{m}$.

2. Présentation détaillée des profils étudiés dans le bassin versant du Strengbach

Les principales caractéristiques comme le type de sol, l'intensité de l'hydrothermalisme ou le type de végétation de ces différents profils d'altération sont regroupées dans le Tableau 18.

Profil	Altitude (m)	Type de sol	Végétation principale	Hydrothermalisme	Profondeur du profil (cm)	Profondeur maximale étudiée (cm)
Sommet	1150	Alocrisol	Epicéa	Peu hydrothermalisé	200	200
Pente	1130	Podzol ocrique	Epicéa + Hêtre	Peu hydrothermalisé	240	180
HP	1050	Sol ocre podzolique	Hêtre	Peu hydrothermalisé	120	120
VP	1070	Sol brun acide	Epicéa	Hydrothermalisé	100	100
PP	1060	Sol brun ocreux	Epicéa	Hydrothermalisé	210	210
CA	1020	Sol brun ocreux colluvial	Epicéa	Hydrothermalisé	225	105

Tableau 18 : Tableau des principales caractéristiques des différents profils d'altération.

2.1. Profil du sommet

Ce profil est situé au sommet du versant sud, à une altitude de 1146 m sous un peuplement d'épicéas. Il appartient à la classe des alocrisols et s'est développé directement sur la roche mère peu hydrothermalisée.

Ce profil est composé de différents horizons. Un humus de type Moder repose sur un premier horizon nommé Ah sablo-argileux de couleur brun-jaunâtre avec une présence importante de racines. En dessous se trouve un horizon Sal, sablo-argileux avec une proportion plus importante de graviers et de blocs faisant la transition avec l'arène granitique à partir de 50 cm de profondeur. A partir de 90 cm de profondeur, la quantité de blocs et de graviers est de 80 à 90% et les blocs présentent des plaquages argileux (Ackerer, 2017).

2.2. Profil de la pente

Ce profil se trouve dans le versant sud, à une altitude de 1120 m sous couvert de hêtres. Il est caractérisé par un sol de type podzol ocrique (Ackerer, 2017). Le profil est composé de différents horizons :

- Tout d'abord, au-dessus de l'horizon A se trouve un humus de type Mor.
- L'horizon A est caractérisé par un sable argileux contenant moins de 5% de graviers et de nombreuses racines.
- L'horizon B sablo-argileux présente une proportion de graviers et blocs beaucoup plus importante (entre 20 et 40%). La base de cet horizon correspond à la transition avec l'arène granitique contenant beaucoup de blocs et graviers. La description de ce sol suggère que ce podzol ocrique se soit développé sur un amas de graviers et de blocs ressemblant à des colluvions pouvant provenir du sommet de ce versant (Ackerer, 2017).

2.3. Profil HP

Ce profil est situé dans le versant sud à une altitude de 1050 m sous un peuplement de hêtres de plus de 100 ans. Deux profils ont été creusés dans la même zone et portent le nom de HP, le premier en 1991 (Fichter, 1997 ; El Gh'Mari, 1995 ; Aubert, 2001) puis le second profil en 2004 (Prunier, 2008). Ces profils présentent les mêmes caractéristiques avec un sol qui appartient à la classe des sols ocre podzoliques sur une roche mère peu ou pas hydrothermalisée.

Le profil est composé de différents horizons :

- Un horizon A, très humifère, épais de 20 cm qui présente à sa base des graviers et des grains de quartz lavés (Aubert, 2001) et un niveau cendré lessivé (El Gh'Mari, 1995).
- L'horizon B est un horizon limono-sableux de couleur brun-ocre de 50 cm d'épaisseur qui présente un réseau racinaire très dense. À sa base, cet horizon présente un niveau d'accumulation de fer et d'aluminium (BFe). Une transition progressive vers l'arène granitique a lieu à partir de 90 cm de profondeur et est caractérisée par l'apparition de blocs décimétriques de granite associés à une fraction meuble de graviers et sables. Des oxydes de manganèse sont régulièrement retrouvés tapissés sur les blocs de granite.

2.4. Profil VP

Ce profil situé sur le versant nord à une altitude de 1080 m a été échantillonné en juillet 2004. Il appartient à la classe des sols bruns acides. L'arène granitique apparaît à une profondeur de 100 cm (Prunier, 2008).

2.5. Profil PP

Ce profil se situe sur le versant nord à une altitude de 1070 m et a été creusé en novembre 1990 (Fichter, 1997). Ce profil appartient à la classe des sols bruns ocreux avec un couvert végétal d'épicéas d'âge non déterminé (Aubert, 2001).

Ce profil est composé de différents horizons :

- En premier, un horizon A de type Moder très sombre qui présente une texture argilo-sableuse. La partie inférieure de cet horizon devient moins sombre et présente une texture plus graveleuse.
- L'horizon B montre une augmentation de la quantité d'éléments plus grossiers. En parallèle, la quantité de racines diminue jusqu'à presque disparaître vers 60 cm de profondeur. Vers 110 cm de profondeur, des niveaux de blocs avec des plaquages argileux sont présents.

- L'horizon C correspond au matériau granitique dur et en place mais fortement altéré (Aubert, 2001).

2.6. Profil CA

Ce profil est situé sur le versant nord, à une altitude de 1020 m. Il est caractérisé par un sol brun ocreux colluvial avec un couvert végétal d'épicéas de moins de 60 ans (El Gh'mari, 1995).

Ce profil est composé de différentes parties :

- Tout d'abord un horizon A épais de 15 cm de couleur noire (humus Moder).
- Un horizon B de 20 cm également peu développé. Dessous, se trouve une couche de 2 m d'épaisseur constituée de blocs de taille centimétrique et d'arène associés à une matrice très fine argilo-limoneuse. Les différents blocs de cette couche présentent une disposition caractéristique des cryoturbations dues à des activités lors des phases de glaciation. Cet ensemble de couches et d'horizons repose sur un chaos de blocs de taille métrique séparés par des espaces vides sans plaquages argileux (El Gh'Mari, 1995).

3 Etude de la fraction totale des profils d'altération du Sommet et de la Pente

L'objectif de l'étude des fractions totales du profil de la Pente en plus de celles du profil du Sommet est de confirmer rapidement les observations faites dans le chapitre 4 sur les fractions totales et les fractions $<2\mu\text{m}$ du profil du Sommet. Le choix de ne pas étudier tous les profils d'altération présentés au début de ce chapitre pour la fraction totale est dû au fait que ces deux profils ont été bien caractérisés par J. Ackerer durant son travail de thèse, ce qui permet de pouvoir réaliser facilement et rapidement ces analyses. De plus l'intérêt de ces deux profils est qu'ils se trouvent sur le même versant et situés l'un à la suite de l'autre dans la pente. Ils semblent donc idéaux pour suivre une continuité d'altération et d'érosion.

3.1. Résultats des analyses en B et Li

3.1.1. Le bore

Les variations de la concentration en B dans la fraction totale du profil d'altération du sommet, et du profil d'altération de la pente sont présentées dans la Figure 20. Pour le profil d'altération du sommet, la variation de la concentration a déjà été décrite dans le chapitre 4. Pour résumer, la variation de la concentration est peu importante pour ce profil d'altération avec des valeurs comprises entre 52 ppm et 64 ppm de B. Deux échantillons présentent des valeurs différentes, il s'agit de l'échantillon situé à 12,5 cm de profondeur qui présente une concentration plus faible de 41 ppm et de l'échantillon situé à 145 cm de profondeur qui présente une concentration un peu plus importante avec environ 78 ppm. Le profil d'altération de la pente présente des concentrations beaucoup plus

variables que le profil d'altération du sommet avec des concentrations allant de 24 ppm à 69 ppm. La variation de la concentration dans ce profil d'altération se découpe en trois parties, une partie profonde entre 237,5 cm et 197,5 cm de profondeur avec des concentrations allant de 24 ppm à 34 ppm, une partie intermédiaire entre 187,5 cm et 117,5 cm de profondeur avec des concentrations plus importantes allant de 48 ppm à 67 ppm. Enfin une dernière partie se rapprochant de la surface entre 102,5 cm et 12,5 cm de profondeur où les concentrations en B diminuent de nouveau allant de 32 ppm à 48 ppm.

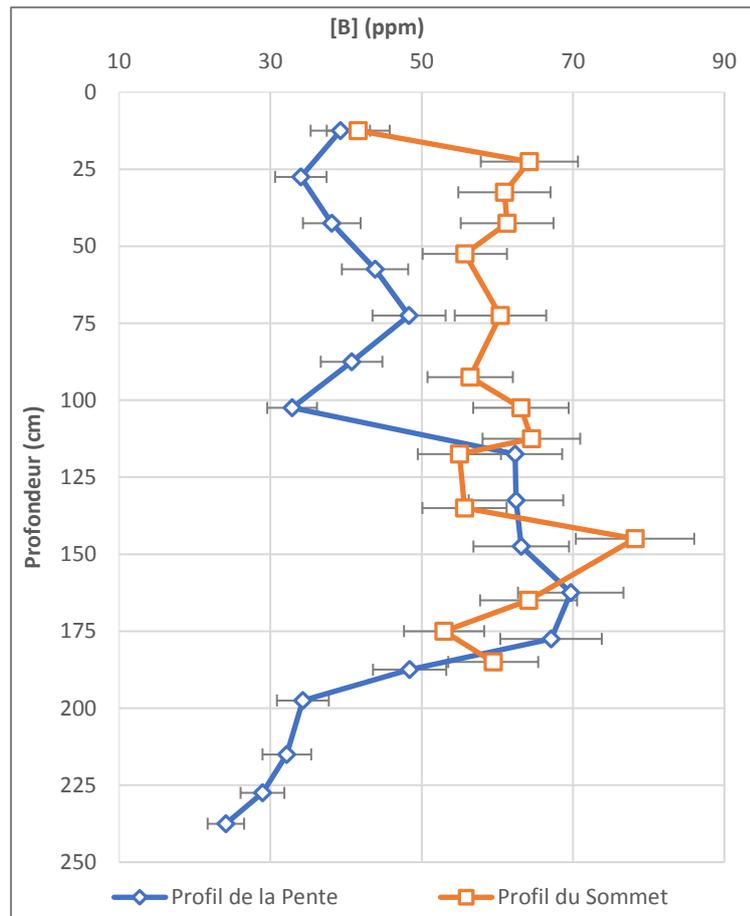


Figure 20 : Variations de la concentration en B (ppm) dans les fractions totales des profils d'altération du Sommet et de la Pente.

Pour ce qui concerne les isotopes, les variations du $\delta^{11}\text{B}$ (exprimé en ‰) de la fraction totale des profils d'altération du sommet et de la pente sont présentées dans la Figure 21. Les variations du $\delta^{11}\text{B}$ du profil d'altération du Sommet ont déjà été décrites dans le chapitre 4. Pour résumer, dans ce profil d'altération, les variations du $\delta^{11}\text{B}$ sont faibles, allant de -28,0 ‰ à -25,1 ‰ et ne elles ne montrent pas de tendance particulière avec la profondeur. Le profil d'altération de la pente est très différent du profil d'altération du sommet avec des variations du $\delta^{11}\text{B}$ plus importantes allant de -29,7 ‰ à -19,6 ‰. Ce profil d'altération est découpé en deux grandes parties. La première partie située

entre 237,5 à 117,5 cm de profondeur a un $\delta^{11}\text{B}$ qui diminue entre ces 2 profondeurs, allant de -19,6 ‰ à -29,7 ‰. La seconde partie, située entre 117,5 et 12,5 cm de profondeur a un $\delta^{11}\text{B}$ qui augmente, allant de -29,7 ‰ à -22,5 ‰.

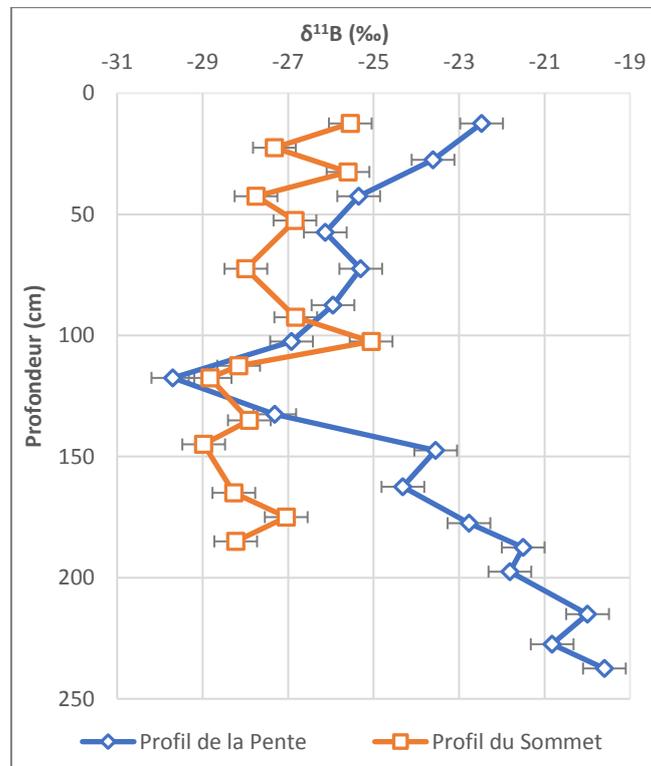


Figure 21 : Variations du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les fractions totales des profils d'altération du Sommet et de la Pente.

3.1.2. Le lithium

Les variations de la concentration en Li pour le profil d'altération du sommet et de la pente sont présentées dans la Figure 22. Les résultats du profil d'altération du Sommet ont été décrits dans le Chapitre 4. En résumé, les variations de la concentration du Li dans ce profil d'altération sont peu importantes comme pour le B, avec des concentrations allant de 71 ppm à 104 ppm mais sans grande tendance apparente. Pour le profil d'altération de la pente, les concentrations sont beaucoup plus variables que pour le profil d'altération du sommet comme pour le B avec des concentrations allant de 7 ppm à 177,2 ppm. Ce profil d'altération est divisé en 2 grandes parties avec une première partie entre 237,5 cm et 132,5 cm de profondeur où les concentrations sont plus élevées avec des valeurs allant de 13 ppm à 177 ppm. La seconde partie, avec des concentrations plus faibles est située entre 117,5 et 12,5 cm de profondeur. Les concentrations y varient entre 76 ppm et 106 ppm de Li.

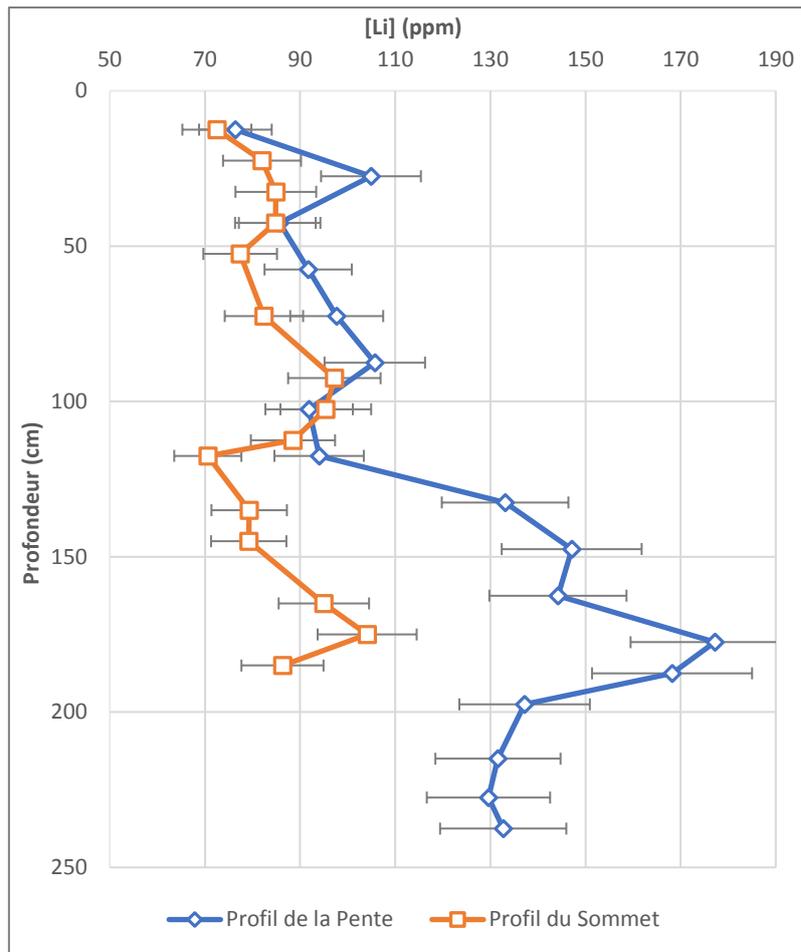


Figure 22 : Variations de la concentration en Li (ppm) dans les fractions totales des profils d'altération du Sommet et de la Pente.

Les variations du $\delta^7\text{Li}$ de la fraction totale du profil d'altération du sommet et de la pente sont présentées dans la Figure 23. Les variations en $\delta^7\text{Li}$ du profil d'altération du sommet ont été présentées dans le chapitre 4. Pour résumer, les variations du $\delta^7\text{Li}$ sont faibles pour ce profil d'altération avec des valeurs allant de 0,6 ‰ à 2,5 ‰. Seul un point situé à 32,5 cm de profondeur est différent avec un $\delta^7\text{Li}$ de -1,3 ‰. Le profil d'altération de la pente présente aussi peu de variation du $\delta^7\text{Li}$, sans montrer une grande tendance, avec des valeurs allant de -0,3 ‰ à 2,6 ‰. Seul un point situé à 215 cm de profondeur présente un $\delta^7\text{Li}$ plus haut avec une valeur de 4,8 ‰.

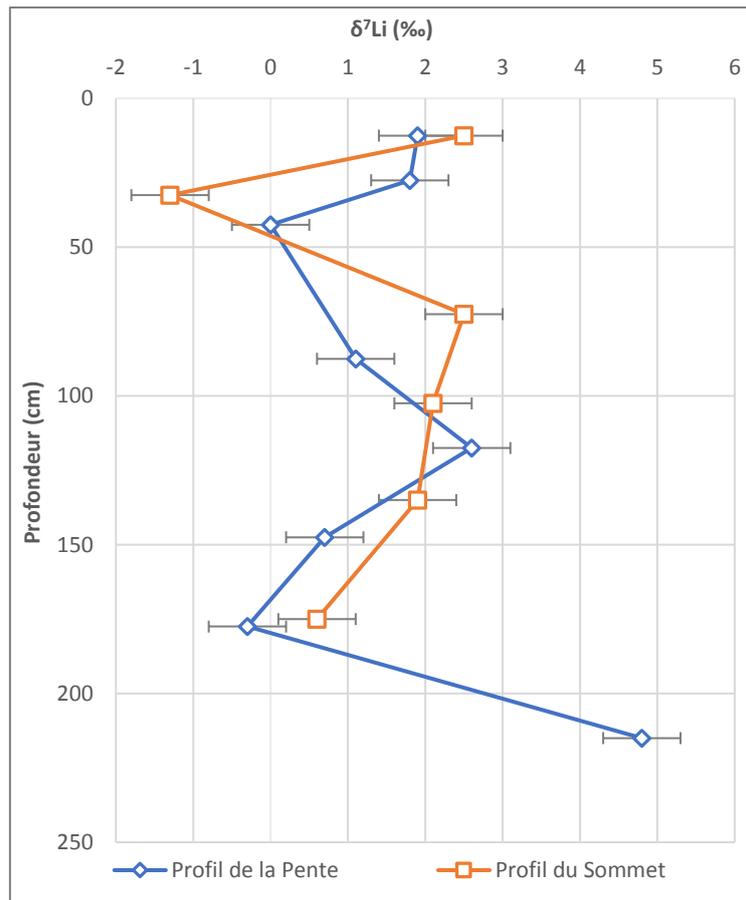


Figure 23 : Variations du $\delta^7\text{Li}$ (‰) dans les fractions totales des profils d'altération du sommet et de la Pente.

3.2. Apport de l'étude du B et du Li des fractions totales des profils d'altération dans l'étude de l'altération chimique

La comparaison du $\delta^{11}\text{B}$ et de la concentration en B dans les fractions totales des profils de la Pente et du Sommet (Figure 24) montre une très faible variation de cet isotope pour le profil du Sommet alors que le profil de la Pente présente une variation plus importante. Dans l'ensemble, le profil du Sommet présente un $\delta^{11}\text{B}$ plus bas allant jusqu'à -29,0 ‰ par rapport au profil de la Pente. Le Li montre des tendances similaires avec une variation plus importante, principalement pour la concentration pour le profil de la Pente par rapport au profil du Sommet (Figure 25).

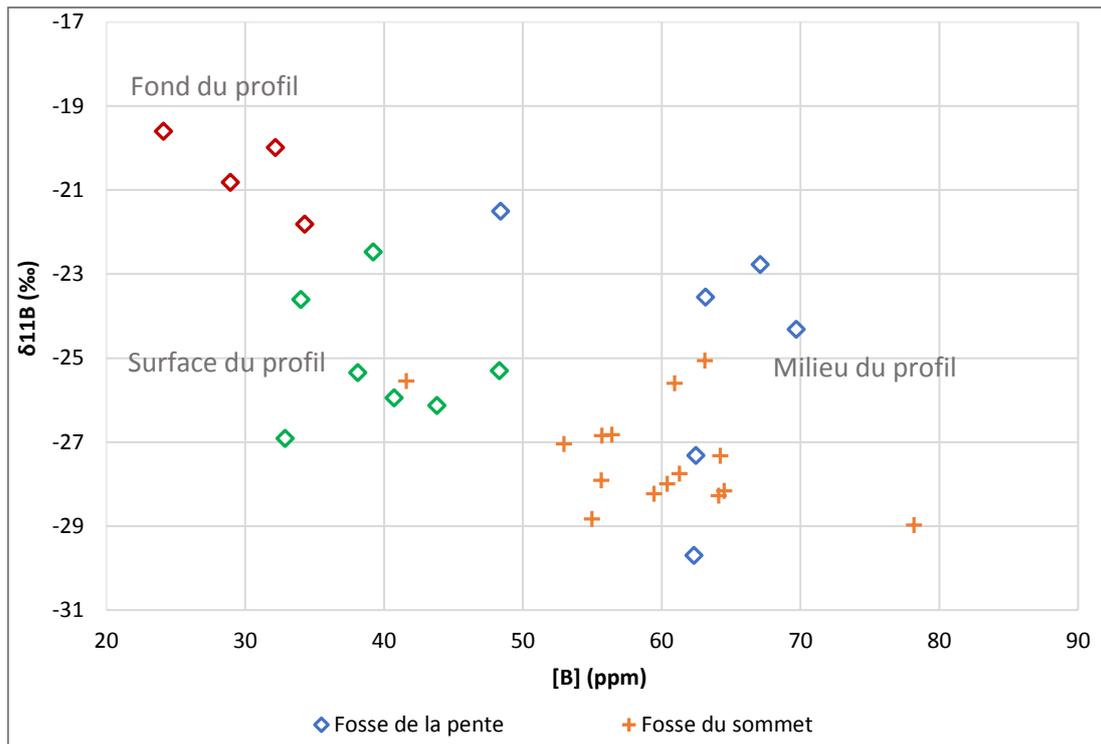


Figure 24 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la concentration en B (ppm) dans les fractions totales des profils du Sommet et de la Pente. Le profil de la Pente est divisé en trois parties (rouge, bleu et vert).

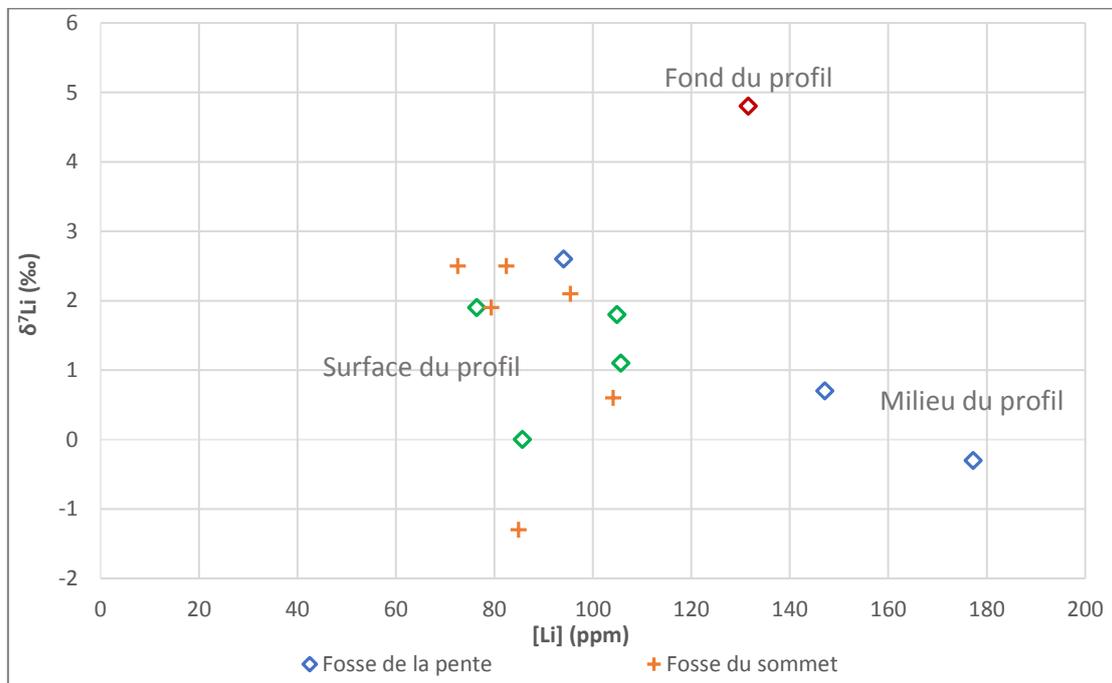


Figure 25 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de la concentration en Li (ppm) dans les fractions totales des profils du Sommet et de la Pente.

Pour le profil du Sommet, il n'y a pas de tendance visible entre le B et le Li, la gamme de variation étant peu variable pour ces deux éléments. Le profil de la Pente ne montre pas un fonctionnement semblable. En effet, ce profil présente une tendance en B et Li avec une variation importante de ces isotopes dans ce profil. Le fond du profil a des valeurs isotopiques proches de celles de la surface comme si l'altération était identique entre ces deux parties du profil alors que la partie centrale présente des valeurs très différentes et donc une altération différente des deux autres parties. Cette variation importante pourrait être expliquée par un apport de matière extérieure comme des colluvions sur lesquels se serait développé un sol. Ainsi la partie profonde et la surface de ce profil seraient plus fortement altérées avec un $\delta^{11}\text{B}$ plus élevé et une concentration plus faible que la partie centrale moins altérée présentant un $\delta^{11}\text{B}$ plus bas et une concentration plus élevée dus à une histoire différente.

Cette étude confirme les premières observations faites au chapitre 4. Le signal des minéraux pédogéniques provenant de l'altération chimique actuelle semble dilué dans le signal des minéraux primaires, ce qui explique les faibles variations isotopiques observées. Cela montre que les fractions totales ne sont pas idéales pour étudier avec précision l'altération, son intensité et les processus qu'elle engendre. Cette hypothèse est confirmée par le profil de la Pente où la différence entre les trois parties du profil est due à une différence de composition principalement minéralogique qui ne peut pas être directement reliée à des processus d'altération mais à des processus d'érosion physique avec la présence d'apport d'un matériel extérieur comme des colluvions. Ainsi, des variations importantes comme des apports extérieurs ou des différences minéralogiques sont isotopiquement visibles dans les fractions totales mais des variations plus faibles comme des variations de l'altération dans un même profil le sont beaucoup moins.

Pour étudier plus précisément l'altération chimique et son intensité à travers le régime d'altération, la fraction $<2\mu\text{m}$ semble donc la plus intéressante puisque qu'elle concentre les minéraux pédogéniques. Cela devrait permettre de diminuer le signal des minéraux primaires et donc de mieux suivre le signal pédogénique.

4. Etude de la fraction $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération

La seconde partie de cette étude est basée sur l'étude de la fraction $<2\mu\text{m}$ des deux profils précédant mais aussi de quatre profils supplémentaires qui n'ont pas fait l'objet d'études aussi poussées. De plus, les échantillons de ces différents profils ayant été prélevés à différentes périodes, les conditions de stockages et de préparation des fractions totales ont été différentes pour certains de ces profils, en outre pour les profils HP et CA où seule la terre fine (inférieure à 2mm) a été préservée.

La fraction $<2\mu\text{m}$ est donc celle qui sera la plus représentative de chacun de ces profils puisque les conditions de préparation variées subies par ces échantillons n'ont pas modifié cette fraction.

Les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils de la Pente et du Sommet ainsi que certains échantillons de sédiments de fond ont été analysées en Li, B et U. Pour les autres profils et les derniers échantillons de sédiments et de matières en suspension, nous avons décidé de nous concentrer sur les deux isotopes B et Li qui sont les plus sensibles aux processus de dissolution/précipitation et donc qui peuvent donner des informations précises sur les régimes d'altération.

4.1. Résultats des analyses en B et Li

Les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération du sommet, de la pente, HP, PP, VP et CA ont été analysées en B et Li (isotope et concentration). Les variations des concentrations en B et Li ainsi que celles des rapports isotopiques $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ dans ces différents échantillons sont présentées dans les Figures 26, 27, 28 et 29.

Les profils d'altération présentent des valeurs variables en [B] allant de 72 ppm à 392 ppm (Figure 26). Dans le versant sud, le profil HP présente les concentrations en B les plus faibles. Les échantillons de 2004 varient de 71 ppm à 125 ppm entre 15 et 115 cm de profondeur. Ces concentrations sont proches des échantillons de 1991 qui, eux, varient de 86 ppm à 104 ppm pour des profondeurs comprises entre 4 et 200 cm. Le profil de la Pente présente une variation plus importante de la concentration en B qui s'échelonne entre 90 ppm et 178 ppm pour une profondeur allant de 42,5 à 177,2 cm. Le profil du Sommet est celui décrit dans le chapitre 4 pour l'étude approfondie de ce profil. Pour résumer, ce profil peut être segmenté en une partie profonde entre 205 et 92,5 cm de profondeur où la concentration varie entre 146 ppm et 218 ppm et une partie de surface comprise entre 72,5 et 12,5 cm de profondeur où la concentration varie entre 96 ppm et 127 ppm. L'échantillon situé à 52,5 cm de profondeur présente une concentration de 237 ppm qui est très importante comparée aux autres échantillons de cette partie.

Dans le versant nord, les profils PP et VP montrent dans l'ensemble des concentrations en B semblables avec le versant sud. Ainsi le profil VP présente une faible variation de la concentration qui va de 117 ppm à 148 ppm pour une profondeur allant de 15 à 95 cm. Le profil PP présente une variation de la concentration plus importante allant de 90 ppm à 195 ppm pour une profondeur allant de 10 à 210 cm. Enfin le profil CA est celui qui présente les concentrations les plus élevées qui sont comprises entre 148 ppm et 392 ppm pour une profondeur variant entre 15 et 105 cm.

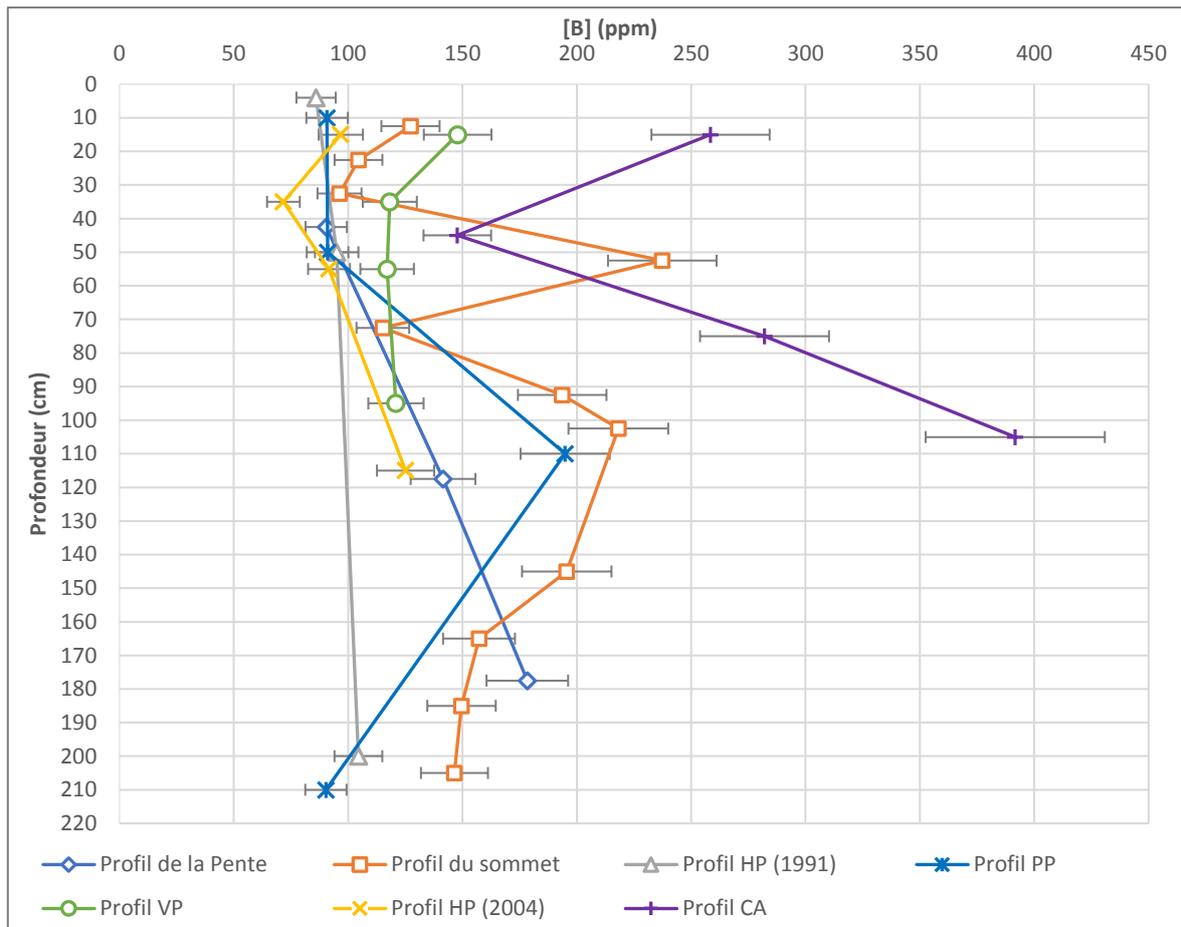


Figure 26 : Variation des concentrations en B (ppm) dans les fractions <math><2\mu\text{m}</math> des différents profils d'altération étudiés.

Les profils d'altération présentent une gamme de valeurs en $\delta^{11}\text{B}$ étendue allant de -32,9 % à -14,3 ‰ (Figure 27). Les profils du versant sud (Sommet, Pente et HP) sont des profils qui présentent dans l'ensemble un $\delta^{11}\text{B}$ plus haut que pour le versant nord (VP, PP et CA). Le profil HP est le profil qui présente le $\delta^{11}\text{B}$ le plus haut. Les échantillons de 2004 présentent une variation faible allant de -18,7 % à -21,6 % du $\delta^{11}\text{B}$ pour une profondeur variant entre 15 et 115 cm. Les échantillons de 1991 présentent une variation plus faible avec des valeurs comprises entre -18,5 ‰ à -19,2 ‰ du $\delta^{11}\text{B}$ pour une profondeur variant entre 4 et 200 cm. Les profils de la Pente et du Sommet présentent des variations semblables, pour le profil de la Pente. Le $\delta^{11}\text{B}$ varie entre -22,8 ‰ et -28,5 ‰ pour une profondeur variant entre 42,5 cm et 177,5 cm. La variation du $\delta^{11}\text{B}$ des échantillons du profil du Sommet a été présentée au chapitre 4. En résumé, ce profil est aussi subdivisé en deux parties, avec une partie profonde comprise entre 205 et 92,5 cm où le $\delta^{11}\text{B}$ est compris entre -30,5 ‰ et -23,9 ‰ et une partie de surface entre 72,5 et 12,5 cm de profondeur où le $\delta^{11}\text{B}$ est compris entre -26,0 et -21,3 ‰. L'échantillon qui présentait une concentration très élevée (237 ppm) présente aussi un $\delta^{11}\text{B}$ atypique avec une valeur de -14,3 ‰.

Le versant nord présente deux profils semblables qui sont les profils PP et CA où le $\delta^{11}\text{B}$ montre des valeurs plus basses que celles mesurées dans le profil VP. Ce profil présente aussi une plus faible variation du $\delta^{11}\text{B}$ avec des valeurs allant de -21,9 ‰ à -23,5 ‰ pour une profondeur variant entre 15 et 95 cm. Le profil PP présente un $\delta^{11}\text{B}$ compris entre -28,4 ‰ et -32,9 ‰ pour une profondeur variant entre 10 et 210 cm. Le dernier profil est le profil CA. Il présente un $\delta^{11}\text{B}$ bas mais dont la variation est faible avec des valeurs allant de -30,4 ‰ à -31,9 ‰ pour une profondeur variant entre 15 et 105 cm.

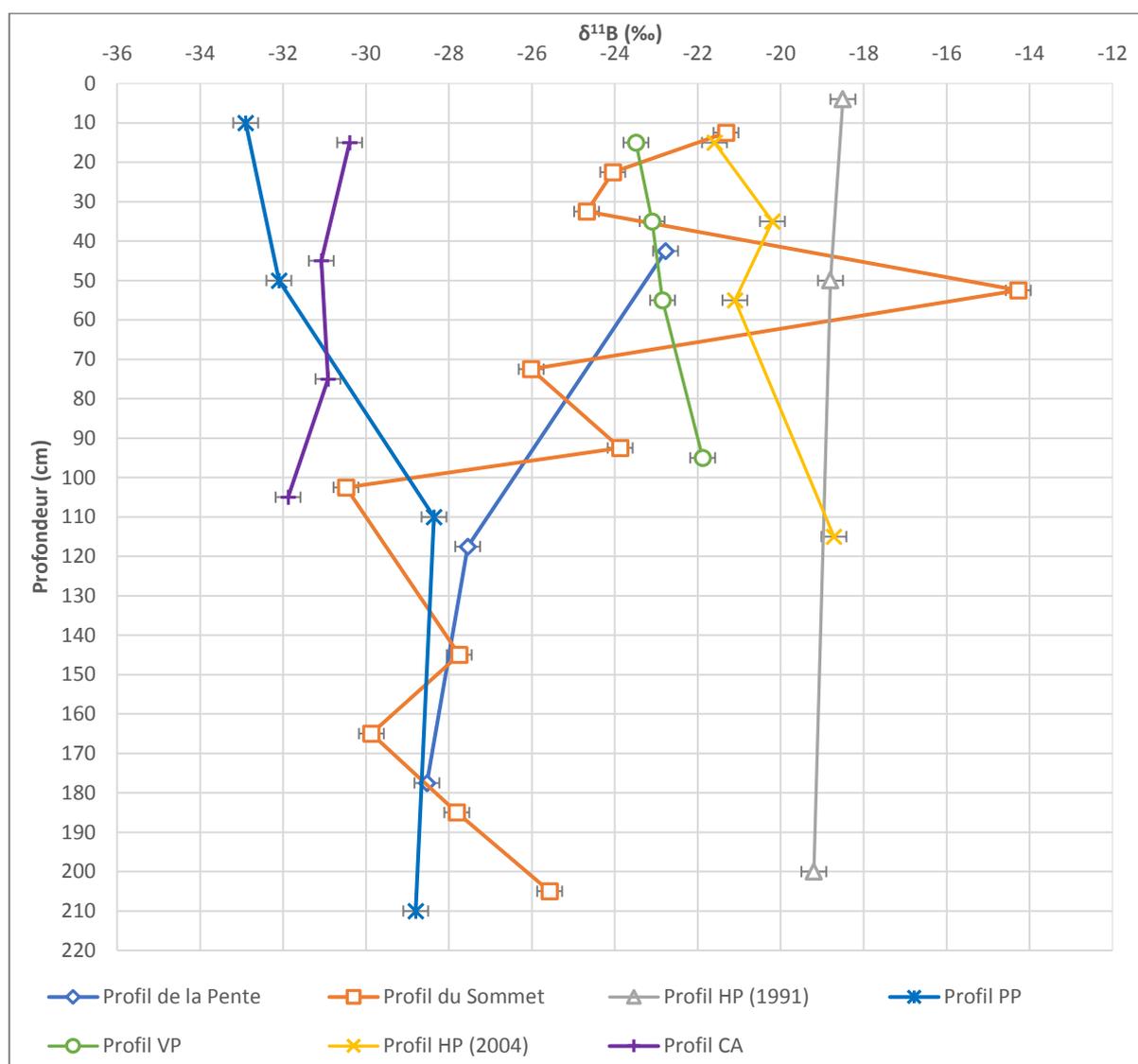


Figure 27 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération étudiés.

La concentration en Li varie selon une gamme plus réduite mais semblable à celle du B avec des variations allant de 56 ppm à 183 ppm (Figure 28).

Les profils d'altération présentent dans l'ensemble une gamme plus réduite de valeurs de concentrations en Li par rapport au B avec des valeurs comprises entre 89 ppm et 183 ppm. Le versant sud est celui qui présente les valeurs les plus hautes avec des concentrations allant de 94 ppm à 183

ppm. Le profil du Sommet est celui qui présente les concentrations les plus importantes ; ces valeurs ont été décrites dans le chapitre 4. Pour résumer, ce profil montre une tendance à la diminution de la concentration en Li entre le fond et la surface avec des valeurs allant de 183 ppm au fond de ce profil (205 cm) à 109 ppm en surface (12,5 cm). Le profil de la Pente présente, quant à lui, une variation peu importante de la concentration en Li avec des valeurs allant de 98 ppm à 131 ppm. Les échantillons ayant les concentrations les plus importantes sont celui du fond du profil de la Pente à 177,5 cm de profondeur et celui situé en surface, à 42,5 cm de profondeur. Le dernier profil de ce versant est le profil HP. Pour les échantillons de 2004, la concentration en Li des échantillons augmente entre le fond et la surface du profil, passant de 94 ppm à 141 ppm entre 115 et 35 cm de profondeur. L'échantillon de sub-surface (15cm de profondeur) présente une concentration en Li plus basse et égale à 103 ppm. Un seul échantillon de 1991 a été analysé. Il présente une concentration de 173 ppm, ce qui correspond aux valeurs hautes du profil du Sommet.

Le versant nord a donc des concentrations en Li dans l'ensemble plus basses que le versant sud avec des valeurs variant de 89 ppm à 155 ppm. Le profil CA est celui qui, dans l'ensemble, présente les concentrations les plus faibles avec des valeurs allant de 90 ppm à 101 ppm avec une profondeur allant de 15 à 105 cm. Le profil PP présente une concentration en Li plus élevée et peu variable comprise entre 125 ppm et 149 ppm pour une profondeur variant entre 10 et 110 cm. Dans ces deux profils, la concentration en Li est peu variable en fonction de la profondeur, ce qui n'est pas le cas du profil VP. En effet, ce profil montre des variations importantes de la concentration en Li avec sur les quatre échantillons, ceux situés à 15 et 55 cm de profondeur qui ont les concentrations les plus basses avec respectivement 89 ppm et 95 ppm et ceux situés à 35 et 95 cm de profondeur qui ont des concentrations les plus élevées atteignant respectivement 138 ppm et 155 ppm.

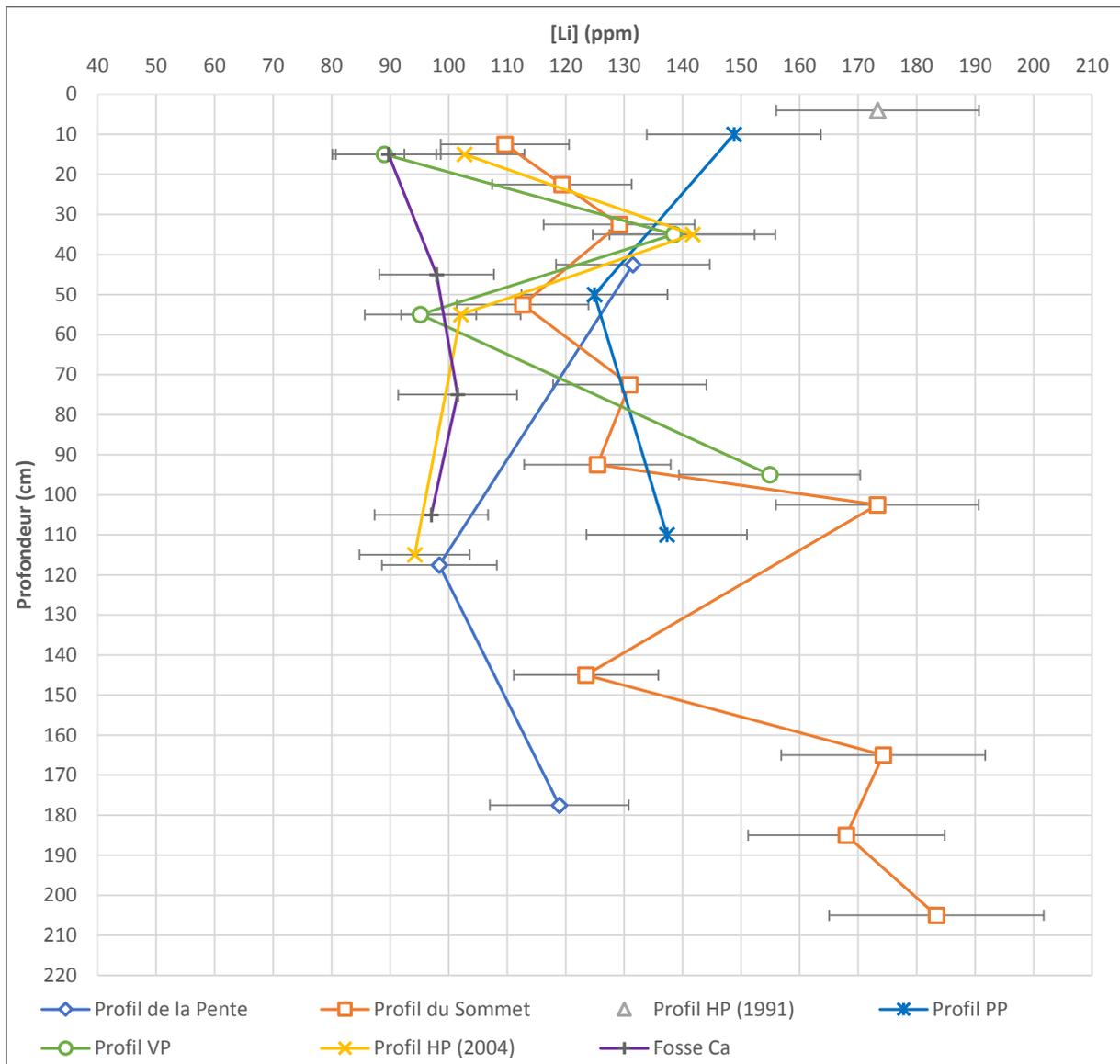


Figure 28 : Variation des concentrations en Li (ppm) dans les fractions <2µm des différents profils d'altération étudiés.

Les profils d'altération présentent une gamme de valeurs variables du $\delta^7\text{Li}$ en fonction du profil avec des valeurs allant de -7,4 ‰ à -0,1 ‰ (Figure 29). Le versant nord est celui qui présente la gamme de valeurs la plus importante avec un $\delta^7\text{Li}$ qui va de -7,4 ‰ à -0,1 ‰. Le profil du Sommet est celui qui, comme les concentrations en Li, présente les valeurs les plus élevées en $\delta^7\text{Li}$. Ce profil a été décrit dans le chapitre 4. En résumé, il montre une tendance à la diminution du $\delta^7\text{Li}$ entre le fond (205 cm) et la surface (12,5 cm) avec des valeurs comprises entre -0,1 ‰ et -5,0 ‰. Le profil de la Pente PP montre une tendance semblable avec des valeurs allant de -2,2 ‰ et -4,8 ‰ entre 117,5 et 42,5 cm. L'échantillon le plus profond (177,5 cm) montre une valeur proche de celle de l'échantillon situé à 117,5 cm de profondeur avec une valeur $\delta^7\text{Li}$ de -2,5 ‰. Le dernier profil de ce versant est le profil HP. Les échantillons de 2004 montrent une tendance semblable à celle des deux autres profils avec une

diminution du $\delta^7\text{Li}$ entre le fond (115 cm) et la surface (15 cm) et des valeurs allant de -3,3 ‰ à -5,2 ‰. L'échantillon situé à 35 cm de profondeur présente une valeur $\delta^7\text{Li}$ plus basse de -7,4 ‰. Le seul échantillon de 1991 présente une valeur plus haute que celles de 2004 avec -1,8 ‰.

Le versant nord présente une gamme de variation moins importante avec des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ comprises entre -6,8 ‰ et -2,4 ‰. Le profil CA est celui qui présente les valeurs les plus hautes avec une tendance similaire à celle des profils du versant sud avec des valeurs comprises entre -2,4 ‰ et -3,9 ‰ pour un profil dont la profondeur est comprise entre 105 cm et 15 cm. Le profil PP est le profil dont les valeurs sont intermédiaires avec un $\delta^7\text{Li}$ compris entre -5,4 ‰ et -3,4 ‰. Enfin le profil VP est celui qui présente les valeurs les plus basses avec un $\delta^7\text{Li}$ compris entre -4,7 ‰ et -6,8 ‰. Ce profil montre aussi une tendance allant à la diminution du $\delta^7\text{Li}$ entre le fond (95 cm) et la surface (15 cm). Les deux échantillons les plus profonds montrent les deux valeurs $\delta^7\text{Li}$ extrêmes de ce profil.

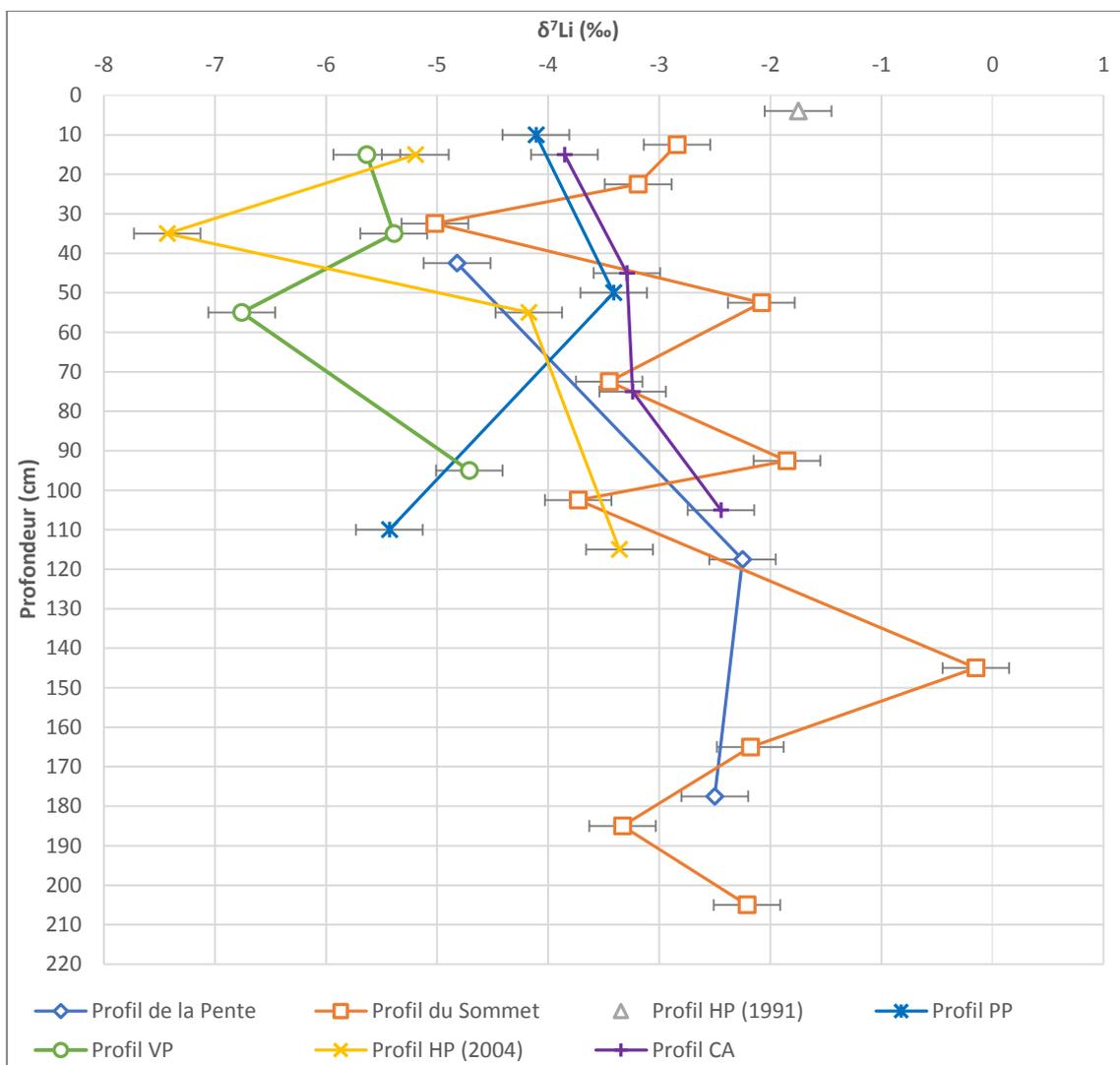


Figure 29 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération étudiés.

4.2. Etude des variations isotopiques dans la fraction <math><2\mu\text{m}</math> des différents profils d'altération

4.2.1. Comparaison des rapports isotopiques du Li et du B dans ces fractions <math><2\mu\text{m}</math>

La comparaison du $\delta^7\text{Li}$ (‰) et du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans la fraction $<2\ \mu\text{m}$ des différents profils (Figure 30) montre une dispersion importante des données allant de -0,15 ‰ à -7,43 ‰ pour le $\delta^7\text{Li}$ et de -32,90 ‰ à -14,27 ‰ pour le $\delta^{11}\text{B}$. Tous les profils présentent un $\delta^7\text{Li}$ principalement compris entre -2 ‰ et -6 ‰ avec des valeurs extrêmes pour le profil du Sommet (-0,15 ‰) et le profil HP (2004) (-7,43 ‰) alors que le $\delta^{11}\text{B}$ présente une variation plus importante et des profils avec des gammes de valeurs différentes. Les profils CA et PP présentent des valeurs proches avec le $\delta^{11}\text{B}$ le plus bas (entre -28,36 ‰ et -32,90 ‰). Les profils de la Pente et du Sommet présentent des valeurs intermédiaires (entre -30,39 ‰ et -21,32 ‰ avec une valeur extrême à -14,27 ‰) et les profils HP (2004 et 1991) et VP présentent les valeurs les plus hautes (entre -23,49 ‰ et -18,50 ‰). Leurs variations ne peuvent pas être reliées aux variations minéralogiques comme l'hydrothermalisme, les profils plus ou moins hydrothermalisés ne montrant pas de variations distinctes. Ainsi, nous proposons que les variations de ces outils isotopiques soient dues principalement à un mélange entre différents composants comme le mélange observé dans le profil du Sommet et présenté dans le chapitre 4.

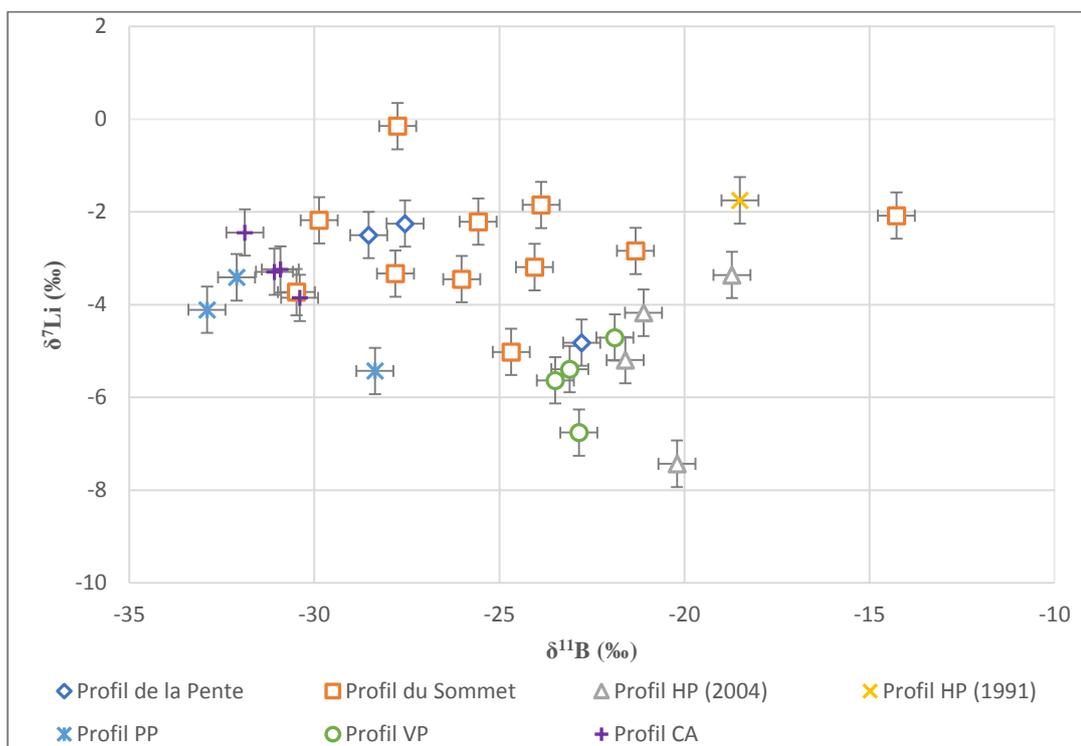


Figure 30 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les différents profils d'altération

Les profils HP de 2004 et 1991 présentent des valeurs proches à 110 cm de profondeur. Entre 110 cm de profondeur et la surface, les échantillons montrent une différence en $\delta^{11}\text{B}$ de 4 ‰ passant

de 18,5 ‰ à 21,6 ‰ en surface. Cela montre qu'entre 1991 et 2004, le fonctionnement de ce profil a faiblement varié mais que cette variation est suffisamment significative pour impacter le fractionnement isotopique en B. Ces variations pourraient être en lien avec les pluies acides qui ont fait l'objet d'études importantes sur ce bassin versant.

4.2.2. Confrontation des concentrations et des rapports isotopiques du B et du Li

La comparaison des rapports isotopiques avec leur concentration pour les différents profils d'altération présente des tendances distinctes (Figures 31 et 32). En effet, pour le $\delta^{11}\text{B}$ en fonction de la concentration en B (Figure 31), les profils HP sont ceux avec le $\delta^{11}\text{B}$ le plus haut associé à la plus faible concentration tandis que les profils VP, PP et du Sommet et de la Pente ont un $\delta^{11}\text{B}$ plus bas avec une concentration plus élevée. Enfin, le profil CA est celui qui présente le $\delta^{11}\text{B}$ le plus bas associé à la concentration la plus élevée.

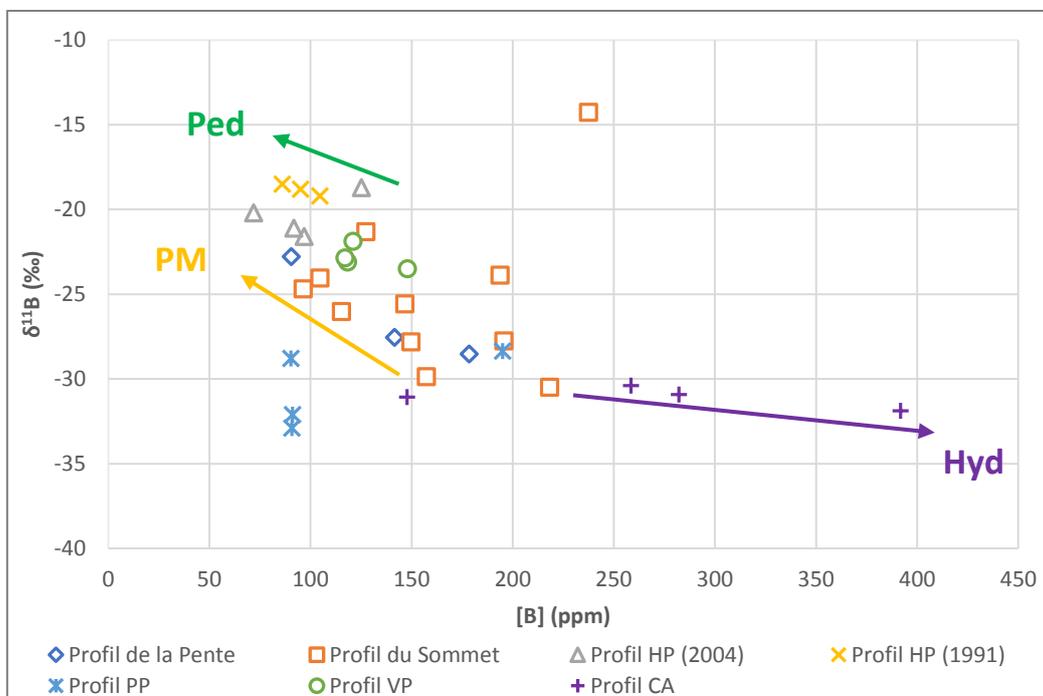


Figure 31 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la concentration du B (ppm) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération.

Ces trois tendances distinctes se retrouvent dans la Figure 32 qui représente les variations du $\delta^7\text{Li}$ en fonction de la concentration en Li. Ainsi le profil HP (2004) et une partie du profil VP ont le $\delta^7\text{Li}$ le plus bas associé à des concentrations faibles à intermédiaires alors que les profils CA, PP et une partie des profils de la Pente et du Sommet ont un $\delta^7\text{Li}$ plus haut avec des concentrations intermédiaires. Le profil HP (1991) et l'autre partie des profils du Sommet, VP et PP ont un $\delta^7\text{Li}$ intermédiaire associé à une concentration plus élevée.

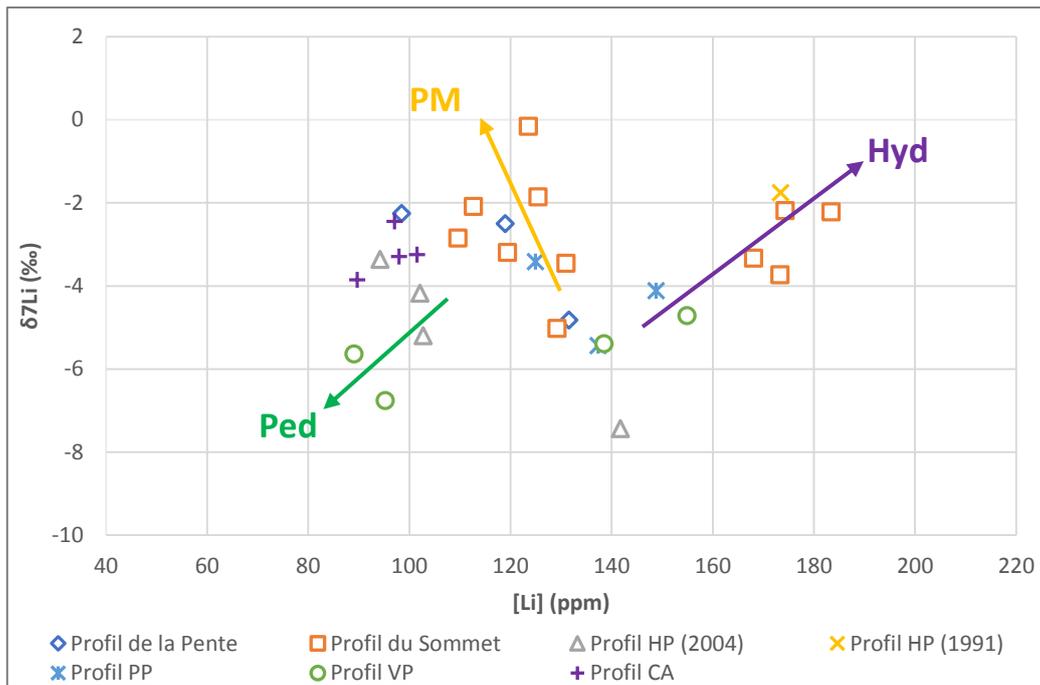


Figure 32 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de la concentration du Li (ppm) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération.

Les différentes tendances constatées entre les valeurs en $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ et leurs concentrations associées pour les différents profils correspondraient à un mélange avec trois composants minimum qui sont définis comme Ped, PM et Hyd dans cette étude et qui correspondent respectivement aux composants pédogéniques, primaires résiduels et hydrothermaux.

Le modèle basé sur un mélange à trois composants utilisé dans le chapitre 4 va permettre de tester l'hypothèse du même mélange à trois composants qui pourrait expliquer les données obtenues sur les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération. Il permettra d'étudier si les gammes de valeurs définies pour chacun des paramètres de concentration et de rapport isotopique (B et Li) pour modéliser le profil du Sommet sont aussi utilisables pour les autres profils. Cela définira si à l'échelle du bassin versant, ces paramètres sont variables ou non et s'il est possible de les définir avec plus de précision.

Le chapitre 4 basé sur l'étude du profil du Sommet a permis de proposer un mélange semblable à celui mis en exergue dans les figures ci-dessus. Les composants de mélange déterminés ici présentant les mêmes caractéristiques que ceux déterminés pour le profil du Sommet, cela semble vouloir dire que l'on peut expliquer l'ensemble des variations des concentrations et des rapports isotopiques du B et du Li dans les profils d'altération du Strengbach en ne considérant qu'un mélange en proportions variables de 3 composants ayant conservés des caractéristique semblables sur tout le bassin versant. Comme expliqué dans le chapitre 4, les caractéristiques isotopiques et chimiques de chacun de ces

composants n'ont pu être définies avec précision mais selon des gammes de valeurs plus ou moins larges en fonction des connaissances actuelles. Il n'est donc pas étonnant que dans un bassin versant de petite taille comme le Strengbach, les caractéristiques isotopiques et chimiques soient semblables sur l'ensemble du bassin. Ces différents composants ayant été présentés dans le chapitre 4, ils seront ici résumés et adaptés selon les différents profils d'altération présentés.

Le composant Ped est celui de la fraction pédogénique. Il est composé principalement par les minéraux argileux pédogéniques formés en équilibre avec la solution du sol mais également par les oxydes métalliques, les phases amorphes ou mal cristallisées et la matière organique. Cet ensemble peut être très variable en fonction des éléments dont il est composé et est donc difficile à contraindre avec précision. Ces types de minéraux argileux sont généralement peu concentrés en B et Li (James et al., 2003) et auraient des valeurs isotopiques autour de -15‰ en $\delta^{11}\text{B}$ (Lemarchand et al., 2010). Pour Li, cet élément subit un fractionnement isotopique lors de la précipitation de ces minéraux secondaires durant l'altération des roches (Vigier et al., 2009). La valeur définie pour le composant final Ped pour le rapport $\delta^7\text{Li}$ est d'environ -6 ‰ mais avec des variations pouvant être importantes.

Le composant PM est celui des minéraux primaires résiduels. Différents minéraux de la roche mère ont été détectés par analyse par DRX dans la fraction $<2\ \mu\text{m}$, principalement du quartz, du feldspath et des micas (biotite). Ces minéraux ont généralement une faible concentration en B, inférieure à 60 ppm (Lemarchand et al., 2012). Pour Li, la concentration peut être très variable entre les différents minéraux de la roche mère. Certains d'entre eux, comme la biotite, peuvent atteindre des concentrations proches de 500 ppm alors que d'autres minéraux, comme le feldspath K peuvent avoir des concentrations très faibles de 5 ppm (Négrel et Millot, 2016). Le $\delta^{11}\text{B}$ de ce composant aurait une valeur autour de -20 ‰, qui serait une valeur proche de celle d'un granite (environ -15‰). Il est à souligner que la roche mère du Strengbach ayant subi différentes phases d'altération, les minéraux de la roche mère pourraient avoir fractionnés et avoir un $\delta^{11}\text{B}$ très variable. Pour le $\delta^7\text{Li}$, la roche mère a été mesurée par Lemarchand et al. (2012) à 0,15‰.

Le dernier composant Hyd correspond à un troisième ensemble de minéraux n'étant ni primaires, ni pédogéniques. Ce dernier composant peut être lié au type d'argile illite-micas, qui est peu formé sous les climats tempérés car leur formation nécessite plutôt un climat sec ou des plus fortes températures telles que celles rencontrées dans les contextes hydrothermaux ou diagénétiques. Ces minéraux argileux seraient donc davantage liés aux processus hydrothermaux qui auraient eu lieu pendant ou juste après la mise en place du granite (Huang et al., 1985 ; Chermak et al., 1990). De plus, ils sont plus abondants en profondeur dans le profil du Sommet et leur origine ne peut donc pas être liée à la formation du sol mais plutôt à la circulation des fluides hydrothermaux dans le bassin versant, comme en témoigne El Gh'Mari (1995). Les données $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ sont rares dans la littérature pour ce

qui concerne l'étude des minéraux hydrothermaux. Ces minéraux ont un faible $\delta^{11}\text{B}$ avec des valeurs autour de -35‰ et des concentrations élevées (Lemarchand et al., 2010). Pour Verney-Caron et al. (2015), le $\delta^7\text{Li}$ des phases secondaires hydrothermales dans les basaltes altérés d'Islande se situerait entre 0 et -2‰ .

Les rapports isotopiques en fonction des concentrations de B et Li ont été présentés dans les Figures 31 et 32. Les trois composants du mélange (pédogénique, primaire résiduel et hydrothermal) sont ici représentés avec les gammes de valeurs possibles pour chacun des paramètres $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, [Li] et [B] et sont définis par des rectangles qui représentent toutes les valeurs que peuvent prendre ces trois composants.

Pour la concentration en Li et le $\delta^7\text{Li}$ (Figure 33), les données sont dispersées entre trois ensembles de valeurs extrêmes : i) une faible concentration (entre 60 et 100 ppm ± 60) et un $\delta^7\text{Li}$ bas (entre -8 et $-10\text{‰} \pm 3$) ; ii) une concentration très variable pouvant être très basse comme très élevée (environ 250 à 300 ppm ± 250) et un $\delta^7\text{Li}$ haut (entre 0 et $2\text{‰} \pm 2$) ; iii) une concentration intermédiaire (entre 100 et 200 ppm ± 80) et un $\delta^7\text{Li}$ intermédiaire (entre -2 et $-5\text{‰} \pm 3$).

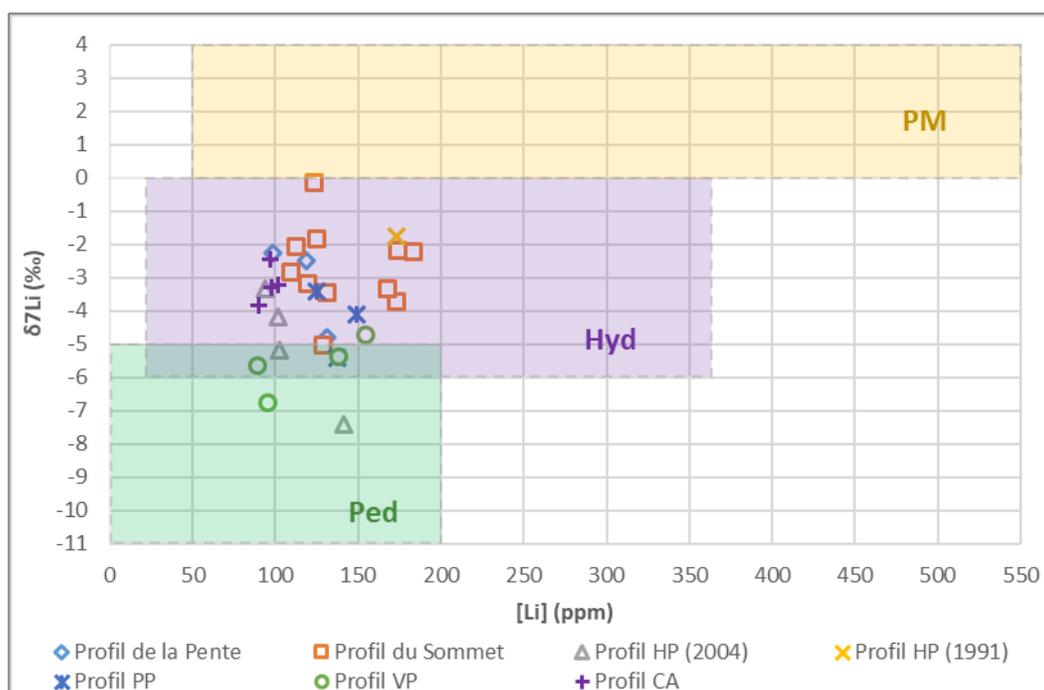


Figure 33 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de la concentration en Li (ppm), les variations possibles des trois composants du mélange (PM, Ped et Hyd) sont représentées.

Pour la concentration en B et le $\delta^{11}\text{B}$ (Figure 34), les données sont dispersées entre trois ensembles de valeurs extrêmes : i) une concentration intermédiaire (entre 60 et 100 ppm ± 60) et un $\delta^{11}\text{B}$ élevé et potentiellement très variable (environ $-20\text{‰} \pm 10$) ; ii) une concentration faible (environ

50 à 80 ppm \pm 30) et un $\delta^{11}\text{B}$ intermédiaire (environ $-19\text{‰} \pm 3$) ; iii) une concentration élevée (entre 300 et 350 ppm \pm 60) et un $\delta^{11}\text{B}$ bas (environ $-35\text{‰} \pm 5$).

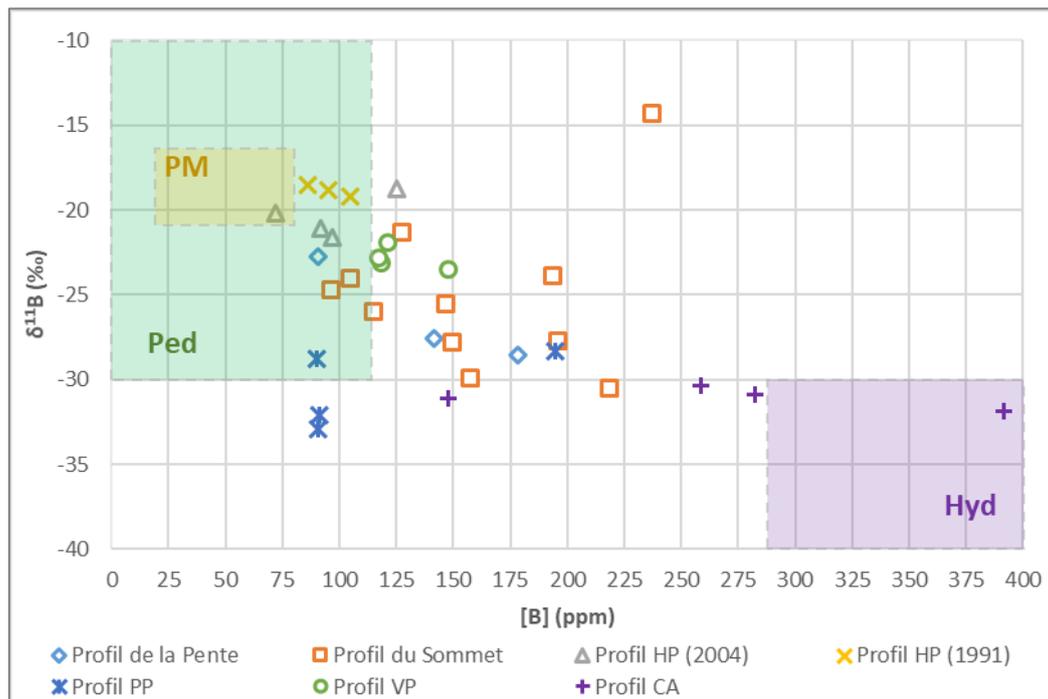


Figure 34 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la concentration en B (ppm), les variations possibles des trois composants du mélange (PM, Ped et Hyd) sont représentées.

4.2.3. Modélisation des composants dans les six profils d'altération

4.2.3.1. Caractéristique du modèle

L'hypothèse principale sur laquelle se base notre travail pour expliquer la variation des données isotopiques et chimiques dans la fraction $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération est que cette fraction est un mélange de trois composants principaux qui sont le composant primaire résiduel, le composant hydrothermal et le composant pédogénique. Ce dernier composant est en réalité un terme générique qui regroupe tous les composants minéraux ou biologiques qui ne peuvent pas être considérés comme des composants primaires résiduels ou hydrothermaux. Cette hypothèse que nous avons émise au chapitre 4 sur l'étude du profil du Sommet est d'après les variations des données applicables à l'ensemble des profils d'altération du bassin versant du Strengbach.

Comme pour le profil du Sommet, l'absence de connaissances précises sur les différents paramètres donne un système sous-contraint dont seules des valeurs limites peuvent être estimées pour chacun des paramètres. La méthode de modélisation choisie est donc comme dans le chapitre 4, la méthode Monte Carlo. L'objectif de ce modèle est toujours de définir les proportions de chacun des composants et de chercher à affiner les valeurs des paramètres initiaux grâce à un système d'équations de mélange (Eq.1).

$$\begin{aligned} \sum_i f_i C_i^j / C_{spl}^j &= 1 \\ \vdots \\ \sum_i f_i C_i^j (R_i^j - R_{spl}^j) / (C_{spl}^j R_{spl}^j) &= 0 \text{ (Eq. 1)} \\ \vdots \\ \sum_i f_i &= 1 \end{aligned}$$

Dans cette équation :

- φ_i représente la proportion de chacun des composants du mélange et est compris entre 0 et 1 ;
- C_i^j représente les concentrations de chacun des composants du mélange (i ; minéraux primaires, minéraux secondaires pédogéniques et minéraux hydrothermaux) pour les trois éléments Li, B et U (j) ;
- R_i^j représente les rapports isotopiques de chacun des composants du mélange (i ; minéraux primaires, minéraux secondaires pédogéniques et minéraux hydrothermaux) pour les trois éléments Li, B et U (j) ;
- C_{spl}^j représente les concentrations des deux éléments Li et B (j) des échantillons de la fraction <2 μ m mesurées ;
- R_{spl}^j représente les rapports isotopiques des deux éléments Li et B (j) des échantillons de la fraction <2 μ m mesurées.

Ce modèle a donc permis de calculer les proportions de chacun des 3 composants pour chaque échantillon, ainsi que les valeurs des paramètres modélisés pour chaque échantillon. Pour chaque couche modélisée correspondant à un échantillon, le modèle exécute 100 cycles dans lesquels les valeurs des paramètres sont tirées aléatoirement. Les équations sont résolues et le cycle est considéré comme fini lorsque les valeurs modélisées des échantillons sont incluses dans les barres d'erreur acceptables spécifiques à chaque analyse et que la somme des φ_i est égale à 1. Alors commence le cycle suivant.

Quand le modèle ne trouve pas de solutions réelles qui entraînent la fin du cycle, celui-ci s'arrête à 100 000 tirages et garde en mémoire la modélisation la plus proche de celle de la solution réelle. L'idéal étant d'obtenir pour chaque échantillon modélisé une solution réelle, une solution approximative indique que les paramètres de concentration et de rapport isotopique utilisés par le modèle ne permettent pas de trouver une solution réelle. Pour certains profils d'altération, il est indispensable d'adapter de manière plus ou moins importante certains paramètres pour obtenir une solution réelle à la modélisation.

Un test a été effectué pour chercher à savoir si les trois outils isotopiques B, Li et U doivent être utilisés dans cette modélisation. Ce test a consisté en la modélisation des échantillons du profil de la Pente avec et sans l'utilisation de l'U. Ce test a montré que l'utilisation du B et du Li donnait les mêmes résultats que lors de l'utilisation des trois systèmes isotopiques (B, Li et U) (Figure 35). Ainsi pour les profils HP, VP, PP et CA, les modélisations ont donc été réalisées en utilisant uniquement les deux outils isotopiques B et Li.

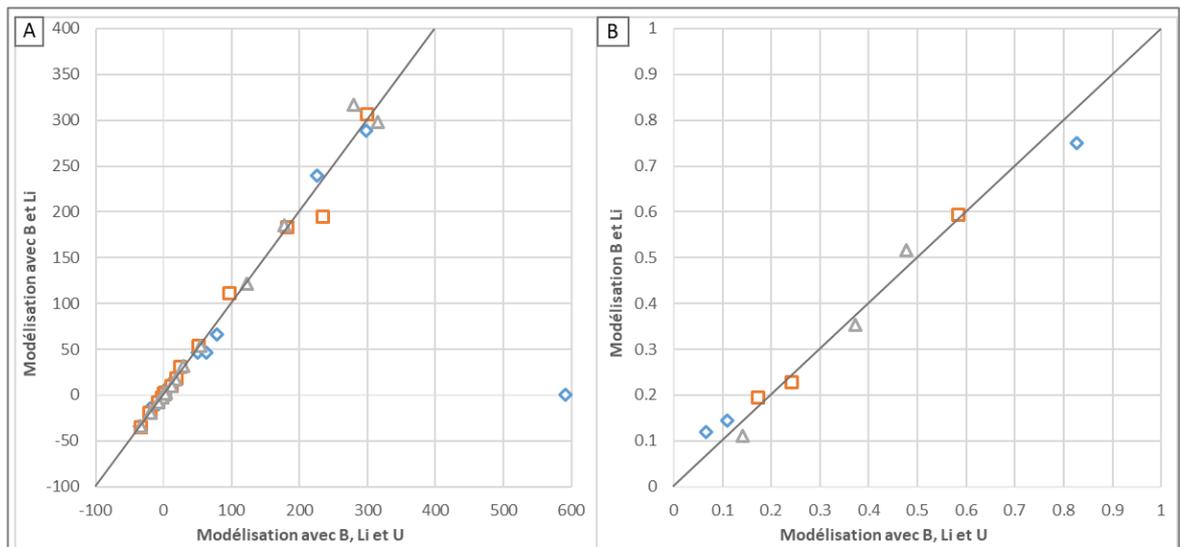


Figure 35 : Comparaison des modélisations avec et sans l'U des paramètres et des proportions des trois composants pour le profil de la Pente ; A : Comparaison des paramètres ; B : Comparaison des proportions.

4.2.3.2. Variation des paramètres des composants pour les différents profils d'altération

L'étude du versant sud a été faite à travers l'étude d'un transect ouest-est où se trouvent trois profils d'altération, les profils du Sommet, de la Pente et HP. L'étude du versant nord a été réalisée à travers l'étude de trois autres profils d'altération qui sont VP, PP et CA. Ces différents profils ont été modélisés avec le modèle écrit initialement pour le profil du Sommet. Les valeurs des paramètres ont été adaptées à chaque profil si besoin mais ces modifications ont été peu importantes pour tous ces profils. Ces valeurs des paramètres sont présentées dans le Tableau 19.

Paramètres	Profil du Sommet		Profil de la Pente		Profil HP (2004)		Profil VP		Profil PP		Profil CA	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
[Li] PM	100	500	50	450	0	500	50	450	50	450	0	500
[Li] Hyd	120	280	120	280	200	360	120	280	120	280	20	180
[Li] Ped	10	50	10	50	0	200	40	160	0	120	10	130
$\delta^7\text{Li}$ PM	0	4	0	4	0	4	0	4	0	4	0	4
$\delta^7\text{Li}$ Hyd	-6	0	-6	0	-6	0	-6	0	-6	0	-6	0
$\delta^7\text{Li}$ Ped	-11	-5	-11	-5	-11	-5	-11	-5	-11	-5	-11	-5
[B] PM	20	80	20	80	20	80	20	80	20	80	20	80
[B] Hyd	240	360	240	360	240	360	240	360	240	360	290	410
[B] Ped	0	120	40	160	0	120	0	120	0	120	0	120
$\delta^{11}\text{B}$ PM	-22	-16	-22	-16	-22	-16	-22	-16	-22	-16	-22	-16
$\delta^{11}\text{B}$ Hyd	-40	-30	-40	-30	-40	-30	-40	-30	-40	-30	-40	-30
$\delta^{11}\text{B}$ Ped	-25	-5	-10	-30	-10	-30	-10	-30	-10	-30	-10	-30
[U] PM	14	22	14	22	14	22	14	22	14	22	14	22
[U] Hyd	4	12	6	14	4	12	4	12	4	12	4	12
[U] Ped	0	4	0	4	3	7	0	4	0	4	0	4
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ PM	0,8	1	0,9	0,1								
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ Hyd	0,95	1,15	1,05	0,1								
$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ Ped	1,2	1,6	1,4	0,2								

Tableau 19 : Variation des valeurs des différents paramètres utilisées pour la modélisation des six profils d'altération, en rouge, les valeurs minimales et maximales différentes de celles déterminées initialement pour le profil du Sommet.

Pour l'ensemble des profils, les valeurs et variations de la concentration en Li ont dû être modifiées par rapport au modèle initial du profil du Sommet pour obtenir une solution réelle à ces modélisations. Pour le $\delta^{11}\text{B}$ pédogénique, la modification de la gamme est la même pour tous les profils d'altération, passant de -5‰ / -25‰ pour le profil du Sommet à -10‰ / -30‰ pour tous les autres profils. Pour la [Li] primaire, cette modification est peu importante par rapport à la gamme initiale, celle-ci passant de 100 / 500 ppm à 50 / 450 ppm pour les profils de la Pente, VP et PP et à 0 / 500 ppm pour les profils HP et CA. Les nouveaux paramètres sont validés à partir du moment où la modélisation permet de trouver une solution réelle pour chaque cycle. Le paramètre variant le plus est la concentration de Li pédogénique initialement avec une gamme de base de 10 / 50 ppm et qui peut varier entre 0 et 200 ppm en fonction des profils d'altération. La [Li] hydrothermale varie pour les profils HP (2004) et CA où les gammes passent respectivement à 0 / 200 ppm et à 20 / 180 ppm.

Quatre autres paramètres varient dans ces modélisations mais ces variations restent peu importantes par rapport aux valeurs de base ; il s'agit du profil de la Pente avec le [B] pédogénique qui passe de 0 / 120 ppm à 40 / 160 ppm, l'[U] hydrothermal qui passe de 4 / 12 ppm à 6 / 14 ppm du profil HP avec l'[U] pédogénique qui passe de 0 / 4 ppm à 3 / 7ppm et le profil CA où le [B] hydrothermal passe de 240 / 360 ppm à 290 / 410 ppm.

4.3. Etude des trois profils d'altération du versant sud, transect ouest-est

Les résultats de la modélisation de ces trois profils remis dans le contexte du transect ouest-est sont présentés dans la Figure 36.

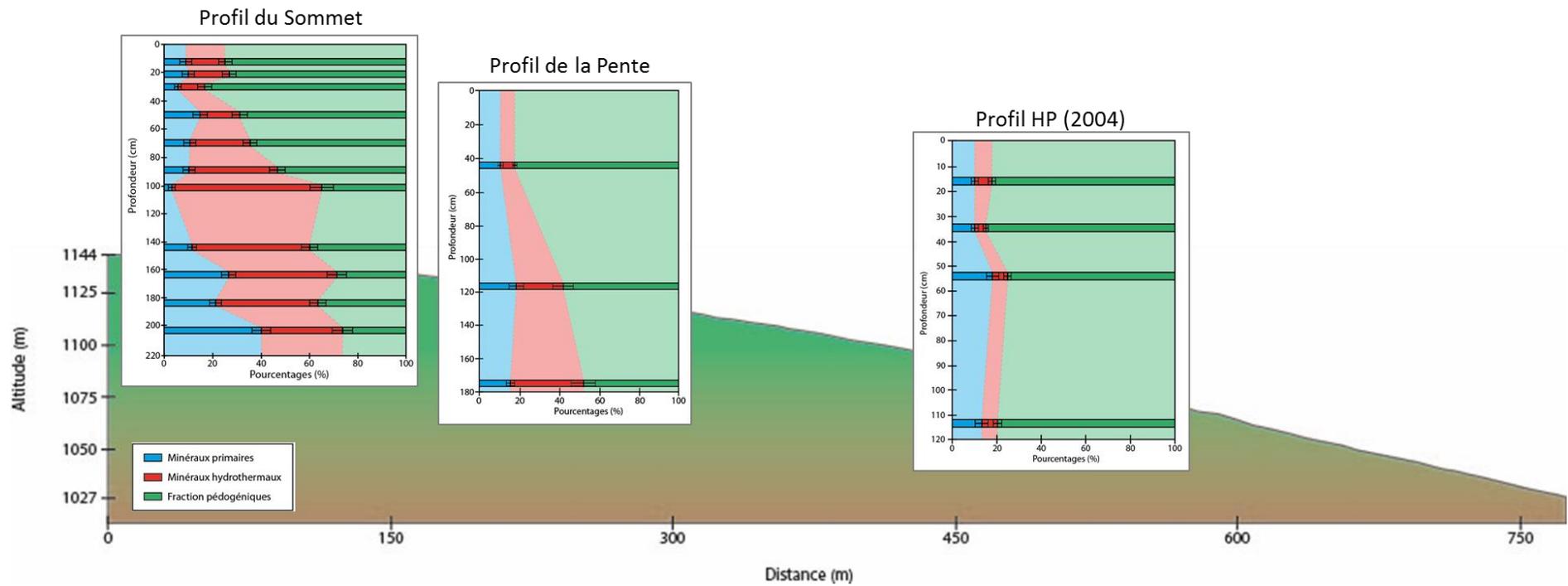


Figure 36 : Représentation des modélisation des proportions des trois composants (primaire, pédogénique et hydrothermale) des profils du versant sud (profils du Sommet, de la Pente et HP)

Les variations du profil du Sommet ont été présentées dans le chapitre 4. Ce profil présente un fonctionnement en deux parties (Figure 36) :

- La partie profonde entre 205 et 100 cm de profondeur où une diminution importante du composant primaire est observée, devenant alors quasi-inexistant passant de 40% à moins de 10% avec en opposition une importante augmentation du composant hydrothermal qui passe de 25% à plus de 65% ; le composant pédogénique reste globalement constant dans cette partie avec environ 30% ;
- La partie de surface, entre 100 et 0 cm de profondeur, montre des variations très différentes avec une stabilité du composant primaire aux alentours de 10 %, une diminution importante du composant hydrothermal passant de plus de 60 % à moins de 20 % avec en parallèle une augmentation très importante du composant pédogénique qui lui, passe d'un peu plus d'environ 30 % à environ 80 %.

La variation de contribution relative de ces trois composants dans le profil du Sommet peut être expliquée par une dissolution plus importante des minéraux primaires dans les parties profondes et intermédiaires avec une libération des minéraux hydrothermaux encapsulés dans ces minéraux primaires et en parallèle, une précipitation peu importante des minéraux pédogéniques. Dans la partie de surface, le composant primaire n'évolue plus et reste restreint à une valeur proche de zéro permettant même le doute sur son existence significative en termes de bilan de masse du B et du Li. Cela signifie avant tout que ces minéraux ne sont plus visibles avec le B et le Li, pas qu'ils n'existent réellement plus. Par exemple, des minéraux primaires résiduels tel que le quartz pourraient être toujours présents mais invisibles avec notre approche, ce minéral ne contenant ni B, ni Li. Les analyses minéralogiques par DRX des minéraux argileux ont mis en avant la présence de différents minéraux en proportion variable, des interstratifiés illite-smectite et illite-vermiculite étaient présents ainsi que des smectites, des vermiculites et des minéraux argileux de type illite-micas. La proportion des smectites, vermiculites et interstratifiés est plus importante dans la partie de surface (au-dessus de 100 cm de profondeur) par rapport aux illites-micas, qui eux, ont des proportions plus importantes dans la partie basse du profil (en dessous de 100 cm de profondeur). Cette variation de la proportion de ces minéraux argileux pourrait donc être expliquée par la diminution de la proportion du composant hydrothermal suite à la transformation de celui-ci en composant pédogénique. Cette transition est marquée par l'apparition d'interstratifiés illite-smectite et illite-vermiculite et la disparition des illite-micas. Cependant, la très forte proportion de minéraux pédogéniques vers la surface semble indiquer la préservation de ces minéraux qui ne seraient pas dissous dans ce profil à part dans les 30 premiers cm

où les composants hydrothermale et primaire augmentent légèrement alors que le composant pédogénique semble faiblement diminuer.

Le profil de la Pente présente un fonctionnement proche du profil du Sommet avec une proportion importante du composant pédogénique en surface (Figure 36). En effet, entre le fond du profil (180 cm de profondeur) et la surface, le composant primaire est peu variable avec une proportion variant entre 18 et 15 %. Le composant hydrothermal voit sa proportion diminuer, passant de 35 % à 180 cm de profondeur à 10 % en surface. En parallèle, la proportion du composant pédogénique augmente fortement, passant d'environ 50 % à 180 cm de profondeur à un peu plus de 80 % en surface. Ces variations entre le composant hydrothermal et le composant pédogénique correspondent à la partie de surface du profil du Sommet où le composant primaire ne varie plus. Les processus d'altération qui ont principalement lieu dans cette partie sont dus aux composants hydrothermaux et pédogéniques avec la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques qui seraient préservés et accumulés vers la surface dans ce profil. La partie profonde déterminée dans le profil du Sommet n'est pas présente dans ce profil et pourrait se trouver plus en profondeur dans le profil de la Pente. Cela indiquerait que ce profil d'altération serait plus épais par rapport au profil du Sommet.

Le profil HP est le profil situé le plus en bas de la pente (Figure 36). Ce profil semble être le profil le plus altéré avec des proportions des trois composants qui ne varient pas sur l'ensemble du profil : environ 15 à 18 % pour le composant primaire, environ 5 à 7 % pour le composant hydrothermal et environ 80 % pour le composant pédogénique. Ce profil montre, pour le budget du B et du Li, une dissolution quasi-totale des minéraux primaires associée à une transformation aussi quasi-totale des minéraux hydrothermaux avec en parallèle une formation et/ou une transformation importante de minéraux pédogéniques qui sont accumulés et préservés dans ce profil. La partie profonde du profil du Sommet pourrait se trouver plus en profondeur, comme pour le profil de la Pente mais avec un profil plus épais que ce dernier.

La modélisation de ces trois profils montre une variation importante de l'épaisseur du régolithe reliée à la morphologie même du bassin versant (Figure 36). En effet, l'épaisseur du régolithe est directement reliée à la pente, le profil au sommet ayant le régolithe le moins épais et à l'opposé, le profil le plus bas dans la pente étant le plus épais. Par contre, l'altération chimique semble être la même dans les trois profils, indiquant que dans ce versant, la pente n'entraîne pas de modification des processus. Cependant, le fait que ces profils aient des régolithes d'épaisseurs différentes pourrait indiquer que la pente a un impact sur l'intensité même des régimes d'altération en cours.

L'étude de l'autre versant permettra de vérifier si les régimes d'altération sont les mêmes que dans le versant sud et si l'impact de la pente est le même que dans ce versant.

4.4. Etude des trois profils du versant nord

L'étude du versant nord a été réalisée grâce à la modélisation de trois profils d'altération (VP, PP et CA), localisés sur la Figure 37. Ces trois profils montrent des différences avec les profils du versant sud.

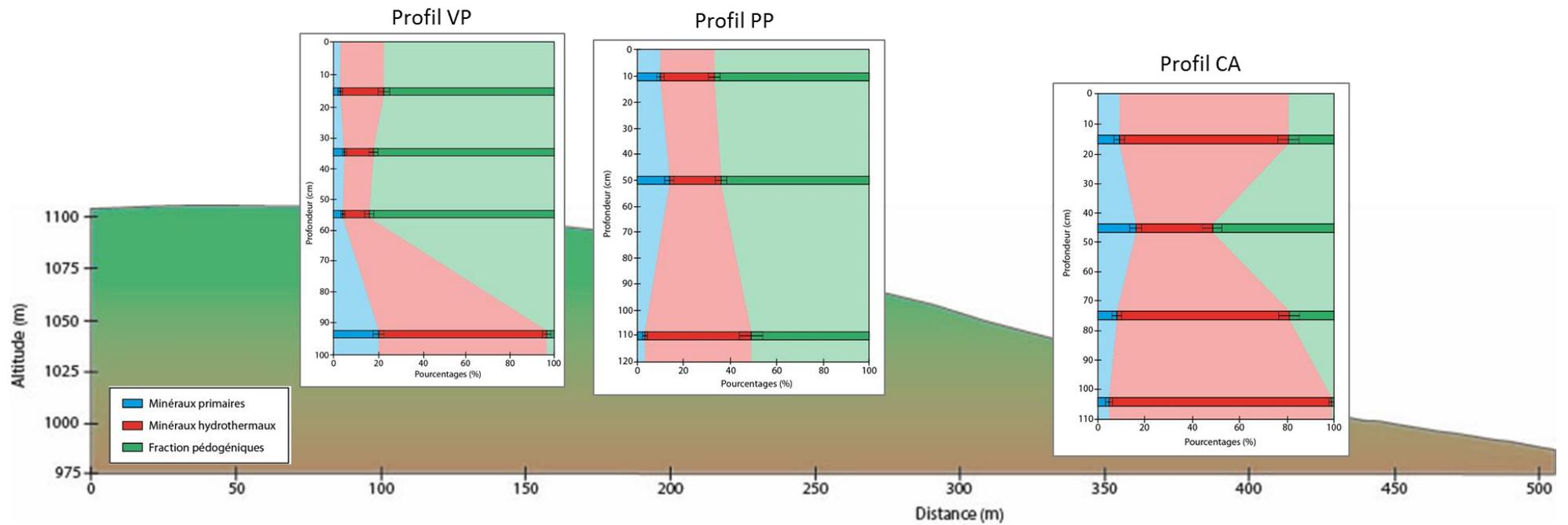


Figure 37 : Représentation des modélisation des proportions des trois composants (primaire, pédogénique et hydrothermale) des profils du versant nord (profils VP, PP et CA)

Le premier profil étudié dans ce versant nord est le profil VP (Figure 37). Il présente un fonctionnement en deux parties avec :

- A environ 100 cm de profondeur, une contribution importante du composant hydrothermal calculée à environ 80 % ; les deux autres composants (primaire et pédogénique) présentent des contributions relatives très faibles avec respectivement environ 15 % et 5 % ;
- A partir de 60 cm de profondeur, ces proportions sont modifiées avec une disparition quasi-totale du composant primaire descendant à moins de 5 % ; le composant hydrothermal diminue fortement atteignant environ 15 % ; en parallèle, le composant pédogénique augmente fortement atteignant presque 80 %.

Ce profil montre un fonctionnement proche du profil du Sommet pour la partie profonde (en dessous de 90 cm de profondeur). En effet, dans cette partie, le composant primaire est altéré et en partie dissous ce qui entraîne la libération du composant hydrothermal encapsulé dans les minéraux primaires. Par contre, la faible proportion du composant pédogénique pourrait indiquer une faible précipitation des minéraux secondaires dans cette partie.

Au-dessus de 60 cm de profondeur, le composant primaire a quasi-totalement disparu et ne semble plus intervenir dans les processus. Ces derniers n'affectent plus que les deux autres composants avec, comme pour la partie de surface du profil du Sommet, une transformation du composant hydrothermal vers le composant pédogénique. Par contre, la différence entre le profil VP et le profil du Sommet est que dans la partie de surface, le composant hydrothermal ne devient pas quasi-inexistant et semble même augmenté vers 20cm de profondeur. Cette différence ne peut pas être expliquée par la dissolution du composant primaire, celui-ci étant inexistant dans cette partie. Cette proportion plus importante du composant hydrothermal pourrait être expliquée par un processus de dissolution de ce profil d'altération qui entrainerait la disparition d'une partie du composant pédogénique alors que le composant hydrothermal, de par sa nature différente, ne serait pas ou peu dissous.

Le profil PP qui est situé un peu plus bas dans la pente (Figure 37), montre un fonctionnement qui semble proche du profil VP avec l'ensemble du profil qui correspondrait à la partie de surface du profil VP. Mais dans ce profil, cette partie serait plus développée puisque ce profil atteint 110 cm de profondeur. Le profil PP semble donc plus évolué que le profil VP avec une partie de surface plus épaisse. La partie profonde du profil VP pourrait donc se situer plus profondément, ce qui montrerait une augmentation de l'épaisseur du régolithe avec la pente. Dans le profil PP, le composant

hydrothermal varie de 40 % à 20 % entre le fond et le sommet du profil, cette proportion restant plus importante que dans le profil VP. Le composant primaire varie quant à lui, de 5 % au fond du profil à 10 à 15 % en surface. En parallèle, le composant pédogénique passe de 45 % à 65 % entre le fond et la surface, ce qui est moins important que dans le profil VP. Dans le fond du profil, le composant primaire a été quasi-totalement altéré et dissous et a ainsi libéré le composant hydrothermal qui a lui aussi commencé à s'altérer et à se transformer en composant pédogénique. Vers la surface, la proportion du composant primaire augmente de 10%. Cela pourrait être dû à différents facteurs comme l'érosion physique des sols situés au-dessus qui entrainerait une accumulation du composant primaire dans ce profil. Mais cela ne semble pas cohérent avec le profil VP où, en surface, le composant primaire est quasi-inexistant. Un processus de dissolution comme décrit dans le profil VP pourrait expliquer plus facilement cette variation du composant primaire mais aussi les proportions variables des composants hydrothermaux et pédogénique. En effet, une dissolution dans ce profil pourrait entrainer une disparition plus ou moins importante des composants pédogéniques formés en surface alors que les composants primaire et hydrothermal plus résistants seraient moins impactés et verraient leurs proportions augmenter ou stagner.

Le profil CA est celui situé le plus en bas de la pente dans ce versant (Figure 37). Il est visuellement le profil le plus différent des six profils. Il est caractérisé par une proportion très importante du composant hydrothermal qui varie de 35% à 45cm de profondeur à plus de 90% à 105 cm de profondeur. En surface (15 cm de profondeur), la proportion de ce composant est de plus de 60 %. En parallèle, le composant pédogénique présente des proportions intermédiaires allant d'environ 50 % à 45 cm de profondeur à moins de 5 % à 105 cm de profondeur. En surface (15 cm de profondeur), le composant pédogénique a une proportion d'environ 20 % ce qui correspond à la proportion la plus faible à cette profondeur pour les trois profils de ce versant. Le composant primaire présente quant à lui une proportion très faible variant d'environ 5 % à 15 %. Ce profil semble très semblable au profil PP avec un composant primaire très altéré donc quasi-totalement disparu qui a entraîné la libération du composant hydrothermal encapsulé, qui lui est présent en grande quantité tout le long de ce profil. Par contre, comparée aux profils VP et PP, la proportion du composant pédogénique est très faible même dans les échantillons de surface. Ce profil ne semble pas évoluer parallèlement à la profondeur.

Différentes hypothèses pourraient expliquer le fonctionnement de ce profil.

Une première hypothèse serait que ce profil pourrait être un profil d'accumulation de matériaux venant de plus haut. Du matériel pourrait ainsi être transporté et accumulé dans ce profil. Toutefois, pour expliquer la différence des proportions entre les différents composants de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> du profil CA et des profils VP et PP qui se trouvent plus haut dans la pente et d'où pourrait provenir le matériel érodé, il faudrait qu'un tri granulométrique ait lieu pendant le transport de ce matériel. En

effet, seul un tri minéralogique pourrait expliquer les proportions des composants qui sont très différentes des proportions dans les profils VP et PP situés plus haut et d'où pourrait provenir les matériaux.

Une deuxième hypothèse est que la roche-mère de ce profil serait différente. La description faite par El Gh'Mari (1995) montre que ce profil est composé en profondeur de blocs granitiques avec au-dessus des blocs plus petits avec une disposition caractéristique due à des activités glacières sur lesquels s'est formé le régoélite. La roche-mère pourrait donc être différente mais le fait qu'au sommet de ce versant se trouvent des gneiss prouve que ces blocs de granite proviennent d'une zone plus haute mais située sous les gneiss et donc qui correspondent au même granite que celui situé sous les profils VP et PP. De plus, le dernier épisode glaciaire est récent (environ 10 000 ans) comparé à l'âge du granite (environ 320 Ma) et aux épisodes hydrothermaux (environ 180 Ma). Cela voudrait dire que même si des blocs de granite ont été déplacés et accumulés pendant la dernière période glaciaire, ils avaient déjà subi les épisodes hydrothermaux. Il serait donc difficile de justifier que ces blocs puissent avoir des caractéristiques chimiques et isotopiques différentes de la roche mère des profils VP et PP.

La dernière hypothèse est que le processus de dissolution mis en avant dans les profils VP et PP serait plus intense dans le profil CA, entraînant la disparition des minéraux pédogéniques fraîchement formés. Cela expliquerait l'augmentation de la proportion du composant primaire dans certains échantillons. Le composant pédogénique serait formé à une profondeur entre 105 et 45cm de profondeur puis dissous en surface. Le composant hydrothermal serait quant à lui en grande partie préservé. Les minéraux qui le composent comme les minéraux primaires seraient plus résistants que ceux du composant pédogénique. Le profil CA serait donc le profil le plus évolué des trois profils de ce versant avec des processus de dissolution les plus intenses.

Les trois profils VP, PP et CA montrent donc une évolution semblable du mélange à trois composants de la fraction <2 μ m. Le profil le moins évolué est le profil VP qui est composé de deux parties avec en profondeur l'altération des minéraux primaires libérant les minéraux hydrothermaux et en surface, la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques qui sont ensuite dissous, ces minéraux étant plus fragiles. Le profil PP ne présente que la partie de surface, le composant primaire étant quasi-totalement altéré tout le long de ce profil. Seule la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques puis la dissolution de ces minéraux pédogéniques est observable, bien que ce processus soit comme pour le profil VP, assez faible. Le profil PP est en revanche plus épais, la partie d'altération et de dissolution des minéraux primaires étant probablement plus profonde dans ce profil par rapport au profil VP. Le profil CA est le profil le plus évolué où les processus de dissolution sont les plus intenses. La partie profonde n'est pas non plus visible et la partie de surface est au minimum aussi épaisse que pour le profil PP. Les trois profils de ce

versant présentent aussi une différence de l'intensité de l'altération reliée directement à l'altitude. Le profil VP, situé le plus haut, est le moins évolué et à l'inverse, le profil CA, qui est situé le plus bas, est le plus évolué et celui où les régimes d'altération sont les plus intenses.

5. Les différents profils d'altération dans le contexte du bassin versant

La remise en contexte global des deux versants du bassin versant du Strengbach décrits précédemment montre des différences de régimes d'altération entre ces versants mais aussi des points communs qui sont principalement la relation entre l'épaisseur du régalithe et l'évolution des profils d'altération (Figure 38).

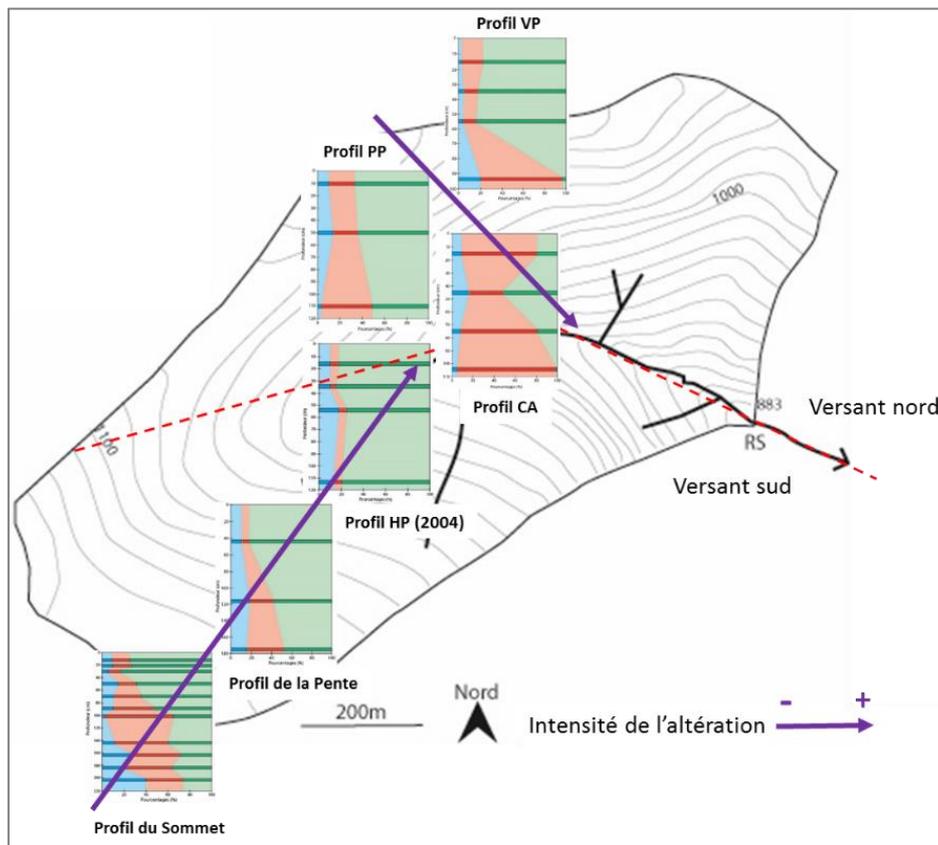


Figure 38 : Carte du bassin versant du Strengbach où sont replacées les modélisations des différents profils d'altération.

Le principal point commun entre ces deux versants est la relation entre la pente et l'évolution des profils. En effet, pour les deux versants, les profils les moins évolués (i.e. où les régalithes sont les moins épais) sont les profils du Sommet pour le versant sud et VP pour le versant nord qui sont les deux profils situés le plus en haut des pentes. Les profils dont l'évolution est intermédiaire sont les profils de la Pente pour le versant sud et PP pour le versant nord, ces deux profils étant situés plus bas dans la pente par rapport aux profils du Sommet et VP. Enfin, les deux profils les plus évolués et donc là où le régalithe est le plus épais et où les processus semblent les plus intenses sont les profils HP pour

le versant sud et CA pour le versant nord. Ces profils sont ceux qui sont situés le plus en bas de la pente pour les deux versants.

Cette évolution de l'épaisseur des régolithes en fonction de la pente est connue et décrite principalement par des études de géomorphologie et de géophysique (Pain et Oilier, 1995 ; Young, 1963) mais n'a jamais été directement décrite avec une étude de géochimie isotopique basée sur la fraction $<2\mu\text{m}$ et son évolution dans les profils d'altération. De plus, les études antérieures n'ont pas pu relier ce phénomène avec des régimes d'altération comme présenté dans cette étude.

Des processus d'altération (précipitation et dissolution) différents sont visibles dans ce bassin versant. En effet, le versant sud montre une dissolution des minéraux primaires qui entraîne la libération des minéraux hydrothermaux puis une transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques associée à une précipitation de ces minéraux pédogéniques qui sont accumulés et préservés dans ce versant. Dans le versant nord, la dissolution des minéraux primaires et la libération des minéraux hydrothermaux sont aussi présentes, ainsi que la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques et la précipitation des minéraux pédogéniques. La différence des régimes d'altération entre ces deux versants est due au fait que dans le versant nord, une dissolution dans les profils d'altération a lieu ensuite, entraînant la disparition des minéraux pédogéniques formés. Ce régime d'altération est le plus marqué pour le profil CA où la proportion des minéraux pédogéniques est la plus faible.

La reconstitution du régime d'altération a donc été possible grâce à cette étude isotopique. Elle a permis de suivre l'évolution de l'intensité de l'altération et des processus associés même dans un petit bassin versant. Cependant il n'est actuellement pas possible de relier ces variations de l'altération et ces processus avec des rapports isotopiques particuliers, la modélisation ne permettant pas d'affiner suffisamment les paramètres pour pouvoir interpréter leurs variations directement en lien avec les processus. Pour faire ce lien, il faudrait pouvoir réaliser un tri minéralogique de la fraction $<2\mu\text{m}$ pour extraire les minéraux pédogéniques et les analyser ou améliorer la précision des analyses réalisées sur cette fraction $<2\mu\text{m}$ pour pouvoir affiner la modélisation et pouvoir peut-être interpréter les variations des paramètres des différents composants.

6. Conclusion

Cette étude de la variabilité spatiale de l'altération a montré que les observations faites dans le chapitre 4 étaient applicables à l'ensemble du bassin versant. En effet, l'étude des fractions totales des profils de la Pente et du Sommet a confirmé que le signal isotopique majeur de ces échantillons était contrôlé principalement par les minéraux primaires et donc par la roche-mère, le signal de

l'altération étant alors noyé dans ce signal majeur. Cette fraction n'est donc pas idéale pour étudier l'altération, au moins par les outils isotopiques utilisés dans ce travail, isotopes du B et du Li.

L'étude de la fraction $<2\mu\text{m}$ des six profils d'altération a montré que le mélange à trois composants minimum décrit pour le profil du Sommet était applicable à l'ensemble des profils d'altération. Le modèle utilisé pour déterminer les proportions des trois composants pour le profil du Sommet a donc pu être appliqué à l'ensemble des six profils. Les paramètres des composants ont été modifiés pour permettre une modélisation correcte pour chaque profil.

Cette modélisation a montré que les trois profils de chacun des versants avaient un fonctionnement semblable avec une intensité de l'altération variable. Pour le versant sud où se trouvent les profils du Sommet, de la Pente et HP, une augmentation de l'épaisseur du régolithe en relation avec la pente est visible. En effet, le profil du Sommet est le profil le moins évolué et le régolithe est le moins épais. Ce profil se découpe en deux parties :

- Une partie profonde où les minéraux primaires sont en cours d'altération libérant les minéraux hydrothermaux ; les minéraux pédogéniques sont peu formés dans cette partie ;
- Une partie de surface où les minéraux primaires ont quasi-totalement disparu et où les minéraux hydrothermaux sont transformés en minéraux pédogéniques, ce qui induit une proportion importante de minéraux pédogéniques.

Le profil de la Pente présente un régolithe plus épais que le profil du Sommet. Il peut être découpé en deux parties comme pour le profil du Sommet mais la partie de surface semble plus épaisse pour le profil de la Pente. Ce profil est donc un peu plus évolué que le profil du Sommet.

Enfin le profil HP est celui qui présente le régolithe le plus épais, celui-ci faisant l'épaisseur du profil qui n'est donc composé que de la partie de surface décrite dans le profil du Sommet où les minéraux primaires et hydrothermaux ont quasi-totalement disparu au profit des minéraux pédogéniques.

Dans ces trois profils, les minéraux pédogéniques sont créés et accumulés vers la surface, ce qui du point de vue du fonctionnement n'est pas celui que l'on retrouve dans le versant nord. En effet, ce versant est composé des profils VP, PP et CA où est retrouvée l'augmentation de l'épaisseur du régolithe directement reliée avec la pente. Le profil VP est donc le profil avec le régolithe le moins épais. Il est composé des parties des deux parties décrites dans le profil du Sommet. La différence entre ces deux profils est une augmentation de la proportion des minéraux hydrothermaux en surface, ces minéraux ne provenant pas des minéraux primaires quasi-totalement dissous mais plutôt d'un processus de dissolution de ce sol où les minéraux pédogéniques seraient dissous en surface. Le profil PP est très semblable au profil VP, même s'il semble plus évolué, la proportion pédogénique étant plus importante dans le fond de ce profil. La partie supérieure du profil VP est la seule présente dans ce

profil PP. La dissolution de ce profil explique l'augmentation de la proportion des minéraux primaires en surface. Le dernier profil de ce versant est le profil CA, qui est le profil le plus évolué où ne se trouve que la partie de surface décrite dans le profil du Sommet. Ce profil présente la dissolution la plus importante, les minéraux pédogéniques étant fortement dissous en surface.

L'utilisation des isotopes du B et du Li a donc permis de reconstituer l'évolution de cette fraction <2µm et donc de comprendre comment fonctionne l'altération dans les deux versants de ce bassin mais aussi de déterminer quels processus de dissolution/précipitation ont lieu durant cette altération. La limite de cette étude est qu'actuellement, il n'est pas possible de relier les rapports isotopiques directement aux processus de dissolution/précipitation, le modèle ne permettant pas encore cette précision. Pour pouvoir obtenir cette information, il faudrait pouvoir réaliser un tri minéralogique directement dans cette fraction pour extraire les minéraux pédogéniques ou d'améliorer les analyses réalisées pour réduire les barres d'erreur analytiques, ce qui pourrait permettre d'affiner les résultats du modèle.

7. Bibliographie

- Ackerer, J., 2017.** 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, ¹⁰Be in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT) (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F. and Koud, J.M., 1997.** Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(3), pp.677-682.
- Aubert, D., 2001.** Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matières en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares : cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France) (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).
- Fichter, J., 1997.** Minéralogie quantitative et flux d'éléments minéraux libéré par altération des minéraux des sols dans deux écosystèmes sur granite (bassin versant du Strengbach, Vosges) (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- Gangloff, S., Stille, P., Pierret, M.C., Weber, T. and 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, pp.21-41.
- El Gh'Mari, E., 1995.** Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- James, R.H., Allen, D.E. and Seyfried Jr, W.E., 2003.** An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 C):

Insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4), pp.681-691.

Pain, C.F. and Oilier, C.D., 1995. Inversion of relief—a component of landscape evolution. *Geomorphology*, 12(2), pp.151-165.

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).

Stille, P., Pourcelot, L., Granet, M., Pierret, M.C., Guéguen, F., Perrone, T., Morvan, G. and Chabaux, F., 2011. Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case): Evidence from ²¹⁰Pb activities and Pb isotope ratios. *Chemical Geology*, 289(1-2), pp.140-153.

Young, A., 1963. Some field observations of slope form and regolith, and their relation to slope development. *Transactions and Papers (Institute of British Geographers)*, (32), pp.1-29.

**Chapitre 6 : Signification du signal
isotopique des sédiments par rapport
au signal isotopique des sols par
l'étude des isotopes du B et du Li**

1. Introduction

Le dernier chapitre de ce travail est une étude des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond et des matières en suspension (MES) échantillonnées à l'exutoire du bassin versant du Strengbach en utilisant les concentrations et les isotopes du B et Li. L'objectif de cette étude est de comparer le signal isotopique dans les fractions totales des sédiments de fond et des profils de la Pente et du Sommet avec celui obtenu dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des différents profils d'altération, des sédiments de fond et des MES. L'objectif est de définir les informations portées par les sédiments par rapport aux informations portées par les profils d'altération, le tout par rapport à l'altération chimique.

Les sédiments de fond et les MES ont été prélevés dans un piège à sédiments situé à l'exutoire du bassin versant du Strengbach (point RS de la Figure 39) de 2013 à 2016 et ce durant différentes périodes hydrologiques pour avoir un échantillonnage de sédiments le plus représentatif de l'ensemble des sédiments exportés en fonction de ces périodes. Ainsi les sédiments de fond ont été prélevés durant des crues dues aux fontes des neiges (2013, 2 crues échantillonnées), des crues de pluie ou d'orage (2013, 2015 et 2016, 3 crues échantillonnées) et durant une période de basses eaux (2015, 1 échantillon). Les MES ont été prélevées en 2015 et 2016 durant une période de basses eaux et une crue d'orage (2 échantillons) qui sont les mêmes que celles des sédiments prélevés ces mêmes années.

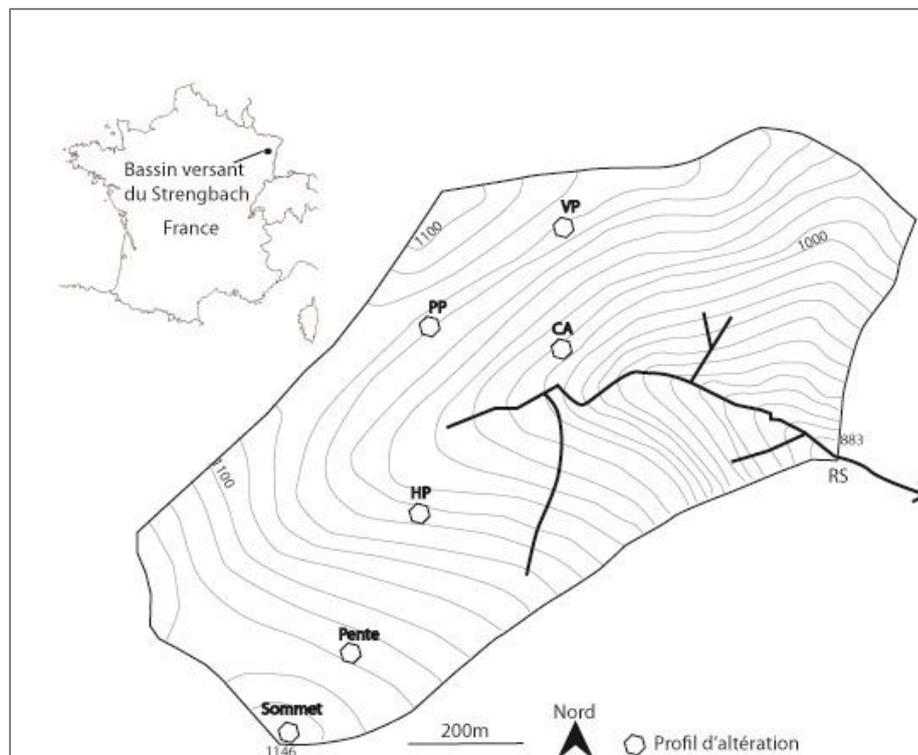


Figure 39 : Carte du bassin versant du Strengbach - Localisation des différents profils d'altération et de l'exutoire où sont échantillonnés les sédiments (sédiments de fond et MES)

2. Résultats

Les analyses des isotopes du B et du Li ainsi que les concentrations de ces mêmes éléments ont été réalisées sur les fractions totales des sédiments de fond et les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond et des MES. Les résultats de ces analyses sont présentés ci-dessous.

2.1. Fraction totale des sédiments de fond

Les variations de la concentration en B en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ des fractions totales des sédiments de fond sont présentées dans la Figure 40. Ces échantillons présentent une variation importante en $\delta^{11}\text{B}$ avec des valeurs allant de -27,5 ‰ à -23,4 ‰ alors que la concentration en B de ces mêmes échantillons varie de 36 ppm à 53 ppm.

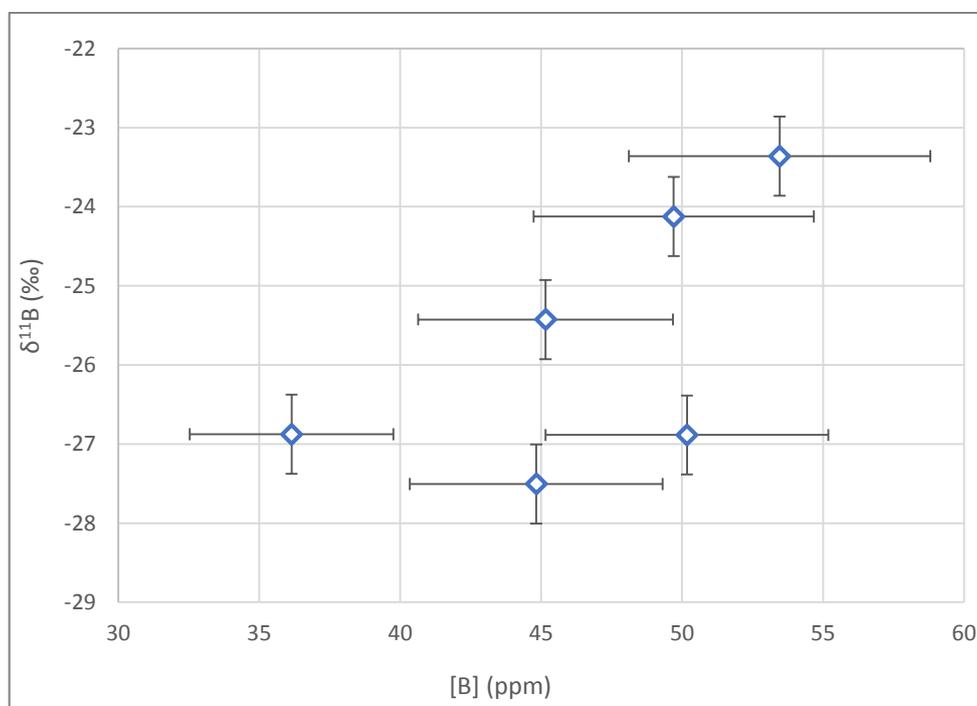


Figure 40 : Variations de la concentration [B] (ppm) en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) pour les fractions totales des sédiments de fond.

Les valeurs du $\delta^7\text{Li}$ et de la concentration en Li de la fraction totale des sédiments de fond sont présentées dans le Tableau 20. Seuls trois échantillons ont été analysés en $\delta^7\text{Li}$ et montrent une faible variation avec des valeurs allant de 2,5 ‰ à 3,9 ‰. Pour les concentrations en Li, les six échantillons prélevés ont été analysés et cinq d'entre eux présentent des valeurs proches allant de 73,7 ppm à 79,7 ppm. Le dernier présente une concentration plus faible avec une valeur de 54,8 ppm.

Echantillon	$\delta^7\text{Li}$ (‰) ($\pm 0.5\%$)	[Li] (ppm) ($\pm 10\%$)
STR16-3	3.94	54.76
STR15-1	2.50	77.30
STR15-2		74.30
STR13-1S		73.70
STR13-2S	3.60	79.70
STR13-3S		75.00

Tableau 20 : Valeurs en $\delta^7\text{Li}$ (‰) et [Li] (ppm) pour les fractions totales des sédiments de fond (analyses réalisées par le BRGM).

2.2. Fraction <2 μm des sédiments de fond et des matières en suspension

La fraction <2 μm de trois sédiments de fond provenant de différentes périodes hydrologiques (basses-eaux, crue d'orage et crue de fonte des neiges) a été analysée en concentrations et isotopes du B et du Li. Deux échantillons de MES provenant de deux périodes hydrologiques (basses-eaux et crue d'orage) ont aussi été analysés en concentrations et isotopes du B et du Li.

La Figure 41 représente les variations de la concentration en B en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ dans les fractions <2 μm des sédiments de fond et dans les MES. Les sédiments et les MES se séparent en deux groupes distincts présentant chacun des variations en isotope et concentration peu importantes. Pour les sédiments de fond, le $\delta^{11}\text{B}$ présente des valeurs allant de -28,7 ‰ à -27,1 ‰ et des concentrations allant de 146 ppm à 133 ppm. Les MES ont des valeurs différentes avec un $\delta^{11}\text{B}$ plus élevé de -20,5 ‰ et -19,4 ‰ avec respectivement une concentration de 51,9 ppm et 39,6 ppm.

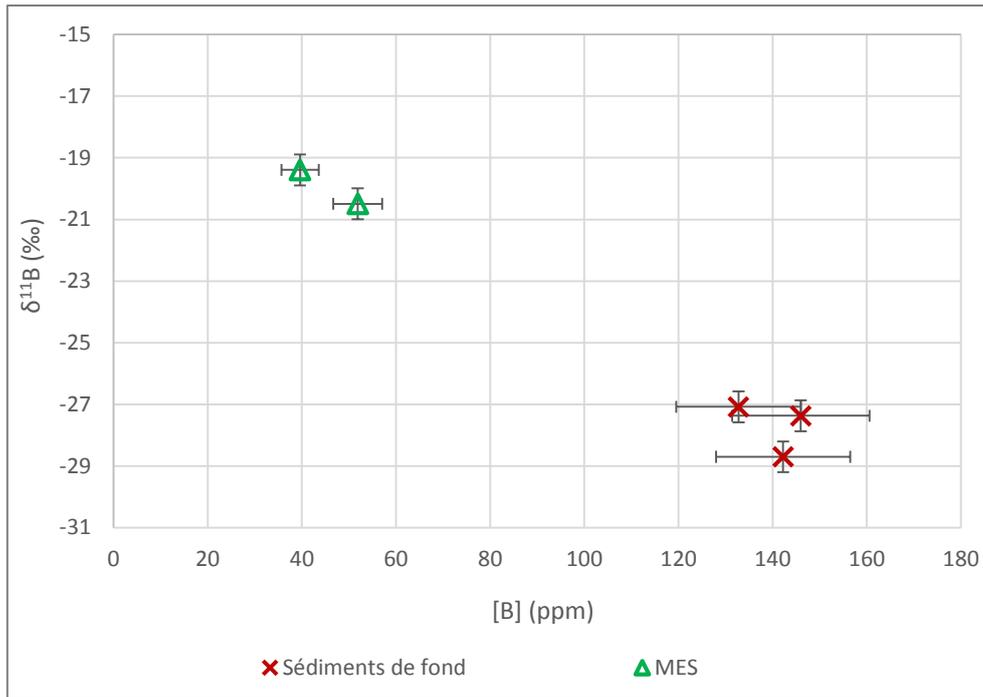


Figure 41 : Variation de la concentration [B] (ppm) en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond et des matières en suspension.

Les variations de la concentration en Li en fonction du $\delta^7\text{Li}$ des mêmes échantillons sont présentées dans la Figure 42. Les sédiments de fond présentent une faible variation de la concentration avec des valeurs allant de 123 ppm à 104 ppm. Pour le $\delta^7\text{Li}$ de ces échantillons, deux présentent des valeurs proches (-2,6 ‰ et -3,5 ‰) tandis que le troisième échantillon présente une valeur plus élevée de 0,0 ‰. Les MES présentent des valeurs du $\delta^7\text{Li}$ proches de ce dernier échantillon de sédiment de fond avec des valeurs de 0,1 ‰ et 0,4 ‰. Les concentrations de ces deux échantillons de MES sont différentes avec des valeurs de 56 ppm et 125 ppm.

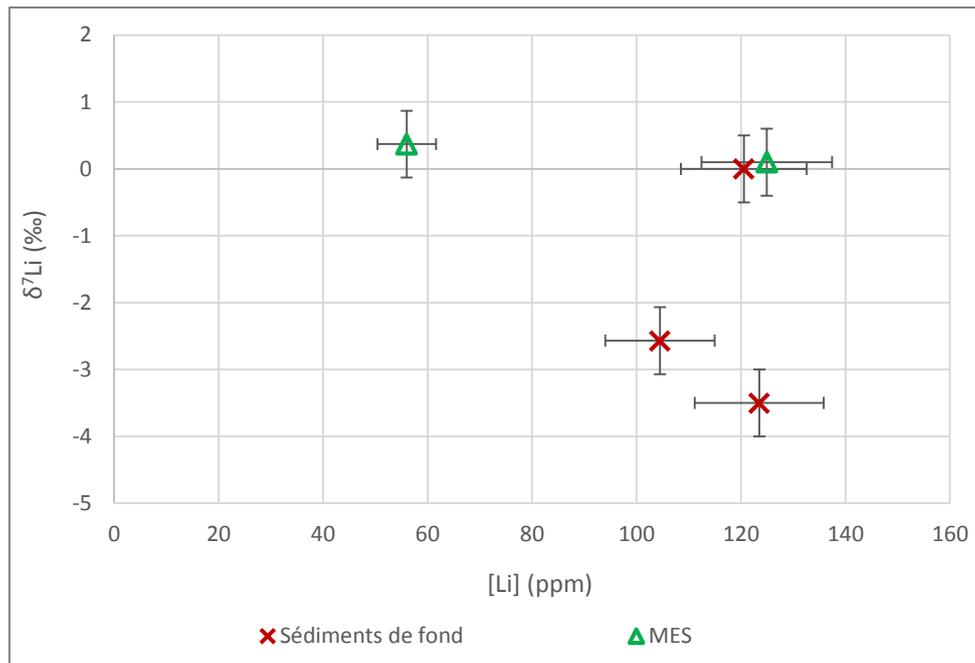


Figure 42 : Variation de la concentration en Li (ppm) en fonction du $\delta^7\text{Li}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond et des matières en suspension.

3. Comparaison des fractions totales des profils d'altération avec les fractions totales des sédiments de fond

Les fractions totales des sédiments de fond et des profils d'altération de la Pente et du Sommet ont été étudiées avec les isotopes du B et du Li pour pouvoir être comparées. Dans les Figures 43 et 44, les variations du $\delta^{11}\text{B}$ et du $\delta^7\text{Li}$ des sédiments de fond et des deux profils d'altération sont représentées respectivement en fonction des concentrations en B et Li.

Dans la Figure 43, les sédiments de fond ont des valeurs allant de $-27,5\text{‰}$ à $-23,4\text{‰}$ en $\delta^{11}\text{B}$ et de $36,2\text{ ppm}$ à $53,5\text{ ppm}$ en [B]. Ces valeurs sont proches de celles des profils d'altération, principalement des valeurs des échantillons de surface du profil de la Pente dont les valeurs vont de $-26,9\text{‰}$ à $-22,5\text{‰}$ en $\delta^{11}\text{B}$ et de $32,9\text{ ppm}$ à $48,3\text{ ppm}$ en [B].

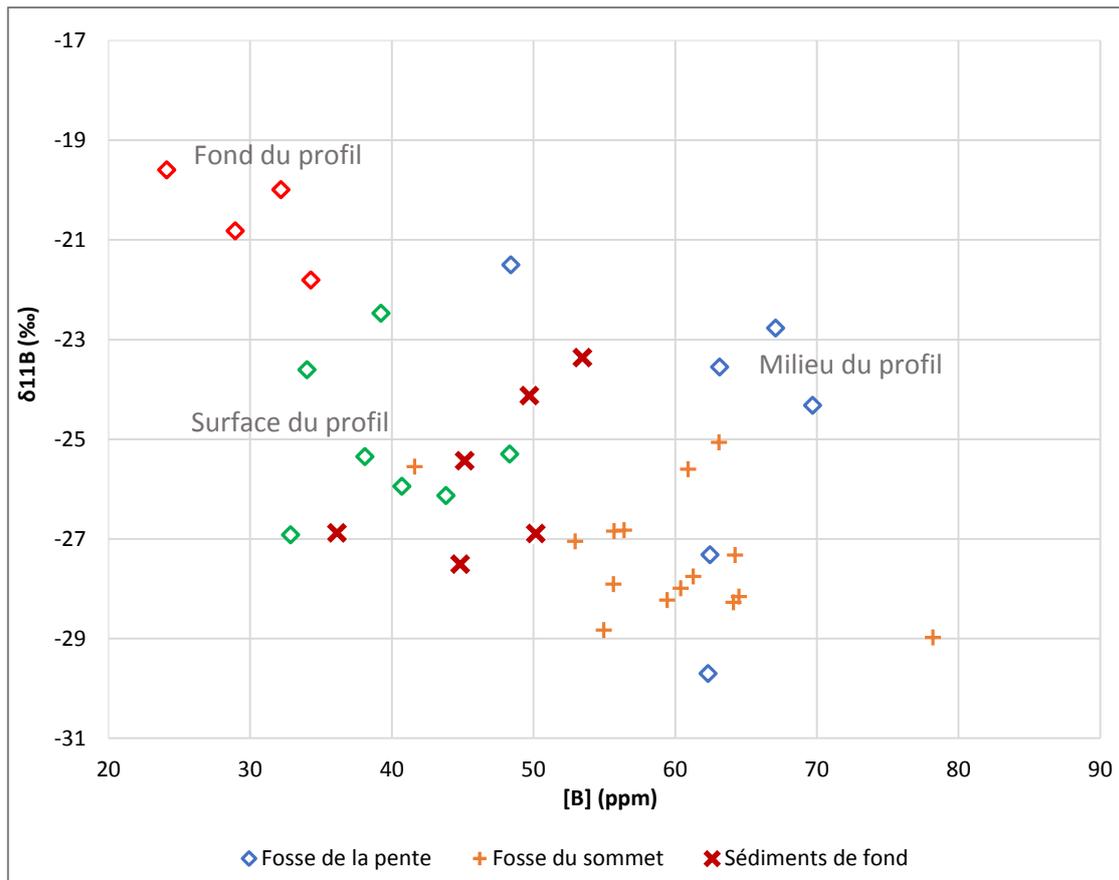


Figure 43 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la $[\text{B}]$ (ppm) dans les fractions totales des profils de la Pente et du Sommet, des sédiments de fond et des matières en suspension.

Cette même constatation est faite dans la Figure 44 où les valeurs du $\delta^7\text{Li}$ des sédiments de fond sont aussi proches de celles des échantillons de surface du profil de la Pente mais aussi de certains échantillons du profil du Sommet. Les sédiments ont des valeurs comprises entre 2,5 ‰ et 4 ‰ alors que la gamme des valeurs des profils d'altération s'étend de 4,8 ‰ à -1,3 ‰. La plupart des valeurs de ces profils d'altération sont toutefois positives et comprises entre 1 ‰ et 4 ‰.

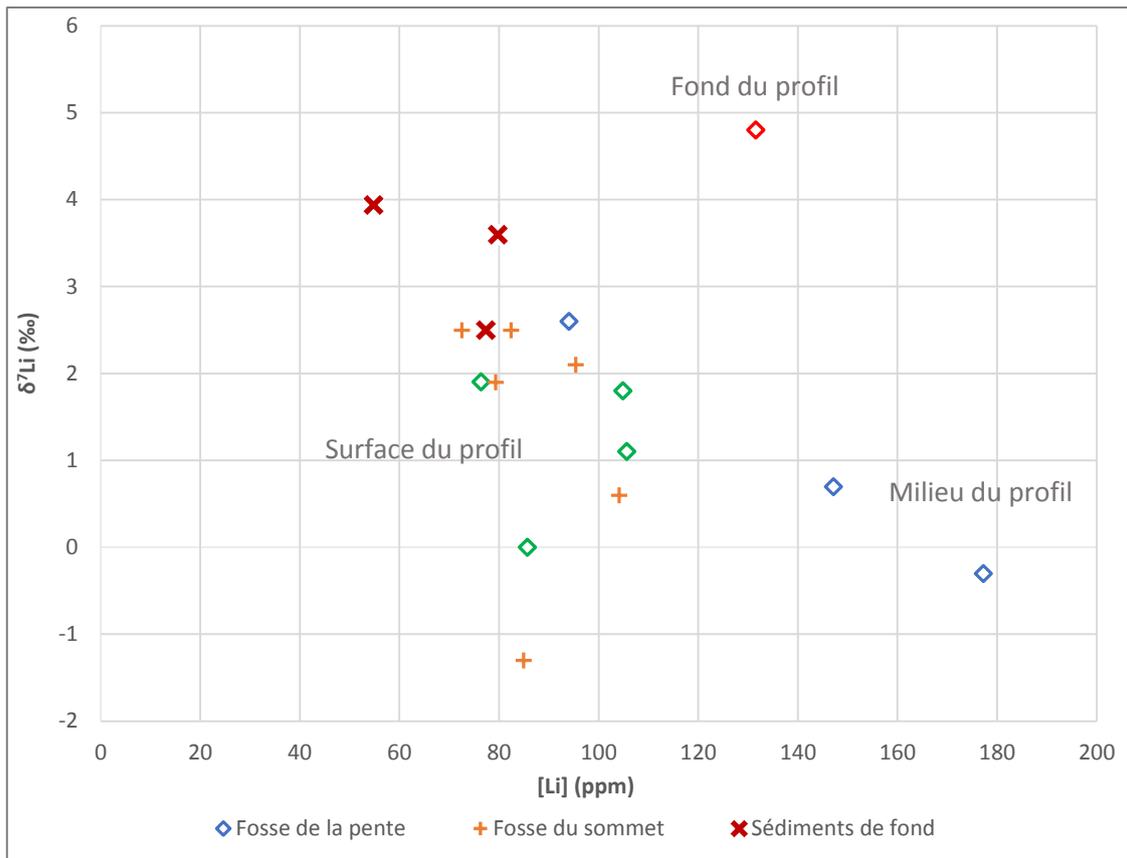


Figure 44 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de la $[\text{Li}]$ (ppm) dans les fractions totales des profils de la Pente et du Sommet, des sédiments de fond et des matières en suspension.

La similarité entre les valeurs des fractions totales des sédiments de fond et les valeurs observées en surface du profil de la Pente pour les deux outils isotopiques B et Li semble indiquer que les sédiments portent la même information que les profils d'altération. Les processus d'érosion semblent avoir juste transporté la matière solide sans tri granulométrique. Nous avons montré dans les chapitres 4 et 5 que le signal isotopique des fractions totales des profils d'altération était principalement porté par les minéraux primaires. Le fait que les valeurs des fractions totales des sédiments de fond soient proches des valeurs observées en surface du profil de la Pente semble indiquer que le signal isotopique des sédiments de fond est aussi principalement contrôlé par les minéraux primaires. L'étude de la fraction $<2\mu\text{m}$, dont l'intérêt dans l'étude du régime d'altération pour les différents profils d'altération a été démontré dans les chapitres 4 et 5, semble donc intéressante pour définir si les sédiments peuvent permettre d'obtenir des informations caractéristiques du régime d'altération, comme vu dans les profils d'altération.

4. Comparaison de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> des profils d'altération avec les sédiments de fond et les matières en suspension - Discussion préliminaire et conclusion

L'étude de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> des profils d'altération a montré l'intérêt de cette fraction pour l'étude de l'altération chimique, cette fraction étant beaucoup moins contrôlée par les minéraux primaires et pouvant être interprétée comme un mélange à trois composants principaux, incluant à côté des composés primaires et hydrothermaux, un composant pédogénique/d'altération significatif. Le modèle développé dans ce travail et présenté au chapitre 4 a permis de caractériser, pour les profils d'altération, la proportion de ces 3 composants dans chacune des fractions <math><2\mu\text{m}</math> à partir d'une modélisation par la méthode Monte Carlo.

L'objectif de cette dernière partie est de définir, en se centrant sur l'analyse des isotopes du B et du Li dans les MES et dans les fractions <math><2\mu\text{m}</math> des sédiments de fond, les informations apportées par les sédiments de fond et les MES, par rapport au signal isotopique de l'altération affectant le bassin versant, et enregistrées dans les profils d'altération. L'ensemble des données acquises sur ces échantillons de sédiments, incluant les données sur les séries de ^{238}U (nucléides ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra), et dont certaines ne seront pas discutées dans ce manuscrit, est présenté en annexe sous forme de tableaux de résultats.

Les données B et Li des fractions <math><2\mu\text{m}</math> des profils d'altération, des sédiments de fond et des MES sont présentées dans les Figures 45 et 46 où sont comparés les rapports isotopiques du B et du Li en fonction des concentrations en B et Li. Les données relatives au B dans les MES et les sédiments de fond se découpent en deux groupes bien distincts avec des sédiments de fond ayant une concentration aux alentours de 120-150 ppm et un $\delta^{11}\text{B}$ compris entre -27 ‰ et -29 ‰ alors que les MES ont une concentration aux alentours de 50 ppm et un $\delta^{11}\text{B}$ d'environ -20‰ (Figure 45). Les sédiments de fond ont des valeurs plutôt basses correspondant à des profils contenant des proportions intermédiaires en minéraux pédogéniques comme les profils de la Pente, du Sommet et PP. Ainsi, les MES et les sédiments de fond ont respectivement des valeurs proches, sans montrer de différences significatives en fonction de la période hydrologique d'échantillonnage.

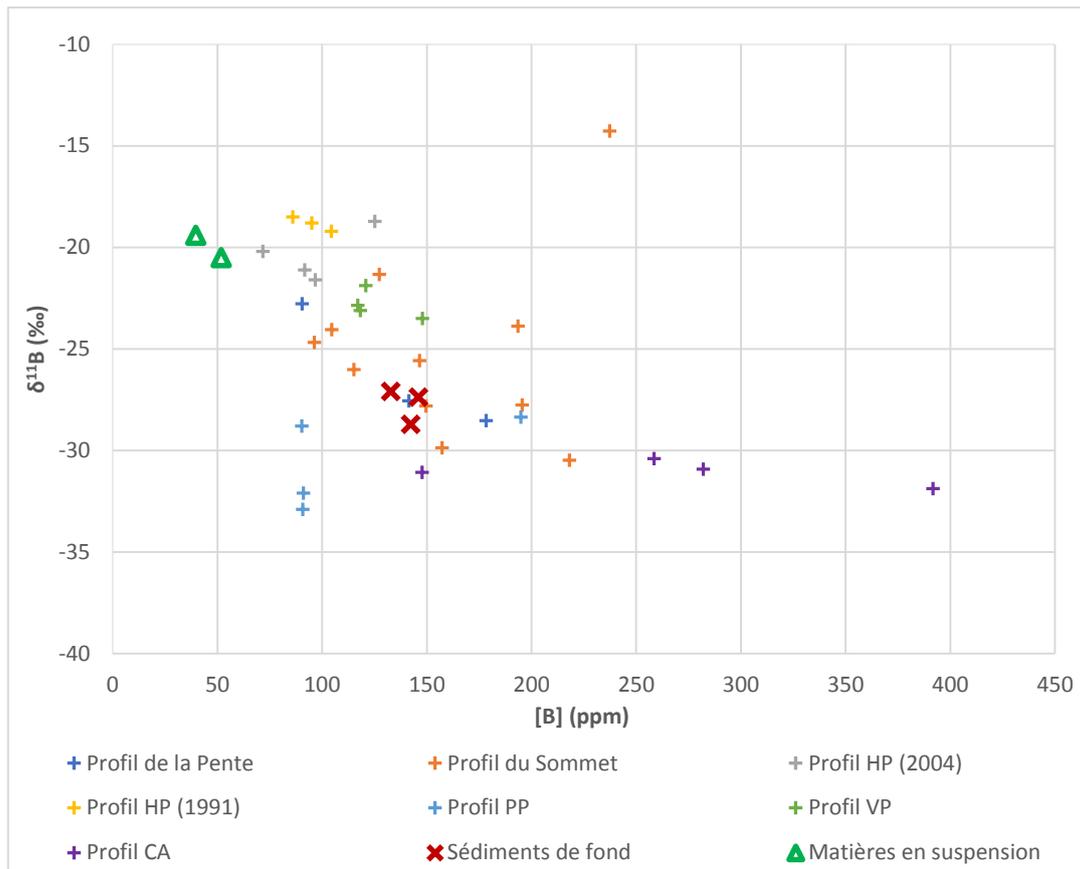


Figure 45 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la concentration en B dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération, des sédiments de fond et des MES.

Dans le diagramme $\delta^7\text{Li}$ en fonction de la concentration en Li (Figure 46), la distinction précédente en deux groupes est moins apparente : deux des sédiments de fond ont des valeurs proches de celles des profils d'altération avec une concentration d'environ 110 ppm et un $\delta^7\text{Li}$ compris entre -2 ‰ et -4 ‰. A l'opposé, les MES et le dernier échantillon de sédiment ont un $\delta^7\text{Li}$ très semblable compris entre 0,37 ‰ et 0 ‰. Par contre, les concentrations sont différentes pour ces trois échantillons avec des valeurs comprises entre 55 et 125 ppm.

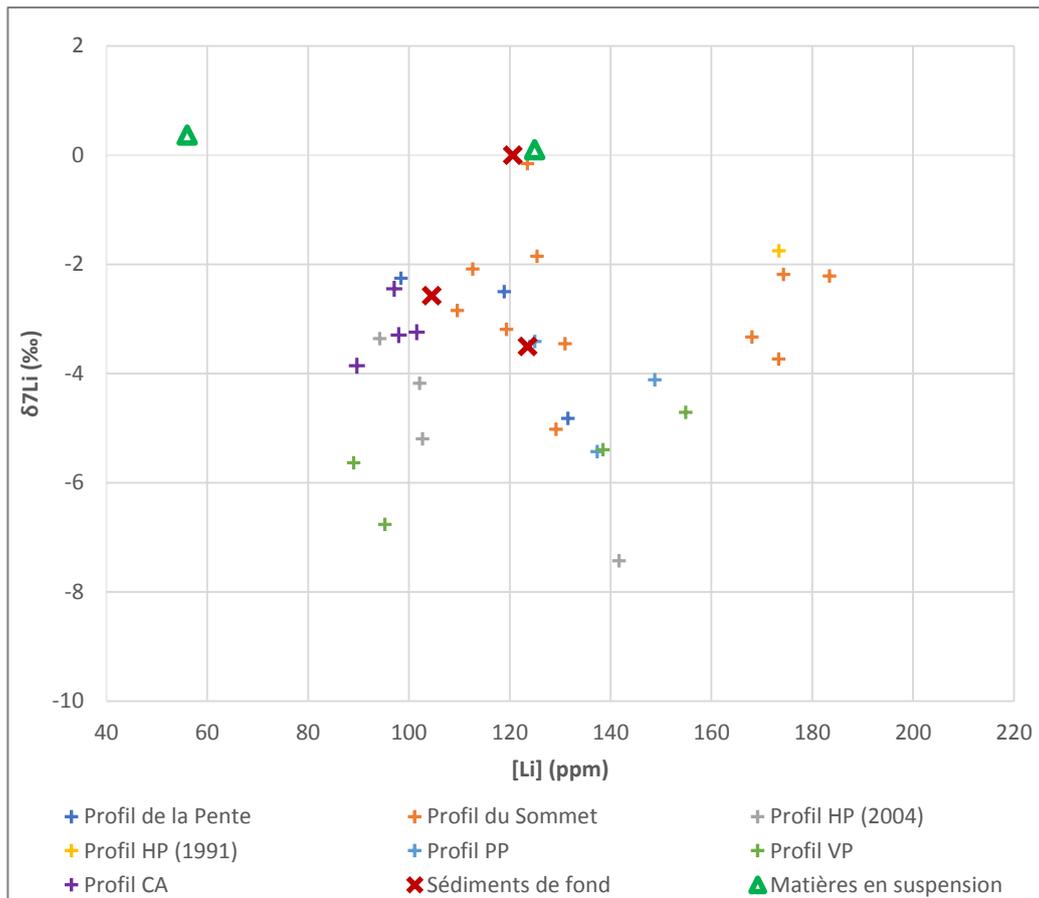


Figure 46 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de la concentration en Li dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération, des sédiments de fond et des MES.

Par contre, cette distinction entre MES et sédiments de fond est bien mieux visible quand sont comparés les rapports isotopiques $\delta^7\text{Li}$ en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (Figure 47). Dans un tel diagramme les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond se positionnent dans le domaine des fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération, avec une dispersion assez forte, incluse dans la dispersion observée dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération. La signification et/ou l'origine de cette dispersion sont bien évidemment difficiles à discuter sur la base de 3 échantillons uniquement. On peut toutefois envisager des variations en lien avec une origine différente de ces fractions en fonction du régime hydrologique du bassin (crue de fonte, crue d'orage, basse-eau, ...). A ce stade, cela reste une hypothèse qui ne pourra être discutées solidement qu'avec une base de données bien plus conséquente. Un point qu'il paraît par contre intéressant de souligner est que, sur la base de ces premières données, les signatures isotopiques en B et Li des fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fonds sont cohérentes avec celles mesurées dans les profils d'altération. Cette cohérence, même si elle reste à confirmer par une étude plus systématique des sédiments de fond, suggère que l'étude des sédiments de fond, plus spécifiquement de leur fraction granulométrique $<2\mu\text{m}$, serait pertinente pour définir à l'échelle du bassin versant des

signatures isotopiques en $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ représentatives des signatures acquises par les roches du bassin versant au cours de l'altération.

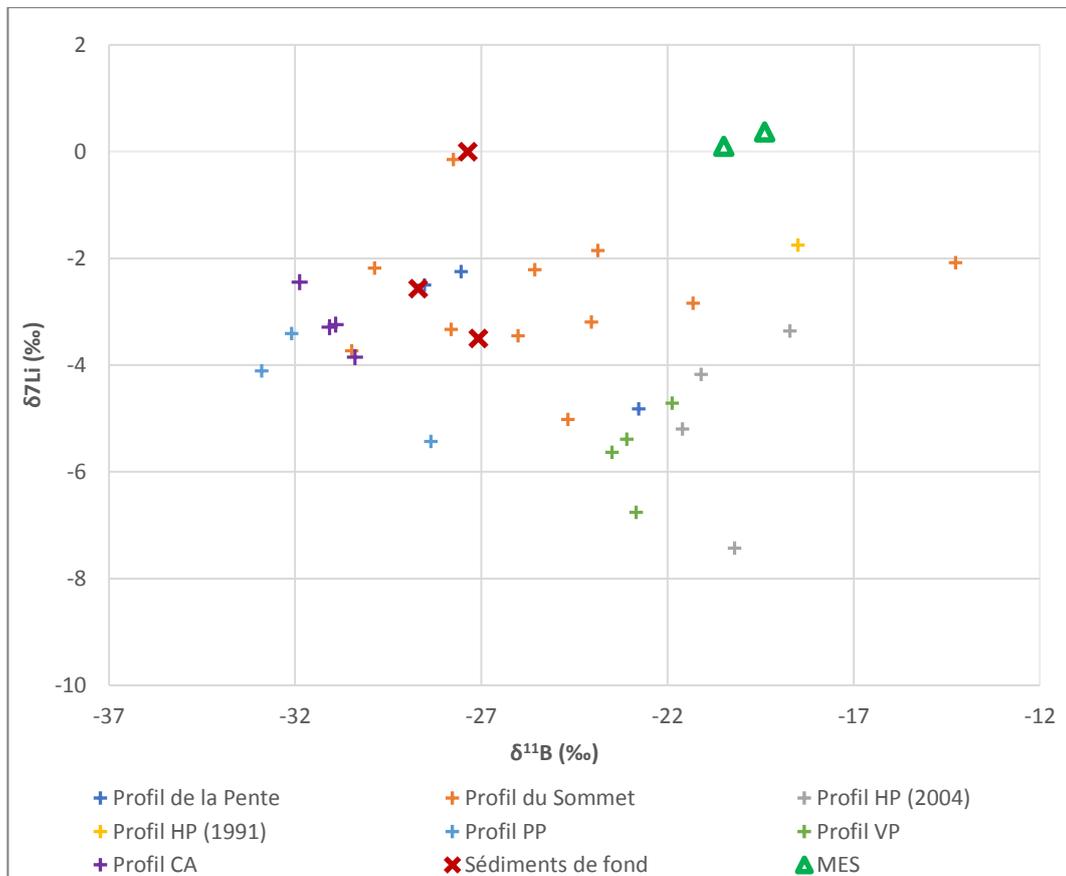


Figure 47 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération, des sédiments de fond et des MES.

Par contre cette cohérence disparaît lorsque l'on s'intéresse aux MES, dont les données se placent, dans le diagramme $\delta^7\text{Li}$ en fonction de $\delta^{11}\text{B}$, au-dessus du domaine représentatif des données des fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération. Les MES, à la différence des fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond, auraient des signatures en $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ différentes de celles rencontrées dans les profils d'altération.

La différence entre les MES et les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond est certainement à rechercher dans la différence de constitution/composition de ces deux composés sédimentaires. Les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond sont pour l'essentiel minérales, alors que les MES analysées à l'exutoire du bassin versant du Strengbach sont pour 80 à 90% constituées de composés organiques (S. Cotel, communication personnelle). Cela explique les différences de concentrations de Carbone Organique Total (COT) entre les MES et les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments. Les sédiments ont des valeurs de COT comprises entre 6 et 7% c'est-à-dire autour de la médiane des valeurs de COT mesurées dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altérations (entre 0,3% et 12,1% même si la majorité des valeurs

ne dépassent pas 9,6%). Les MES quant à elles ont des concentrations en COT bien supérieures et proches de 20%.

Les différences de densités entre les minéraux et les composés organiques expliquent assez aisément que le matériel sédimentaire enrichi en matière organique soit transporté sous forme de MES car plus léger alors que la fraction sédimentaire plus minérale est davantage transportée sous forme de sédiment de fond car plus dense. Si l'on admet que l'ensemble de ces matériaux provient des mêmes horizons et provient au départ d'un même matériel sédimentaire homogène, alors on peut proposer que durant le transport sédimentaire dans le ruisseau au sein du bassin versant la part organique du sédiment, qui se retrouve dans les MES et la part minérale, qui elle se retrouve dans les sédiments de fond, soient séparées par tri minéralogique.

Les niveaux originels de ces différents sédiments dans les profils d'altération, la dynamique précise de leur mobilisation ainsi que la variabilité spatio-temporelle de ces sources au sein du bassin versant ne sont pas suffisamment connues, ni étudiés aujourd'hui, notamment à l'échelle d'un bassin versant élémentaire, pour que ce scénario soit le seul envisageable. Néanmoins si l'on se place dans ce cadre conceptuel simple et que l'on suppose que les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments collectés à l'exutoire du bassin versant, dans un piège à sédiments et les MES collectées au même endroit correspondent à deux extrêmes sédimentaires, l'un minéral, l'autre organique, alors on peut proposer que le positionnement des données des MES dans le diagramme $\delta^7\text{Li}$ en fonction de $\delta^{11}\text{B}$ est lié à une signature spécifique de ce composé sédimentaire organique. La caractérisation de ce composant organique dans les sédiments du Strengbach à son exutoire, par l'utilisation d'un modèle tel que celui utilisé pour les profils d'altération, nécessiterait de modifier le composant pédogénique du modèle en le subdivisant en un composant pédogénique minéral et un composant pédogénique organique. Nous n'avons pas pu adapter à l'étude des fractions granulométriques $<2\mu\text{m}$ des sédiments et des MES, le modèle développé pour les profils d'altération dans le cadre de cette thèse faute de temps.

Ceci étant, nous proposons ci-dessous de discuter le scénario simple dans lequel le signal isotopique spécifique des MES résulterait d'un mélange entre un composant minéral avec une signature isotopique proche de celle des sédiments de fond et un composant organique composé de matières organiques provenant pour l'essentiel de la dégradation de la litière des sols. Si les caractéristiques isotopiques de ce composant ne sont pas connues à ce stade, quelques différentes hypothèses peuvent néanmoins être envisagées :

1. Une première hypothèse serait qu'au cours de la dégradation de la matière organique, le $\delta^{11}\text{B}$ et le $\delta^7\text{Li}$ seraient modifiés, le composant MO des MES auraient donc des valeurs différentes de celles de la végétation, ce qui pourrait expliquer la différence

entre les valeurs des MES composées à plus de 80% de MO et de la végétation. Par contre, il n'y a actuellement aucune donnée publiée sur le comportement du B et du Li au cours de la dégradation de la litière. Cependant une étude préliminaire menée par Luc Bastian (Master 2, encadré par P. Roux et D. Lemarchand) au LHyGeS, a été menée sur différentes stations du site de Breuil et est basée sur l'étude de la litière de feuillus et des premiers centimètres du sol qui sont en grande partie composés de matière végétale avec un stade de dégradation varié. La litière se trouve à une profondeur comprise entre 0 et 6 cm ; le sol, lui, commence à 0 cm de profondeur et descend jusqu'à -6 cm de profondeur. Cette étude montre qu'au cours de la dégradation de la litière la variation du $\delta^{11}\text{B}$ diminue, passant de 5‰ et 14,3‰ dans la surface de la litière des stations 1 et 3 à presque -8‰ à -5cm de profondeur pour ces deux stations (Figure 48). Cette étude montrerait donc un fractionnement isotopique du B au cours de la dégradation de la litière, conduisant à des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ bien plus basses dans la litière dégradée que dans la végétation. Il pourrait être envisagé, mais cela reste à être étudié par des travaux sur la dégradation de litières, que ce processus puisse conduire à la formation de MO ayant des valeurs aussi basses que celle mesurées dans les MES.

Pour le Li, comme aucunes données n'existent, il n'est actuellement pas possible de savoir comment se comporte cet élément durant la dégradation de la MO. S'il se comporte comme le B, le $\delta^7\text{Li}$ devrait diminuer avec la dégradation de la MO. Une diminution de ces deux rapports isotopiques ne pourrait pas expliquer les données des MES présentées sur la Figure 49. Pour l'expliquer, il faudrait que le $\delta^{11}\text{B}$ diminue mais qu'en parallèle, le $\delta^7\text{Li}$ augmente au cours de la dégradation de la litière. Ainsi, il faudrait donc qu'un processus entraîne un fractionnement isotopique du Li à l'opposé de celui du B.

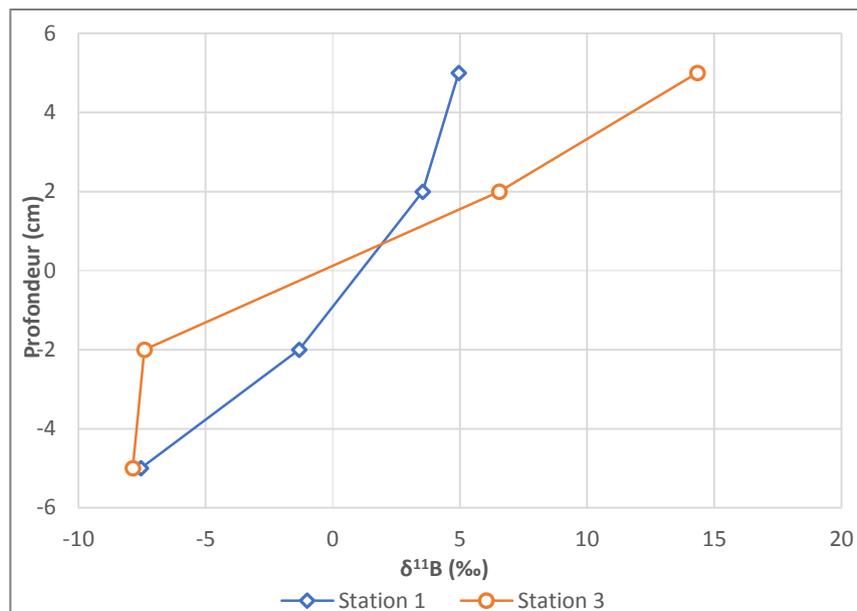


Figure 48 : Variation du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) en fonction de la profondeur (cm) dans 2 stations d'étude de la dégradation de la litière sur le site de Breuil (Luc Bastian, Master 2)

2. Un scénario alternatif qui pourrait expliquer la signature spécifique des MES est que le composant organique contenu dans les MES présente des rapports isotopiques Li et B modifiés par rapport à ceux de la MO. Au cours du transport de ces MES dans le ruisseau, la MO, qui compose en grande partie ces MES, pourrait tendre à se rééquilibrer avec l'eau, ce qui pourrait entraîner une modification du $\delta^{11}\text{B}$ et du $\delta^7\text{Li}$ (Figure 49). Pour cela, il faudrait que la MO soit peu concentrée en B et Li. Cela est particulièrement vrai en Li (généralement moins de 1 ppm de Li dans la végétation), le B ayant des concentrations de quelques dizaines de ppm, ce qui est bien moins important que la concentration de ces deux éléments dans les minéraux. Il faudrait également que la MO ait un coefficient de partage très élevé pour ces deux éléments pour qu'un échange soit possible avec l'eau. Pour le B, il est possible de comparer la MO avec la résine IRA 743 qui est celle utilisée pour séparer et purifier le B pour l'analyse chimique de celui-ci. Le fonctionnement de cette résine est basé sur la facilité du B à être complexé par certains polyalcools (pour cette résine, il s'agit du sorbitol) en fonction du pH de la solution avec un coefficient de partage très élevé. Il est donc possible qu'un comportement similaire ait lieu entre la MO et l'eau, ce qui pourrait entraîner une modification du $\delta^{11}\text{B}$ de la MO qui pourrait alors tendre vers celui

mesuré dans l'eau du ruisseau. Pour le Li, il n'existe actuellement pas d'informations sur le comportement de celui-ci entre la MO et l'eau.

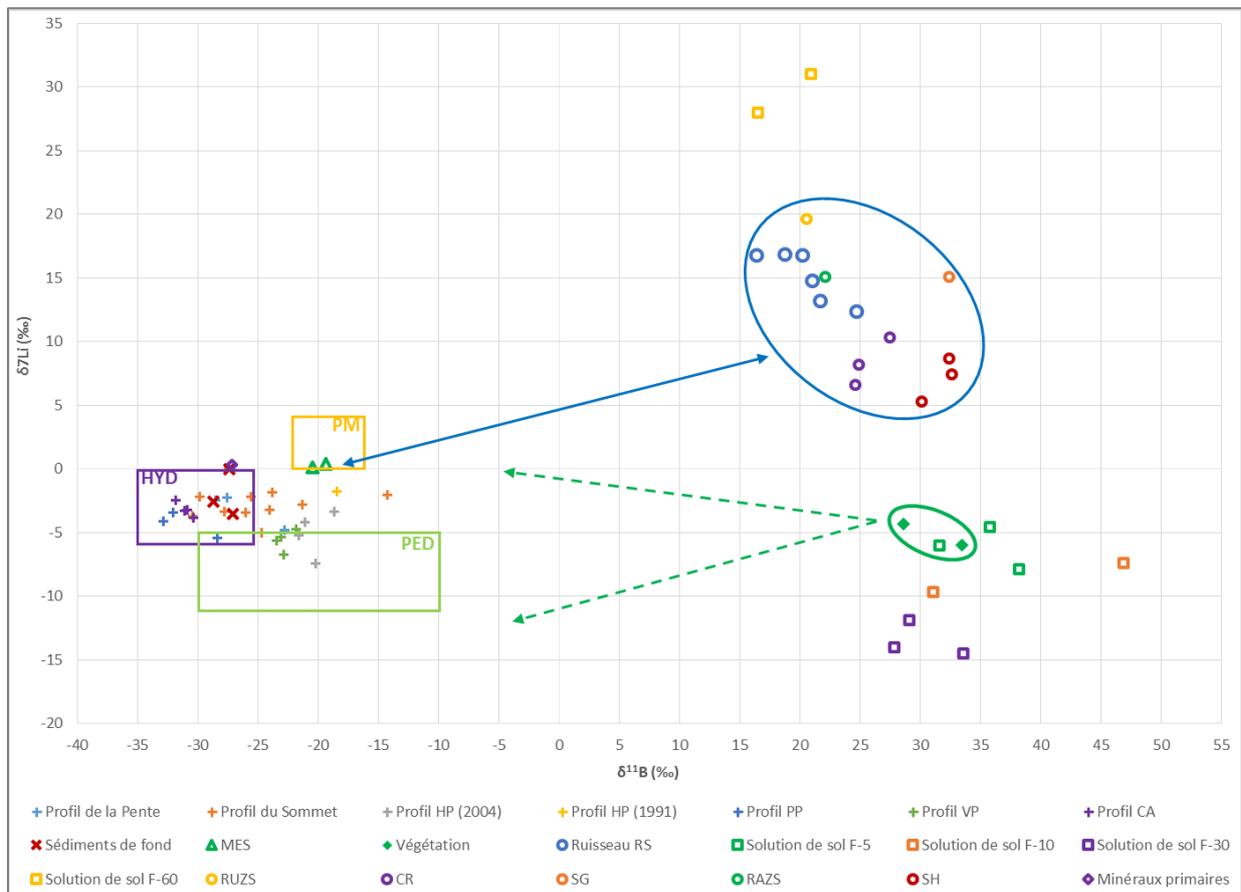


Figure 49 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction du $\delta^{11}\text{B}$ (‰) dans les fractions $<2\mu\text{m}$ des profils d'altération, des sédiments de fond et des MES, des sources, du ruisseau et de la végétation ; Les données du ruisseau RS, des différentes sources, de la végétation et des solutions de sol proviennent de Lemarchand et al. (2010) et de Cividini et al. (2010).

Ces quelques considérations montrent que pour progresser dans la compréhension des caractéristiques isotopiques en B et en Li des MES, il devient nécessaire d'améliorer notre connaissance de l'évolution géochimique de la litière au cours de sa dégradation, mais aussi de mieux comprendre l'impact des composés organiques sur le comportement du Li et du B en solution ainsi que de mieux caractériser les fractionnements qu'ils peuvent induire sur les rapports isotopiques de ces éléments.

En résumé, les résultats préliminaires obtenus au cours de ce travail sur les signatures isotopiques du Li et du B des sédiments du bassin versant du Strengabch, suggèrent que les fractions $<2\mu\text{m}$ des sédiments de fond porteraient une information assez proche de celle enregistrée dans les

profils d'altération, alors que les MES auraient une signature distincte, liée au composant organique qu'elles contiennent. L'étude de détail de ce compartiment sédimentaire organique, incluant probablement des essais de séparation des composés organiques des composés minéraux, mais aussi l'étude de la dégradation des litières et l'étude de la fixation du Li et du B sur les composés organiques des sols et eaux, devient nécessaire pour mieux comprendre l'origine des caractéristiques du Li et du B des MES.

5. Bibliographie

- Cividini, D., Lemarchand, D., Chabaux, F., Boutin, R. and Pierret, M.C., 2010.** From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), pp.3143-3163.
- Lemarchand, E., Chabaux, F., Vigier, N., Millot, R. and Pierret, M.C., 2010.** Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16), pp.4612-4628.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'application des isotopes Li-B-U sur six profils répartis sur les versants nord et sud du bassin du Stengbach (profil de la Pente, Profil HP, Profil VP, Profil PP et Profil CA). Nous avons pu mettre en avant l'intérêt du couplage des isotopes Li-B-U pour l'étude de l'altération dans les sols.

Le profil du Sommet a été étudié avec plus de précision pour comprendre le fonctionnement des différents systèmes isotopiques à la fois dans la fraction totale et dans la fraction $<2\mu\text{m}$. L'étude de ces fractions a montré que la fraction $<2\mu\text{m}$ est celle qui est la plus marquée par l'altération, la fraction totale montrant plutôt le signal des minéraux primaires dans lequel est noyé le signal de l'altération porté par les minéraux pédogéniques.

Dans la fraction $<2\mu\text{m}$, nous avons mis en évidence que les isotopes Li-B-U ne montrent pas de cohérence entre eux et peuvent être directement reliés à des processus d'altération. Ils reflètent un mélange avec trois composants minimum constitué par les minéraux primaires résiduels, les minéraux hydrothermaux provenant d'une phase d'altération des roches à haute température et les minéraux pédogéniques provenant de l'altération des sols à basse température. Un modèle basé sur la méthode de Monte Carlo a permis de calculer les proportions et les paramètres de chacun des composants de ce mélange. Pour cette modélisation, des gammes de valeurs ont été définies le plus précisément possible pour chacun des paramètres en fonction des données de terrain et d'informations obtenues dans la bibliographie. Différents tests ont été réalisés sur des données synthétiques pour vérifier la robustesse du modèle et le valider. Ainsi, les proportions des différents composants modélisés ont été montrées comme très robustes et reproductibles. Par contre, la modélisation ne permet pas d'affiner les gammes des paramètres définies initialement et donc d'affiner les valeurs des différents paramètres.

La modélisation des différents échantillons de ce profil a permis de déterminer les proportions des différents composants dans les échantillons analysés, leur évolution et les processus d'altération

(précipitation/dissolution) pouvant être reliés avec l'évolution de ces proportions. Il apparaît ainsi que la variation des proportions de ces trois composants peut être expliquée par un fonctionnement du profil en deux parties :

- Une partie profonde entre 205 et 100 cm de profondeur,
- Une partie de surface entre 100 et 0 cm de profondeur.

Le fonctionnement de ce profil peut être expliqué par une dissolution importante des minéraux primaires dans la partie profonde et une libération des minéraux hydrothermaux principalement tout le long de cette partie du profil. En parallèle, la précipitation des minéraux pédogéniques est peu importante. Dans la partie de surface, le composant primaire n'évolue plus, les processus de précipitation-dissolution ne se font qu'entre les composants pédogéniques et hydrothermaux. En effet, l'altération de cette partie entraîne une transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques où les illites sont transformées en smectites et vermiculites. Cette transition est marquée par l'apparition d'interstratifiés illite-smectite et illite-vermiculite et la disparition des illite-micas. Par contre, la très forte proportion de minéraux pédogéniques vers la surface semble indiquer leur préservation et leur accumulation. Cette partie est présentée sous la forme d'un article soumis à une revue internationale à comité de lecture dont le choix est en cours de finalisation.

La suite de ce travail de thèse a consisté à élargir l'étude aux autres profils d'altération répartis sur l'ensemble du bassin versant pour étudier la variabilité de l'altération dans un bassin versant, déterminer si les observations et le modèle créé pour le profil du Sommet étaient applicables à l'ensemble du bassin et définir si les processus mis en avant dans le profil du Sommet sont visibles dans d'autres profils ou si de nouveaux processus d'altération peuvent être identifiés.

Nous avons montré que les profils de la Pente et HP du versant sud ont un fonctionnement semblable au profil du Sommet. Le profil de la Pente montre une partie profonde où les minéraux primaires sont altérés en formant une faible quantité de minéraux pédogéniques et où, en parallèle, les minéraux hydrothermaux sont libérés des minéraux primaires. Dans la partie de surface de ces

profils, les minéraux primaires ont quasi-totalement été altérés et les minéraux hydrothermaux y sont altérés en minéraux pédogéniques. Le profil HP qui est situé plus bas en altitude dans la pente ne présente que la partie de surface où la quasi-totalité des minéraux primaires et hydrothermaux ont été altérés en minéraux pédogéniques. Ainsi, dans ce versant, se retrouve les mêmes processus d'altération, seule change l'intensité de ces processus qui sont plus marqués dans le bas de la pente (HP).

Pour le versant nord, les trois profils PP, VP et CA montrent des processus semblables dont l'intensité varie comme dans le cas des profils du versant sud. Le profil le moins évolué est le profil VP (situé le plus en haut de la pente). Il est composé de deux parties avec en profondeur l'altération des minéraux primaires libérant les minéraux hydrothermaux et en surface, la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques qui sont ensuite dissous, ces minéraux pédogéniques étant plus fragiles. Le profil PP (situé plus bas que VP) présente uniquement la partie supérieure vue dans le profil VP, le composant primaire étant quasi-totalement altéré tout le long de ce profil. Il n'est visible que la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques puis la dissolution de ceux-ci bien que ce processus soit comme pour le profil VP, assez faible. Ce profil étant par contre plus épais, la partie d'altération et de dissolution des minéraux primaires est probablement plus profonde dans ce profil par rapport au profil VP. Le profil CA est le profil le plus évolué où les processus de dissolution sont les plus intenses. La partie profonde n'est pas non plus visible et la partie de surface est au minimum aussi épaisse que pour le profil PP. Les trois profils de ce versant présentent comme les trois profils du versant sud, une différence de l'intensité de l'altération reliée directement à l'altitude, le profil VP situé le plus haut étant le moins évolué et à l'inverse, le profil CA qui est situé le plus bas étant le plus évolué et celui où les processus d'altération sont les plus intenses.

L'avancé scientifique importante amenée par ce travail de thèse avec l'étude couplée de différents isotopes (Li-B-U) a donc été de montrer que des processus d'altération reliés directement avec la précipitation/dissolution peuvent être définis en termes de processus mais aussi en termes

d'intensité et donc de régimes d'altération différents dans chacun des profils d'altération dans ce petit bassin versant. En effet, le versant sud montre une dissolution des minéraux primaires qui entraîne la libération des minéraux hydrothermaux puis une transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques associés à une précipitation de minéraux pédogéniques qui sont accumulés et préservés dans le versant sud. Dans le versant nord, la dissolution des minéraux primaires et la libération des minéraux hydrothermaux sont aussi présentes, ainsi que la transformation des minéraux hydrothermaux en minéraux pédogéniques associés à la précipitation des minéraux pédogéniques. La différence de processus entre ces deux versants est que dans le versant nord, un lessivage des profils d'altération a lieu ensuite, entraînant la dissolution des minéraux pédogéniques formés.

L'évolution de l'épaisseur des régothèques en fonction de la pente est connue et décrite principalement par des études de géomorphologie et de géophysique mais elle n'avait jamais été directement décrite par des études géochimiques. De plus, les études antérieures n'ont pas pu relier ce phénomène avec des processus d'altération comme présenté dans cette étude

La dernière partie de ce travail de thèse est basée sur l'étude de la fraction $<2\mu\text{m}$ de différents échantillons de sédiments de fond et de matières en suspension venant de l'exutoire du bassin versant. L'étude des fractions totales des sédiments de fond a montré que comme pour les fractions totales des profils d'altération, ces sédiments portent principalement le signal des minéraux primaires et qu'ils ne sont donc pas idéals pour étudier l'altération ayant lieu dans le bassin versant.

L'étude de la fraction $<2\mu\text{m}$ a quant à elle, montré des différences de concentrations et de rapports isotopiques entre les sédiments de fond et les MES qui contiennent entre 80 et 98% de matière organique. Cette différence implique qu'un tri granulométrique a eu lieu durant le transport sédimentaire, séparant la part organique, plus légère et qui se retrouve dans les MES de la part minérale, plus dense et qui elle se retrouve dans les sédiments de fond. Les MES ne sont donc pas utiles pour étudier l'altération. Par contre, les sédiments peuvent présenter un intérêt de par leur composition principalement minérale et le tri en partie réalisé qui supprime en grande partie le signal

organique. Leur étude pourrait permettre de reconstituer l'altération globale mais ne pourra peut-être pas permettre de différencier les processus ayant lieu dans les différents versants du bassin comme cela a été décrit dans cette étude.

2. Perspectives

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont répondu à un certain nombre de questions mais ont aussi soulevé de nouvelles interrogations et mis en avant de nouveaux verrous scientifiques et des limites analytiques.

Pour les analyses des isotopes Li-B-U qui sont des outils présentant un intérêt pour l'étude de l'altération et des processus associés, la limite actuelle est technique et vient des erreurs internes et externes dont nous devons tenir compte dans l'utilisation de ces données. Une progression dans la précision des mesures de la concentration et des rapports isotopiques permettrait une diminution de l'erreur interne liée à la mesure et à l'ensemble des étapes de la séparation de ces éléments de la matrice.

Pour l'étude de l'altération dans la fraction $<2\mu\text{m}$, la mise en place de nouvelles techniques de tri minéralogique pourrait permettre de séparer les différents minéraux présents dans cette fraction pour pouvoir les analyser et comparer leur évolution. Ces nouvelles méthodes pourraient être basées sur des méthodes anciennes comme des méthodes de tri par l'utilisation d'acides ou d'agents réducteurs (Chester et Hughes., 1967) ou des méthodes plus récentes de tri granulométrique basées sur la différence de densité comme la méthode SPLIT (Keil et al., 1994) qu'il faudrait faire évoluer pour voir si elle peut être applicable sur la fraction $<2\mu\text{m}$ directement, les différents minéraux qu'elle contient pouvant avoir des différences de densité. Pour l'étude de détail des MES, une séparation des composés organiques et des composés minéraux devient nécessaire pour poursuivre l'étude de cette fraction. L'étude de la dégradation des litières et l'étude de la fixation du Li et du B sur les composés organiques des sols et des eaux devient elle aussi nécessaire pour mieux comprendre l'origine des caractéristiques du Li et du B des MES.

Une autre approche de l'étude de l'altération pourrait être de l'étudier en laboratoire en analysant directement des minéraux pédogéniques formés dans des conditions définies qui reproduiraient certains processus de l'altération ayant lieu dans les sols comme l'étude de Vigier et al. (2008) sur le fractionnement du Li durant la formation des smectites ou celle de Decarreau et al., (2012) basée sur l'étude expérimentale de la répartition du Li entre les smectites et la solution. Ces études restent toutefois encore à développer pour comprendre et relier les différents processus de dissolution/précipitation qui ont lieu durant l'altération avec les différents outils isotopiques.

Enfin, pour le bassin versant du Strengbach, différentes études pourraient encore être réalisées comme tout d'abord une étude plus approfondie des liens entre les processus d'altération ayant lieu dans ces profils d'altération et les causes (climatique, minéralogique, ...) qui pourraient expliquer la diversité des processus dans un bassin versant de petite taille. Cette étude pourrait être basée sur l'impact de la différence énergétique (ensoleillement) reçue entre ces deux versants dû à une différence d'orientation et sur l'impact de la différence de la pluviométrie entre ces deux versants comme les études d'Alvarez et Lavado (1998) sur des sols argentins ou Deneff et al. (2002) sur différents sols répartis entre l'Australie, les Etats Unies et le Brésil. Une étude plus approfondie pourrait porter sur des sédiments de ce bassin pour reconstituer l'histoire de l'altération et voir s'il est possible de relier les informations données par ces sédiments avec les processus déterminés dans les profils d'altération. L'objectif serait de pouvoir appliquer cette étude à de grands bassins versants (Amazone, Congo, Gange, ...) pour suivre l'évolution de l'altération et des processus sans passer par les profils d'altération et pouvoir reconstituer les variations climatiques passées reliées aux processus d'altération grâce à l'étude par exemple de carottes sédimentaires.

Cette étude a montré que des questions restent encore en suspens sur le bassin du Strengbach, principalement sur l'étude des épisodes hydrothermaux dont l'étude permettrait d'apporter des précisions qui seraient utiles pour d'autres études comme celles basées sur l'altération des sols mais aussi celles basées sur l'étude des circulations des eaux. En effet, plusieurs interrogations restent quant à l'origine et la température de fluides qui ont entraîné la formation de ces minéraux, mais aussi les

différences entre les deux épisodes hydrothermaux comme décrits par El Gh'Mari (1995). Différentes méthodes pourraient apporter des réponses comme l'utilisation de certains outils isotopiques comme le strontium le plomb, l'oxygène ou le carbone qui peuvent être utilisés comme traceurs des sources de ces fluides (Négre et al., 2013 ; Aquilina et al., 1997) mais aussi comme outils de datation de ces épisodes hydrothermaux (Krogh, 1973 ; Wu et al., 2007). D'autres outils isotopiques pourraient être utilisés dans une même optique comme le bore et le lithium qui sont des outils d'intérêt dans l'étude des évènements hydrothermaux (Thomas et al., 2003 ; Decitre et al., 2004).

3. Bibliographie

- Alvarez, R. and Lavado, R.S., 1998.** Climate, organic matter and clay content relationships in the Pampa and Chaco soils, Argentina. *Geoderma*, 83(1-2), pp.127-141.
- Aquilina, L., Pauwels, H., Genter, A. and Fouillac, C., 1997.** Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geochimica et cosmochimica acta*, 61(20), pp.4281-4295.
- Chester, R. and Hughes, M.J., 1967.** A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical geology*, 2, pp.249-262.
- Decarreau, A., Vigier, N., Pálková, H., Petit, S., Vieillard, P. and Fontaine, C., 2012.** Partitioning of lithium between smectite and solution: An experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85, pp.314-325.
- Decitre, S., Buatier, M. and James, R., 2004.** Li and Li isotopic composition of hydrothermally altered sediments at Middle Valley, Juan De Fuca. *Chemical geology*, 211(3), pp.363-373.
- Denef, K., Six, J., Merckx, R. and Paustian, K., 2002.** Short-term effects of biological and physical forces on aggregate formation in soils with different clay mineralogy. *Plant and Soil*, 246(2), pp.185-200.
- Gh'Mari, E., 1995.** Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).

- Keil, R.G., Tsamakis, E., Fuh, C.B., Giddings, J.C. and Hedges, J.I., 1994.** Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), pp.879-893.
- Krogh, T.E., 1973.** A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3), pp.485-494.
- Négre, P., Casanova, J. and Bourguignon, A., 2013.** Paleo water–rock interaction determined through isotopic tracing (Sr, O, C, U) in fracture-fill minerals: Evidence from the Vienne granitoids (France). *Applied geochemistry*, 34, pp.23-37.
- Thomas, R., Förster, H.J. and Heinrich, W., 2003.** The behaviour of boron in a peraluminous granite-pegmatite system and associated hydrothermal solutions: a melt and fluid-inclusion study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(4), pp.457-472.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S. and France-Lanord, C., 2008.** Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), pp.780-792.
- Wu, Y.B., Zheng, Y.F., Tang, J., Gong, B., Zhao, Z.F. and Liu, X., 2007.** Zircon U–Pb dating of water–rock interaction during Neoproterozoic rift magmatism in South China. *Chemical Geology*, 246(1-2), pp.65-86.

Annexes

1. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions <2 μm des différents profils d'altération, les sédiments de fond et les MES.

Profil d'altération	Echantillon	Profondeur (cm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	[B] (ppm)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	[Li] (ppm)	COT (%)
de de Pente	STR13-9	42,5	-22,77	90,42	-4,82	131,51	12,1
	STR13-24	117,5	-27,55	141,50	-2,25	98,41	4,9
	STR13-36	177,5	-28,53	178,36	-2,50	118,91	2,2
du Sommet	STR13-41	12,5	-21,32	127,27	-2,84	109,60	8,4
	STR13-43	22,5	-24,05	104,53	-3,19	119,35	8,1
	STR13-45	32,5	-24,68	96,24	-5,02	129,14	9,6
	STR13-49	52,5	-14,27	237,37	-2,08	112,64	5,0
	STR13-53	72,5	-26,02	115,19	-3,45	130,96	6,5
	STR15-57	92,5	-23,87	193,61	-1,85	125,42	1,6
	STR13-59	102,5	-30,48	218,17	-3,73	173,28	2,1
	STR13-43B	145	-27,75	195,60	-0,15	123,48	0,3
	STR13-45B	165	-29,87	157,24	-2,18	174,29	0,4
	STR13-47B	185	-27,81	149,59	-3,33	168,01	0,3
HP (2004)	HP 10-20	15	-21,60	96,80	-5,20	102,70	
	HP 30-40	35	-20,20	71,72	-7,43	141,68	8,2
	HP 50-60	55	-21,10	91,65	-4,17	102,07	
	HP 110-120	115	-18,72	125,12	-3,36	94,19	
HP (1991)	HP1	4			-1,75	173,35	1,7
PP (1991)	PP1	10			-4,11	148,77	1,4
	PP3	50			-3,41	124,93	0,9
	PP6	110	-28,36	194,88	-5,43	137,29	0,4
VP (2004)	VP 10-20	15	-23,49	147,89	-5,63	89,00	
	VP 30-40	35	-23,10	118,23	-5,39	138,47	2,9
	VP 50-60	55	-22,85	117,06	-6,76	95,18	
	VP 90-100	95	-21,88	120,92	-4,71	154,88	1,9
Ca	Ca1	15	-30,39	258,48	-3,85	89,68	
	Ca2	45	-31,08	147,74	-3,29	97,95	
	Ca3	75	-30,92	282,08	-3,24	101,51	
	Ca4	105	-31,88	391,70	-2,44	97,04	
Sédiments de fond	STR15-1	0	-27,08	132,77	-3,50	123,50	
	STR13-2S	0	-27,37	145,98	0,00	120,54	7,3
	STR16-3	0	-28,70	142,24	-2,57	104,48	6,2
Matières en suspension	STR15-3	0	-19,39	39,61	0,37	55,99	19,5
	STR16-2	0	-20,49	51,86	0,10	124,93	19,7

2. Résultats d'analyses des isotopes U-Th-Ra pour les fractions <math> < 2\mu\text{m}</math> des profils d'altération de la Pente et du Sommet et des sédiments de fond et début d'interprétation des données Th-Ra.

Profil d'altération	Echantillon	Profondeur (cm)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	$(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$	$(^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U})$	$(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$	$(^{234}\text{U}/^{230}\text{Th})$	[U] (ppm)	$[^{226}\text{Ra}]$ (fg/g)	[Th] (ppm)
de de Pente	STR13-9	42,5	2,023	1,040	1,944	1,188	1,629	1,133	0,696	0,585	0,611	3,6	2644	10,4
	STR13-24	117,5	1,697	0,881	1,927	1,071	1,791	1,844	1,030	0,962	0,556	7,4	8864	25,6
	STR13-36	177,5	1,480	0,739	2,003	1,075	1,854	0,952	0,514	0,478	0,537	8,2	5263	33,7
du Sommet	STR13-41	12,5	1,552	1,081	1,436	1,125	1,276	1,283	1,005	0,893	0,784	3,6	2256	10,2
	STR13-43	22,5	1,683	1,010	1,667	1,145	1,456	1,237	0,850	0,742	0,687	4,0	2785	12,1
	STR13-45	32,5	1,901	0,973	1,953	1,213	1,603	1,248	0,779	0,642	0,621	4,1	3377	12,8
	STR13-49	52,5	1,735	1,063	1,633	1,107	1,474	1,169	0,793	0,716	0,678	5,6	3657	16,3
	STR13-53	72,5	1,860	0,997	1,866	1,173	1,583	1,117	0,705	0,601	0,629	6,2	4336	18,8
	STR15-57	92,5	1,719	1,080	1,592	1,108	1,437	1,053	0,733	0,662	0,696	7,7	4386	21,9
	STR13-59	102,5	1,753	0,895	1,958	1,163	1,676	1,671	0,997	0,857	0,594	7,2	7984	24,6
	STR13-43B	145	1,844	1,396	1,321	1,166	1,133	1,145	1,010	0,867	0,883	9,0	4640	19,8
	STR13-45B	165	2,100	1,682	1,249	1,049	1,191	1,191	1,000	0,954	0,840	10,3	5187	18,7
	STR13-47B	185	1,631	1,447	1,127	1,043	1,080	1,186	1,098	1,053	0,926	9,2	4168	19,4
Sédiments de fond	STR13-49B	205	2,269	1,896	1,197	0,981	1,221	1,171	0,960	0,979	0,819	12,0	5723	19,4
	STR15-1	0	2,239	6,042	0,371	1,013	0,366	4,254	11,631	11,477	2,734	19,8	10524	10,0
	STR16-3	0	2,210	4,472	0,494	1,018	0,483	3,740	7,746	7,606	2,061	15,0	9361,0	10,2

Au début du travail de thèse, il a été décidé d'analyser en plus des isotopes de l'U, du B et du Li, les isotopes du Th (^{230}Th , ^{232}Th), du ^{226}Ra et les concentrations en Th et en ^{226}Ra . Une première série d'analyses a été réalisée sur le profil dit du Sommet. L'objectif était d'évaluer l'intensité des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra dans les fractions <2 μm de ce profil par rapport aux valeurs mesurées dans les fractions totales par Ackerer et al. (2016) et par rapport aux signatures $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$ acquises en parallèle. Néanmoins, du fait de la complexité de l'interprétation des données U, Li, B, et du choix de se focaliser sur la partie modélisation, et compte tenu de la lourdeur analytique U-Th-Ra, il a été décidé de ne pas poursuivre au-delà de l'analyse de ce profil. Les données acquises sont présentées dans le tableau de résultats (Annexe 2) tandis que les éléments d'interprétation suivent ci-dessous. Les données seront valorisées dans le cadre de travaux menés en parallèle sur le bassin versant du Strengbach.

La Figure 50 représente les variations, en fonction de la profondeur, des concentrations en U, Li, B, Th et ^{226}Ra , des fractions totales et des fractions <2 μm du profil du sommet, ainsi que des rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$), ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) et des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^7\text{Li}$. Ces données montrent qu'à l'exception du $\delta^{11}\text{B}$ dans la partie profonde du profil, tous les autres rapports isotopiques ou d'activité et toutes les concentrations ont des valeurs différentes entre les fractions <2 μm et les fractions totales. Les variations U, Li, B ayant été discutées dans le chapitre 4 de la thèse, nous nous focaliserons dans cette annexe sur la systématique des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra .

Sur la base des variations des concentrations en Th et en Ra dans les fractions <2 μm , on retrouve la distinction nette entre la partie profonde (200 à 100 cm de profondeur) et la partie de surface (100 à 0 cm de profondeur) du profil, comme pour les variations U, B et Li (chapitre 4). Dans la partie profonde, les concentrations en Th et en ^{226}Ra ne varient pas avec la profondeur, avec des concentrations autour de 20 ppm pour le Th et de 5000 ppq (fg/g) pour le Ra. Par contre dans la partie superficielle, les concentrations en Ra et Th diminuent progressivement de 1m de profondeur vers la surface, passant pour le Ra d'environ 7500 ppq (fg/g) à 100 cm de profondeur à 2500 ppq à 12,5 cm de profondeur, et pour le Th de 25 ppm à 100 cm de profondeur à 10 ppm à 12,5 cm de profondeur.

Les rapports d'activité ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) montrent également des différences entre les deux zones du profil. Dans la partie basse du profil, les rapports d'activité sont assez constants avec des rapports ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) compris entre 1,1 et 1,2 et des rapports ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) d'environ 1,2. Dans le niveau de surface, le rapport ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) est marqué par des variations significatives (1,25 à 1,65) sans lien avec la profondeur sauf peut-être pour les 3 échantillons de surface, pour lesquels on observe une diminution de ce rapport vers la surface. Le rapport ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) montre, quant à lui, la valeur la plus élevée (1,7) dans le niveau situé à 100 cm de profondeur. Dans les niveaux plus superficiels, le rapport passe de 1,05 à 1,3 avec une nette augmentation vers la surface. Comparées aux rapports isotopiques étudiés dans le chapitre 4, il apparaît pour ces niveaux de surface une assez bonne corrélation entre le rapport ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et le rapport ($^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$) et une anti-corrélation (ou une tendance de covariation négative) avec le $\delta^7\text{Li}$ (Figure 50, Figure 51 et Figure 52). Par contre les variations des rapports ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) sont découplées (Figure 53).

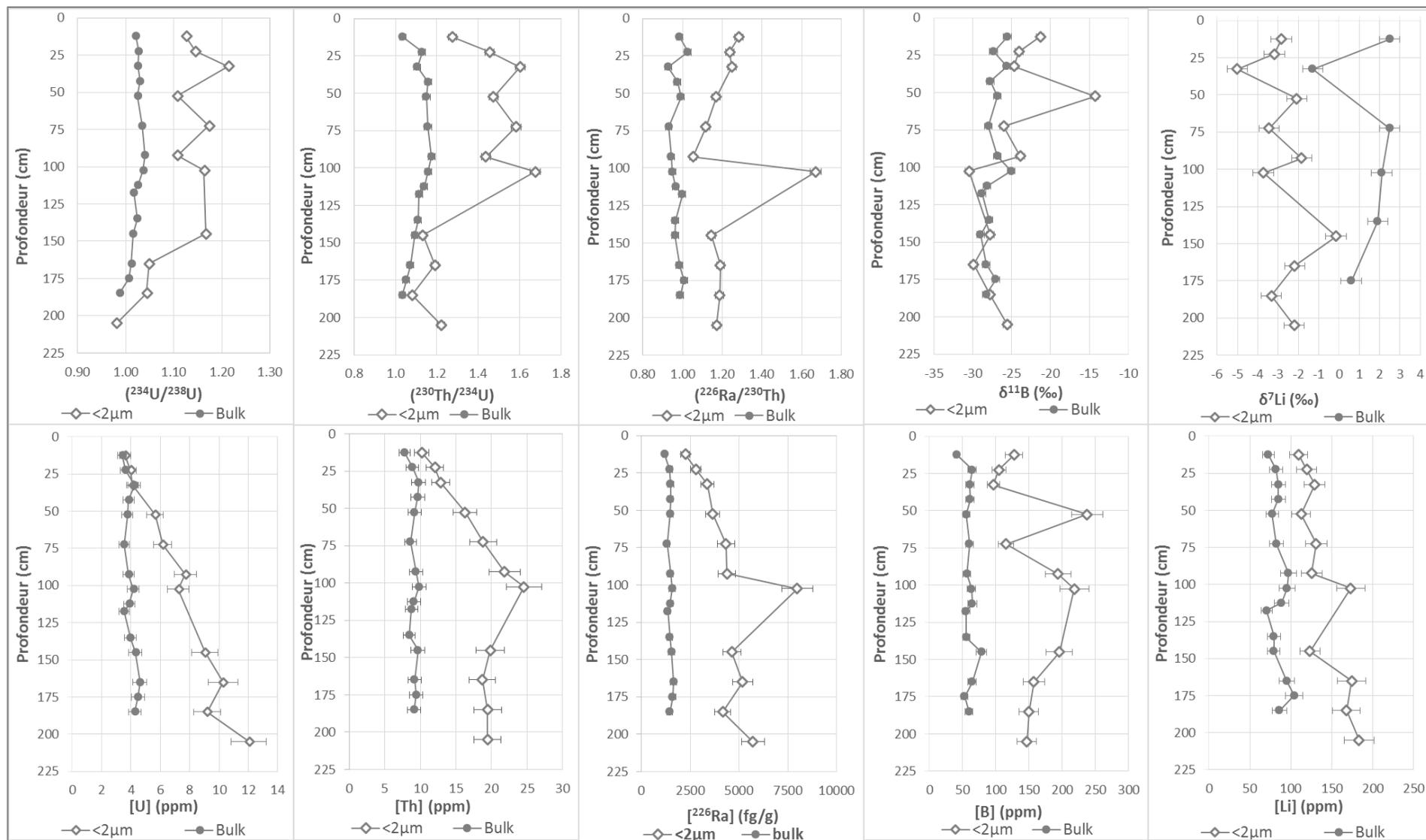


Figure 50 : Variation des différents outils isotopiques (U-Th-Ra, B et Li) dans le profil d'altération du Sommet en rapports isotopiques et en concentrations en fonction de la profondeur pour les fractions totales et les fractions <math><2\mu\text{m}</math> (les fractions totales en U-Th-Ra ont été analysées par J.Ackerer dans le cadre de son travail de thèse, les fractions totales en Li ont été analysées par le BRGM dans le cadre d'un partenariat entre le LhyGes et le BRGM).

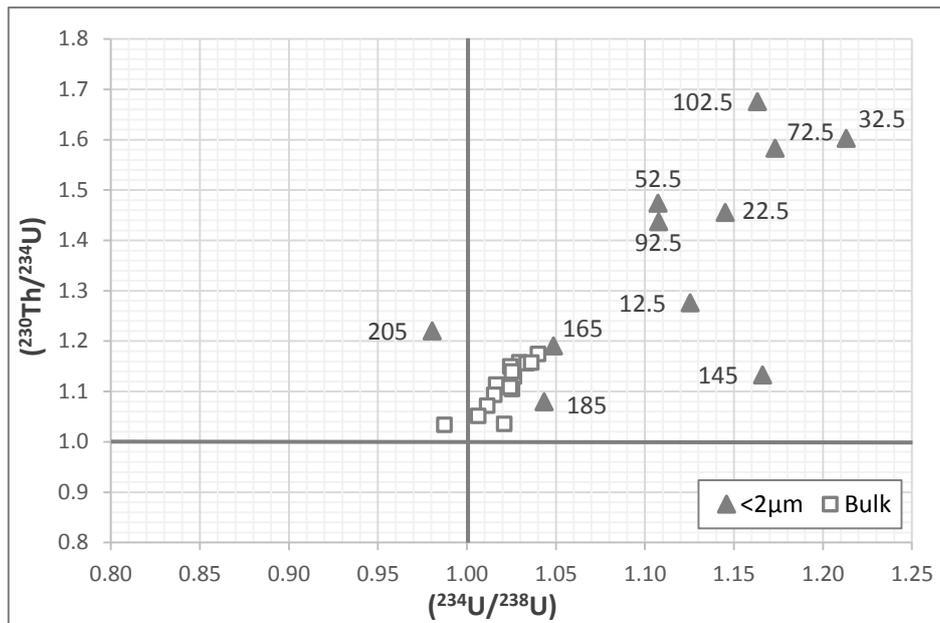


Figure 51 : Variation du (²³⁰Th/²³⁴U) en fonction du (²³⁴U/²³⁸U) des fractions totales et <2µm du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction <2µm sont indiquées sur le graphique.

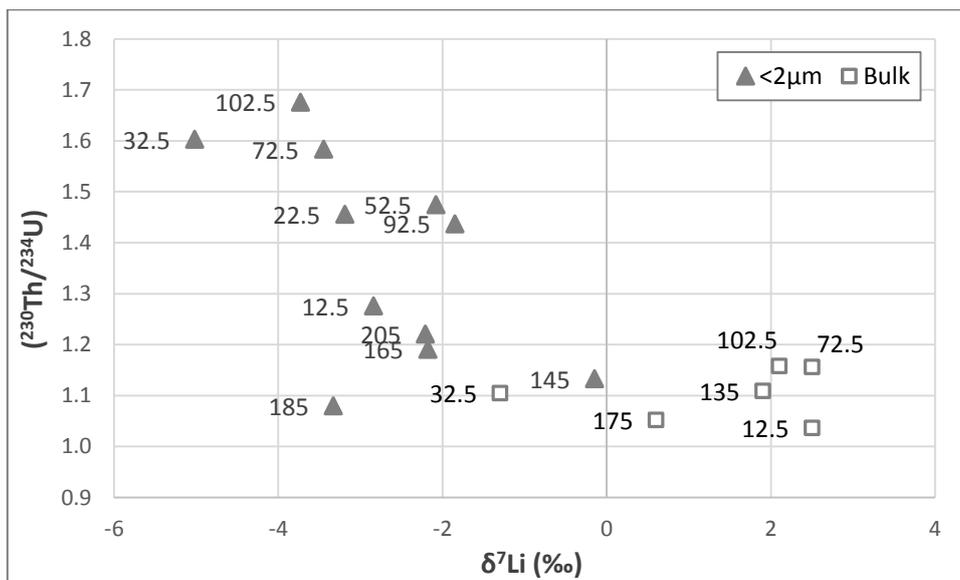


Figure 52 : Variation du (²³⁰Th/²³⁴U) en fonction du δ⁷Li (‰) des fractions totales et <2µm du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction <2µm sont indiquées sur le graphique.

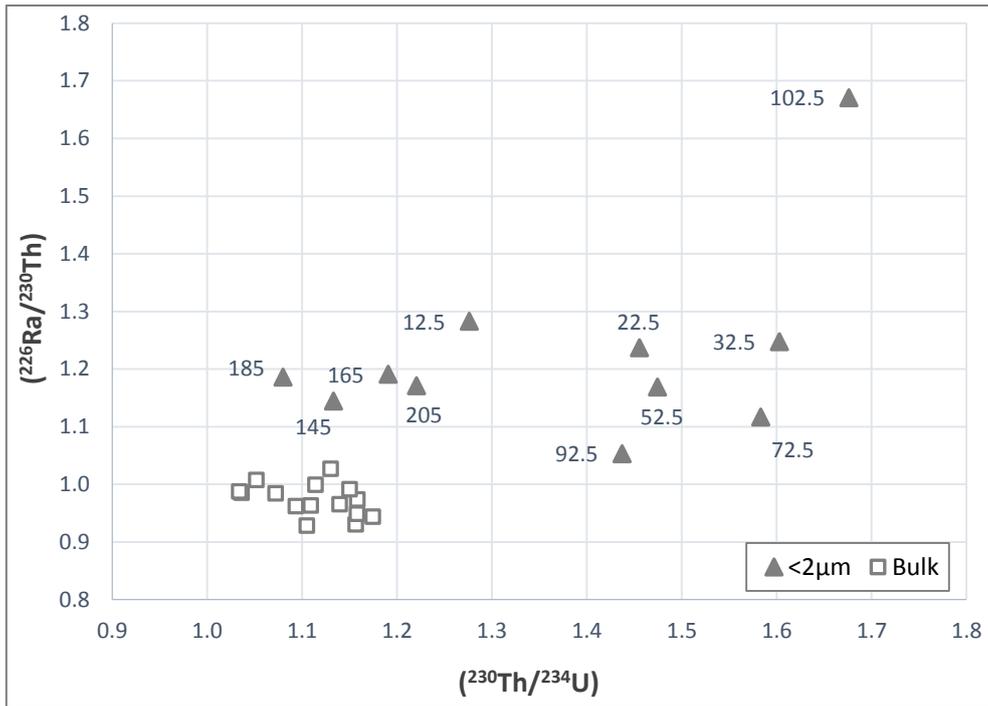


Figure 53 : Variation du ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) en fonction du ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

Ces tendances de corrélations pour les couches de surface suggèrent des mécanismes/processus similaires dans le contrôle de la variation des trois rapports isotopiques ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et $\delta^7\text{Li}$) avec la profondeur pour ces niveaux. Ces trois rapports isotopiques sont assez bien corrélés avec les rapports Al/Si ou Fe/Si, qui sont souvent utilisés comme traceur de la proportion des phases secondaires d'altération (argiles, oxydes hydroxydes de Fe et d'Al) par rapport aux phases primaires (Figures 54 et 55). Ces tendances confirmeraient ainsi que, dans ces niveaux de surface, la variabilité géochimique ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et $\delta^7\text{Li}$ des fractions $<2\mu\text{m}$ est essentiellement contrôlée par la proportion des phases minérales secondaires, d'origine pédogénique, par rapport aux phases primaires granitiques et/ou aux phases hydrothermales anciennes. L'absence de corrélation nette avec $\delta^{11}\text{B}$ pourrait s'expliquer par le fait que le rapport isotopique du B est assez fortement marqué par la variabilité isotopique des minéraux primaires et des minéraux hydrothermaux beaucoup plus que les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ou ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) qui perdent la mémoire des phénomènes de fractionnement U-Th plus vieux que 1 ou 2 millions d'années. Cette absence de corrélation pourrait aussi indiquer la contribution d'un composant affectant le budget du B et moins ceux de l'U, du Th, et du Li.

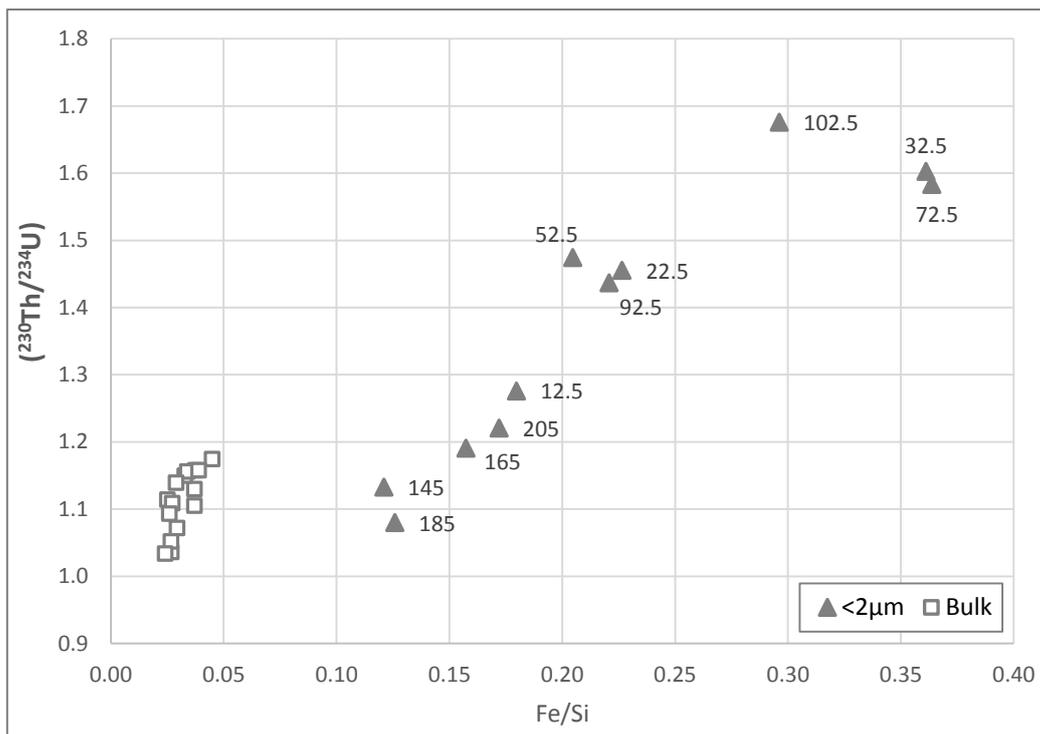


Figure 54 : Variation du $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ en fonction de Fe/Si des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

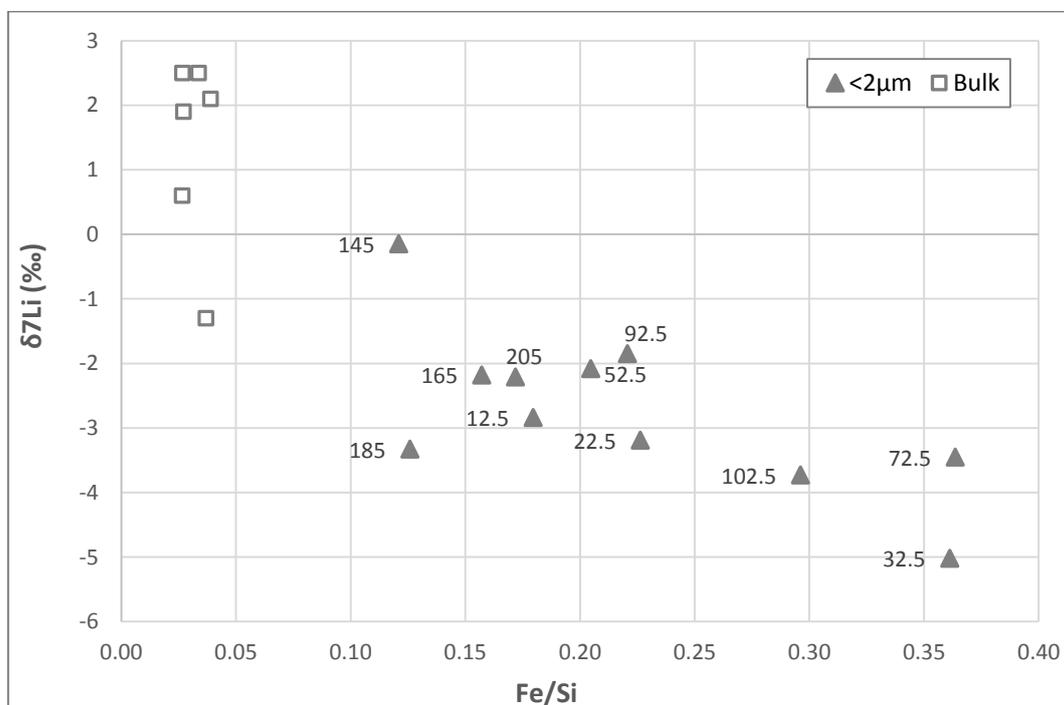


Figure 55 : Variation du $\delta^7\text{Li}$ (‰) en fonction de Fe/Si des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

Le point intéressant qui ressort assez nettement, quand on compare les données dans les diagrammes ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) vs. Al/Si ou ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) vs. Al/Si, est que la logique de variation proposée pour les couches de surface n'est pas directement applicable pour les niveaux plus profonds (Figure 56 et 57). Pour ces niveaux plus profonds, les variations de ces rapports sont assez importantes et non corrélées ou légèrement anti corrélées avec le rapport Al/Si. Cette différence se voit également assez nettement lorsque les données sont représentées dans le diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) vs. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) (Figure 58). Les 4 fractions <2 μm analysées en U-Th pour la zone profonde, s'alignent parallèlement à l'équiligne avec un rapport ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) >1, impliquant une perte d'U récente. Ces fractions sont également marquées par un rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) passant de valeurs supérieures à 1 dans le niveau de 145 cm de profondeur à une valeur inférieure à 1 dans le niveau de 205 cm (Figure 51). L'ensemble de ces données peut s'expliquer par un scénario de lessivage de minéraux proches de l'équilibre de ces fractions <2 μm , minéraux enrichis en U (par rapport au Th) et au rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) élevé par rapport aux fractions totales. Ce phénomène de lessivage doit être associé à une intégration d'un flux d'U au rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) >1 pour expliquer les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) >1 d'une partie de ces fractions. Les variations du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) avec la profondeur peuvent s'expliquer par une intensité décroissante de ce flux d'U avec la profondeur, suffisamment faible à 2 m de profondeur pour ne plus masquer la signature du lessivage d'U dans ce niveau profond et expliquer le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) <1 de la fraction <2 μm de ce niveau. Les phases enrichies en U et au rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) élevé qui subissent le lessivage dans ces niveaux profonds peuvent être des minéraux primaires enrichis en U par rapport au Th (apatite, zircons...) ou des minéraux secondaires formés lors des phases hydrothermales dans ces systèmes granitiques, ou lors de phases d'altération anciennes supérieures à 1 ou 2 Ma et ayant conduit à un enrichissement en U de minéraux secondaires profonds. L'étude de détail des phases minérales de ces roches devient nécessaire pour contraindre davantage les minéraux qui contrôlent les rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de ces fractions.

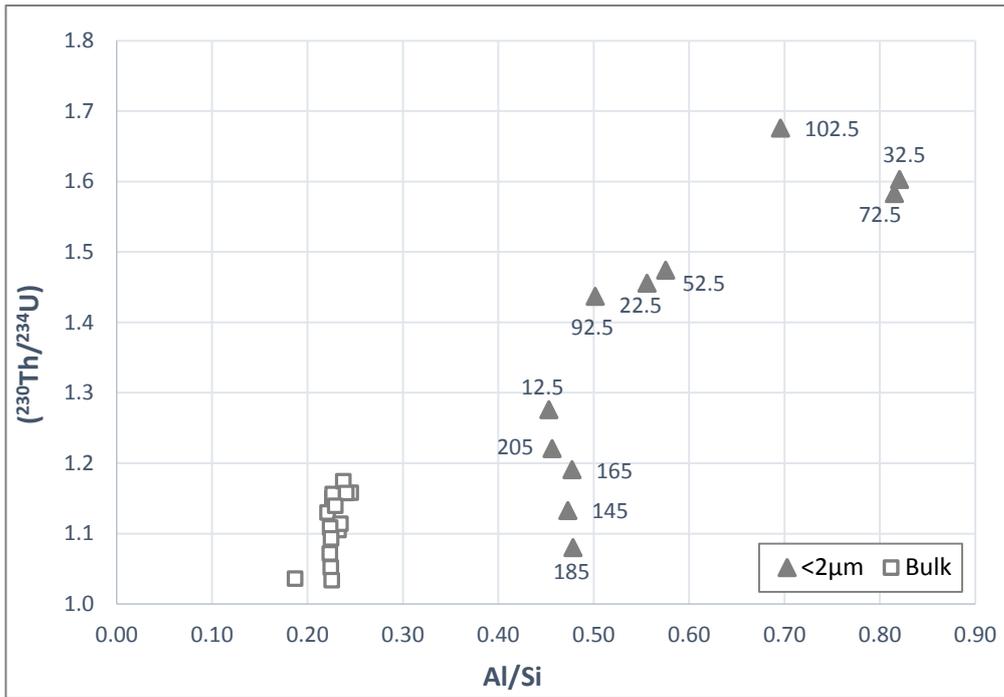


Figure 56 : Variation du $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ en fonction de Al/Si des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

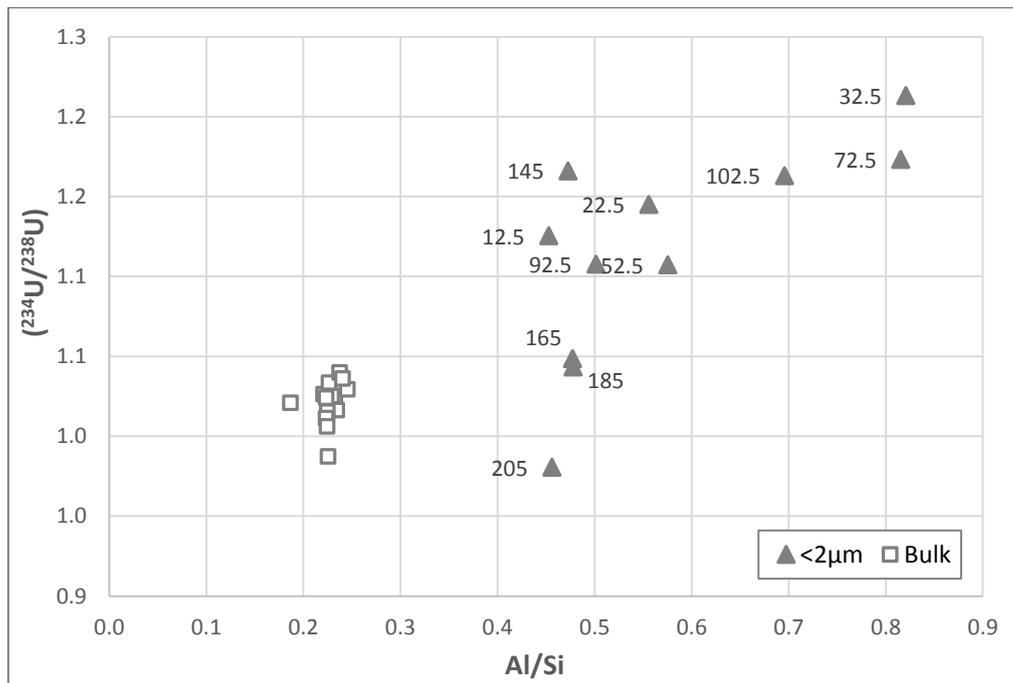


Figure 57 : Variation du $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ en fonction de Al/Si des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

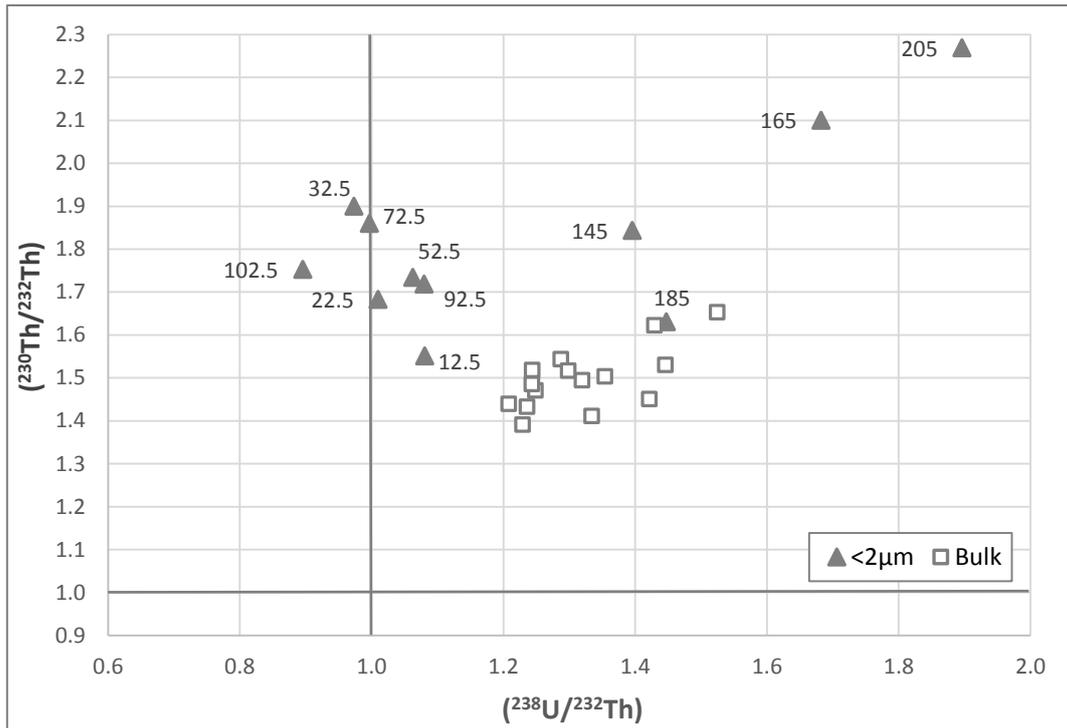


Figure 58 : Diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) vs. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) des fractions totales et $<2\mu\text{m}$ du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction $<2\mu\text{m}$ sont indiquées sur le graphique.

Cette logique observée sur la base des variations U-Th des fractions $<2\mu\text{m}$ semble se retrouver pour les fractions totales de la partie profonde du profil mais avec des amplitudes de variation beaucoup plus faibles et des valeurs ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) plus faibles que celles mesurées dans les fractions $<2\mu\text{m}$. On pourrait expliquer cette cohérence apparente en considérant que les déséquilibres portés par ces fractions totales sont ceux des phases $<2\mu\text{m}$ diluées par des fractions grossières proches de l'équilibre, ou avec des rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) <1 et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) >1 . La comparaison des données dans le diagramme ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) vs. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) est cohérente avec ce schéma (Figure 51) à condition d'admettre que le composant de dilution est différent du composant que met en évidence la signature U-Th-Ra de la phase $<2\mu\text{m}$ à 2 m de profondeur. Il faut clairement, pour expliquer les signatures U-Th des roches totales et des fractions $<2\mu\text{m}$, au moins trois composants aux signatures isotopiques différentes et contribuant de façon différente dans chacune des fractions.

Ce schéma à trois composants pourrait expliquer également la position des données dans le diagramme ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) vs. ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) (Figure 59), à condition à nouveau d'avoir comme pour le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), deux composants au rapport ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) bas.

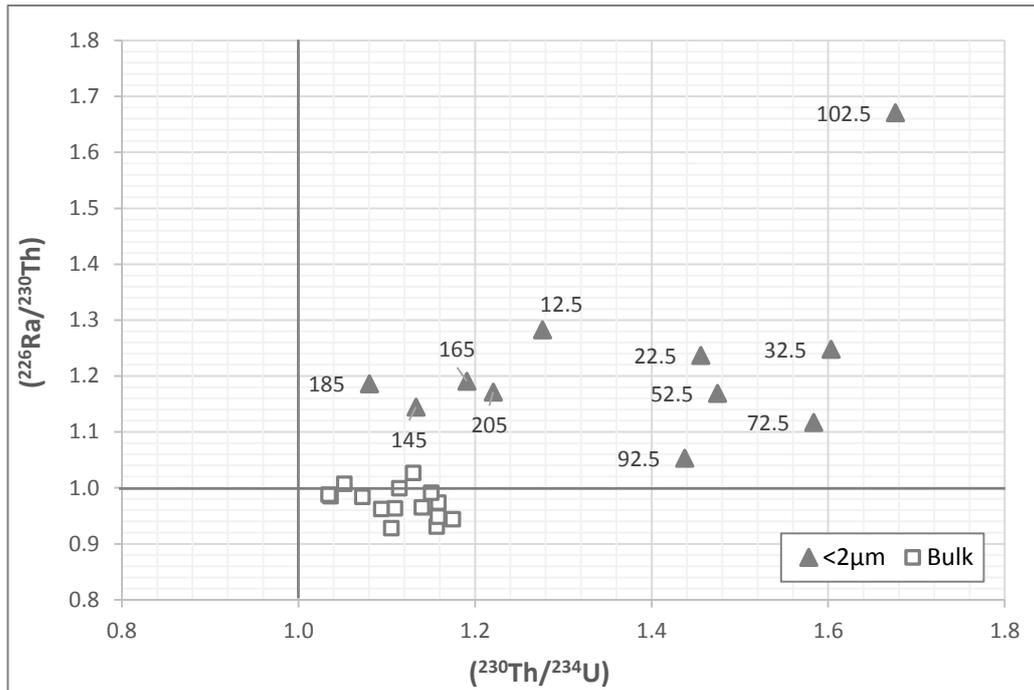


Figure 59 : Variation du $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ en fonction du $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ des fractions totales et <2µm du profil d'altération du Sommet. Les profondeurs (cm) des échantillons de la fraction <2µm sont indiquées sur le graphique.

Sur la base de ces résultats, nous confirmons ainsi que les signatures U-Th-Ra des roches totales et des fractions <2µm doivent s'expliquer par au moins 3 composants distincts enregistrant différemment les interactions eaux-roches de ces niveaux, en cohérence avec l'interprétation que nous avons donné sur la base de la systématique U-B-Li.

Pour les niveaux de surface, il apparaît un assez net découplage entre les variations des rapports $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ et les rapports $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ et $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ pour les fractions <2µm mais aussi pour les fractions totales (Figure 50). La corrélation observée entre le rapport $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ et le COT (Carbone Organique Totale ; % ; Figure 60), et l'absence de corrélation des rapports $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, $(^{230}\text{Th}/^{226}\text{Ra})$ et $\delta^7\text{Li}$ avec le COT, impliquent que le budget du Ra dans ces niveaux de surface est fortement affecté par un composé organique et non les autres éléments U, Th et Li. Ce composé organique est lié à la dégradation de la litière qui est fortement enrichie en Ra, et contient a priori peu d'U, de Th et de Li. Le radium oblige donc à envisager un composé de surface lié à la dégradation de la matière organique qui impacterait très peu les autres éléments et ne se retrouverait pas ou peu dans les niveaux plus profonds.

Sur la base de ces premières observations, il est apparu que pour intégrer le Ra dans le modèle, il faudrait modifier le composant pédogénique et le séparer en deux parties, une partie minérale et une partie pédogénique. Pour cette raison nous avons décidé dans un premier temps de nous focaliser

sur la modélisation des rapports isotopiques U, B, Li, et de ne pas inclure les rapports élémentaires (Al/Si, par exemple), ni les rapports d'activité du Th et du Ra. Cette étape sera une étape future qui dépasse le cadre de ce travail et qui imposera alors, si l'on veut inclure des éléments comme le Ra dont le budget est fortement affecté par le cycle de la végétation, d'augmenter le nombre de composants du modèle.

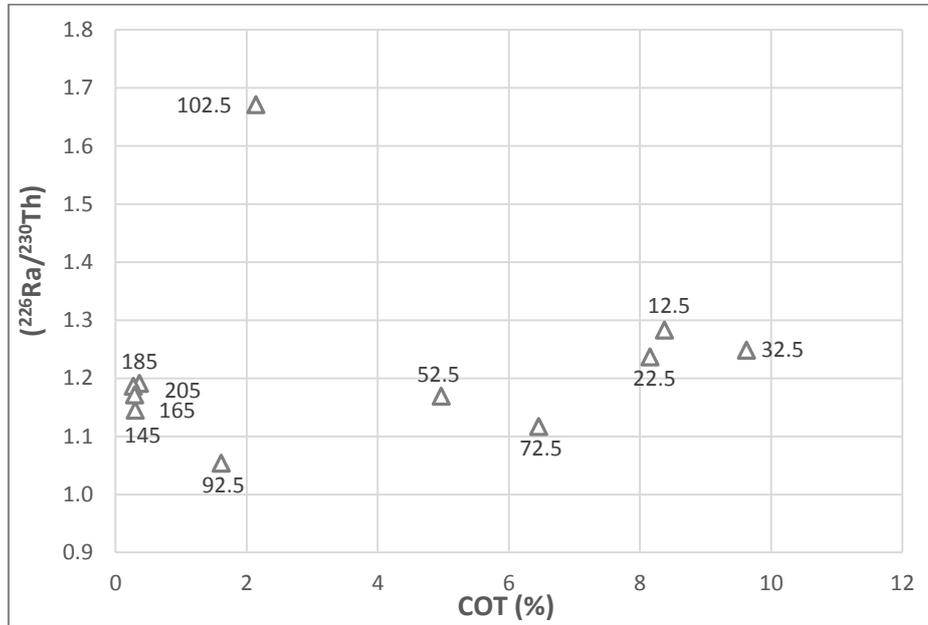


Figure 60 : Variation du (²²⁶Ra/²³⁰Th) en fonction de la proportion de carbone organique totale (COT ; %) dans les fractions <2μm du profil d'altération du Sommet, les profondeurs (cm) des échantillons sont indiquées sur le graphique.

3. Résultats de la détermination semi-quantitative par DRX des proportions des différents minéraux argileux de la fraction <math><2\mu\text{m}</math> du profil du Sommet.

	Echantillon	Profondeur (cm)	Kaolinite (%)	Illite-Mica (%)	Illite/Vermiculite (%)	Vermiculite (%)	Smectite (%)	Illite/Smectite (%)
Profil du Sommet	STR13-41	12,5	10	25			14	52
	STR13-43	22,5	11	20			12	57
	STR13-45	32,5	7	18	40	36		
	STR13-49	52,5	7	46	16	31		
	STR13-53	72,5	21	26	40	13		
	STR15-57	92,5	8	92				
	STR13-59	102,5	10	59	28	3		
	STR13-43B	145	8	68			10	14
	STR13-45B	165	3	57			32	7
	STR13-47B	185	5	52			32	11
STR13-49B	205	5	54			31	9	

4. Résultats d'analyses des éléments majeurs des fractions <math> < 2 \mu\text{m}</math> du profil d'altération du Sommet.

	Echantillon	Profondeur (cm)	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
Profil du Sommet	STR13-41	12,5	46,0	18,4	0,9		5,5	0,04	0,25	1,18	4,06	0,72
	STR13-43	22,5	41,5	20,4	0,9		6,3	0,07	0,27	1,13	4,32	1,33
	STR13-45	32,5	32,7	23,7	0,9		7,9	0,07	0,32	0,29	3,07	2,55
	STR13-49	52,5	41,9	21,3	0,8		5,7	0,14	0,24	1,31	4,32	1,48
	STR13-53	72,5	35,1	25,3	0,9	0,1	8,6	0,16	0,34	0,41	3,49	2,18
	STR15-57	92,5	46,5	20,6	1,0	0,1	6,9	0,11	0,24	1,39	4,65	0,74
	STR13-59	102,5	43,0	26,5	1,2	0,1	8,5	0,16	0,32	0,34	5,03	0,92
	STR13-43B	145	55,1	23,1	0,8	0,2	4,5	0,09	0,18	2,55	7,19	0,59
	STR13-45B	165	53,4	22,6	1,0	0,2	5,6	0,13	0,17	1,88	5,98	0,57
	STR13-47B	185	53,8	22,8	0,9	0,2	4,5	0,05	0,19	2,22	6,40	0,54
STR13-49B	205	54,3	21,9	1,0	0,2	6,3	0,08	0,17	1,97	5,79	0,56	

5. Résultats de la détermination semi-quantitative par DRX des proportions des différents minéraux de la fraction <math> < 2\mu\text{m}</math> du profil du Sommet.

	Echantillon	Profondeur (cm)	Albite	Illite-Montmorillonite	Quartz	Orthoclase	Muscovite	Microcline	Montmorillonite	Kaolinite	Hématite	Vermiculite	Hydrobiotite (illite-vermiculite)	Clinochlore
Profil du sommet	STR13-41	12,5	29,50	22,00	10,90	10,70	9,70	7,10	6,40	2,50	1,10			
	STR13-43	22,5	28,00	26,40	7,00	9,50	8,70	9,50	7,40	2,20	1,40			
	STR13-45	32,5	23,80		13,40	9,90	11,30	7,40		3,70	2,30	15,90	12,20	
	STR13-49	52,5	30,80		9,60	12,90	16,20	15,30		2,50	1,40	7,00	4,10	
	STR13-53	72,5	28,90		16,70	9,50	16,10	9,10		3,20	2,50	5,50	5,30	3,20
	STR15-57	92,5	34,60		12,50	11,40	22,40	9,70	3,80	3,10	2,60			
	STR13-59	102,5	21,70		13,50	11,50	26,70	7,80		4,40	2,50	4,40	3,50	4,00
	STR13-43B	145	32,80	8,90	11,00	11,50	17,70	11,80	2,80	2,00	1,40			
	STR13-45B	165	30,70	6,7	11,60	8,10	20,50	8,20	9,50	2,80	1,90			
	STR13-47B	185	26,60	8,5	8,50	9,20	22,80	7,00	12,80	3,10	1,80			
STR13-49B	205	31,30	4,30	11,40	12,50	18,30	8,60	9,40	2,10	2,10				

6. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions triées granulométriquement des profils HP, VP et des sédiments de fond.

Profil d'altération	Echantillon	Taille granulométrique	Profondeur (cm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	[B] (ppm)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	[Li] (ppm)	COT (%)
HP (2004)	30-40 cm	2<f<50 μm	35	-16,03	68,83			
	90-100 cm	2<f<50 μm	95	-17,71	67,67			
	30-40 cm	100<f<250 μm	35	-24,01	41,63			
	90-100 cm	100<f<250 μm	95	-23,96	52,69			
VP (2004)	30-40 cm	2<f<50 μm	35	-22,42	109,92			
	90-100 cm	2<f<50 μm	95	-22,20	97,73			
	30-40 cm	100<f<250 μm	35	-22,45	62,44			
	90-100 cm	100<f<250 μm	95	-20,96	57,00			
Sédiments de fond	STR15-1	2<f<53 μm	0	-26,32	134,38	-1,00	129,60	
	STR15-3	2<f<53 μm	0	-18,23	55,21		51,30	11,69
	STR13-2S	2<f<53 μm	0					4,68
	STR16-3	2<f<53 μm	0					3,77
	STR15-1	53<f<250 μm	0	-28,13	85,66	3,70	93,80	
	STR16-3	250 μm <f<2mm	0	-28,16	44,55	4,05	51,04	0,32
	STR15-1	250 μm <f<2mm	0	-26,34	49,76	3,10	79,70	
	STR15-1	2mm<f<6,5mm	0	-25,85	43,78		73,50	

7. Résultats des analyses en $\delta^{11}\text{B}$, [B], $\delta^7\text{Li}$, [Li] et Carbone Organique Total (COT) pour les fractions totales des profils d'altération de la Pente et du Sommets et des Sédiments de fond.

Profil d'altération	Echantillon	Profondeur (cm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	[B] (ppm)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	[Li] (ppm)	COT (%)
de la Pente	STR13-3	12,5	-22,47	39,24	1,90	76,40	
	STR13-6	27,5	-23,61	34,02	1,80	104,90	
	STR13-9	42,5	-25,35	38,11	0,00	85,70	
	STR13-12	57,5	-26,13	43,83		91,70	
	STR13-15	72,5	-25,30	48,33		97,70	
	STR13-18	87,5	-25,95	40,73	1,10	105,70	
	STR13-21	102,5	-26,92	32,87		91,90	
	STR13-24	117,5	-29,70	62,33	2,60	94,00	
	STR13-27	132,5	-27,31	62,46		133,10	
	STR13-30	147,5	-23,55	63,15	0,70	147,10	
	STR13-33	162,5	-24,31	69,69		144,20	
	STR13-36	177,5	-22,77	67,09	-0,30	177,20	
	STR13-26B	187,5	-21,50	48,40		168,20	
	STR13-27B	197,5	-21,81	34,29		137,20	
	STR13-28B	215	-19,99	32,17	4,80	131,60	
	STR13-29B	227,5	-20,82	28,95		129,60	
STR13-30B	237,5	-19,60	24,12		132,70		
du Sommet	STR13-41	12,5	-25,54	41,61	2,50	72,50	
	STR13-43	22,5	-27,32	64,23		82,00	
	STR13-45	32,5	-25,60	60,93	-1,30	84,90	
	STR13-47	42,5	-27,75	61,28		84,80	
	STR13-49	52,5	-26,84	55,69		77,40	
	STR13-53	72,5	-27,99	60,41	2,50	82,40	
	STR13-57	92,5	-26,82	56,40		97,20	
	STR13-59	102,5	-25,06	63,11	2,10	95,40	
	STR13-61	112,5	-28,16	64,49		88,50	
	STR13-41B	117,5	-28,82	54,97		70,60	
	STR13-42B	135	-27,91	55,65	1,90	79,30	
	STR13-43B	145	-28,97	78,19		79,20	
	STR13-45B	165	-28,27	64,12		95,00	
	STR13-46B	175	-27,04	52,96	0,60	104,10	
STR13-47B	185	-28,23	59,45		86,30		
Sédiments de fond	STR16-3 bulk	0	-27,50	44,83	3,94	54,76	0,25
	STR15-1 bulk	0	-25,43	45,16	2,50	77,30	
	STR15-2 bulk	0	-26,88	36,15		74,30	
	STR13-1S bulk	0	-26,89	50,17		73,70	
	STR13-2S bulk	0	-23,36	53,46	3,60	79,70	0,28
	STR13-3S bulk	0	-24,12	49,70		75,00	

Résumé

Cette thèse a répondu aux objectifs suivants :

Comparer de manière approfondie la réponse des différents outils isotopiques choisis (Li, B et U) durant l'altération chimique dans un profil déjà connu (e.g. le profil du Sommet sur le Bassin versant du Strengbach ; Ackerer, 2017) afin de dégager les mécanismes moteurs des fractionnements isotopiques de chacun de ces éléments pour faire le lien entre la réponse de ces outils lors de l'altération chimique et remonter ainsi au régime d'altération des roches.

Développer les observations réalisées sur le profil du Sommet et les appliquer sur cinq autres profils d'altération répartis sur l'ensemble du bassin versant en se concentrant sur la fraction $<2\mu\text{m}$. Cela permettra de voir si les observations faites dans le premier profil se retrouvent dans les autres profils et si nous sommes capables de remonter au régime d'altération

Etudier de manière préliminaire comment évolue le signal isotopique de l'altération chimique acquis dans les profils d'altération au cours du transport sédimentaire et s'il est possible de déterminer le régime d'altération d'un bassin versant à partir des sédiments de ce même bassin.

Résumé en anglais

This thesis answers the following objectives:

In-depth comparison of the response of various selected isotopic tools (Li, B and U) during chemical weathering in an already known profile (eg the Summit profile in the Strengbach watershed, Ackerer, 2017) to identify the driving mechanisms of isotopic fractionations of these elements to link the response of these tools compared to the chemical alteration to go back to the alteration regime.

Develop the observations made on the Summit profile and apply them to five other weathering profiles distributed over the entire watershed focusing on the $<2\mu\text{m}$ fraction. This will make it possible to see if the observations made in the first profile are found in the other profiles and if we are able to go back to the alteration regime.

Preliminarily investigate how the isotopic signal of chemical alteration acquired in alteration profiles evolves during the sediment transportation and if it is possible to determine the alteration regime of a watershed from its sediments.