



**HAL**  
open science

# Caractérisation géochimique et datation des circulations d'eaux profondes dans la zone critique : cas du bassin versant du Strengbach

Coralie Ranchoux

## ► To cite this version:

Coralie Ranchoux. Caractérisation géochimique et datation des circulations d'eaux profondes dans la zone critique : cas du bassin versant du Strengbach. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg, 2020. Français. NNT : 2020STRAH010 . tel-03227416

**HAL Id: tel-03227416**

**<https://theses.hal.science/tel-03227416v1>**

Submitted on 17 May 2021

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE  
L'ENVIRONNEMENT (ED413)**

**Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg**

**- UMR 7517**

# THÈSE

présentée par :

**Coralie Ranchoux**

Soutenue le : **25 mai 2020**

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

Discipline/ Spécialité : **Géochimie**

**Caractérisation géochimique et datation des circulations  
d'eaux profondes dans la zone critique : cas du bassin  
versant du Strengbach**

THÈSE dirigée par :

**CHABAUX François**

Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

**CONDOMINES Michel**

Professeur, université de Montpellier

**PETELET-GIRAUD Emmanuelle**

Ingénieur, BRGM, Orléans

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :

**AQUILINA Luc**

Professeur, université de Rennes

**RIHS Sophie**

Maître de conférences, université de Strasbourg

**SCHMITT Anne-Désirée**

Maître de conférences, université de Strasbourg



## Remerciements

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici. Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse François Chabaux pour m'avoir proposé et permis de réaliser cette thèse. Je te remercie pour l'aide que tu m'as apportée durant ces quatre années ensemble.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury, Michel Condomines, Emmanuelle Petelet-Giraud, Luc Aquilina, Sophie Rihs et Anne-Désirée Schmitt, pour avoir accepté de lire et juger mon manuscrit. Merci aussi pour les nombreux échanges intéressants qui ont pu avoir lieu avec chacun de vous. Merci également à Thierry Labasque, Virginie Vergnaud, Eliot Chaton, Frederick Gal et Philippe Negrel pour les discussions, leur aide et leur collaboration dans ce projet.

Je remercie également Éric, co-bureau de « courte » durée, pour m'avoir appris à dompter les signaux critiques du Triton, mais aussi et surtout pour avoir été toujours là pour répondre à chacune de mes questions ou pour entamer de grande discussion scientifique ou personnelle. Un grand merci aussi à Thierry pour m'avoir appris à faire des bonnes chimies séparatives, mais aussi pour avoir toujours une solution pour chacun des problèmes existants. Merci aussi à tous les membres du pôle analytique du LHyGeS, Colin, René, Mathieu, Amélie, Sophie, Pascal, Sylvain pour votre aide tout au long de mes nombreuses manipulations en laboratoire ou sur le terrain. Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger régulièrement sur mon travail de thèse notamment Daniel, Yann, Julien... Merci aussi à Marie-Claire et Nolwenn pour votre aide et votre soutien. Merci aussi au pôle informatique, Nicole et Alain, toujours présent pour venir en aide ainsi qu'à Rosite, Cathie, Cloé, Danièle, Betty et Yves. Enfin merci à tous les membres de l'équipe GICE puis BISE et plus généralement à tous les membres du laboratoire que je n'ai pas cité.

De plus, un grand merci à ceux qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces dernières années. Merci à Blandine et Arnaud d'être toujours là depuis 4 ans prêts à boire un verre ou partir en vacances à tout moment. Merci à mes amis rencontrés au laboratoire ou à Strasbourg, Mylène, Jean-Mi, Marianna, Abass, Gab, Solenn, Kévin, Aurélie, Fatima, Laurent, Piérig, Matthias, Justine, les doctorants géologues Flora, Simon, P.-O et mes colocos... Durant cette thèse, un grand nombre de doctorant ou post-doc ont aussi été là pour partager les galères autour d'un verre ou un repas, je les remercie donc tous.

Mes remerciements seront bien sur incomplets sans les membres de ma famille. Je remercie donc mes parents, Elzbieta et Jean-Philippe d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir encouragé. Plus généralement, merci à ma grande famille pour votre soutien et votre confiance sans failles. Un merci particulier pour mon frère Ben pour sa relecture attentive de mon manuscrit ; aujourd'hui tu es capable d'expliquer la zone critique à tout le monde ! Finally, I would like to thank Behshad, my best friend and partner, for always being there and for all his encouragements. Thank you also for our scientific discussions which allowed this work to go further.





# Sommaire

<b>Chapitre I : Introduction et contexte .....</b>	<b>1</b>
1. Contexte général .....	5
2. Objectifs de la thèse .....	8
3. Traceurs environnementaux utilisés .....	9
4. Organisation de la thèse .....	30
5. Bibliographie .....	32
<b>Chapitre II : Présentation du site du Strengbach, des forages et du choix des zones de prélèvements .....</b>	<b>43</b>
1. Présentation de la zone d'étude : le Bassin Versant du Strengbach .....	47
2. Historique et données relatives aux forages : .....	52
3. Résumé des informations importantes et choix des zones de prélèvement des eaux de forages .....	74
4. Bibliographie .....	79
<b>Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux .....</b>	<b>81</b>
1. Prélèvement et stockage .....	85
2. Analyses réalisées au LHyGeS .....	96
3. Prestations extérieures .....	107
4. Bibliographie .....	109
<b>Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France). .....</b>	<b>111</b>
Abstract: .....	116
1. Introduction .....	117
2. Site presentation and sampling procedure .....	118
3. Analytical techniques .....	121
4. Results .....	125
5. Discussion .....	145
6. Conclusion .....	163
References .....	164
Electronic Annex .....	169
<b>Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du <sup>4</sup>He, <sup>14</sup>C et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique .....</b>	<b>193</b>
Abstract: .....	197
1. Introduction .....	198
2. Material and methods .....	199
3. Results .....	202
4. Discussion .....	210
5. Conclusion .....	228
References .....	229
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>235</b>
<b>Chapitre Annexe: Taux d'altération et de dénudation de deux nouveaux profils de sols .....</b>	<b>243</b>
1. Introduction - mise en contexte .....	247
2. Méthode .....	248
3. Résultats et interprétations préliminaires .....	257
4. Bibliographie .....	278
Table des figures .....	281
Table des tableaux .....	287



# Chapitre I : Introduction et contexte



## Table des matières

1. Contexte général .....	5
2. Objectifs de la thèse .....	8
3. Traceurs environnementaux utilisés .....	9
3.1. Les traceurs des interactions eaux-roches .....	9
3.1.1. Les rapports isotopiques du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et du néodyme $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ .....	9
3.1.2. Rapport d'activité de l'uranium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) .....	10
3.2. Les traceurs du temps de résidence des eaux .....	14
3.2.1. Les chlorofluorocarbones et l'hexafluorure de soufre .....	14
3.2.1.1. Généralité .....	14
3.2.1.2. Facteurs pouvant influencer la datation .....	20
3.2.1.2.1. La conversion : .....	20
3.2.1.2.2. Facteur influençant les concentrations : .....	21
3.2.2. Le carbone 14 ( $^{14}\text{C}$ ) .....	23
3.2.3. L'hélium 4 .....	25
3.3. Traceurs pour la caractérisation des processus de recharges .....	26
3.3.1. Gaz nobles .....	26
3.3.2. Isotopes stables de la molécule d'eau ( $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ ) .....	27
4. Organisation de la thèse .....	30
5. Bibliographie .....	32



## 1. Contexte général

De nos jours, l'impact des activités anthropiques sur notre environnement est un sujet d'actualité et n'est plus une question. En effet, au cours de ces dernières années la multiplication des phénomènes de changement climatique, de contamination chimique ou de problèmes d'accès aux ressources en eaux sont autant d'exemples illustrant l'influence sur la planète des activités humaines. Dans ce contexte, la communauté scientifique s'efforce de proposer des solutions afin de mieux comprendre et gérer l'évolution de la Terre. Pour cela, la National Research Council Committee des États-Unis a proposé dans son rapport sur l'avenir des géosciences en 2001 la notion de « zone critique » (ZC). Cette zone est définie comme la couche solide la plus externe de la Terre solide où se produisent la plupart des interactions entre la roche, le sol, l'eau, l'air et les organismes vivants (NRC, 2001). Ainsi, cette notion fait le lien entre les différentes sciences qui étudient la surface terrestre. Son étude implique alors le besoin de favoriser une approche pluridisciplinaire liant les aspects chimiques, physiques, biologiques mais aussi temporels et spatiaux.

En France, la communauté scientifique spécialisée sur la zone critique s'est regroupée autour de nombreux réseaux et infrastructures. En particulier, l'infrastructure de recherche national OZCAR (Observatoires de zones critiques : recherche et application) créée en 2016, regroupe la plupart des sites d'observation français dédiés à l'observation et au suivi de la zone critique. Ses thématiques de recherche se regroupent autour de trois problématiques clés concernant (i) l'architecture de la zone critique, (ii) les cycles biogéochimiques et la propagation de sédiments et/ou de contaminants à travers la ZC et (iii) les réponses et réactions aux perturbations biologiques, climatiques et géologiques et au changement global qui affectent cette ZC. Afin de répondre à ces problématiques générales, la détermination des différents compartiments de la zone critique est importante. En particulier, l'extension verticale de la ZC est une question toujours en suspens parmi la communauté scientifique. La définition initiale de la ZC (NRC, 2001) définissait la limite inférieure par le fond de l'aquifère, lorsque la roche mère est atteinte (Figure 1). Toutefois, cette limite peut atteindre des profondeurs comprises entre plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres, c'est-à-dire des profondeurs bien plus grandes que les quelques mètres classiquement étudiés lorsque l'on s'intéresse aux processus d'altération (Holbroock et al. 2019). L'étude de cette zone profonde nécessite de disposer de moyens d'investigation indirects que peuvent offrir certaines approches géophysiques ou de zones d'observation directe.



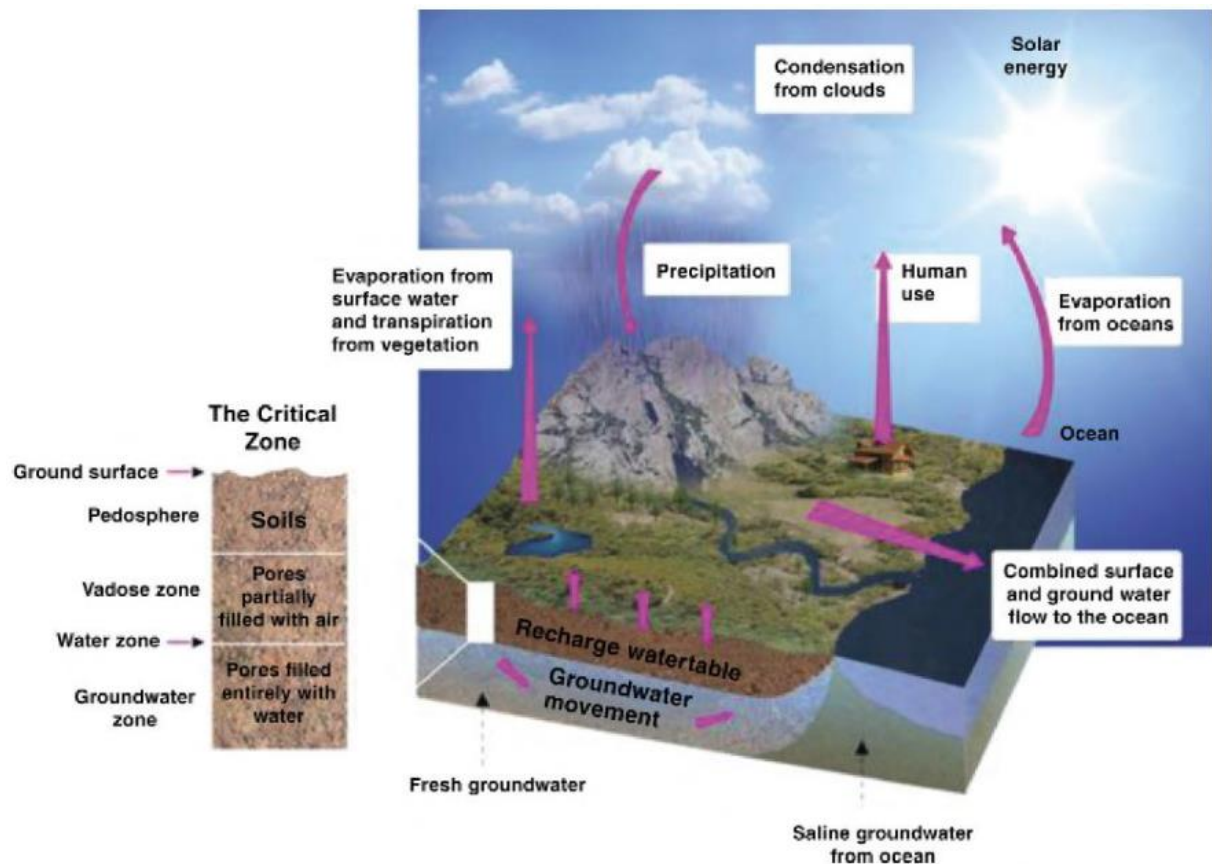


Figure 1: Représentation schématique de la Zone Critique, depuis le sommet de la canopée jusqu'au fond de l'aquifère (Giardino et Houser, 2015)

Au sein d'OZCAR, le RBV (réseau de bassin versant, créé en 2010) et le H+ (Réseau National de sites Hydrogéologiques) ont proposé un projet commun CRITEX (2013-2020) permettant de développer les outils et les techniques analytiques de la zone critique. Antérieurement à ce projet, la structure REALIZE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement, 2003-2013) financée par deux Contrats de Projets Etat-Région (CPER) avait regroupé les différents acteurs scientifiques Alsaciens dans le domaine de l'environnement. Cette structure avait notamment favorisé la modernisation des laboratoires, leur permettant d'être au meilleur niveau international, mais également de compléter les équipements de terrain des sites pilotes sur les études environnementales dans la région afin d'obtenir de meilleures acquisitions de terrain. Ce fut le cas en particulier du site du bassin versant du Strengbach labellisé service d'observation de l'INSU et connu sous le nom d'OHGE (Observatoire Hydro-Géochimique de l'Environnement). Celui-ci a été équipé au cours des années 2012-2014 de forages et piézomètres, financés principalement par le CPER REALIZE (2007-2014), complétés par des dotations du CNRS et de CRITEX. Ces forages permettent d'atteindre différentes profondeurs allant de 15 à 120 m. L'ensemble de ces ouvrages et leurs carottes associées donnent donc un accès direct à la zone critique profonde du bassin versant du Strengbach, rendant possible l'étude des circulations des eaux et des interactions eaux-roches qui s'y produisent.

L'étude des eaux profondes peut se faire par différentes approches. Une de ces approches consiste en l'estimation des temps de résidence des eaux, c'est-à-dire le temps écoulé entre le moment de l'infiltration dans le sol jusqu'au moment où l'eau est prélevée, que ce soit dans le milieu naturel (sources, ruisseaux) ou dans les ouvrages (forages). Connaître les temps de résidence des eaux souterraines et les vitesses d'écoulement est crucial pour une meilleure gestion des ressources en eau que ce soit quantitativement - i.e. problématique de surexploitation des nappes - (Custodio, 2002) ou qualitativement - i.e. impact face à une pollution, vulnérabilité des aquifères - (Barber et al., 1993 ; Taylor et al., 2004 ; Meyzonnat et al., 2016).

L'estimation des temps de résidence des eaux souterraines peut se faire par des approches physiques ou chimiques. Le premier type d'approche utilise la loi de Darcy pour calculer la vitesse des écoulements, puis prédit le gradient d'âge (Bethke et Johnson, 2008). Elle se base sur les caractéristiques physiques du milieu tel que la conductivité hydraulique. L'approche chimique est indépendante de l'approche physique. Elle consiste à estimer les temps de résidence à partir d'un traceur qui peut être un isotope radioactif ou radiogénique, ou d'un isotope ou d'une molécule qui marque un événement anthropique, comme les essais d'armes nucléaires (Bethke et Johnson, 2008). Le temps de résidence est ensuite estimé à partir de la vitesse à laquelle les isotopes se désintègrent ou s'accumulent, ou du temps écoulé depuis l'événement. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les deux approches produisent des résultats très différents et donc donnent des interprétations contrastées des temps de résidence d'un même bassin (par exemple Drimmie et al., 1991 ; Mazor et Nativ 1992 ; Pinti et Marty 1998). Ceci a amené les hydrologues à affiner la notion du temps de résidence comme « la moyenne de temps passé par l'ensemble des molécules d'eaux d'un échantillon dans le sous-sol » (Bethke et Johnson, 2008).

L'approche chimique consiste donc en l'analyse des concentrations ou des activités d'un traceur donné. Dans des systèmes à fortes porosités tels que les milieux karstiques, les temps de résidence sont faibles et mesurables, de l'ordre de quelques jours à quelques mois. Dans ces contextes, la détermination des temps de résidence des eaux peut se faire via l'injection de traceurs artificiels tels que les traceurs fluorescents (fluorescéine, éosine, naphthionate). Dans les systèmes moins poreux, tels que les roches granitiques, les temps de résidence sont supérieurs à l'échelle de temps humaine. Injecter un traceur dans ces systèmes et obtenir une réponse à ce signal est donc impossible à notre échelle. L'utilisation de traceurs naturels et/ou anthropiques anciens (ex : pollution atmosphérique) est donc nécessaire pour l'estimation des temps de résidence. Les traceurs naturels sont nombreux, et couvrent ensemble une large gamme de temps (Figure 2).

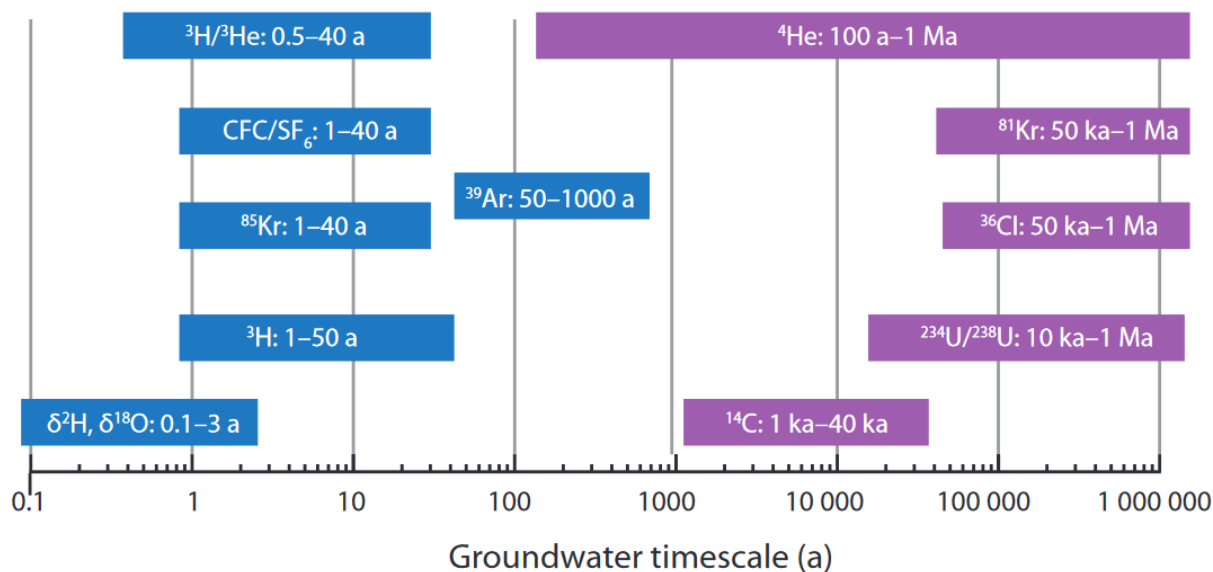


Figure 2: Traceurs isotopiques et chimiques utilisés pour estimer l'âge des eaux souterraines (D'après P.K. Aggarwal, 2013)

De plus, l'eau qui aura circulé dans un temps plus ou moins long va dans tous les cas interagir avec la roche, apportant des informations concernant les processus d'altération dans les systèmes traversés. Ainsi, la dissolution, la précipitation, les échanges ioniques, l'hydrolyse... sont des processus qui vont laisser des traces sur la signature chimique de la masse d'eau étudiée. L'étude des signatures des différents types d'eau existants sur un bassin versant permet d'intégrer tous les processus qui s'y produisent et de déterminer les facteurs dominants contrôlant leur signal géochimique. Rassemblées, ces signatures vont donc permettre d'estimer le temps de résidence des masses d'eaux souterraines dans un aquifère et vont apporter des informations concernant le contexte d'altération.

## 2. Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse s'intègre dans la thématique générale de l'étude de la zone critique profonde dont l'objectif principal est de mieux comprendre les processus d'altération profonds- i.e. supérieurs aux quelques premiers mètres classiquement étudiés. Il se focalise sur l'étude du bassin versant du Strengbach, où la présence de piézomètres (15m de profondeur) et de forages (50 à 120 m de profondeur) permettent d'étudier les processus profonds. La présence de ces ouvrages, dont trois ont été carottés, nous permet alors d'observer deux types de données ; d'une part, la roche -via les carottes- et d'autre part, les eaux présentes dans les forages sur le site.

Ce travail se concentre sur l'étude des eaux de forages, et plus particulièrement sur l'étude des variations à la fois temporelles et spatiales de la composition géochimique et isotopique des eaux profondes collectées dans les forages et piézomètres du bassin. L'objectif est de comprendre l'origine et la signification de ces variations par rapport aux caractéristiques des eaux de surface dont le

comportement hydrologique (Weill et al., submitted ; Viville et al., 2006) et les processus géochimiques (Ackerer et al., 2018 ; 2019, Pierret et al., 2014) superficiels sont bien documentés et plus étudiés. Ainsi, nous chercherons à (i) apporter des informations sur les différents types de circulation dans les roches granitiques à travers l'étude des eaux de surface et de forages, (ii) de caractériser les différentes signatures des eaux profondes et (iii) d'identifier l'origine de ces signatures.

L'originalité de ce travail repose sur la combinaison de nombreux outils géochimiques. La caractérisation des interactions eaux-roches a mobilisé les outils géochimiques traditionnellement analysés au LHyGeS, à savoir la détermination de la composition chimique élémentaire des eaux et la détermination de leur composition isotopique en U, Sr et Nd ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )). En parallèle, la datation des eaux a été abordée quant à elle par l'étude des CFCs-SF<sub>6</sub> dans un premier temps, complétée par l'analyse des isotopes de l'hélium, du carbone 14 et des isotopes stables de la molécule d'eau (oxygène et hydrogène). Cette étude de datation s'est effectuée dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Rennes et du BRGM Orléans. L'ensemble de ces outils sont présentés dans la partie ci-dessous.

### 3. Traceurs environnementaux utilisés

Parmi la multitude des traceurs existants (par exemple ceux présentés en Figure 2), il a été choisi dans la thèse, outre l'analyse des concentrations en éléments majeurs et en traces, de nous concentrer sur des traceurs des interactions eaux-roches (composition isotopique en U, Sr et Nd), des traceurs des temps de résidence (CFCs-SF<sub>6</sub>,  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$ ) et des traceurs permettant de caractériser les processus de recharge (gaz noble Ne, Ar, Kr et Xe et isotope stable de l'eau  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ). Ceux-ci sont présentés dans cette partie.

#### 3.1. Les traceurs des interactions eaux-roches

##### 3.1.1. Les rapports isotopiques du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et du néodyme $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$

Il existe 35 isotopes du strontium (Sr) allant de la masse 73 à 107. Parmi eux, les isotopes  $^{84}\text{Sr}$  (0,56 %),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86 %),  $^{87}\text{Sr}$  (7,00 %) et  $^{88}\text{Sr}$  (82,58 %) (DeLaerter et al., 2003 ; Meija et al., 2016) représentent la totalité du strontium naturel et sont considérés comme stables. Le  $^{87}\text{Sr}$  est également naturellement radiogénique, provenant de la désintégration radioactive  $\beta$  du  $^{87}\text{Rb}$  (temps de demi-vie  $t_{1/2} = 4,88 \times 10^{10}$  années (Faure 1986)). Toutefois, l'effet du fractionnement sur le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dû à cette décroissance radioactive est généralement considéré comme faible étant donné la courte échelle de temps à laquelle ces processus sont étudiés en géochimie environnementale par rapport à la période de décroissance du rubidium (Négrell et coll., 2004).

Le néodyme (Nd) possède 7 isotopes stables, à savoir le  $^{142}\text{Nd}$  (27,13 %), le  $^{143}\text{Nd}$  (12,18 %), le  $^{144}\text{Nd}$  (23,80 %), le  $^{145}\text{Nd}$  (8,30 %), le  $^{146}\text{Nd}$  (17,19 %), le  $^{148}\text{Nd}$  (5,76 %) et enfin le  $^{150}\text{Nd}$  (5,64 %). De même que pour le  $^{87}\text{Sr}$ , le  $^{143}\text{Nd}$  est aussi radiogénique et provient de la désintégration radioactive de l'isotope  $^{147}\text{Sm}$  (samarium).

Les rapports isotopiques du strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et du néodyme  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$  dans un fluide sont directement reliés à la composition isotopique du minéral ou de l'association minérale avec lequel le fluide a interagi. En effet, il n'y a pas de fractionnement de ces isotopes lié à la différence de masse lors de la dissolution des minéraux et de la précipitation des minéraux secondaires. Chaque minéral aura sa propre signature en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ , liée à son contexte de formation. De ce fait, ces rapports, utilisés seuls ou combinés, sont largement exploités comme traceurs des sources. En effet, ils alimentent en particules solides ou en éléments dissous les systèmes hydrologiques (Singh et al., 2006 ; Yani, 2006 ; Galy et al., 2010) et permettent de faire état de l'altération chimique des roches (Edmond, 1992 ; Kessarkar et al., 2003 ; Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Aubert et al., 2001 ; Blum et Erel, 1997).

### 3.1.2. Rapport d'activité de l'uranium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )

Dans le milieu naturel, il existe trois chaînes de décroissance radioactive (Figure 3). Les nucléides pères sont les isotopes de l'uranium (U) et du thorium (Th) ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ ) avec en fin de chaîne les isotopes du plomb (Pb) (respectivement  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ). Ces trois isotopes ont des temps de demi-vies ( $T_{1/2}$ ) importants, supérieurs à  $10^8$  ans. Le principe de désintégration est basé, pour une chaîne radioactive donnée, sur la désintégration d'un isotope père dans un noyau fils, suivant une loi de cinétique de premier ordre. Lorsque les descendants conservent un état non perturbé pendant environ six fois la demi-vie du nucléide intermédiaire, alors l'état d'équilibre séculaire est atteint. Les taux de décroissance et de production de chaque isotope vont donc s'équilibrer jusqu'à ce que toutes les activités des nucléides de la chaîne deviennent égales entre elles. L'activité, notée généralement entre parenthèses, correspond au nombre d'atomes N multiplié par  $\lambda$  la constante de désintégration de l'isotope. La constante de désintégration est inversement proportionnelle au temps de demi-vie ( $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ ). Ainsi, à l'équilibre, l'activité de l'isotope père est égale à celle de ces descendants, et leur rapport d'activité est égal à 1 (Bourdon et al., 2003). Pour la série de  $^{238}\text{U}$ , on aura donc :

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

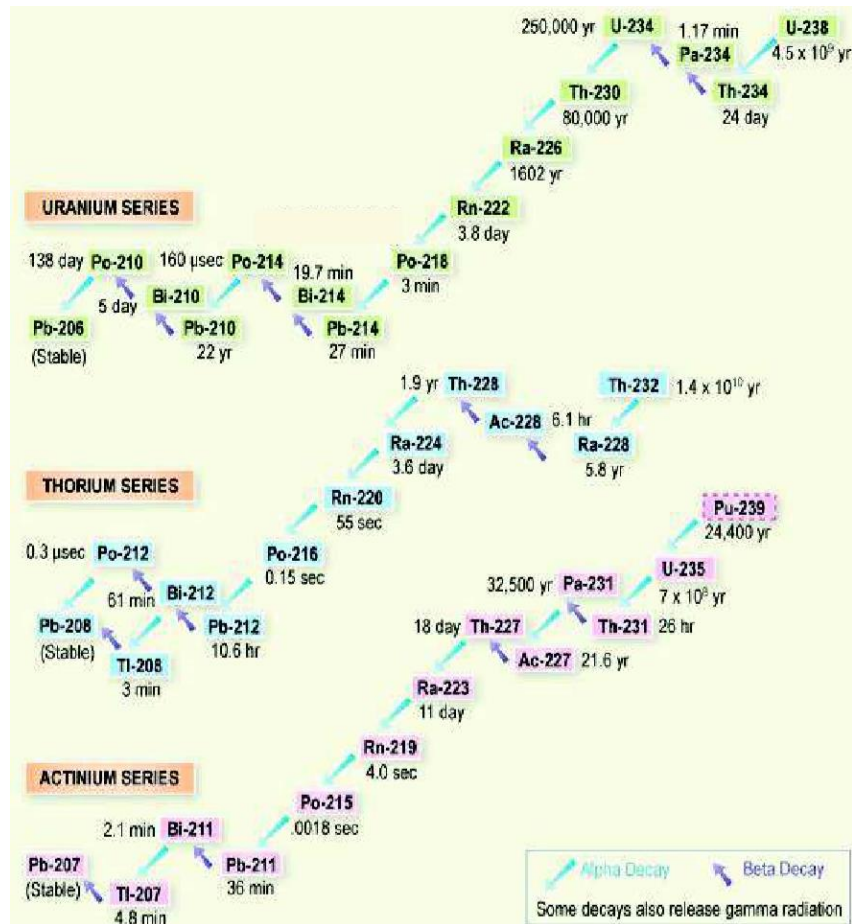


Figure 3: Schéma des séries radioactives de <sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th et <sup>234</sup>U (Bosia, 2016)

Une des conditions d'atteinte de cet état d'équilibre est de le considérer dans un système fermé. Inversement, si le système est ouvert, alors du fractionnement peut avoir lieu et les rapports d'équilibre seront différents de 1. Le système est dans ce cas en état de déséquilibre radioactif. Cet état est perturbé, de telle sorte que lorsque le système est à nouveau fermé, le milieu tend à revenir dans son état d'équilibre dans un temps estimé à 5-6 fois le temps de demi-vie de l'isotope fils. Le retour à l'équilibre se fait donc en un temps différent pour chacun des couples père-fils de la chaîne, avec par exemple une durée de 1,4 Ma pour le couple <sup>234</sup>U-<sup>238</sup>U et de 400 Ka pour le couple <sup>230</sup>Th-<sup>234</sup>U. La mesure des déséquilibres peut donc fournir d'importantes informations quant au processus qui les ont induits. Ainsi, ces déséquilibres sont de bons outils pour l'étude des processus d'altération ou de dissolution/précipitation, mais peuvent aussi être utilisés comme geochronomètres pour le calcul des taux d'altération et d'érosion (e.g., Dequincey et al., 2002 ; Chabaux et al., 2003 ; 2013 ; Granet et al., 2007 ; 2010 ; Pelt et al., 2008 ; Ma et al., 2010 ; Ackerer et al., 2016). De plus, dans les systèmes aqueux aérobie, les mesures d'activité (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ont été utilisées pour suivre le flux d'eau de rivière et d'eaux souterraines (Plater et al., 1992; Porcelli et Swarzenski, 2003; Sarin et al., 1990 ; Tuzova, 1986; Tuzova et Novikov, 1991 ; Riotte et Chabaux 1999 ; Tricca et al., 1999 ; Chabaux et al., 2001). De plus, les

déséquilibres de l'uranium peuvent être utilisés pour quantifier les mélanges des eaux de surface et des eaux souterraines (Briél, 1976) et identifier les arrivées d'eau souterraine dans les eaux de surface (Riotte et al Chabaux, 1999 ; Riotte et al., 2003 ; Durand et al., 2005). Enfin, les déséquilibres de l'uranium ont été utilisés comme outils de datation des eaux souterraines anciennes (Andrews et al., 1982; Andrews et Kay, 1983; Barr et al., 1979; Cowart et Osmond, 1974; Fröhlich et al., 1984 ; Ivanovich et al., 1991 ; Kigoshi , 1973; Kronfeld et Adams, 1974; Pearson et al., 1983) ou afin de mieux contraindre ces temps de résidence (Méjean et al., 2016 ; 2017).

Le travail de thèse s'est focalisé sur l'uranium dissous et le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) dans les eaux. Ainsi la suite de cette partie se focalise principalement sur l'uranium.

Trois isotopes naturels de l'uranium (famille des actinides) sont présents dans l'environnement, à savoir l' $^{238}\text{U}$ , l'  $^{235}\text{U}$  et l' $^{234}\text{U}$  représentant respectivement 99,27%, 0,72% et  $5,50 \cdot 10^{-3}$  % de l'uranium total naturel. L'uranium est présent dans certains minéraux tels que l'uranite, la monazite, le zircon ou l'apatite sous forme d'éléments en traces.

Il existe dans le milieu naturel deux types de fractionnement, liés à la fois aux processus de décroissance radioactive et à la variabilité de leurs propriétés chimiques. Ainsi on trouve le fractionnement dû à la désintégration radioactive, c'est-à-dire le recul- $\alpha$  et le fractionnement dû aux propriétés chimiques des radionucléides en solution.

Le fractionnement dû à la désintégration radioactive : Les désintégrations radioactives d'un nucléide père en un nucléide fils se font via des désintégrations  $\alpha$  ou  $\beta$ . Dans le cas des désintégrations  $\alpha$  (par exemple la désintégration de  $^{238}\text{U}$  en  $^{234}\text{Th}$ ), une particule d'hélium ( $\text{He}^{2+}$ ) est émise. L'énergie cinétique provoquée par cette désintégration est en grande partie absorbée par les particules éjectées, ou est distribuée au nucléide fils. Ceci provoque le déplacement (d'environ 20 – 60 nm, Harvey, 1962; Barillon et al., 2005 ; DePaolo et al., 2006 ; Chabaux et al., 2008) du nucléide fils, appelé recul  $\alpha$ . Le déplacement peut avoir lieu hors du minéral si la distance est suffisante (cas 1 Figure 4) ou dans le minéral (cas 2 sur Figure 4). Dans le cas d'un déplacement dans le minéral, la réaction endommage le réseau cristallin, ce qui à terme favorisera le lessivage préférentiel du nucléide fils. Dans le cas de l' $^{238}\text{U}$ , le nucléide fils est le  $^{234}\text{Th}$ . Celui-ci va rapidement subir deux désintégrations  $\beta$  ( $^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U}$ ) ayant pour demi-vie 24,1 jours et 1,17 min. Ainsi dans les cas 1 et 2 de la Figure 4 (déplacement directement dans le fluide ou lessivage préférentiel du nucléide fils) la solution se caractérisera par une proportion de  $^{234}\text{U}$  plus importante que de  $^{238}\text{U}$ , induisant des déséquilibres ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) supérieurs à 1 dans les eaux et inférieurs à 1 dans les phases minérales résiduelles (Moreira-Nordemann, 1980 ; Rosholt, 1983 ; Chabaux et al., 2003b). Les minéraux secondaires formés par la suite auront ainsi la même signature que le fluide, avec des déséquilibres supérieurs à 1.

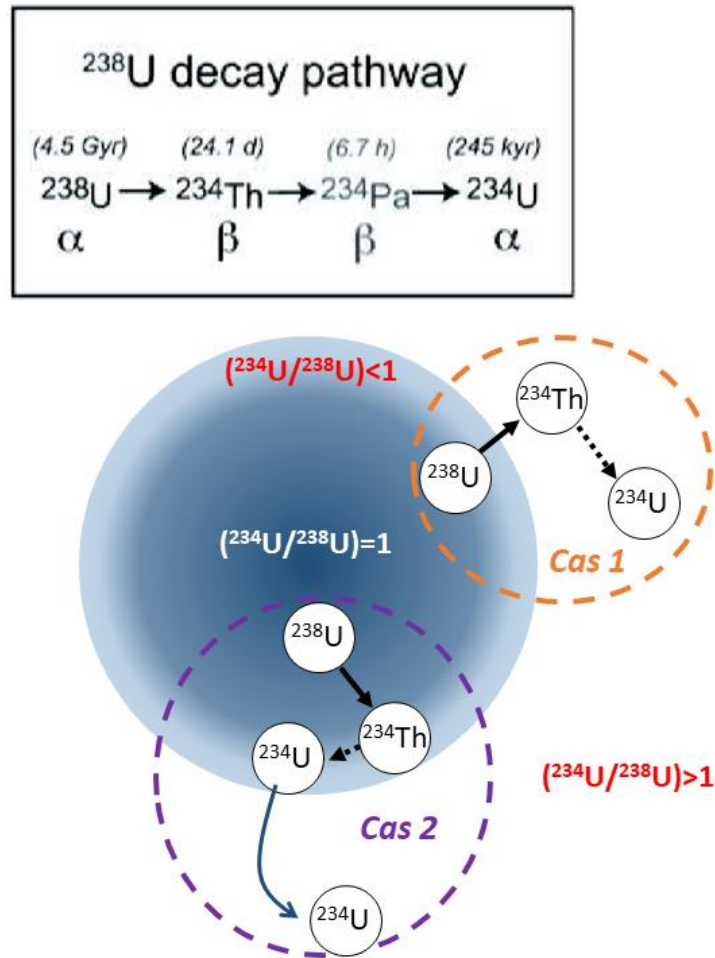


Figure 4: Représentation schématique de la dislocation et de l'éjection de  $^{234}\text{Th}$  depuis un grain sphérique, avec en cas 1 le déplacement directement dans le fluide ou en cas 2 le déplacement dans le minéral et lessivage préférentiel de  $^{234}\text{U}$  d'après Bosia, 2016). Le minéral s'appauvrit en  $^{234}\text{U}$  alors que le fluide s'enrichit en  $^{234}\text{U}$  (rapport d'activité en rouge dans la figure).

Le fractionnement dû aux propriétés chimiques des radionucléides en solution : En milieu aqueux, des fractionnements ont lieu et sont fonction des spéciations chimiques des éléments en solution et de leurs réactions avec les colloïdes d'origine organique ou inorganique. Ces processus de fractionnement sont influencés par les conditions physico-chimiques de la solution, en particulier le pH et l'état redox. Ainsi, l'uranium sera soluble en milieu oxydant et formera des complexes avec les carbonates, phosphates hydroxyles et ligands organiques aux pH généralement rencontrés dans les eaux souterraines. Dans les mêmes conditions, le thorium est faiblement soluble. Il est toutefois possible d'en mesurer dans les eaux naturelles suite à des processus de complexation et/ou d'adsorption par les colloïdes organiques (Gascoyne, 1992 ; Porcelli et al., 1997 ; Dupré et al., 1999 ; Riotte et al., 2003 ; Blanco et al., 2005 ; Rihs et al., 2011). Le radium a aussi une solubilité faible, toutefois supérieure à celle du thorium en milieu aquatique et pendant l'altération (Pelegrina and Martinrez-Aguirre, 2001 ; Porcelli et al., 2001 ; Vigier et al., 2001 ; Porcelli, 2003 ; Reynolds et al., 2003 ; Vigier et al., 2005). Ainsi,



les comportements des différents radionucléides en phase aqueuse ne sont pas identiques, provoquant un fractionnement.

### 3.2. Les traceurs du temps de résidence des eaux

#### 3.2.1. Les chlorofluorocarbones et l'hexafluorure de soufre

##### 3.2.1.1. Généralité

Les chlorofluorocarbones (CFC) et l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) sont des gaz anthropogéniques. Les CFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) et CFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) ont principalement été utilisés pour la réfrigération et la climatisation alors que le CFC-113 ( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ) a été utilisé comme solvant (Darling et al., 2012). Enfin, le  $\text{SF}_6$  est un gaz utilisé comme isolant en électricité haute tension. Ainsi, leur concentration dans l'atmosphère augmente depuis leur production à grande échelle : depuis les années 40 pour le CFC-12, les années 50 pour les CFC-11 et les années 60 pour les CFC-113 et le  $\text{SF}_6$ . Depuis le Protocole de Montréal (ratifié en 1987), la production de CFCs a été interdite au regard de leur effet nocif sur la couche d'ozone (Cicerone et al., 1974 ; Molina and Rowland, 1974 ; Farman et al., 1985). Ainsi, depuis la fin des années 90', la concentration atmosphérique de ces gaz décroît (Figure 5).

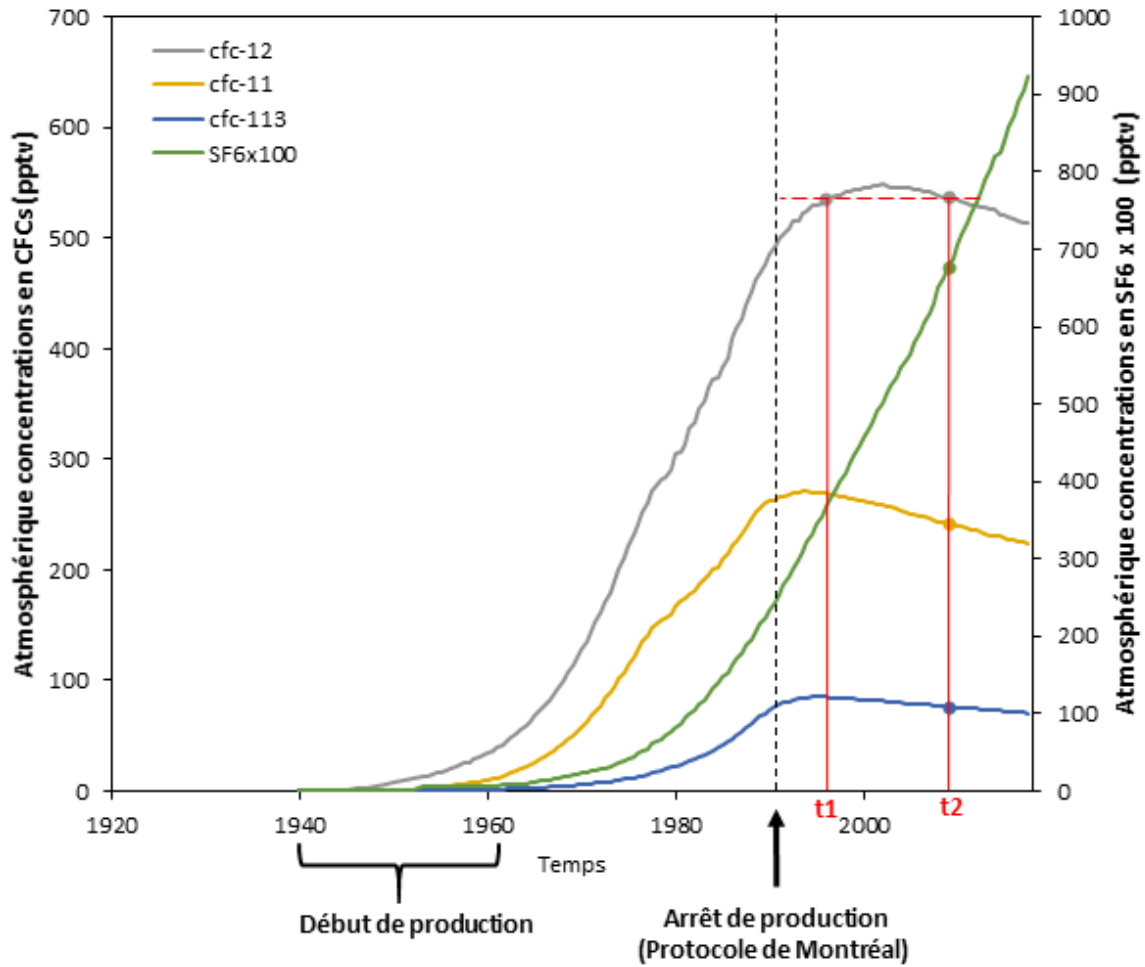


Figure 5: Evolution atmosphérique des concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF<sub>6</sub> (x100) depuis 1940 à 2018 (données disponibles sur le site de l'USGS, <https://www.usgs.gov/> consulté en 2019).

La mesure de ces gaz dans les eaux souterraines est communément utilisée pour estimer les temps de résidence de ces eaux (ex. Busenberg and Plummer, 1992 ; Corcho Alvarado et al., 2005 ; Plummer et al., 1998 ; Jankovec et al., 2017 ; De Montety et al., 2018 ; Cao et al., 2020) et plus précisément dans les aquifères fracturés (ex. Cook et al., 1996 ; Cook et al., 2005 ; Plummer et al., 2000 ; Bockgard et al., 2004 ; Ayraud et al., 2008 ; Jaunat et al., 2012 ; Roques et al., 2014 ; Marçais et al., 2018). Le principe est qu'une concentration donnée de CFC dans les eaux, convertie en pression atmosphérique (pptv), peut être associée à une année de recharge. Ce principe est valable pour une recharge antérieure aux années 1990, mais ne l'est plus depuis la diminution de leur concentration dans l'atmosphère. Ceci est illustré en exemple en Figure 5 : pour une valeur donnée en CFC-12, deux dates de recharge peuvent être proposées (t1 et t2). Sans les concentrations d'au moins un autre gaz (CFC-11, CFC-113 ou SF<sub>6</sub>), la date de recharge ne peut être validée. Ainsi, les concentrations de CFCs dissous mesurées dans les eaux sont communément placées dans des diagrammes deux à deux, tel que présenté en Figure 6, et comparées avec la courbe de concentration atmosphérique. Ce modèle, appelé modèle piston (PFM)

considère le système comme un tube, où les eaux récentes « poussent » les eaux plus anciennes (Figure 6). En réalité, la dynamique des eaux dans un système est plus complexe. Ainsi, un certain nombre de modèles existent et sont présentés en Figure 7 (Maloszewski and Zuber, 1982; Jurgens et al., 2012).

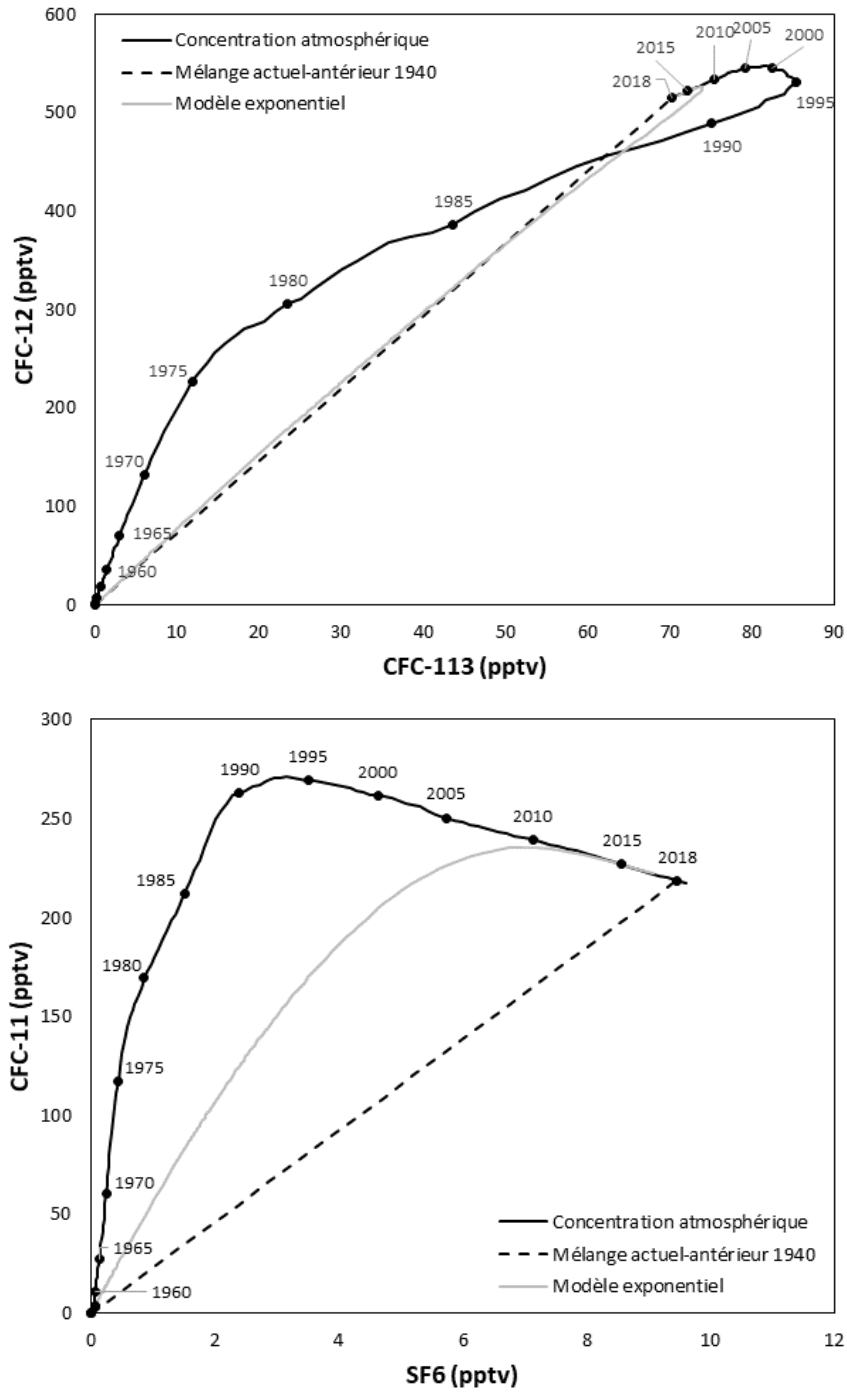


Figure 6: Concentration en CFC-12 en fonction du CFC-113 (en haut) et CFC-11 en fonction du SF<sub>6</sub> (en bas) en pptv. La courbe noire représente les concentrations atmosphériques au cours du temps. Les deux autres courbes sont des exemples de modèle applicable en fonction de la dynamique du système.

Tous les modèles considèrent au départ un système de circulation à l'équilibre, avec la concentration en sortie dépendante de la concentration initiale en utilisant la fonction de distribution de l'âge de sortie et la fonction de désintégration du traceur, par l'équation :

$$C_{out}(t) = \int_{-\infty}^t C_{in}(t')e^{-\lambda(t-t')} g(t-t') dt' \quad (2)$$

Avec  $C_{out}(t)$  la concentration du traceur lors du prélèvement,  $C_{in}(t')$  la concentration du traceur en entrée du système pendant la recharge  $t'$ ,  $t$  la date d'échantillonnage,  $t'$  date de la recharge,  $\lambda$  la constante de désintégration ou la fraction de perte par unité de temps et  $t-t'$  l'âge de la molécule d'eau.

L'âge moyen de l'échantillon ( $\tau_s$ ) est ensuite estimé par :

$$\tau_s = \int_{-\infty}^t (t-t')g(t-t') dt \quad (3)$$

Dans ces équations,  $g(t-t')$  est la fonction de distribution du temps de résidence. Cette dernière est donnée pour les modèles communément utilisés sur la figure ci-après (Figure 7).

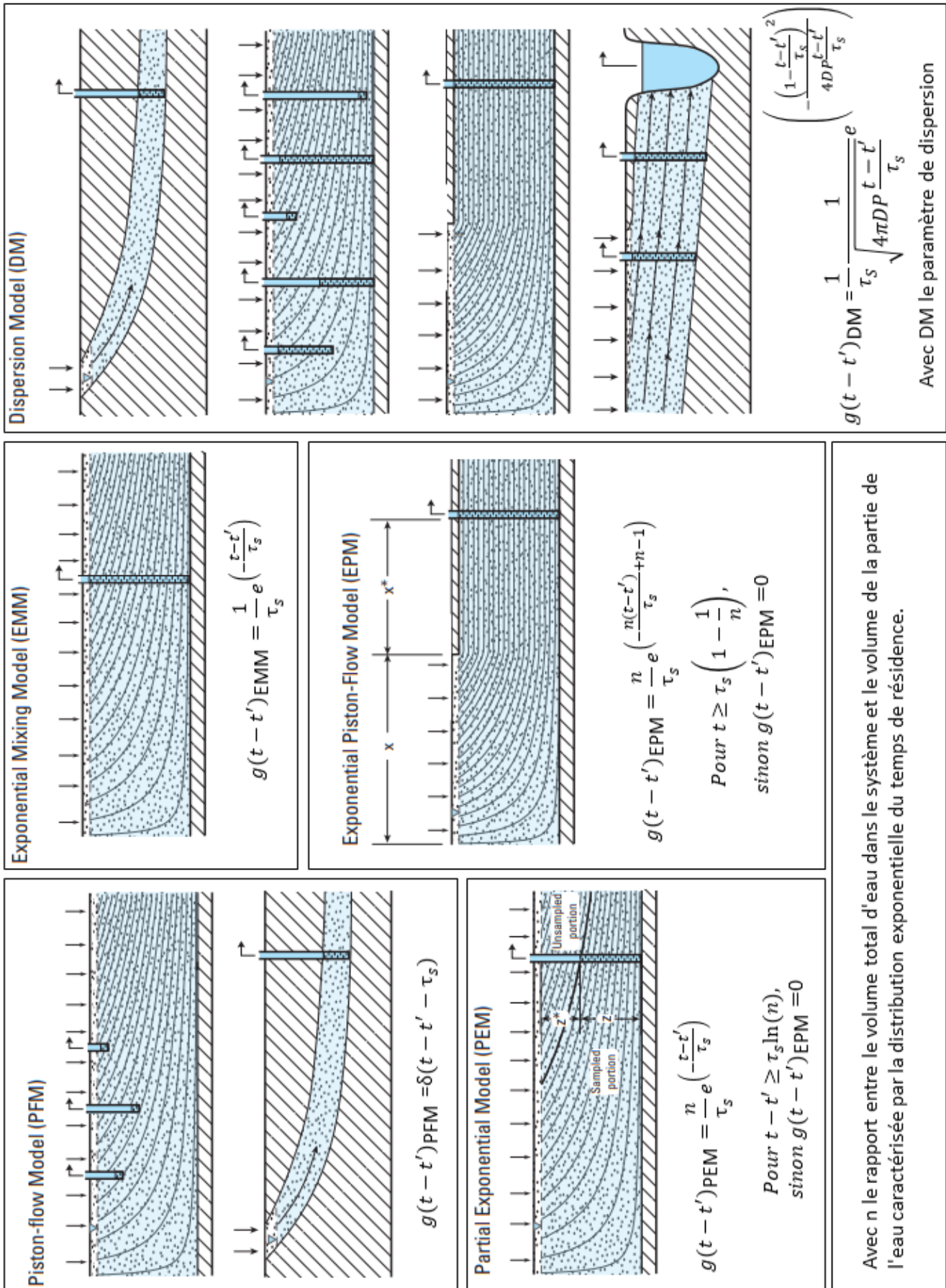


Figure 7: Schémas et équations principales des « Lumped Parameter Model » (LPM) utilisés pour l'interprétation des données de CFCs-SF<sub>6</sub> (Modifié d'après Jurgens et al., 2012).

Dans le cas d'un mélange, par exemple le prélèvement dans deux aquifères différents, dans des aquifères karstiques ou encore dans des bassins versants avec des contrastes de transmissivité (Maloszewski et al., 1983; Michel, 2004; Long et Putnam, 2006; Katz et al., 2008), il est possible d'appliquer le modèle de mélange binaire dont l'équation 2 devient :

$$C_{out} = f_1 C_1 + (1 - f_1) C_2 \quad (4)$$

Avec  $C_1$  et  $C_2$  la concentration du traceur dans les deux composants et  $f_1$  la fraction du premier composant dans le mélange binaire global. Les deux composants sont définis par les modèles décrits précédemment, chacun des composants pouvant être décrits par un modèle différent.

Binary Mixing Model (BMM)

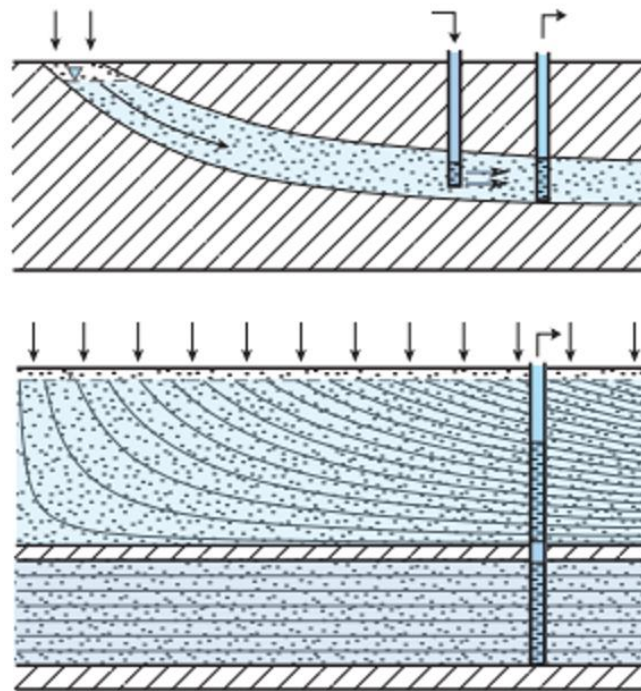


Figure 8: Schéma de situation où l'échantillon est un mélange binaire (Jurgens et al., 2012)

La méthode de datation au CFCs et SF<sub>6</sub> est donc basée sur la connaissance des concentrations en ces gaz dans l'atmosphère depuis les années 40, l'observation que ces gaz se mélangent bien dans l'atmosphère et sur l'hypothèse que ces gaz se dissolvent en accord avec la loi d'Henry.

Il existe toutefois un certain nombre de paramètres qui influencent les concentrations en CFCs dans les aquifères ou qui peuvent impacter sur leur conversion en pression partielle atmosphérique. Ceux-

ci sont expliqués en détail dans Darling et al. (2012), Chambers et al. (2019) ou dans le travail de thèse de V. Ayraud (2006). Ils seront succinctement abordés dans la partie suivante.

3.2.1.2. Facteurs pouvant influencer la datation

3.2.1.2.1. La conversion :

Comme précisé précédemment, les mesures de concentrations des CFCs et SF<sub>6</sub> dans les eaux doivent être converties en pression partielle atmosphérique (pptv) afin de pouvoir comparer les eaux aux concentrations atmosphériques. Cette conversion dépend de la loi d'Henry modifiée (Warned et Weiss, 1985 ; Weiss, 1974 ; Weiss et Price, 1980), d'équation :

$$C_i = x_i \cdot F_i \quad (5)$$

Où C<sub>i</sub> est la concentration en un gaz i dans l'eau (en mol/L), F est la constante d'Henry modifiée et x<sub>i</sub> est la fraction molaire du gaz i dans l'air.

La fraction molaire d'un gaz est définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{P_i}{P_t} \quad (6)$$

Où n<sub>i</sub> est le nombre de mole initial, n<sub>t</sub> est le nombre de mole total, P<sub>i</sub> est la pression partielle et P<sub>t</sub> est la pression totale.

La constante d'Henry est définie par :

$$\ln F = a_1 + a_2 \frac{100}{T} + a_3 \ln \frac{T}{100} + a_4 \ln \left( \frac{T}{100} \right)^2 + S \left[ b_1 + b_2 \frac{T}{100} + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (7)$$

Avec T est la température (en kelvin), S la salinité de la solution, a<sub>i</sub> et b<sub>i</sub> les coefficients spécifiques de chaque composé. Dans les eaux continentales, la salinité est négligée.

Ainsi, **la pression et la température de la zone de recharge doivent être connues**. La température peut être estimée de différentes manières : (1) via l'analyse des gaz nobles (voir partie 3.3.1), (2) par rapport à la température moyenne de la zone de recharge ou (3) par rapport à la température moyenne du toit de la nappe.

De plus, lors du passage de l'eau dans la zone non saturée, l'eau peut emporter des bulles d'air présentes dans le sol et aura pour conséquence d'augmenter les concentrations en gaz dissous (excès d'air). Le SF<sub>6</sub>, et à plus faible échelle le CFC-12 et CFC-113, est le plus sensible à ce facteur (Figure 9).

Ainsi, ce paramètre doit être pris en compte dans la conversion. L'estimation de l'excès d'air peut se faire via les gaz nobles et est expliquée en partie 3.3.1.

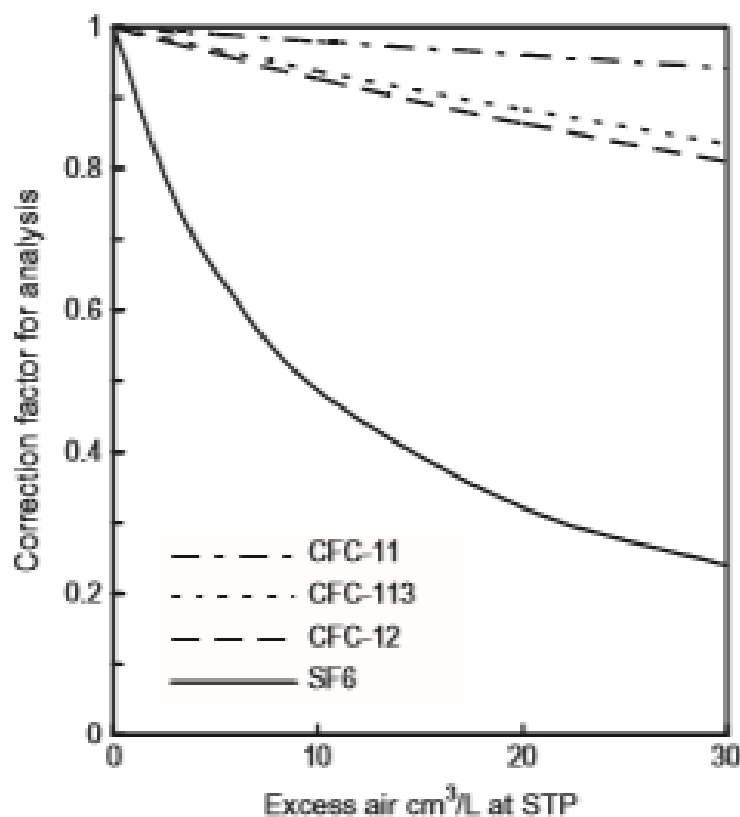


Figure 9: Facteur de correction des CFCs et du SF<sub>6</sub> en fonction de l'excès d'air (Darling et al., 2012)

### 3.2.1.2.2. Facteur influençant les concentrations :

En plus des facteurs de conversion, certains processus peuvent impacter les concentrations des CFCs et du SF<sub>6</sub> dissous dans les eaux. Les principaux facteurs sont expliqués ci-après (Darling et al., 2012 ; Chambers et al., 2019) :

- **Impact de la zone non-saturée (ZNS):** le temps de résidence est estimé à partir du moment où le traceur est entré dans la zone saturée et garde alors sa signature. Il peut toutefois y avoir un décalage dans le temps de l'âge réel des eaux (c'est-à-dire le moment où les précipitations ont eu lieu) dû à l'épaisseur de la ZNS. Si celle-ci est peu épaisse, il n'y aura pas ou peu d'impact sur le temps de résidence. À l'inverse, si la ZNS est épaisse, il peut y avoir un temps de décalage dû à la circulation plus ou moins longue du traceur à travers cette zone. Ce décalage est différent entre chaque gaz en fonction de leur coefficient de diffusion et leur solubilité dans l'eau en plus d'être dépendant de l'humidité dans le sol.



- **Influence d'une contamination** : Les estimations et mesures des concentrations atmosphériques rendent compte des concentrations sur une grande échelle. Il peut toutefois y avoir des variations à plus faible échelle dues à de possibles contaminations de l'air, faisant varier de manière importante les concentrations sur l'échelle de la saison, du mois ou même de la journée. Par exemple, des variations pouvant atteindre 500% ont été mises en évidence en zones périurbaines (Oster et al., 1996; Ho et al., 1998). De plus, les sols peuvent être contaminés par les activités industrielles, des fuites de décharges, à l'agriculture pour les CFCs (Ho et al., 1998 ; Hohener et al., 2003 ; Plummer et al., 2000; Spurlock et al., 2000) et les équipements d'alimentation haute tension, les fonderies de Mg et Al et les décharges pour le SF<sub>6</sub> (Fulda et Kinzelbach, 2000 ; Santella et al., 2007).
- **Apport d'une source terrigène** : La production des gaz peut aussi être due à des sources naturelles. En effet, les volcans peuvent produire des CFCs terrigènes (Firsche et al., 2006). Toutefois, cette production est négligeable (Khalil et Rasmussen, 1989a). De nombreuses études ont mis en évidence la source terrigène de SF<sub>6</sub> dans les fluides diagénétique (Busenberg et al., 2000) et dans les roches basaltiques ou granitiques (Harnisch et Eisenhauer 1998, Busenberg et Plummer 2000, Koh et al 2007). Le Fluor nécessaire à la production provient de la minéralogie, porté par des micas magmatiques (haute température) ou par des fluorapatites. L'énergie nécessaire proviendrait de l'énergie de transport des particules  $\alpha$  produites lors des désintégrations de l'U et du Th (Kranz 1966).
- **Dégradation due à l'activité microbienne** : en milieu anoxique et en fonction des conditions redox, il a été prouvé que les activités biologiques ont tendance à dégrader les CFCs, et en particulier le CFC-11 et CFC-113 (ex. Cook et al., 1995 ; Plummer et al., 1998 ; Sebol et al., 2007 ; Horneman et al., 2008).
- **Impact des processus de sorption (adsorption-désorption)** : Dans les matrices à forte proportion d'argile et de matière organique, les CFCs auront tendance à s'adsorber préférentiellement dans les ZNS (Russel and Thompson, 1983 ; IAEA, 2006). Ainsi lorsque cette zone devient saturée, ou lors de prochains passages de pluies, cela va provoquer la désorption par remise en solution des CFCs, modifiant les concentrations dans les eaux. Ces processus n'affectent pas tous les CFCs de la même façon, avec le CFC-11 qui serait plus sujet au processus d'adsorption que le CFC-12 et CFC-113.
- **Impacte de la diffusion et de la dispersion** : Les CFCs sont considérés comme peu influencés par les processus de diffusion et de dispersion (Busenberg and Plummer, 1992; Ekwurzel et al., 1994; Reilly et al., 1994). Toutefois, le CFC-113 serait plus sujet au processus de diffusion que le CFC-11 et CFC-12.

3.2.2. Le carbone 14 ( $^{14}\text{C}$ )

Le carbone 14, comme outil de datation des eaux, a été reconnu comme méthode efficace (ex. Han et Plummer, 2016 ; Varsanyi et al., 2011 ; Corcho Alvarado, 2007 ; Varsányi et al., 2011; Vautour et al., 2015 ; Hasegawa et al., 2016 ; Méjean et al., 2016 ; Jankovec et al., 2017 ; Petersen et al., 2018), et a été très largement utilisé depuis sa première application sur les eaux par Münnich (1957).

La datation au  $^{14}\text{C}$  est basée sur la loi de désintégration du  $^{14}\text{C}$  au cours du temps. Ainsi, le temps de résidence conventionnel est obtenu par l'équation :

$$t = -\frac{1}{\lambda_{14}} \ln\left(\frac{{}^{14}\text{C}_{DIC}}{{}^{14}\text{C}_0}\right) \quad (8)$$

Où  $\lambda$  est la constante de désintégration du  $^{14}\text{C}$ ,  ${}^{14}\text{C}_0$  est l'activité initiale du  $^{14}\text{C}$  dans le système étudié et  ${}^{14}\text{C}_{DIC}$  est l'activité du  $^{14}\text{C}$  dans l'échantillon. L'activité du  $^{14}\text{C}$  est exprimée en pourcentage de carbone moderne:

$$pmc = \left(\frac{\delta^{14}\text{C}}{1000} + 1\right) 100 \quad (9)$$

Où

$$\delta = \left[\left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1\right)\right] \times 1000 \quad (10)$$

Avec dans ce cas  $R_{\text{échantillon}}$  est le rapport de l'échantillon et  $R_{\text{standard}}$  est le rapport de l'acide oxalique NBS I.

Le  ${}^{14}\text{C}_0$  est l'activité initiale considérée comme la valeur atmosphérique moyenne communément estimée à 100 pmc depuis 10 000 ans (Figure 10). Il est toutefois à noter que pour des eaux à recharge récentes, le carbone 14 atmosphérique est impacté par les essais nucléaires des 60 dernières années (Figure 10).

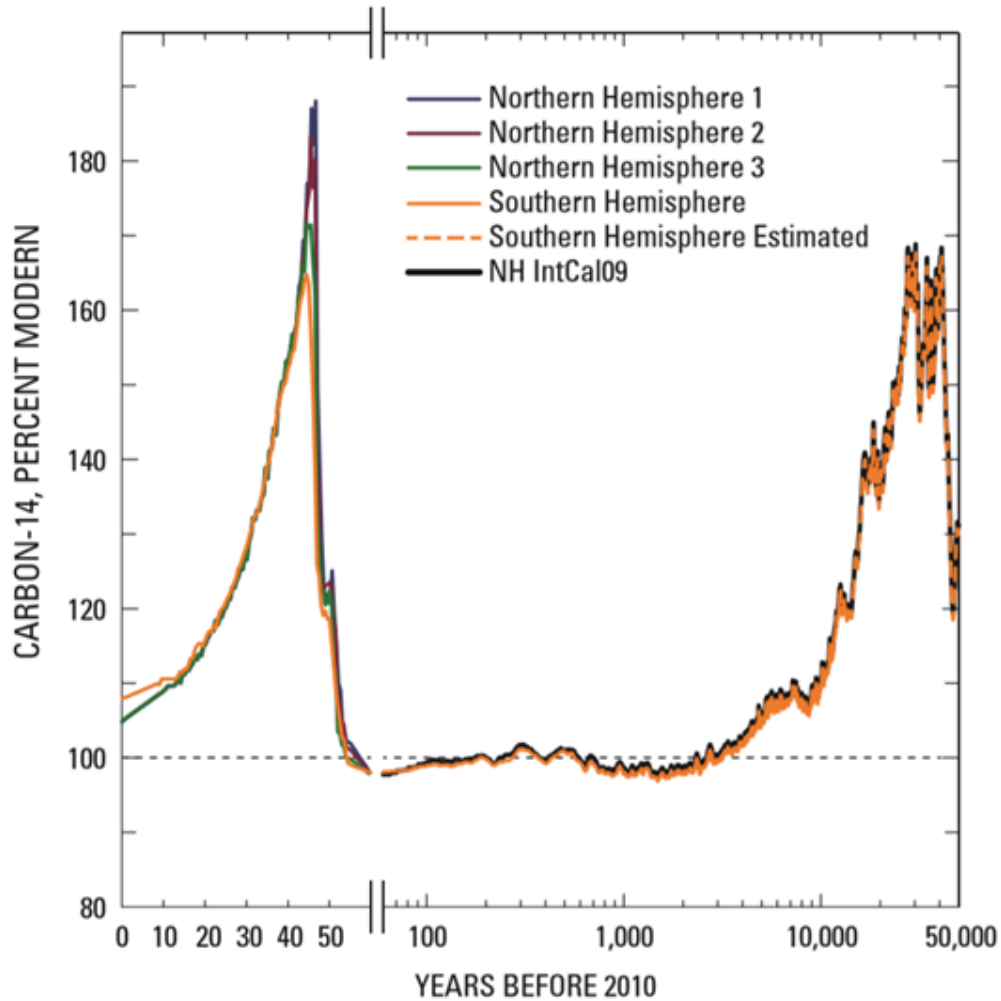


Figure 10: Activité du  $^{14}\text{C}$  (pmc) dans l'atmosphère depuis 50 000 ans (Jurgens, B.C et al., 2012)

Toutefois, de nombreux processus géochimiques et physiques influencent la concentration en carbone dans le système. On trouve par exemple des apports de  $\text{CO}_2$  (gaz du sol,  $\text{CO}_2$  provenant de l'oxydation de la matière organique fossile, le  $\text{CO}_2$  de l'oxydation du méthane, le  $\text{CO}_2$  d'origine géogénique) ou des apports de carbone (dissolution de roches carbonatées). De plus, des variations isotopiques peuvent avoir lieu lors des processus de dissolution et de précipitation des roches carbonatées. Afin de contraindre le système, et en considérant que les processus qui affectent le  $^{14}\text{C}$  sont les mêmes que pour l'ensemble des espèces carbonatées (sans la désintégration du  $^{14}\text{C}$ ), le carbone 13 et la concentration en carbone inorganique dissous sont utilisés. Ils mettent en évidence les processus présents dans le système et permettent de les corriger pour améliorer l'âge estimé par la méthode de carbone 14. Pour cela, de nombreux modèles existent (ex. Tableau 1), permettant de corriger la valeur initiale de  $^{14}\text{C}$ , autrement dit la valeur du  $^{14}\text{C}_0$  affectée par les processus cités ci-dessus (par exemple Eichinger (1983) ; Evans et al. (1979) ; Fontes and Garnier (1979) ; Fontes (1992) ; Ingerson et Pearson (1964) ; Mook (1972) ; Tamers (1975)). En parallèle des modèles présentés dans le Tableau 1, des modèles statistiques basés sur des méthodes graphiques (par exemple Deák, 1978 ; Deák et al., 1987 ;

Dennis et al., 1997 ; Gonfiantini and Zuppi, 2003 ; Qin et al., 2005 ; Dulinski et al., 2013 ; Han et al., 2014) permettent une estimation des paramètres initiaux communs à tous les échantillons.

Tableau 1: Présentation succincte des principaux processus géochimiques pris en compte par les modèles de datation de <sup>14</sup>C les plus fréquemment utilisés (source : Plummer et Glynn, 2013)

Process	<i>A<sub>0</sub></i> model <sup>a</sup>									
	Conventional <sup>14</sup> C age:	Vogel	Tamers	Mass balance	Pearson	IAEA	Mook	Evans	Eichinger	Fontes and Garnier
Carbonate dissolution			x	x	x	x	x	x	x	x
Soil gas CO <sub>2</sub> dissolution			x	x	x	x	x	x	x	x
CO <sub>2</sub> gas-aqueous exchange						x	x			x
Calcite-HCO <sub>3</sub> exchange								x	x	x
Gypsum dissolution				x						x
Ca/Na cation exchange										x

### 3.2.3. L'hélium 4

L'hélium 4 est un gaz noble, produit par l'activité  $\alpha$  liée à la désintégration de l'uranium et du thorium (comme expliqué dans la partie 3.1.2). Il est communément utilisé comme outil de datation des eaux anciennes, d'un âge supérieur à 100 ans (Figure 2) en considérant l'accumulation d'hélium dans les eaux comme étant une fonction linéaire en fonction du temps (Salomon et al., 1996 ; Elliot et al., 1999). La quantité d'hélium dans les eaux va dépendre de son taux de production dans la roche ( $He_p$ ), de sa concentration initiale dans l'eau (apport atmosphérique  $He_{atm}$ ), de la dissolution des bulles d'air présentes dans le sol lors de la recharge (excès d'air  $He_{ea}$ ) et enfin des apports liés à des flux externes  $He_{fe}$ . Les flux externes peuvent être dus à des remontées d'un flux basal (Aggarwal et al., 2015), à l'ajout d'hélium mantellique dans les zones tectoniques actives (Kulongoski et al., 2013), ou dans des zones d'amincissement lithosphérique en domaine d'extension (Torgersen, 1993) ou encore lors de la mise en place d'intrusions magmatiques (Torgersen et al., 1994; 1995). L'hélium mesuré dans l'eau ( $He_m$ ) est donc défini par :

$$He_m = He_{atm} + He_{ea} + He_p + He_{fe} \quad (11)$$

Le taux de production de l'hélium 4 dans la roche puis mis en solution est donné par (Torgersen, 1980) :

$$P(^4He)_{Groundwater} = a[U] + b[Th] \left[ \rho \Delta_{He} \left( \frac{1 - \theta}{\theta} \right) \right] + \frac{Fe}{\rho \theta z} \quad (12)$$

Où  $a$  et  $b$  sont des constantes,  $[U]$  et  $[Th]$  les concentrations dans la roche mère,  $\rho$  la densité de la roche,  $\Delta_{He}$  le facteur de mise en solution,  $\theta$  la porosité de la roche et  $Fe$  les flux externes. Les incertitudes sur l'estimation du taux de production sont essentiellement dues aux valeurs de porosité et du facteur de mise en solution.

Le temps de résidence est ensuite estimé par l'équation:

$$\tau = \frac{He_m - (He_{atm} + He_{ea})}{P(He)_{Groundwater}} = \frac{He_p}{P(He)_{Groundwater}} \quad (13)$$

### 3.3. Traceurs pour la caractérisation des processus de recharges

#### 3.3.1. Gaz nobles

Les gaz nobles (aussi appelés gaz rares) sont l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Ra). Quatre d'entre eux (Ne, Ar, Kr et Xe) sont communément utilisés en hydrogéologie pour estimer les températures de recharge (i.e. les températures des molécules d'eau au moment de leur infiltration dans la zone saturée) et l'excès d'air. En effet, du fait de leur inertie chimique, ils sont considérés comme de bons traceurs, n'intervenant pas dans les processus chimiques ni dans les activités biologiques (Saltel et al., 2014). Leurs concentrations en solution proviennent essentiellement de la composante atmosphérique. Dans l'eau de pluie, les gaz nobles seront en équilibre avec la composante atmosphérique selon la loi d'Henry (équation 7) et sont donc fonction des conditions de température, de pression et de salinité. Une fois la zone saturée atteinte par infiltration, les signatures de la zone de recharge sont conservées. La relation entre les concentrations de ces gaz (et en particulier leur solubilité) et la température est clairement établie (Weiss, 1980).

Toutefois, dans la zone non saturée, l'existence de bulles d'air a pu au préalable modifier les concentrations en gaz dissous dans les eaux en augmentant leur concentration (excès d'air) et doit être prise en compte. Afin d'estimer les températures de recharge et l'excès d'air, il est possible d'intégrer directement les concentrations des échantillons dans un diagramme de type Ar/Ne (Figure 11) pour lire la température et l'excès d'air associés. Cette grille a été proposée par Heaton and Vogel (1981) pour l'Ar/ N<sub>2</sub> dans un premier temps, avant de montrer l'impact de la dénitrification pour le N<sub>2</sub>. Ainsi, le Ne a depuis remplacé le N<sub>2</sub> pour l'estimation de l'excès d'air.

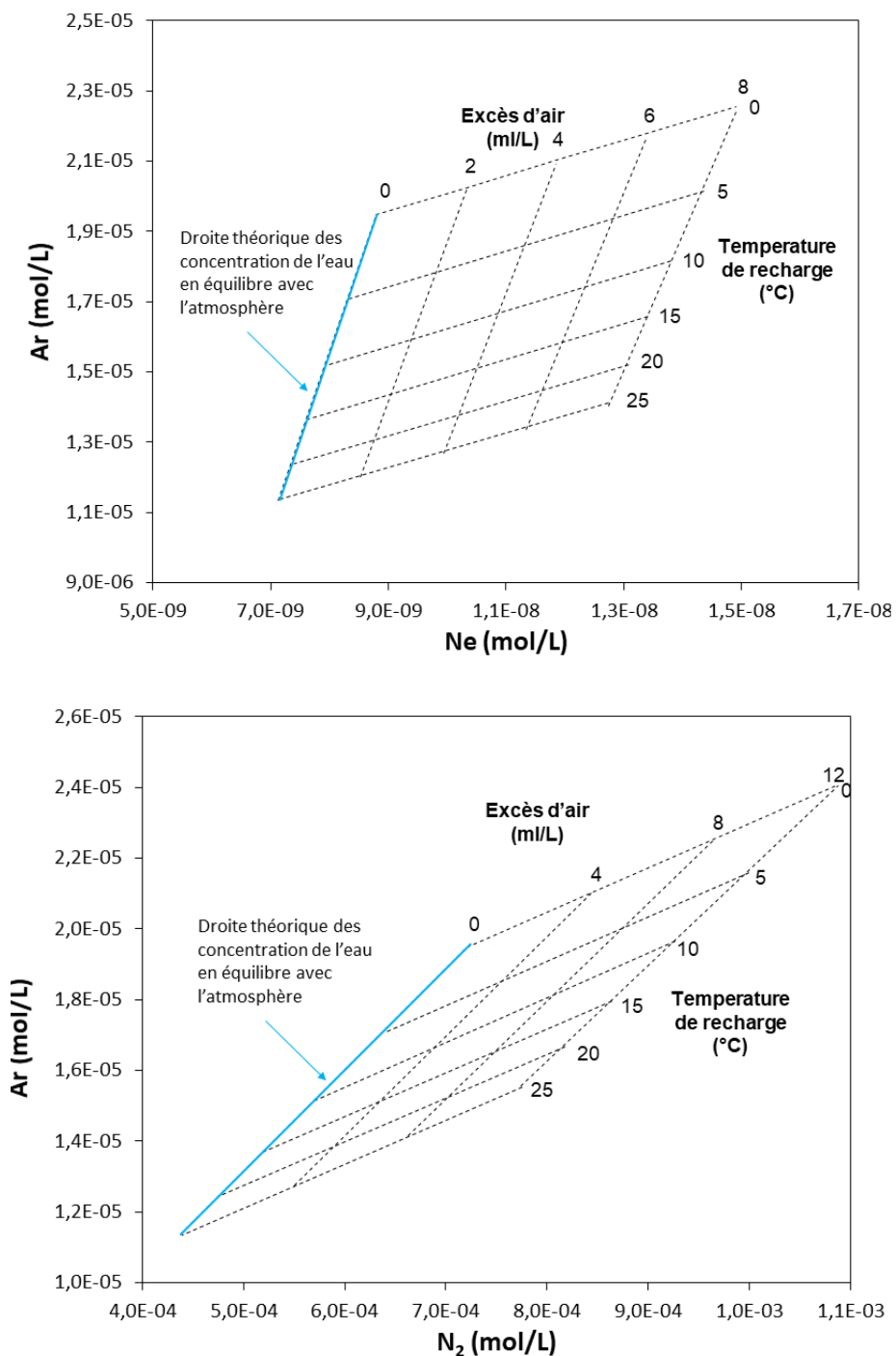


Figure 11: Lien des concentrations en Ar-Ne (en haut) et Ar-N<sub>2</sub> (en bas) avec les températures de recharge et l'excès d'air des échantillons d'eaux. La droite à excès d'air de zéro a été calculée en fonction de la loi de Henry en équilibre avec l'atmosphère pour différentes températures. Les liens Ar-Ne et Ar-N<sub>2</sub> avec l'EA ont été estimés par ajout dans une solution de bulles d'air (Heaton and Vogel, 1981).

### 3.3.2. Isotopes stables de la molécule d'eau ( $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ )

La molécule d'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène (H<sub>2</sub>O). Il existe trois isotopes stables de l'oxygène <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, et <sup>18</sup>O d'abondance 99,762 %, 0,038 % et 0,200 % respectivement et deux isotopes stables d'hydrogène <sup>1</sup>H et <sup>2</sup>H (aussi noté D) d'abondance 99,9885 % et 0,0115 % respectivement.

Les rapports ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) et ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) sont exprimés en  $\delta$  ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  respectivement) par rapport à une référence (équation 10). Ici la référence est le V-SMOW représentant la composition isotopique moyenne des eaux océaniques : «Standard Mean Ocean Water" ou SMOW (Craig, 1961) correspondant à une eau de mer à  $\delta=0\text{‰}$ . Lors de l'évaporation de ces eaux océaniques, du fractionnement à lieu : les isotopes les plus légers ( $^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}$ ) seront évaporés préférentiellement aux isotopes lourds ( $^{18}\text{O}$  et D). Ainsi, les nuages auront des  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  négatif (Figure 12). À l'inverse, lors des précipitations, les isotopes lourds auront tendance à être précipités davantage que les isotopes légers.

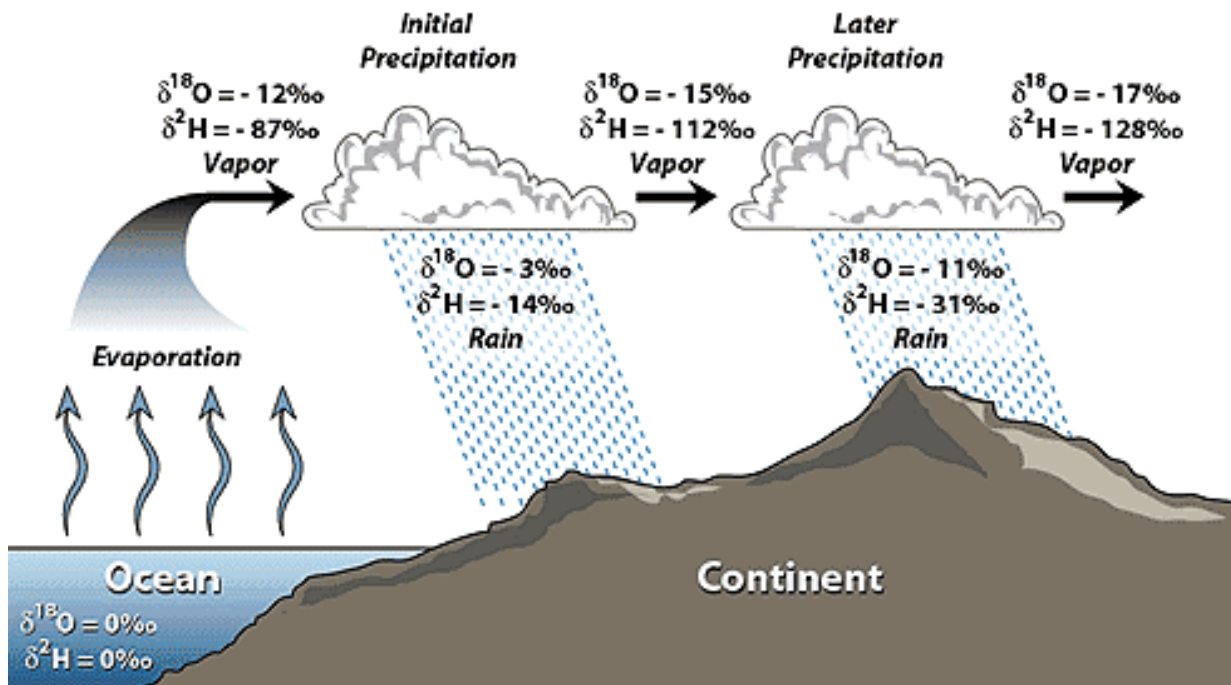


Figure 12: Schéma de l'effet de fractionnement en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des eaux de pluie et dans les nuages (d'après <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html> consulté en décembre 2019)

Ainsi, la teneur en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des eaux de pluie va dépendre des effets de la latitude, de l'altitude, de la distance par rapport aux océans (continentalité), de la quantité de précipitation et de la reprise de l'évaporation. En effet, les teneurs en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des eaux de pluie deviennent plus négatives pour des latitudes, des altitudes, une continentalité et une quantité de précipitation plus importantes. La reprise de l'évaporation correspond à l'évaporation qui peut avoir lieu au niveau des surfaces continentales. Lorsque cela se produit, les isotopes légers s'évaporeront préférentiellement, rendant moins négatif les teneurs en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  atmosphériques.

Depuis la découverte par Craig (1962) du lien  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  dans les eaux de pluie (d'équation  $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$ ) définissant la courbe météorique mondiale (GMWL), ce rapport est utilisé dans les études du cycle de l'eau. En effet, en plus de la GMWL, une courbe météorique régionale peut être réalisée via l'analyse des teneurs en  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  des eaux de pluie de la zone d'étude. Les compositions des eaux souterraines peuvent ensuite être interprétées selon les différents processus qui peuvent avoir lieu (Figure 13).

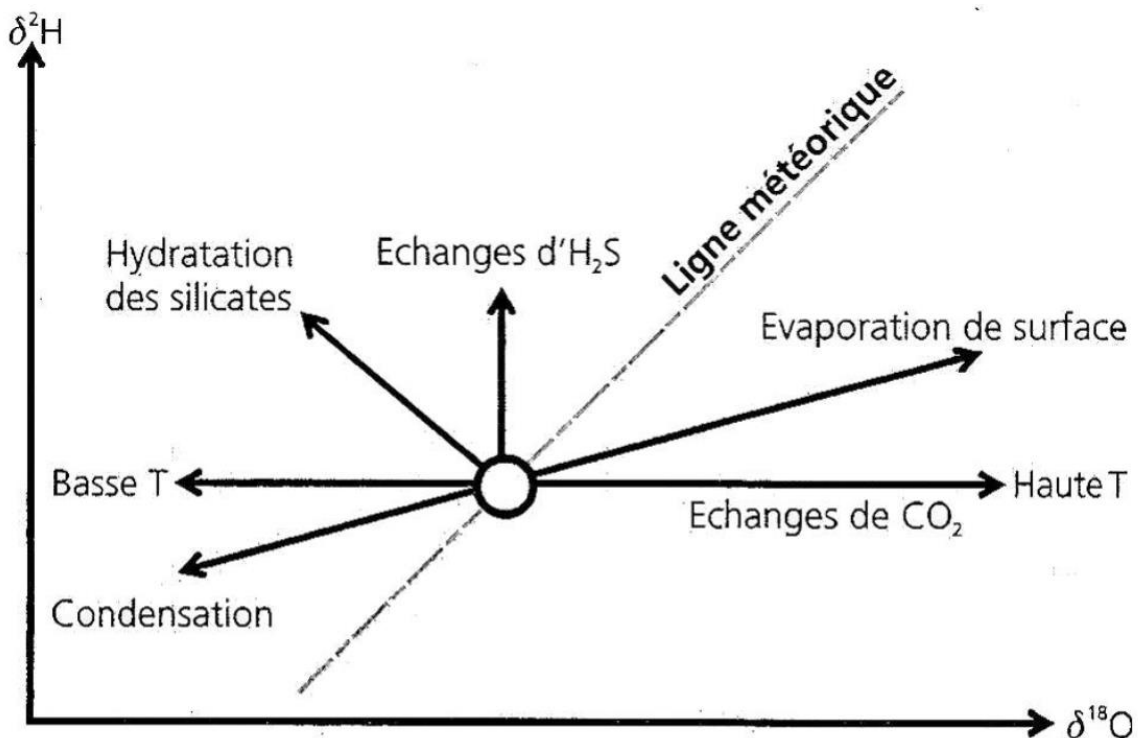


Figure 13: Processus pouvant influencer naturellement les compositions en  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  des eaux (Clark et Fritz, 1997)

De plus, les teneurs en  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  dans la glace ou dans les eaux souterraines donnent des informations quant aux signatures des précipitations passées. En effet, leurs teneurs dans les différents compartiments (océans, atmosphère, glaciers, précipitations) vont dépendre du climat. En un point donné, pendant une période glaciaire, les teneurs en  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  seront plus négatives qu'actuellement, et inversement durant un climat plus chaud.



## 4. Organisation de la thèse

À la suite de ce chapitre introductif, ce travail de thèse se divise en quatre grandes parties dont les thématiques sont introduites ci-après, suivies d'un chapitre supplémentaire présent en annexe.

Le chapitre II présente dans un premier temps le bassin versant étudié, le bassin versant du Strengbach. Dans ce chapitre, les informations relatives au forage et nécessaires à l'interprétation de ce travail de thèse sont présentées (partie 2). Une fois l'historique et les caractéristiques des forages abordés, ce chapitre présente une grande partie des données disponibles sur les carottes des forages (trois forages ont été carottés) - i.e. des données minéralogiques, chimiques, les perméabilités et les porosités - ainsi que les données acquises sur le terrain - i.e. les mesures de débit, les niveaux piézométriques et les profils de conductivité. Ces données ont permis de proposer les zones à échantillonner, présentées dans ce même chapitre, en partie 3. Aucune synthèse des analyses et résultats n'existe pour le moment sur les carottes et les forages. Ce chapitre permet donc d'avoir un point de vue global sur l'étude des forages. Un effort a été fait quant à la mise en évidence du travail effectué dans cette thèse (essentiellement le choix des zones de prélèvement et l'acquisition d'une grande partie des données de terrains) pour laquelle de nombreux acteurs du projet ont, en amont ou en parallèle de celle-ci, contribué de manière significative.

Le chapitre III est un chapitre de méthodologie. Ainsi, il présente les méthodes utilisées lors de l'échantillonnage des eaux de forages et de l'analyse des différents échantillons d'eaux. Le travail que j'ai effectué au laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) a été séparé des prestations extérieures.

Les chapitres IV et V sont présentés en anglais, en préparation pour soumission à une revue scientifique. Le chapitre quatre se focalise sur l'étude de l'origine des signatures des eaux profondes du bassin du Strengbach vis-à-vis des eaux superficielles (sources et ruisseaux). Pour cela j'ai utilisé les analyses classiques des concentrations en éléments majeurs et en traces, les rapports isotopiques du Sr, du Nd et de l'U ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )) ainsi que les CFCs-SF<sub>6</sub>, outils dédiés à la datation des eaux. Ce travail a montré l'importance du temps des résidences des eaux sur leurs signatures géochimiques.

Le chapitre V se focalise sur la datation de ces eaux profondes prélevées au niveau des fractures principales, qui n'a pas pu être déterminée via les CFCs dus à des temps de résidence plus élevés que ce que nous permet la méthode de datation de cet outil. Pour cette étude, les outils géochimiques et isotopiques dédiés à la datation des eaux (CFC-SF<sub>6</sub>,  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$ , gaz dissous Ar, Ne et N<sub>2</sub> et isotopes stables de l'eau  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ) sont appliqués sur les eaux profondes. Pour cela, le travail a consisté en (1) la

présentation des différents outils de datation, leurs méthodes et leurs résultats associés, et (2) la proposition d'un scénario global de circulation permettant d'expliquer les résultats obtenus. Les traceurs utilisés dans cette étude permettent de couvrir une large échelle de temps comprise entre l'actuel via l'étude des CFCs-SF<sub>6</sub> et 10<sup>6</sup> ans (<sup>4</sup>He et <sup>14</sup>C).

Enfin, un chapitre annexe présente la méthode et les premiers résultats concernant l'étude des profils de sols sur le bassin du Strengbach. Cette partie était initialement conçue comme un second axe de la thèse. L'objectif était de donner une première information sur la variabilité spatiale des constantes de temps des processus d'altération et des circulations d'eaux qui affectent l'ensemble des compartiments de la zone critique. Associée à l'étude des variabilités qui affectent la partie profonde via le suivi des eaux de forage, cette partie devait se consacrer à l'étude de ces variabilités en surface par l'analyse de profils d'altération le long d'une pente. En particulier, cette partie avait pour objectif d'associer les outils développés dans la thèse de J. Ackerer (Ackerer et al., 2016 ; Ackerer, 2017) afin de déterminer de façon indépendante les taux de production et de dénudation du régolithe par les déséquilibres radioactifs et les taux de dénudation du régolithe par l'étude des cosmonucléides. Par rapport à ce programme initial, l'objectif de la thèse a fortement évolué en lien avec les résultats obtenus sur les âges des eaux profondes et la thèse s'est donc naturellement concentrée sur la thématique des circulations d'eau profondes dans le substratum du bassin versant. La partie centrée sur l'analyse des profils de sols est donc devenue relativement secondaire dans la thèse. Néanmoins, ce chapitre annexe présente les trois nouveaux profils qui ont été réalisés, alignés le long de la même pente que ceux réalisés dans la thèse de J. Ackerer, ainsi que les résultats obtenus (analyses des éléments majeurs et en traces ainsi que l'analyse des cosmonucléides <sup>26</sup>Al et <sup>10</sup>Be).

## 5. Bibliographie

Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R. & Négrel, P. (2016). Regolith evolution on the millennial timescale from combined U–Th–Ra isotopes and in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, pp.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,  $^{10}\text{Be}$  in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT). Financement : cofinancement BRGM et région Alsace". Directeurs de Thèse : F. Chabaux (LHyGeS) et Ph. Négrel (BRGM))

Ackerer, J., Chabaux, F., Lucas, Y., Clément, A., Fritz, B., Beaulieu, E., Viville, D., Pierret, M.C., Gangloff, S. & Négrel, P. (2018). Monitoring and reactive-transport modeling of the spatial and temporal variations of the Strengbach spring hydrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, 17-35.

Ackerer, J., Jeannot, B., Delay, F., Weill, S., Lucas, Y., Fritz, B., Viville, D. & Chabaux, F. (2019). Crossing hydrological and geochemical modeling to understand the spatiotemporal variability of water chemistry in an elementary watershed (Strengbach, France). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 10.5194/hess-2018-609.

Aggarwal, P.K., Matsumoto, T., Sturchio, N.C., Chang, H.K., Gastmans, D., Araguas-Araguas, L.J., Jiang, W., Lu, Z.-T., Mueller, P., Yokochi, R., Purtschert, R. & Torgersen, T. (2015). Continental degassing of  $^4\text{He}$  by surficial discharge of deep groundwater. [Letter]. *Nature Geosciences*, 8(1), 35-39.

Andrews, J. N., Giles, I. S., Kay, R. L. F., Lee, D. J., Osmond, J. K., Cowart, J. B., Fritz, P., Barker, J.F. & Gale, J. (1982). Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1533-1543.

Andrews, J. N., & Kay, R. L. F. (1983). The U contents and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from some Triassic sandstones in England. *Chemical Geology*, 41, 101-117.

Aubert, D., Stille, P. & Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), pp.387-406.

Ayraud, V. (2005). Détermination du temps de résidence des eaux souterraines: application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes (Doctoral dissertation).

Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T., Pauwels, H., Molenat, J., Pierson-Wickmann, A. C., Durand, V., Bour, O., Tarits, C., Le Corre, P., Fourre, E. Merot & P., Davy, P. (2008). Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Applied geochemistry*, 23(9), 2686-2707.

Barber, C., Bates, L. E., Barron, R., & Allison, H. (1993). Assessment of the relative vulnerability of groundwater to pollution: a review and background paper for the conference workshop on vulnerability assessment. *J Aust Geol Geophys*, 14(2/3), 1147-1154.

Barillon, R., Özgümüs, A., & Chambaudet, A. (2005). Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochimica et cosmochimica acta*, 69(11), 2735-2744.

- Barr, G. E., Lambert, S. J., & Carter, J. A. (1979). Uranium isotope disequilibrium in groundwaters of southeastern New Mexico and implications regarding age-dating of waters. In Proceedings of the International Symposium on Isotope Hydrology (Vol. 2, pp. 645-660).
- Bethke, C. M., & Johnson, T. M. (2008). Groundwater age and groundwater age dating. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 121-152.
- Blanco, P., Tomé, F. V., & Lozano, J. C. (2005). Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain. *Journal of environmental radioactivity*, 79(3), 315-330.
- 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.
- Bockgard, N., Rodhe A. & Olsson, KA. (2004). Accuracy of CFC groundwater dating in a crystalline bedrock aquifer: Data from a site in southern Sweden. *Hydrogeology Journal* 12(2): 171-183.
- Bosia, C. (2016). Les séries radioactives de l'uranium dans les sédiments de la Gandak (Himalaya): de la roche total aux analyses in situ sur les minéraux séparés (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- Bourdon, B. Henderson, G.M., Lundstrom, C.C. & Turner S.P. (2003). Uraniumseries Geochemistry, Geochemical Society Mineralogical Society of America, Washington 658 pp
- Briel, L. I. (1976). Investigation of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in the natural waters of the Santa Fe River basin north-central Florida.
- Busenberg, E., & Plummer, L. N. (1992). Use of chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research*, 28(9), 2257-2283.
- Busenberg, E., & Plummer, L. N. (2000). Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research*, 36(10), 3011-3030.
- Cao, F., Jaunat, J., Vergnaud-Ayraud, V., Devau, N., Labasque, T., Guillou, A., Guillaneuf, A., Hubert, J., Aquilina, L. & Ollivier, P. (2020). Heterogeneous behaviour of unconfined Chalk aquifers infer from combination of groundwater residence time, hydrochemistry and hydrodynamic tools. *Journal of Hydrology*, 581, 124433.
- Chabaux, F., Riotte, J., Clauer, N., & France-Lanord, C. (2001). Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: implications for present and past U budgets of the Ganges-Brahmaputra system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(19), 3201-3217.
- Chabaux, F., Riotte, J., & Dequincey, O. (2003). U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 52(1), 533-576.
- Chabaux, F., Bourdon, B., & Riotte, J. (2008). U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, 13, 49-104.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L. & Brantley, S. L. (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 73-95.

- Chambers, L. A., Gooddy, D. C., & Binley, A. M. (2019). Use and application of CFC-11, CFC-12, CFC-113 and SF<sub>6</sub> as environmental tracers of groundwater residence time: A review. *Geoscience Frontiers*, 10(5), 1643-1652.
- Cicerone, R. J., Stolarski, R. S. & Walters, S. (1974). Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes. *Science* 185: 1165-1167.
- Clark, I. and Fritz, P. (1997). The environmental isotopes. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 2-34.
- Cook, P. G., Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Schiff, S. L. (1995). Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, 31(3), 425-434.
- Cook, P. G., Solomon, D. K., Sanford, W. E., Busenberg, E., Plummer, L. N., & Poreda, R. J. (1996). Inferring shallow groundwater flow in saprolite and fractured rock using environmental tracers. *Water Resources Research*, 32(6), 1501-1509.
- Cook, P. G., Love, A. J., Robinson, N. I., & Simmons, C. T. (2005). Groundwater ages in fractured rock aquifers. *Journal of Hydrology*, 308(1-4), 284-301.
- Corcho Alvarado, J. A., Purtschert, R., Hinsby, K., Troldborg, L., Hofer, M., Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., & Arno-Synal, H. (2005). <sup>36</sup>Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach (<sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, SF<sub>6</sub>, CFC-12 and <sup>85</sup>Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark. *Applied geochemistry*, 20(3), 599-609.
- Corcho Alvarado, J. A., Purtschert, R., Barbecot, F., Chabault, C., Rueedi, J., Schneider, V., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., & Loosli, H. H. (2007). Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using <sup>39</sup>Ar: A multiple environmental tracer (<sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, <sup>85</sup>Kr, <sup>39</sup>Ar, and <sup>14</sup>C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). *Water Resources Research*, 43(3).
- Cowart, J. B. and Osmond, J. K. (1974). <sup>234</sup>U and <sup>238</sup>U in the Carrizo sandstone aquifer of south Texas. In *Isotope techniques in groundwater hydrology 1974*, Vol. II. Proceedings of a symposium.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Custodio, E. (2002). Aquifer overexploitation: what does it mean?. *Hydrogeology journal*, 10(2), 254-277.
- Darling, W. G., Gooddy, D. C., MacDonald, A. M., & Morris, B. L. (2012). The practicalities of using CFCs and SF<sub>6</sub> for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry*, 27(9), 1688-1697.
- De Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 75(6), 683-800.
- De Montety, V., Aquilina, L., Labasque, T., Chatton, E., Fovet, O., Ruiz, L., Fourré, E. & De Dreuzy, J. R. (2018). Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. *Journal of hydrology*, 560, 275-288.
- De Paolo, D. J., Maher, K., Christensen, J. N., & McManus, J. (2006). Sediment transport time measured with U-series isotopes: results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2), 394-410.

- Deák, J. (1979). Environmental isotopes and water chemical studies for groundwater research in Hungary. In *Isotope hydrology 1978*.
- Deák, J., Stute, M., Rudolph, J., & Sonntag, C. (1987). Determination of the flow regime of Quaternary and Pliocene layers in the Great Hungarian Plain (Hungary) by D,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}$  and noble gas measurements. In *Isotope techniques in water resources development*.
- Dennis, F., Andrews, J. N., Parker, A., Poole, J. & Wolf, M. (1997). Isotopic and noble gas study of Chalk groundwater in the London Basin, England. *Applied Geochemistry*, 12(6), 763-773.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., & Leprun, J. C. (2002). Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  disequilibria. *Geochimica et cosmochimica acta*, 66(7), 1197-1210.
- Drimmie, R. J., Aravena, R., Wassenaar, L. I., Fritz, P., Hendry, M. J., & Hut, G. (1991). Radiocarbon and stable isotopes in water and dissolved constituents, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6(4), 381-392.
- Dulinski, M., Rozanski, K., Kuc, T., Gorczyca, Z., Kania, J., & Kapusta, M. (2013). Evolution of radiocarbon in a sandy aquifer across large temporal and spatial scales: case study from southern Poland. *Radiocarbon*, 55(2), 905-919.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J. L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., & Braun, J. J. (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160(1-2), 63-80.
- Durand, S., Chabaux, F., Rihs, S., Düringer, P., & Elsass, P. (2005). U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology*, 220(1-2), 1-19.
- Edmond, J.M., (1992). Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258(5088), pp.1594-1597
- Eichinger, L. (1983). A contribution to the interpretation of  $^{14}\text{C}$  groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer. *Radiocarbon*, 25(2), 347-356.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Smethie Jr, W. M., Plummer, L. N., Busenberg, E., Michel, R. L., Weppernig, R. & Stute, M. (1994). Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , chlorofluorocarbons, and  $^{85}\text{Kr}$ . *Water Resources Research*, 30(6), 1693-1708.
- Elliot, T., Andrews, J. N., & Edmunds, W. M., (1999). Hydrochemical trends, palaeorecharge and groundwater ages in the fissured Chalk aquifer of the London and Berkshire Basins, UK. *Applied Geochemistry*, 14(3), 333-363.
- Evans, G. V., Otlet, R. L., Downing, R. A., Monkhouse, R. A., & Rae, G. (1979). Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers. In *Isotope hydrology 1978*.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., & Shanklin, J. D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction. *Nature*, 315(6016), 207-210.
- Faure, G (1986). Principles of isotope geochemistry. John Wiley and Sons. Chapters 6(7), 8.
- Fontes, J. C. and Garnier, J. M. (1979). Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. *Water resources research*, 15(2), 399-413.

- Fontes, J. C. (1992). Chemical and isotopic constraints on  $^{14}\text{C}$  dating of groundwater. In *Radiocarbon after four decades* (pp. 242-261). Springer, New York, NY.
- Frische, M., Garofalo, K., Hansteen, T. H., Borchers, R., & Harnisch, J. (2006). The origin of stable halogenated compounds in volcanic gases. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(6), 406.
- Fröhlich, K., Gellermann, R. & Hebert, D. (1984). Uranium isotopes in a sandstone aquifer. Interpretation of data and implications for groundwater dating. In *Isotope hydrology 1983*.
- Fulda, C., and Kinzelbach, W. (2000). Sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) as a new age-dating tool for shallow groundwater: methods and first results. *IAHS PUBLICATION*, 181-186.
- 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(3-4), 474-480.
- Gascoyne, M. (1992). Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, 11(6), 609-632
- Giardino, J. R., & Houser, C. (2015). *Principles and dynamics of the critical zone* (Vol. 19). Elsevier.
- 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., & Zuppi, G. M. (2003). Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chemical Geology*, 197(1-4), 319-336.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., France-Lanord, C. & 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), 389-406.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., Dosseto, A., France-Lanord, C. & Blaes, E. (2010). U-series disequilibria in suspended river sediments and implication for sediment transfer time in alluvial plains: the case of the Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2851-2865.
- Han, L. F., Plummer, L. N., & Aggarwal, P. (2014). The curved  $^{14}\text{C}$  vs.  $\delta^{13}\text{C}$  relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age-and geochemical interpretations. *Chemical Geology*, 387, 111-125.
- Han, L. F. and Plummer, L. N. (2016). A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth-Science Reviews*, 152, 119-142.
- Harnisch, J. and Eisenhauer, A. (1998). Natural  $\text{CF}_4$  and  $\text{SF}_6$  on Earth. *Geophysical Research Letters*, 25(13), 2401-2404.
- Harvey, B.G. (1962). *Introduction to Nuclear Physics and Chemistry*. Prentice Hall Inc, New Jersey
- Hasegawa, T., Nakata, K., Tomioka, Y., Goto, K., Kashiwaya, K., Hama, K., Iwatsuki, T., Kunimaru, T., Takeda, M. (2016). Cross-checking groundwater age by  $^4\text{He}$  and  $^{14}\text{C}$  dating in a granite, Tono area, central Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192, 166-185.
- Heaton, T. H. E. and Vogel, J. C. (1981). "Excess air" in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50, 201-216.

Ho, D. T., Schlosser, P., Smethie, W. M. & Simpson, H. J. (1998). Variability in atmospheric chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) near a large urban area: Implications for groundwater dating. *Environmental science & technology*, 32(16), 2377-2382.

Höhener, P., Werner, D., Balsiger, C. & Pasteris, G. (2003). Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater.

Holbrook, W. S., Marcon, V., Bacon, A. R., Brantley, S. L., Carr, B. J., Flinchum, B. A., Richer, D. & Riebe, C. S. (2019). Links between physical and chemical weathering inferred from a 65-m-deep borehole through Earth's critical zone. *Scientific reports*, 9(1), 4495.

Horneman, A., Stute, M., Schlosser, P., Smethie Jr, W., Santella, N., Ho, D. T., Mailloux, B., Gorman, E., Zheng, Y. & Van Geen, A. (2008). Degradation rates of CFC-11, CFC-12 and CFC-113 in anoxic shallow aquifers of Araihasar, Bangladesh. *Journal of contaminant hydrology*, 97(1-2), 27-41.

Ingerson, E., & Pearson, F. J. (1964). Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$ -method. *Recent Researches in the Fields of Atmosphere, Hydrosphere and Nuclear Geochemistry*, 263-283.

International Atomic Energy Agency (2006). Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook. Internat. Atomic Energy Agency.

Ivanovich, M., Fröhlich, K., & Hendry, M. J. (1991). Uranium-series radionuclides in fluids and solids, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6(4), 405-418.

Jankovec, J., Vitvar, T., Šanda, M., Matsumoto, T. & Han, L. F. (2017). Groundwater recharge and residence times evaluated by isotopes of hydrogen and oxygen, noble gases and CFCs in a mountain catchment in the Jizera Mts., northern Czech Republic. *Geochemical Journal*, 51(5), 423-437.

Jaunat, J., Huneau, F., Dupuy, A., Celle-Jeanton, H., Vergnaud-Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T. & Le Coustumer, P. (2012). Hydrochemical data and groundwater dating to infer differential flowpaths through weathered profiles of a fractured aquifer. *Applied Geochemistry*, 27(10), 2053-2067.

Jurgens, B., Bohlke, J. & Eberts, S. (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data. U.S. Geol. Surv. Tech. Methods Rep.. 4-F3. 60. 10.3133/tm4F3.

Katz, B.G., McBride, W.S., Hunt, A.G., Crandall, C.A., Metz, P.A., Eberts, S.M., & Berndt, M.P. (2008). Vulnerability of a public supply well in a karstic aquifer to contamination: *Ground Water*, v. 47, no. 3, May–June 2009, p. 438–452.

Kessarkar, P.M., Rao, V.P., Ahmad, S.M. & 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.

Khalil, M. A. K., & Rasmussen, R. A. (1989). The potential of soils as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorocarbons. *Geophysical Research Letters*, 16(7), 679-682.

KlgoSHI, K. (1973). Uranium 234/238 disequilibrium and age of underground water. IAEA Panel on Interpretation of uranium Isotope disequilibrium as a hydrological tracer, Iaea, Vienna.

Koh, D. C., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Kim, Y. (2007). Evidence for terrigenous  $\text{SF}_6$  in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 339(1-2), 93-104.



- Kranz, R. (1966). Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flußspäte. *Naturwissenschaften*, 53(23), 593-600.
- Kronfeld, J., and Adams, J. A. (1974). Hydrologic investigations of the groundwaters of central Texas using U-234U-238 disequilibrium. *Journal of Hydrology*, 22(1-2), 77-88.
- Kulongoski, J.T., Hilton, D.R., Barry, P.H., Esser, B.K., Hillegonds, D. & Belitz, K. (2013). Volatile fluxes through the Big Bend section of the San Andreas Fault, California: Helium and carbon-dioxide systematics. *Chemical Geology*, 339, 92-102.
- Long, A.L., and Putnam, L.D. (2006). Translating CFC-based piston ages into probability density functions of groundwater age in karst: *Journal of Hydrology*, v. 330, no. 3-4, p. 735-747.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L. & Brantley, S. (2010). Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2), pp.211-225.
- Małoszewski, P., and Zuber, A. (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *Journal of hydrology*, 57(3-4), 207-231.
- Maloszewski, P., Rauert, W., Stichler, W. & Herrmann, A. (1983). Application of flow models to an Alpine catchment area using tritium and deuterium data: *Journal of Hydrology*, v. 66, p. 319-330.
- Marçais, J., Gauvain, A., Labasque, T., Abbott, B. W., Pinay, G., Aquilina, L., Chabaux, F., Viville, D. & de Dreuzy, J. R. (2018). Dating groundwater with dissolved silica and CFC concentrations in crystalline aquifers. *Science of the Total Environment*, 636, 260-272.
- Mazor, E., and Nativ, R. (1992). Hydraulic calculation of groundwater flow velocity and age: examination of the basic premises. *Journal of Hydrology*, 138(1-2), 211-222.
- Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T. & Prohaska, T. (2016). Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3), 293-306.
- Méjean, P., Pinti, D. L., Larocque, M., Ghaleb, B., Meyzonnat, G., & Gagné, S. (2016). Processes controlling  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotope fractionation and helium in the groundwater of the St. Lawrence Lowlands, Quebec: The potential role of natural rock fracturing. *Applied geochemistry*, 66, 198-209.
- Méjean, P., Pinti, D. L., Ghaleb, B., & Larocque, M. (2017). Fracturing-induced release of radiogenic  $4\text{He}$  and  $^{234}\text{U}$  into groundwater during the last deglaciation: An alternative source to crustal helium fluxes in periglacial aquifers. *Water Resources Research*, 53(7), 5677-5689.
- Meyzonnat, G., Larocque, M., Barbecot, F., Pinti, D. L., & Gagné, S. (2016). The potential of major ion chemistry to assess groundwater vulnerability of a regional aquifer in southern Quebec (Canada). *Environmental Earth Sciences*, 75(1), 68
- Michel, R.M. (2004). Tritium hydrology of the Mississippi River Basin: *Hydrological Processes*, v. 18, no. 7, p. 1255-1269.
- Molina, M. J. and F. S. Rowland (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* 249: 810-812.
- Mook, W. G. and Rafter, T. A. (1972). Reconstruction of the initial  $^{14}\text{C}$  content of groundwater from the chemical and isotopic composition. Univ. of Groningen, Netherlands; comp.

- Moreira-Nordemann, L. M. (1980). Use of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1), 103-108.
- Münnich, K. O. (1957). Messungen des C 14-Gehaltes von hartem Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 44(2), 32-33.
- National Research Council (NRC) (2001). *Basic Research Opportunities in Earth Science*. The National Academies Press: Washington, DC.
- Négrel P., avec la collaboration de Petelet-Giraud E., Serre H., Millot R., Kloppmann W. (2004) - Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques d'eaux termo-minérales du Massif central. Inventaire du potentiel géothermique de la Lorraine (projet COPGEN). BRGM/RP-53597-FR, 165p., 108 ill.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K. O. (1996). Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32(10), 2989-3001.
- Pearson, F. J., Noronha, C. J. & Andrews, R. W. (1983). Mathematical modeling of the distribution of natural  $^{14}\text{C}$ ,  $^{234}\text{U}$ , and  $^{238}\text{U}$  in a regional ground-water system. *Radiocarbon*, 25(2), 291-300.
- Pelegrina, J. A., and Martínez-Aguirre, A. (2001). Natural radioactivity in groundwaters around a fertilizer factory complex in South of Spain. *Applied Radiation and Isotopes*, 55(3), 419-423.
- 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.
- Petersen, J. O., Deschamps, P., Hamelin, B., Fourné, E., Gonçalves, J., Zouari, K., Guendouz, A., Michelot, J.-L., Massault, M., Dapoigny, A. & Team, A. (2018). Groundwater flowpaths and residence times inferred by  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  and  $^4\text{He}$  isotopes in the Continental Intercalaire aquifer (North-Western Africa). *Journal of hydrology*, 560, 11-23.
- Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D., & Chabaux, F. (2014). Chemical and U-Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Science*, 18(10), 3969-3985.
- Pinti, D. L., and Marty, B. (1998). The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. *Geological Society, London, Special Publications*, 144(1), 53-68.
- Plater, A. J., Ivanovich, M., & Dugdale, R. E. (1992). Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Applied Geochemistry*, 7(2), 101-110.
- Plummer, L. N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J.B. & Michel, R. L. (1998). Flow of river water into a karstic limestone aquifer—2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied geochemistry*, 13(8), 1017-1043.
- Plummer, L. N., Rupert, M. G., Busenberg, E., & Schlosser, P. (2000). Age of irrigation water in ground water from the Eastern Snake River Plain aquifer, south-central Idaho. *Groundwater*, 38(2), 264-283.
- Plummer, L. N., and Glynn, P. D. (2013). Radiocarbon Dating in groundwater systems. Chapter 4. Isotope methods for dating old groundwater: Vienna. International Atomic.

Porcelli, D., Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., Ingri, J., & Baskaran, M. (1997). The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19), 4095-4113.

Porcelli, D., Andersson, P. S., Baskaran, M., & 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), 2439-2459.

Porcelli, D., and Swarzenski, P. W. (2003). The behavior of U-and Th-series nuclides in groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 317-361.

Qin, D., Turner, J. V., & Pang, Z. (2005). Hydrogeochemistry and groundwater circulation in the Xi'an geothermal field, China. *Geothermics*, 34(4), 471-494.

Reilly, T. E., Plummer, L. N., Phillips, P. J., & Busenberg, E. (1994). The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resources Research*, 30(2), 421-433.

Reynolds, B. C., Wasserburg, G. J., & Baskaran, M. (2003). The transport of U-and Th-series nuclides in sandy confined aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11), 1955-1972

Rihs, S., Prunier, J., Thien, B., Lemarchand, D., Pierret, M. C., & Chabaux, F. (2011). Using short-lived nuclides of the U-and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), 7707-7724.

Riotte, J. and Chabaux, F. (1999). ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9), 1263-1275.

Riotte, J., Chabaux, F., Benedetti, M., Dia, A., Gérard, M., Boulègue, J. & Etamé, J. (2003). Uranium colloidal transport and origin of the  $^{234}\text{U}$ – $^{238}\text{U}$  fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chemical Geology*, 202(3-4), 365-381.

Roques, C., Aquilina, L., Bour, O., Maréchal, J. C., Dewandel, B., Pauwels, H., Labasque, T., Vergnaud-Ayraud, V. & Hochreutener, R. (2014). Groundwater sources and geochemical processes in a crystalline fault aquifer. *Journal of hydrology*, 519, 3110-3128.

Rosholt, J. N. (1983). Isotopic composition of uranium and thorium in crystalline rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(B9), 7315-7330.

Russell, A. D. and Thompson, G. M. (1983). Mechanisms leading to enrichment of the atmospheric fluorocarbons  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in groundwater. *Water Resources Research*, 19(1), 57-60.

Saltel M., Innocent C., Franceschi M., Lavielle B., Thomas B., Rebeix R. avec la collaboration de Grabenstaetter L. & Capéran F. (2014)-Eaurigine- Caractérisation de la paléorecharge des aquifères du nord du Bassin aquitain par l'utilisation de traceurs isotopiques et des gaz rares. Rapport final. BRGM/RP-62193-FR, 43 p., 18 fig., 2 ann.

Santella, N., Ho, D. T., Schlosser, P., & Stute, M. (2008). Widespread elevated atmospheric  $\text{SF}_6$  mixing ratios in the Northeastern United States: Implications for groundwater dating. *Journal of hydrology*, 349(1-2), 139-146.

- Sarin, M. M., Krishnaswami, S. & Moore, W. S. (1990). Chemistry of uranium, thorium, and radium isotopes in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5), 1387-1396.
- Sebol, L. A., Robertson, W. D., Busenberg, E., Plummer, L. N., Ryan, M. C. & Schiff, S. L. (2007). Evidence of CFC degradation in groundwater under pyrite-oxidizing conditions. *Journal of Hydrology*, 347(1-2), 1-12.
- 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,  $\text{CO}_2$  consumption and Sr flux. *Chemical Geology*, 234(3-4), 308-320.
- Solomon, D. K., Hunt, A., & Poreda, R. J. (1996). Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, 32(6), 1805-1813.
- Spurlock, F., Burow, K., & Dubrovsky, N. (2000). Chlorofluorocarbon dating of herbicide-containing well waters in Fresno and Tulare counties, California. *Journal of environmental quality*, 29(2), 474-483.
- Tamers, M. A. (1975). Validity of radiocarbon dates on ground water. *Geophysical surveys*, 2(2), 217-239.
- Taylor, R., Cronin, A., Pedley, S., Barker, J. & Atkinson, T. (2004). The implications of groundwater velocity variations on microbial transport and wellhead protection—review of field evidence. *FEMS Microbiology Ecology*, 49(1), 17-26.
- Torgersen, T. (1993). Defining the role of magmatism in extensional tectonics: Helium 3 fluxes in extensional basins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978- 20 12)*, 98(B9), 16257-16269.
- Torgersen, T., Drenkard, S., Farley, K., Schlosser, P. & Shapiro, A. (1994). Mantle helium in the groundwater of the Mirror Lake Basin, New Hampshire, USA. In *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*, ed. J. Matsuda, 279-292 : Tokyo: Terra Scientific Publishing Co.
- Torgersen, T., Drenkard, S., Stute, M., Schlosser, P. & Shapiro, A. (1995). Mantle helium in ground waters of eastern North America: Time and space constraints on sources. *Geology*, 23(8), 675-678.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., & Eikenberg, J. (1999). Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology*, 160(1-2), 139-158.
- Tuzova, T. (1986). Study of the runoff distribution and estimation of water resources of the Sarydzhas River basin from uranium isotopic composition data. *Water Resour Res*, 12, 99-105.
- TuzovA, T., and Novikov, V. (1991). Uranium isotope related features of streamflow formation for Pyandzh River. *Water Resour Res*, 18, 59-65.
- Varsányi, I., Palcsu, L., & Kovács, L. Ó. (2011). Groundwater flow system as an archive of palaeotemperature: noble gas, radiocarbon, stable isotope and geochemical study in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied Geochemistry*, 26(1), 91-104.
- Vautour, G., Pinti, D. L., Méjean, P., Saby, M., Meyzonnat, G., Larocque, M., Castro, C, Hall, C., Boucher, C., Roulleau, E., Barbecot, F. Takahata, N. & Sano, Y. (2015).  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  and (U-Th)/He groundwater ages in the St. Lawrence Lowlands, Quebec, Eastern Canada. *Chemical Geology*, 413, 94-106.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., & Allègre, C. J. (2001). Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 549-563.

Vigier, N., Bourdon, B., Lewin, E., Dupré, B., Turner, S., Chakrapani, G. J., van Calsteren, P. & Allègre, C. J. (2005). Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: an example from the Deccan Traps (India). *Chemical geology*, 219(1-4), 69-91.

Viville, D., Ladouche, B., & Bariac, T. (2006). Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological processes*, 20(8), 1737-1751.

Warner, M. J. and Weiss, R. F. (1985). Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(12), 1485-1497.

Weill, S., Lesparre, N., Jeannot, B., & Delay, F. (2019). Variability of water transit time distributions at the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France) inferred through integrated hydrological modeling and particle tracking algorithms. Article submitted for publication.

Weiss, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine chemistry*, 2(3), 203-215.

Weiss, R. F., and Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine chemistry*, 8(4), 347-359.

White, T. (2012). Special focus: the US Critical Zone Observatories. *Int. Innovation August*, 108-127.

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.

## Chapitre II : Présentation du site du Strengbach, des forages et du choix des zones de prélèvements

---

*Ce chapitre de thèse a pour objectif de présenter le bassin versant du Strengbach (partie 1) ainsi que les forages mis en place sur ce même site (partie 2). Les données existantes sur les forages, obtenues en amont ou en parallèle de ce travail de thèse, seront présentées de manière non exhaustive. Celles-ci ont permis de proposer les zones à échantillonner en début de ce travail de thèse (partie 3).*

---



## Table des matières

1.	Présentation de la zone d'étude : le Bassin Versant du Strengbach.....	47
1.1.	Généralités .....	47
1.2.	Caractéristiques topographiques, climatiques et hydrologiques.....	48
1.3.	Géologie et occupation des sols.....	49
1.4.	Suivi du bassin .....	50
2.	Historique et données relatives aux forages :.....	52
2.1.	Historique et caractéristiques des forages.....	52
2.2.	Analyse des carottes.....	53
2.2.1.	Description macroscopique des carottes .....	54
2.2.2.	Minéralogie des carottes.....	54
2.2.3.	Eléments majeurs des carottes .....	55
2.2.4.	Perméabilité et Porosité.....	55
2.3.	Données hydrologiques.....	60
2.3.1.	Mesures de débit.....	60
2.3.1.1.	Mesure de débit précis : utilisation d'un débitmètre .....	60
2.3.1.2.	Mesures ponctuelles de débit .....	61
2.3.2.	Niveaux piézométriques .....	62
2.3.2.1.	Niveau piézométrique (séries long terme).....	62
2.3.2.2.	Niveau piézométrique mesuré lors des tournées sur le terrain.....	62
2.4.	Diagraphie physico-chimique de terrain .....	63
2.4.1.	Ouvrage du versant Nord .....	64
2.4.1.1.	Forage F6 .....	64
2.4.1.2.	Piezomètre Pz7 .....	65
2.4.1.3.	Forage F7 .....	65
2.4.1.4.	Forage F8 .....	67
2.4.2.	Ouvrage du versant Sud .....	70
2.4.2.1.	Forage F1b .....	70
2.4.2.2.	Forage F1a .....	71
2.4.2.3.	Piezomètre Pz3 .....	71
2.4.2.4.	Forage F5 .....	71
2.4.2.5.	Piezomètre Pz5 .....	72
3.	Résumé des informations importantes et choix des zones de prélèvement des eaux de forages	74
4.	Bibliographie.....	79





## 1. Présentation de la zone d'étude : le Bassin Versant du Strengbach

### 1.1. Généralités

Le bassin versant de Strengbach est un petit bassin versant granitique (0,8 km<sup>2</sup>) situé dans les montagnes vosgiennes sur la commune d'Aubure (Haut-Rhin, 68). Ce bassin, étudié depuis 1986 pour répondre aux problématiques relatives à l'impact des pluies acides sur un écosystème forestier (Dambrine et al., 1991, 1992a, b; Probst et al, 1990, 1992a, b, 1995), est aujourd'hui le support pour l'étude des sciences environnementales par des approches pluridisciplinaires. Les données météorologiques, hydrologiques et géochimiques sont aujourd'hui régulièrement enregistrées par l'Observatoire Hydro-Géochimique de l'Environnement (OHGE; <http://ohge.unistra.fr>). Ce bassin est labélisé depuis 1997 par l'Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg (EOST), puis par l'Institut National des Sciences de l'Univers ([INSU](http://insu.cnrs.fr)) du CNRS en 2007 comme Service National d'Observation.



Figure 14: Vue depuis le "site de l'antenne". Crédits: M.-C. Pierret

## **1.2. Caractéristiques topographiques, climatiques et hydrologiques**

Le contour de ce bassin versant est déterminé par la topographie, délimitant ainsi le bassin hydrologique (lignes de partage des eaux). Il est caractérisé par un exutoire à 883 m d'altitude et deux sommets sur les deux versants opposés avec 1147 m d'altitude sur le versant sud et 1107 m sur le versant Nord (Figure 16b). Les pentes sont importantes avec un maximum de 30% et une moyenne de 15%. Le versant nord présente des pentes plus fortes que le versant sud où elles sont plus variables (Aubert, 2001). Le climat est montagnoux océanique tempéré, avec une température annuelle moyenne de 6°C (moyenne mensuelle de -2 à 14°C). Les précipitations annuelles sont comprises entre 890 et 1630 mm/an (moyenne d'environ 1400 mm/an). La neige recouvre le bassin pendant 2 à 4 mois par an en hiver et représente entre 20 et 25% des précipitations (Viville et al., 2012; Pierret et al., 2014). Une variation des précipitations est observée entre les deux versants, avec une intensité plus élevée sur le versant nord (supérieur de 10 à 20% ; Prunier, 2008). L'écoulement moyen du bassin versant est de 853 mm et varie de 525 à 1147 mm (Ladouche et al., 2001; Pierret et al., 2014). Le coefficient d'écoulement moyen annuel (débit sur précipitation) est de 57%. L'évapotranspiration potentielle moyenne est de 561mm/an avec les valeurs les plus faibles en hiver, et les plus importantes en juillet (sur la période 1986-1995) (Ladouche, 1997).

Les eaux drainées constituent un ruisseau de premier ordre, le Strengbach, qui prend origine dans une zone humide à mi-pente du bassin versant. De nombreuses sources sont à l'origine de différents affluents (tels que RH, BH, ARG et RUZS) et alimentent directement le ruisseau. Le débit moyen mesuré à l'exutoire est de 20,5l/s avec un minimum de 1,2l/s en période d'étiage et un maximum de 570 l/s lors d'événements exceptionnels, ayant souvent lieu après les premières fontes de neige. Viville et al. (2006) ont proposé, sur la base d'analyse isotopique en oxygène 18 et deutérium, que les temps de résidence moyens à l'exutoire du bassin versant pouvaient être d'environ trois ans. Plus récemment, les études hydrologiques réalisées au laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg suggèrent des temps de résidence bien plus court (Ackerer et al., 2019; Weill et al., submitted). Les eaux de ruissellement et de subsurface ne peuvent pas, à elles seules, expliquer ces temps de résidence longs obtenus sur la base des données isotopiques en oxygène. Cela pourrait indiquer l'existence d'un réservoir plus profond à l'échelle du bassin. Quatre sources (Cs1, Cs2, Cs3 et Cs4 regroupées dans le collecteur de source CR, Figure 15) sont captées en amont du ruisseau pour l'alimentation en eau potable de la commune d'Aubure.



Figure 15: A droite, source Cs1 et à gauche collecteur de sources (dans l'ordre: Cs1, Cs2, Cs3 et Cs4)

### 1.3. Géologie et occupation des sols

Le substrat rocheux est essentiellement composé de roches granitiques hercyniennes (Figure 16d) datées de  $332 \pm 2$  Ma par Boutin et al. (1995). Ce granite, appelé granite du Brézouard, est caractérisé par une faible concentration en calcium et magnésium. Sa composition minéralogique primaire est constituée de quartz (environ 36%), de plagioclase (environ 33%), de feldspaths potassiques (environ 22%), de biotite (environ 6%) et de muscovite (environ 3%) (Prunier, 2008). Ce granite a été soumis à différents épisodes hydrothermaux plus ou moins intenses, certains datés de 180 Ma par El Gh'Mari (1995), affectant principalement le versant Nord (El Gh'Mari, 1995 ; Fichter, 1997). Ces épisodes hydrothermaux ont affecté la minéralogie de la roche, d'une part en transformant l'albite, les feldspaths et la muscovite en de fins grains d'illite et de quartz, et d'autre part en provoquant la précipitation du quartz, de l'hématite et des micas blancs (Bonneau, 1994). Ceci induit une modification de la porosité, variant entre 2 et 10% (El Gh'Mari 1995, Fichter, 1998). Il est aussi possible de trouver sur le bassin du gneiss à sillimanite et des microgranites. Le gneiss, situé sur la partie supérieure du versant nord (Figure 16d), recouvre environ 2% du bassin. Il est constitué principalement de quartz, muscovites, albites et chlorites et en moindre part de feldspaths potassiques, apatites, hématites et leucoxènes (Bonneau, 1994). Il est enrichi en Mg par rapport au granite principalement du fait de la présence de biotite et de chlorite (El Gh'mari, 1995; Fichter, 1997). Les microgranites, de composition semblable au granite, sont localisés sur le versant sud du Strengbach. Le sol, généralement d'environ un mètre de profondeur, est composé d'un sol acide brun (principalement sur le versant sud) et d'un sol podzolique brun ocre (sur le versant nord) (Fichter et al., 1998). La zone entre le sol et la roche mère a une profondeur variable entre 0,3 et 3,5 m sur le versant nord et entre 4 et 9 m sur le versant sud (El Gh'mari, 1995). En 2016, les forêts représentent 77% de l'occupation des sols, celles-ci étant essentiellement composées d'épicéas et de hêtres (respectivement 80% et 20%) pouvant atteindre une centaine d'années (Données internes OHGE). Les 23% restants sont

principalement des chemins forestiers, des trouées dues au chablis et des coupes forestières récentes (2012 et 2014).

#### **1.4. Suivi du bassin**

Un suivi temporel des données météorologiques, hydrologiques et géochimiques à l'échelle de l'ensemble du bassin est réalisé de manière régulière par les membres de l'OHGE (<http://ohge.unistra.fr/>).

Les données météorologiques sont enregistrées via une station météo complète installée au sommet du versant nord (Figure 16a). Cette station mesure en continu les paramètres climatiques (température, humidité, vitesse et direction du vent, rayonnement solaire) et la pluviométrie. La spatialisation de la précipitation est possible grâce à une dizaine de tubes et des collecteurs totalisateurs de pluie permettant la mesure cumulée des précipitations.

De plus, deux parcelles expérimentales, une sous hêtraie et une sous épicéa, sont équipées pour l'analyse des caractéristiques hydrologiques, biologiques et lithologiques sous couvert. Les pluviollessivats et les solutions de sols y sont collectés ainsi que la végétation (racines, bois, branches feuilles ou aiguilles etc...) et la litière. Enfin, de nombreux profils de sol ont été échantillonnés et analysés dans le cadre d'études spécifiques, par exemple les thèses de A. El Gh'Mari (1995), J. Fichter (1997), D. Aubert (2001), J. Ackerer (2017), M.Oursin (en cours) et C. Ranchoux (en annexe de cette thèse).

A l'exutoire, les hauteurs d'eau sont mesurées en continu, ainsi que les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH et turbidité). Les sources et ruisseaux du bassin sont aussi suivis et échantillonnés, avec des mesures manuelles du débit et des suivis des paramètres physico-chimiques (température, pH et conductivité).

Un réseau de piézomètres est situé dans la zone saturée en fond de vallon, proche de l'exutoire, équipé de sondes permettant de mesurer les niveaux piézométriques.

Enfin, un certain nombre de piézomètres de 15m de profondeur et des forages plus profonds (jusqu'à 120m) sont installés sur le site depuis 2012. Leurs descriptions détaillées sont présentées dans la partie suivante. Leurs suivis et leur étude sont l'objet de ce travail de thèse.



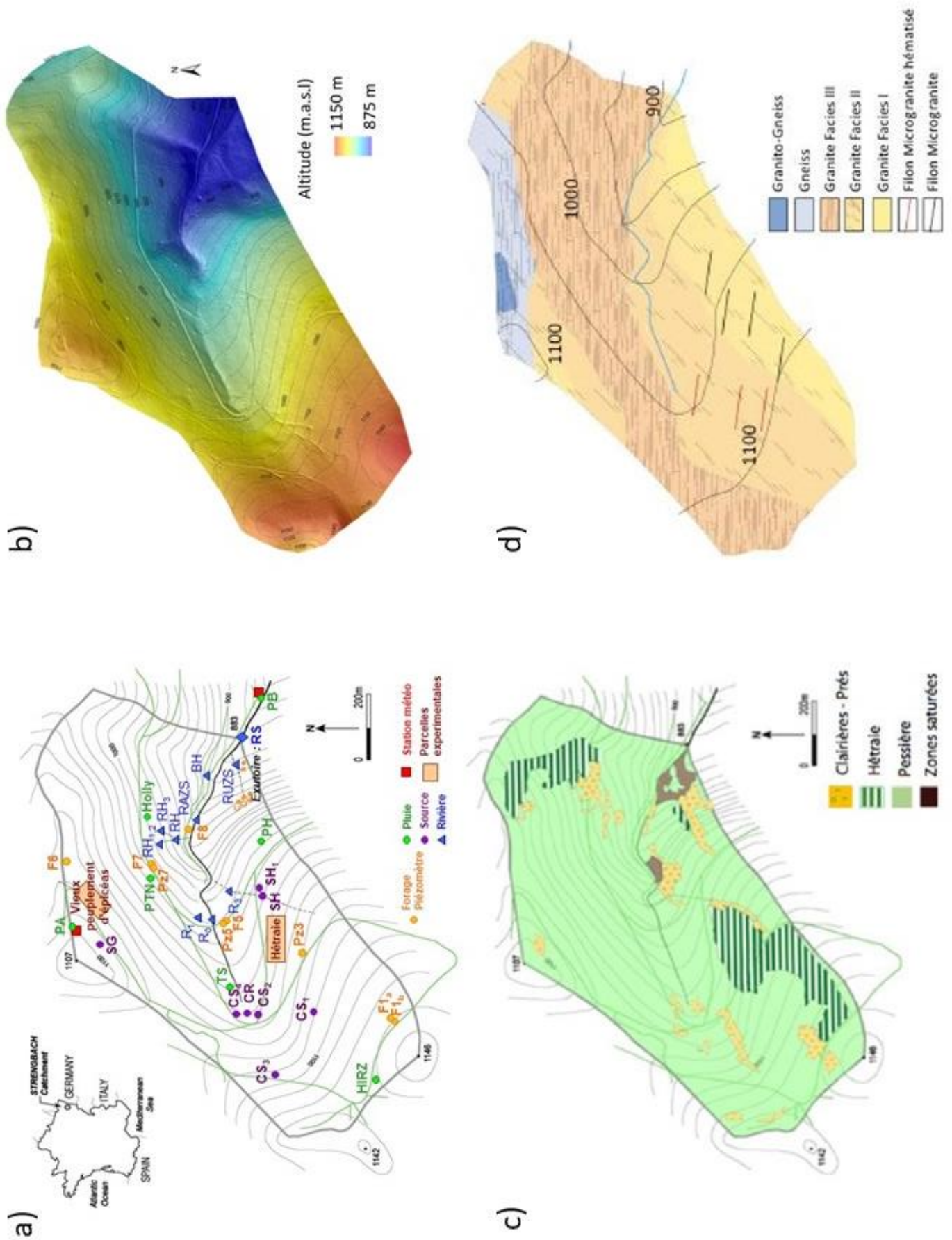


Figure 16: Cartes du bassin versant du Strengbach avec la localisation des points de prélèvements principaux et les forages et piézomètres (a), la topographique (OHGE) (b), l'occupation du sol (thèse J.Negrel ; 2019) (c) et la carte géologique (OHGE) (d).

## **2. Historique et données relatives aux forages :**

Cette partie présente, de manière non exhaustive, les informations et données disponibles sur les forages. Un focus a été mis sur les données utilisées pour le choix des zones de prélèvement. Les données nécessaires aux interprétations du travail de thèse sont présentées. Ainsi, l'historique des forages, les données relatives aux carottes et les données hydrologiques et physico-chimiques de terrain seront donc exposés succinctement. Un grand nombre de ces données n'étant pas réalisées par moi-même, les personnes concernées seront mentionnées. Une publication reprenant une grande partie de ces résultats est prévue rapidement.

### **2.1. Historique et caractéristiques des forages**

Depuis 2012, 6 forages et 3 piézomètres ont été mis en place sur le site du Strengbach afin de localiser et de caractériser les circulations profondes et pour mettre en évidence les processus d'altération profonds de la zone critique. Ces ouvrages sont situés sur les deux versants opposés, le long de deux transects.

La mise en place de ces forages a été faite en deux temps avec la réalisation de trois forages sur le versant nord en 2012 (F6, F7 et F8), et en 2013-2014, la réalisation de trois autres forages sur le versant sud (F1a, F1b et F5) et trois piézomètres (Pz3, Pz5 et Pz7). Les forages du versant nord sont crépinés sur certaines zones, alors que ceux du versant sud sont entièrement en trou nu. Une illustration de l'agencement des forages sur les deux versants ainsi que leurs caractéristiques est présentée en Figures 32 et 33 en fin de chapitre.

La première période d'installation des forages, correspondant aux forages du versant nord, a été réalisée entre octobre et décembre 2012 par l'entreprise TERRASOND SAS. Le forage F6 (120m de profondeur), localisé au sommet du versant nord, a été carotté sur toute sa longueur. Il a été foré à l'aide d'un carottier battu sur les deux premiers mètres, puis d'un carottier triple. Lors de la foration, le niveau d'eau a été mesuré entre 2 et 5 m de profondeur, jusqu'à atteindre la zone autour de 63m (entre 63,8 et 64,4m d'après les commentaires du foreur) : à cette profondeur, le niveau piézométrique a été rabattu sur environ 30m, pour atteindre 36m de profondeur. Le niveau piézométrique est depuis stable dans le temps à 38m de profondeur ( $\pm 2$ m). Les deux autres forages de ce même versant, F7 et F8 font respectivement 55 et 51m de profondeur, et ont été carottés au Marteau Fond de Trou (MFT), ne permettant pas de garder une carotte en état. À la suite de diagraphies TERRATEC, les zones de fracturation principales ont été mises en évidence. Ceci a permis d'installer des tubes en PVC crépinés (ouvertures 1.5mm) au niveau de ces zones de fractures. Du gravier filtre siliceux a été introduit au niveau des zones crépinées, et des bouchons d'argile

(compactonite) au niveau des zones fermées. Les niveaux crépinés sont présentés dans le Tableau 2. Enfin, afin de protéger les forages des infiltrations d'eaux de surface, un tube en acier dépassant du sol a été installé sur chacun des forages sur un anneau de béton dont la profondeur varie en fonction des forages (variant de 0.5 à 4m de profondeur selon le forage).

Tableau 2: Zones de crépine des différents forages du versant nord

Forages	Description	Profondeur				
F6	zone crépinée	37-40m	62-68m	77-80m	83-85m	109-111m
	zone de gravier	36-41m	60-70m	76-81m	82-87m	108-121m
F7	zone crépinée	8-18m	22-33m	41-53m		
	zone de gravier	6-19m	21-34m	37-55m		
F8	zone crépinée	19-29m	43-48m			
	zone de gravier	18-30m	42-48m			

La deuxième période de mise en place des forages, effectuée par l'entreprise Stölben GmbH s'est déroulée en deux temps du fait des mauvaises conditions météorologiques, avec une première phase en octobre-novembre 2013 et une seconde phase en mai-juin 2014. Les forages F1b (86,3 m de profondeur) et F5 (50m de profondeur) ont été entièrement carottés via la foration au carottier à câble triple. Le forage F1a, de 51m de profondeur a été foré au MFT. Ces trois forages sont restés en trou nu sur l'ensemble de leur profondeur, à l'exception des 8 premiers mètres environ où un tube de protection en PVC ainsi qu'une zone de ciment ont été installés.

Les trois piézomètres Pz3, Pz5 et Pz7 (correspondants à des forages peu profonds) font 15 m de profondeur. Ils ont été forés par carottage battu (jusqu'à 4,3 m, 7 m et 1,4 m pour Pz3, Pz5 et Pz7 respectivement) puis au MFT. Ce changement d'outil peut être la conséquence de la présence d'une roche avec des caractéristiques différentes. Ces ouvrages sont tubés tout le long avec un tube de PVC, fermé sur les deux premiers mètres puis crépinés (ouverture de 0,5mm). Au niveau des zones de crépines, des billes de verres sodocalciques ont été introduites entre le tube et la paroi rocheuse.

Afin de revenir aux signatures naturelles des eaux, un certain nombre de nettoyages des forages ont été réalisés. Durant la mise en place de ces ouvrages, un premier nettoyage par curage à l'airlift a été effectué par les entreprises chargées de la foration. Un deuxième nettoyage à l'aide de pompages de longue durée a été réalisé sur les forages du versant nord en mai 2013. Enfin, de nombreux pompages de plusieurs heures ont été effectués sur l'ensemble des forages.

## 2.2. Analyse des carottes

Cette partie vise à présenter les différentes informations existantes sur les carottes dans les forages F1b et F5 sur le versant nord et le forage F6 sur le versant sud.



Les descriptions macroscopiques des carottes ont été effectuées par le BRGM (Orléans). Les analyses chimiques et minéralogiques des échantillons ont été réalisées au LHyGeS et au BRGM. Ces études comprennent la réalisation et l'interprétation de lames minces, l'analyse par diffraction au rayon X des échantillons et l'analyse de leur concentration en éléments majeurs et en certains éléments en trace. Ces études ont été complétées par la détermination des valeurs de porosité et de perméabilité d'une série d'échantillons collectés le long du profil, mesurées à l'IPGS par T. Reuschlé. Les scanners optiques proviennent des diagraphies TERRATEC réalisés par passage caméra dans les différents forages entre 2012 (versant nord) et 2014 (versant sud).

### 2.2.1. Description macroscopique des carottes

Les différents forages (F1b, F5 et F6) traversent, dans la partie superficielle du profil, une zone altérée granitique où la roche est friable. Cette zone varie de 2m de profondeur (F1b et F6, tous deux situés proches des sommets des deux versants) à 7m de profondeur (F5, situé en position intermédiaire sur le bassin). En dessous de cette zone, la roche est compacte présentant toutefois des zones de fracturations. Généralement, la densité de fractures diminue avec la profondeur (cf scanner optique, Figure 17 à 19). Les plus grosses fractures observées correspondent à des zones de cataclase, c'est-à-dire des zones où la roche mère est broyée et constituée de nombreux fragments anguleux.

La roche mère est un granite grenu à gros grains (4-5mm), composé de quartz, feldspath potassique, plagioclase, biotite et muscovite. La recristallisation plus ou moins importante des minéraux magmatiques ainsi que la présence de zones réactionnelles suggèrent des réactions métamorphiques.

Le forage F6 traverse en plus une zone de gneiss comprise entre environ 15 à 40 m de profondeur. Le gneiss est constitué de plages de quartz recristallisé, de plagioclase argilisé, de muscovite, d'anciennes biotites altérées et potentiellement un silicate d'alumine séricitisé. Le gneiss contient moins de zones de fracture que le granite.

### 2.2.2. Minéralogie des carottes

La proportion des principaux minéraux des carottes a été déterminée pour 31 échantillons (11 du forage F1b, 6 du forage F5 et 14 du forage F6), reportés en Figure 17, Figure 18 et Figure 19. Les résultats des compositions minéralogiques de 12 échantillons du forage F6 sont donnés par analyse qualitative, le reste étant de l'analyse semi-quantitative (11 échantillons du forage F1b, 6 du forage F5 et 2 du forage F6). La sélection de ces échantillons permet d'avoir une analyse minéralogique des principales unités lithologiques de ces carottes ainsi que des zones de remplissage des fractures les plus importantes.

Les principaux minéraux primaires caractéristiques du granite, à savoir le quartz, le feldspath potassique, les plagioclases (albite) et les micas, sont présents dans des proportions variables en fonction des échantillons. De nombreux minéraux d'altération sont aussi présents, tels que des minéraux d'altération hydrothermale de basses températures (illite, séricites, quartz), et des minéraux argileux probablement associés à des processus d'altération surpergène (Smectite, kaolinite). Des carbonates sont aussi mis en évidence dans certaines fractures sous forme de dolomite ou de calcite. Enfin, un grand nombre de fractures contiennent des oxydes de fer de type wustite (FeO), hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou goethite ( $\alpha$  Fe+3O(OH)).

### 2.2.3. Eléments majeurs des carottes

Les analyses minéralogiques ont été complétées par des analyses chimiques réalisées au LHyGeS (par méthodes ICP après attaque par fusion alcaline) ou au BRGM (par Fluorescence X). Au total, 32 échantillons (7 F1b, 11 F5 et 14 F6) ont été analysés pour leur concentration en éléments majeurs et représentés graphiquement sur les Figure 17 à Figure 19.

La silice est l'élément le plus présent (plus de 50% des éléments mesurés) dans les échantillons, provenant principalement des quartz. L'aluminium et le potassium sont également des éléments très présents, provenant probablement des feldspaths et des minéraux argileux. Les échantillons compris entre 30 et 40m dans le forage F1B présentent des fortes concentrations en fer, corrélées à une forte fraction massique de smectite.

### 2.2.4. Perméabilité et Porosité

Les mesures de porosité et de perméabilité sur les carottes ont été effectuées sur des échantillons de granites et de gneiss sains par prélèvements d'échantillon de roche cylindrique d'environ 40 mm de longueur et 20 mm de diamètre. Au total, la porosité a été mesurée sur 44 échantillons (14 dans le forage F5, 18 dans le forage F1b et 12 dans le forage F6) et la perméabilité a été mesurée sur 20 échantillons (7 dans le forage F5, 1 dans le forage F1b et 12 dans le forage F6).

Les diagrammes de porosité et de perméabilité en fonction de la profondeur sont représentés sur les Figure 17 à Figure 19. Généralement les échantillons plus superficiels (entre 0 et 30 m pour le forage F1b et entre 0 et 10 m pour le forage F5) ont des porosités plus élevées qu'en profondeur, avec de fortes variations. En effet, les porosités varient entre 2 et 20% en surface (10 premiers mètres), et entre 0,5 et 4% en profondeur. La porosité semble diminuer en fonction de la profondeur pour les forages F1b et F5, mais cela semble moins net pour le forage F6. Généralement, les porosités mesurées dans les granites sont plus faibles (moyenne de 6%) que dans les gneiss (moyenne de 8%). De manière

générale, pour tous les forages, les valeurs de porosités verticales et horizontales sont similaires pour un même échantillon.

La perméabilité semble évoluer avec la profondeur (en particulier pour le forage F5). Les valeurs sont élevées dans la zone plus superficielle (valeur minimum de  $3,09 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ). Dans le granite fracturé la perméabilité varie entre  $2,56 \cdot 10^{-20}$  et  $1,39 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ . Dans le gneiss, la perméabilité est plus importante, variant entre  $1,65 \cdot 10^{-19}$  et  $1,70 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ . Un lien existe entre la porosité et la perméabilité dans le granite : plus la porosité est importante, plus la perméabilité l'est aussi. Toutefois, cela semble moins le cas dans le forage F1b.

## Forage F1b

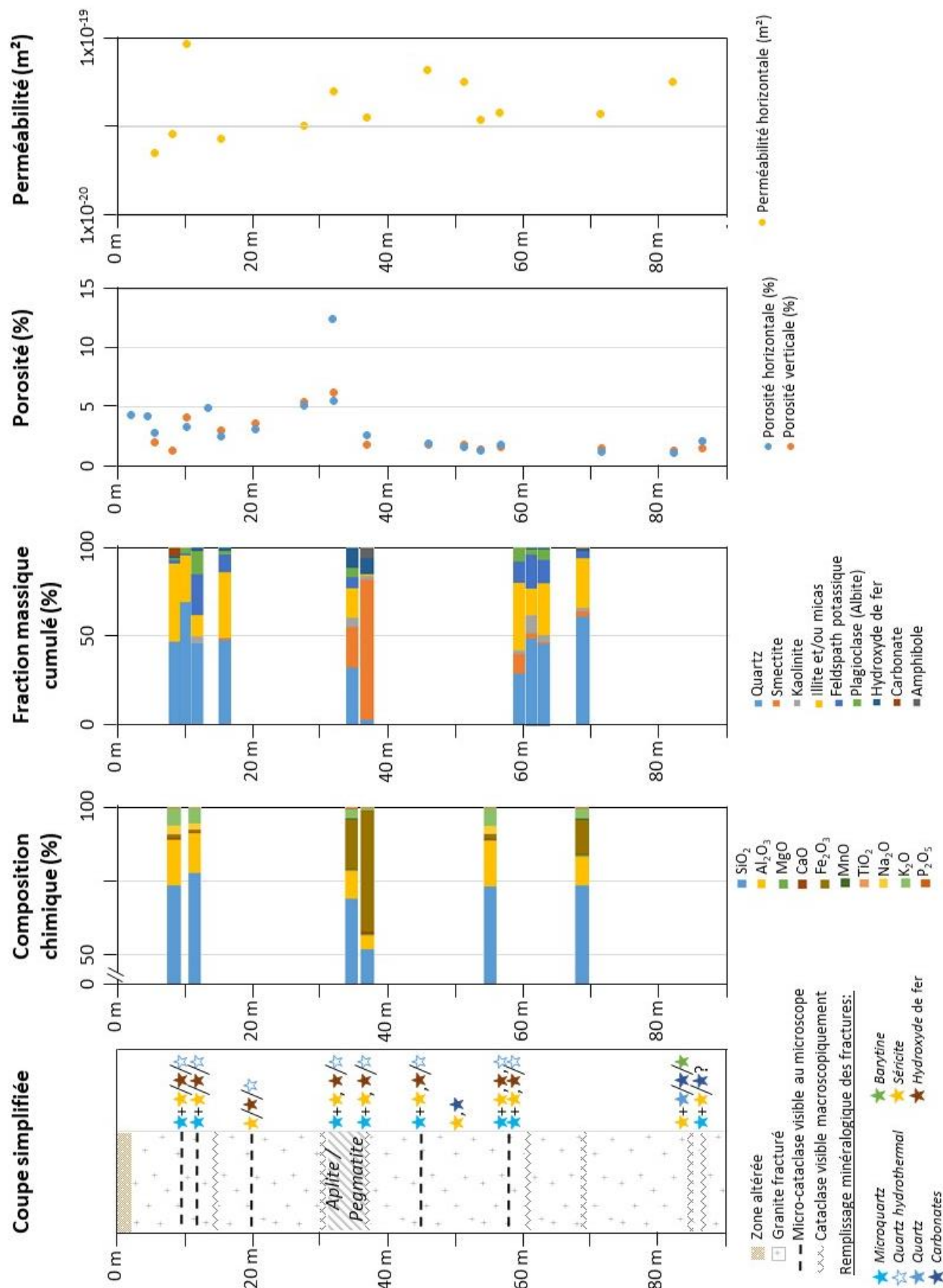


Figure 17: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F1b avec (de gauche à droite) : une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en m<sup>2</sup>) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg).

**Forage F6**

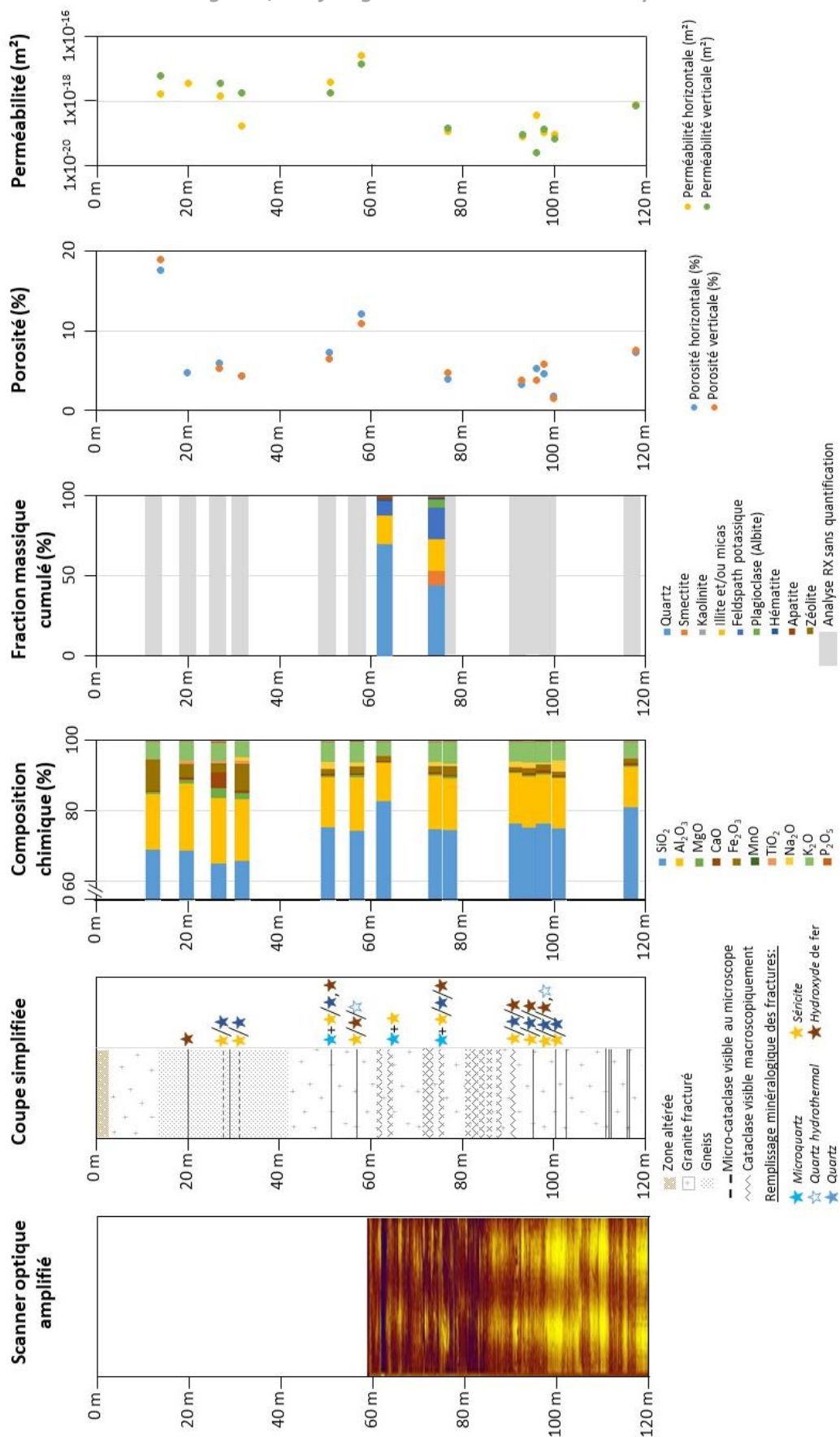


Figure 18: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F6 avec (de gauche à droite) : le scanner optique amplifié (diagraphie TERRATEC), une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en m<sup>2</sup>) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg).

**Forage F5**

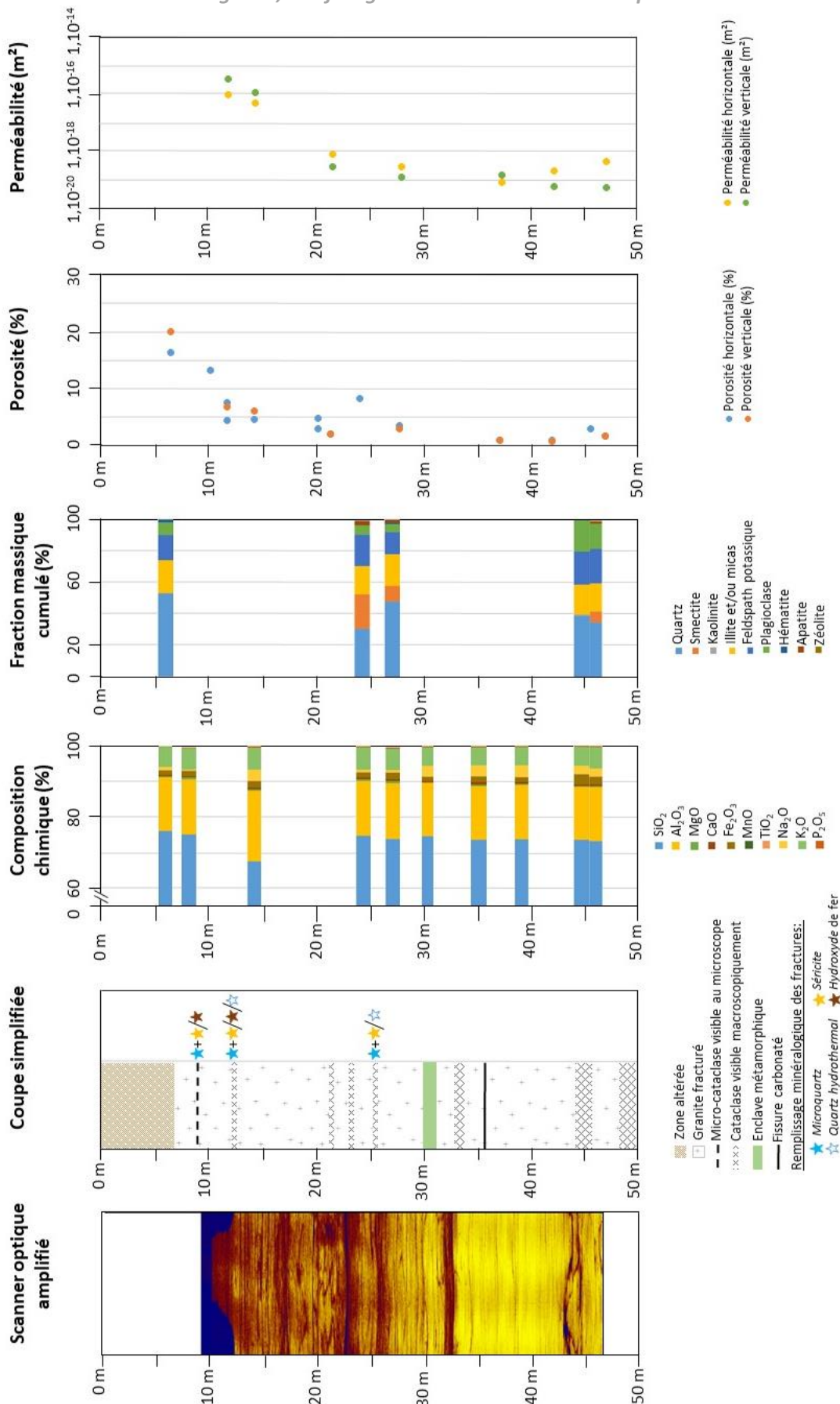


Figure 19: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F5 avec (de gauche à droite) : le scanner optique amplifié (diagraphie TERRATEC), une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en m<sup>2</sup>) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg).

## 2.3. Données hydrologiques

Cette partie recense les données relatives aux débits mesurés en forages ainsi que celles relatives au niveau piézométrique.

### 2.3.1. Mesures de débit

La vitesse de circulation des eaux du forage F6 a été mesurée à l'aide d'un débitmètre. Aucune autre diagraphie n'a pu être réalisée sur les autres forages car le débit est trop faible. Toutefois, afin d'avoir une idée du débit de ces forages, des mesures de débit cumulé ont été réalisées lors de pompage.

#### 2.3.1.1. Mesure de débit précis : utilisation d'un débitmètre

L'utilisation d'outil tel que le « flowmeter » (ou débitmètre en français) permet de mesurer la vitesse de circulation des eaux en forage de manière précise. Pour cela, un micro-moulinet est descendu le long du forage et mesure en continu le nombre de tour que fait l'hélice. Ces hélices sont calibrées en fonction de leur diamètre et celui du forage. La sensibilité de l'hélice est généralement prévue pour une vitesse comprise entre 3 et 115 cm/s.

L'entreprise Terratec- Géophysique Services (Allemagne) a fait un profil de mesure de débit dans le forage F6, le 8 novembre 2012, c'est-à-dire juste après la création du forage et avant la mise en place du tubage (Figure 20).

Deux profils ont été réalisés, un en statique (milieu naturel) et un en dynamique (influence d'un pompage) dans le forage F6. La pompe, initialement installée à 53m de profondeur, a été descendue jusqu'à 60 m durant le pompage, dû à un rabattement du niveau piézométrique important. Le débit de la pompe a été réglé sur 0,55l/s.

Les valeurs du profil varient entre 4 et 5 cm/sec, traduisant probablement le bruit de fond. Une arrivée d'eau est toutefois mise en évidence entre 61 et 64m de profondeur, avec des vitesses pouvant aller jusqu'à 7 cm/s. Une deuxième arrivée d'eau a été pointée à 57,6 m par l'entreprise Terratec. Toutefois, du fait de la présence de la pompe à cette profondeur, il n'est pas possible pour nous d'affirmer s'il s'agit de l'influence du pompage ou d'une arrivée d'eau réelle.

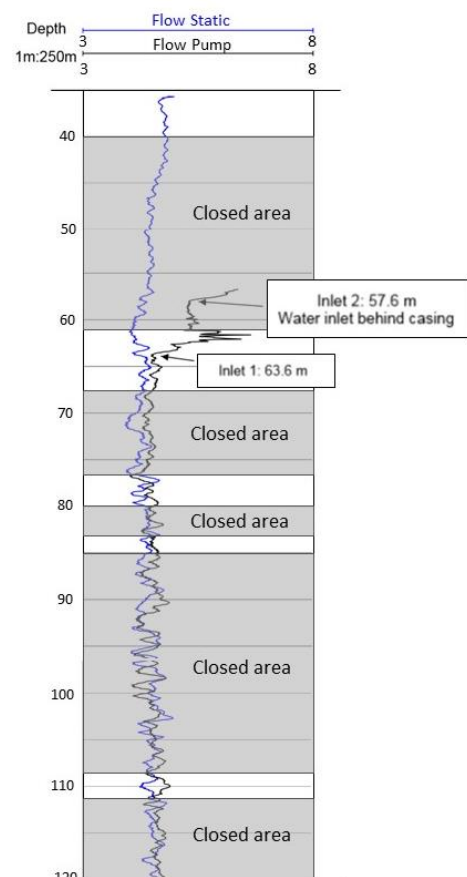


Figure 20: Mesure des vitesses de circulation des eaux le long du forage F6 par l'utilisation d'un débitmètre. Les crépines, inexistantes durant le profil, y sont représentées à titre indicatif.

2.3.1.2. Mesures ponctuelles de débit

Des mesures de débit de forage ont été réalisées lors de certaines périodes d'échantillonnage lorsqu'un pompage a été réalisé. Pour cela, l'intensité du pompage est modifiée jusqu'à atteindre un niveau piézométrique constant dans le forage, permettant ainsi d'obtenir le débit constant dynamique (en pompage) des forages. À l'aide d'un saut et d'un chronomètre, la quantité d'eau extraite sur une durée déterminée est estimée. À chaque mesure, le débit a été mesuré trois fois pour obtenir une valeur plus représentative. Ce débit représente la somme des débits des différentes arrivées d'eaux. Ces mesures sont reportées dans le Tableau ci-dessous.

Tableau 3: Mesures de débit des forages en dynamique (en l/s)

	Jun 2013	Juillet 2013	Aout 2015	Novembre 2015	Décembre 2015	Octobre 2016	Octobre 2017	Janvier 2018	Avril 2018	Octobre 2018
F1b				0,07	0,20	0,05				
Pz3			0,05		0,18	0,16		0,11		0,06
Pz5								0,18		
F5					0,18		0,16		0,13	
F6	0,02	0,02				0,07				
F7	0,20	0,22	0,26			0,18				
F8	0,07	0,07				0,15				

Aucune valeur de débit n'a été mesurée dans les forages F1a et Pz7

Les valeurs de débit montrent une grande variabilité en fonction des forages avec des valeurs faibles tels que dans le forage F6 (0,07L/s), le forage F1b (0,05L/s) ou les piézomètres (0,05L/s dans Pz3), et des valeurs plus importantes pouvant atteindre 0,26L/s (F7). Ces valeurs varient aussi en fonction des conditions hydrologiques, avec des débits souvent plus importants lors de hautes eaux. En effet, au sein d'un même ouvrage (F1b par exemple), le débit mesuré varie entre 0,05L/s (août 2015, période d'étiage) et 0,20L/s (décembre 2015, période de remise en eaux) (cf. chapitre III, partie 1). Ces variations saisonnières semblent d'autant plus affecter les ouvrages qui sont alimentés par des eaux plus ou moins chargées que les autres forages. En effet, le forage F1b, mais aussi le Pz3 sont ceux qui varient le plus.



### 2.3.2. Niveaux piézométriques

#### 2.3.2.1. Niveau piézométrique (séries long terme)

Les niveaux piézométriques dans les forages F1b, F5, F6, F7, F8 et les piézomètres Pz3 et Ps7 sont enregistrés en continu. Ces enregistrements n'ont pas été interprétés pour ce travail de thèses.

#### 2.3.2.2. Niveau piézométrique mesuré lors des tournées sur le terrain

Lors de la réalisation des profils de conductivité (présentés dans la partie suivante), les niveaux piézométriques sont relevés. Les valeurs minimales, maximales et leurs variations sont reportées en Tableau 3. Leurs variations sont illustrées sur les diagraphies des Figures 15 et 18 et sur les Figures schématiques 32 et 33 en fin de chapitre.

Tableau 4: Niveaux piézométriques minimal (m), maximal (m) et intervalle de battements (m) des différents forages et piézomètres. Ces niveaux sont donnés par rapport au niveau du sol.

	Versant Nord				Versant Sud				
	F6	F7	Pz7	F8	F1a	F1b	Pz3	F5	Pz5
Minimum	41,0	4,0	5,1	2,0	6,0	5,5	5,0	12,0	11,6
Maximum	39,0	0,05	4,7	1,5	2,0	2,0	2,2	5,0	5,5
Intervalle	2,0	4,0	0,4	0,5	4,0	3,5	2,8	7,0	6,1

Les intervalles de battements des niveaux piézométriques sont très différents d'un forage à l'autre. Certains forages ont des niveaux piézométriques qui varient peu dans le temps, de l'ordre de quelques centimètre (Pz7 ou le F8), alors que d'autres varient de manière importante, de l'ordre de plusieurs mètres (F5 et Pz5). En général, les niveaux mesurés les plus hauts correspondent à des périodes de hautes eaux et inversement. Toutefois, les maximums mesurés pour les ouvrages ne correspondent pas forcément : c'est le cas par exemple pour les piézomètres où le niveau maximal est mesuré en mai 2015 dans le Pz5 et le 2 décembre 2015 pour le Pz3 et Pz7. Les données ici n'étant que ponctuelles, il peut s'agir d'un artefact lié au jour de mesure. Toutefois, cela signifie que face à un événement hydrologique, les différents ouvrages ne réagissent pas à la même vitesse.

Le niveau piézométrique du forage F5 au cours du temps évolue de la même façon que celui du piézomètre Pz5 situé à quelques mètres du forage F5. Ainsi, ces deux ouvrages semblent traverser la même nappe.

Le même comportement des niveaux piézométriques est aussi visible pour les forages F1a et F1b. Toutefois, lors des périodes de pompage, il a été montré qu'il ne semble pas avoir de lien entre les forages F1a et F1b : en effet, lors de pompages dans le forage F1b, avec des rabattements de plusieurs

mètres, une diminution de seulement quelques centimètres a été observée dans le forage F1a. De plus, lors de forts rabattements du niveau piézométrique du forage F1b, il est possible d'entendre l'eau couler lorsque le niveau est inférieur à 17m. Ceci suggère l'existence d'une zone de recharge au-dessus de cette profondeur.

À l'inverse, les niveaux piézométriques du forage F7 et du piézomètre Pz7 ne sont pas corrélés dans le temps. Cela peut signifier que le piézomètre capte une nappe superficielle, entre 2m (début de la zone crépinée) et 15m (profondeur maximale de l'ouvrage) de profondeur, contrairement au forage F7. Le niveau piézométrique du Pz7 étant mesuré au maximum à 4,7m, il est possible d'affirmer que la zone principale de recharge se situe en dessous cette zone. De plus, si on suppose que le sous-sol est le même dans le cas des ouvrages F7 et Pz7, et que le forage F7 ne capte pas cette arrivée d'eau, alors on peut supposer que cette arrivée d'eau se situe plus précisément entre 4,7 et 8m, la profondeur où le forage F7 est crépiné.

Le forage F7 se caractérise par des niveaux piézométriques pouvant être supérieurs au niveau du sol. En effet, lors de forts débits (par exemple le 05/05/15), ce forage est artésien ce qui met en évidence un aquifère confiné.

#### 2.4. Diagraphie physico-chimique de terrain

En mai, juin et juillet 2013, des diagraphies précises ont été réalisées par D. Viville, S Cotel et S. Benarioumlil sur les forages du versant nord avec une sonde Hydrolab appartenant à l'université de Rennes. Les diagraphies ont été réalisées un mois après le nettoyage des forages via des pompages de longue durée. Ces diagraphies (Figure 21 à Figure 27) présentent de manière précise la conductivité calculée à 20°C ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) et la concentration en oxygène dissous (mg/L). Les mesures de pH sont données à titre indicatif : la sonde pH étant trop ancienne, les valeurs sont à prendre avec précaution. Les parties en rouge sur les profils sont les zones où le tubage est plein. Les fluctuations dans ces zones ne seront donc pas discutées, considérant qu'il s'agit probablement d'artefacts liés à la présence du tubage.

Parallèlement aux diagraphies, des profils de conductivité et de température sont régulièrement réalisés dans les puits avec une sonde OTT. Ces profils sont effectués lors des différents passages sur le terrain : soit dans le cadre des tournées par les membres de l'OHGE, soit lors des campagnes de prélèvement d'eau (D. Viville, J. Ackerer, moi-même...) soit lors des visites de sites avec des personnes extérieures (étudiants, visiteurs..).

### 2.4.1. Ouvrage du versant nord

#### 2.4.1.1. Forage F6

Deux diagraphies précises furent réalisées en milieu ambiant (pas d'influence du pompage) et en descente (pas de perturbations dans le profil avant le passage de la diagraphie) (Figure 21). Une fluctuation de la conductivité à environ 63 m est visible (diminution de 280 à 270  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pour les deux périodes, mettant en évidence une arrivée d'eau. Ce changement est aussi visible en température, avec une augmentation d'environ 0,3°C et avec l'oxygène dissous (diminution de 6 à 4 mg/L). Ainsi, l'arrivée autour de 63 m semble être moins chargée que l'ensemble du profil (avec une conductivité d'environ 270  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), plus chaude et avec moins d'oxygène dissous. Les modifications des profils de conductivité et de température plus en profondeur peuvent être dues à la présence d'autres arrivées d'eau.

Les profils de conductivité réalisés depuis 2016 sont caractérisés par des valeurs constantes tout le long de l'ouvrage (Figure 28). La conductivité mesurée varie entre 260 à 275  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en fonction de la période d'échantillonnage. Ces profils montrent que depuis 2014, un profil d'équilibre a été atteint.

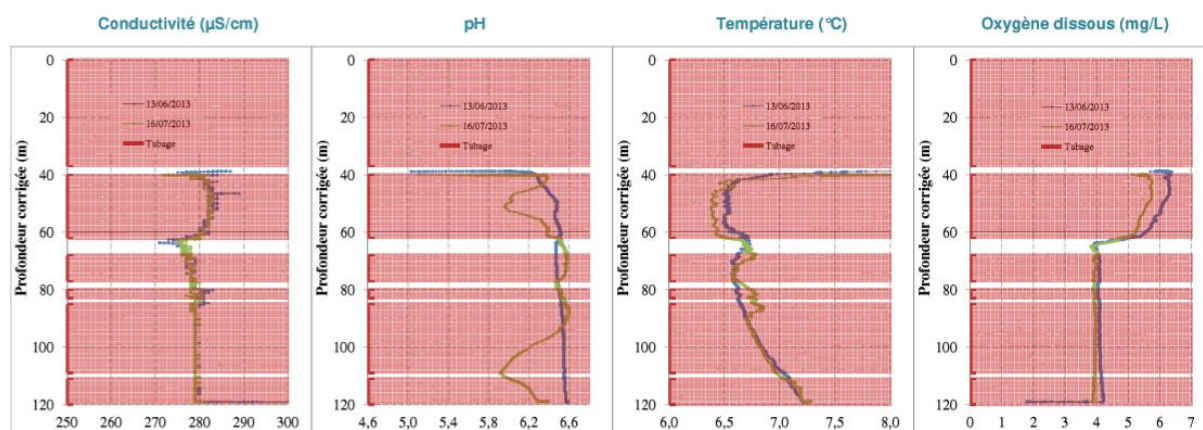


Figure 21: Diagraphie du forage F6 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

Deux autres diagraphies furent réalisées en pompage (pompe à environ 48m), et enregistrées en montée, les mesures ayant commencé depuis le fond du forage jusqu'en surface. Le profil de 16/07/2013 n'est pas complet du fait d'un dysfonctionnement de la sonde. Le profil de conductivité étant très bruité, il n'est pas possible de mettre en évidence des arrivées d'eau. Toutefois, les profils de température et d'oxygène dissous confirment l'existence d'une arrivée d'eau autour de 63-64m. L'oxygène dissous est proche de 1mg/L, preuve que ces eaux sont faiblement connectées à la surface.

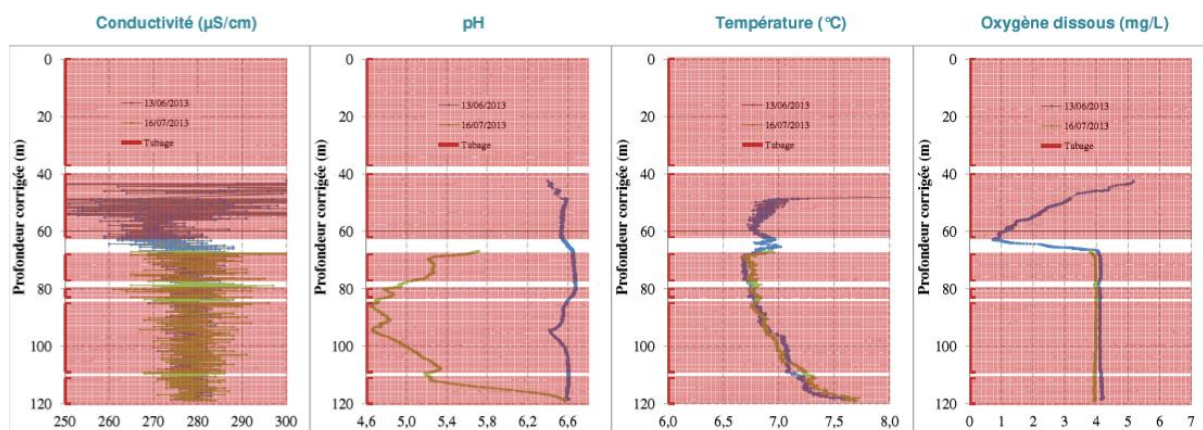


Figure 22: Diagraphie du forage F6 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

Ainsi, le forage F6 est principalement alimenté par une arrivée d'eau autour de 63m. Elle est caractérisée par des valeurs de conductivité comprise entre 260 à 275  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , une température d'environ 7°C et des valeurs en oxygène dissous faible.

#### 2.4.1.2. Piézomètre Pz7

Le piézomètre Pz7 a une conductivité constante sur toute la profondeur, variant de 33 à 46  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 20°C selon les périodes d'échantillonnage (Figure 28). Exceptionnellement, en décembre 2015 le profil de conductivité a augmenté en profondeur (jusqu'à 56  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), avec une augmentation commençant entre 12 et 14 m de profondeur, et un maximum à 13 m. Cela peut mettre en évidence une arrivée d'eau plus chargée aux environs de 13 m de profondeur.

Ainsi le Pz7 est caractérisé par une masse d'eau faiblement chargée (inférieur à 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). L'anomalie du 3 décembre 2015 peut mettre en évidence une arrivée d'eau autour de 13 m plus chargée.

#### 2.4.1.3. Forage F7

Les diagraphies réalisées en 2013 en milieu ambiant et en descente du forage F7 sont présentées en Figure 23. Globalement, les profils de conductivité sont constants jusqu'à 44 m de profondeur, puis montrent une nette augmentation avec la profondeur entre 45 et 46 m. Cette augmentation se retrouve avec la température, en particulier sur le profil du 11/06/2013. Sur cette même zone, l'oxygène dissous diminue (de 6,5 mg/L à 5 mg/L).

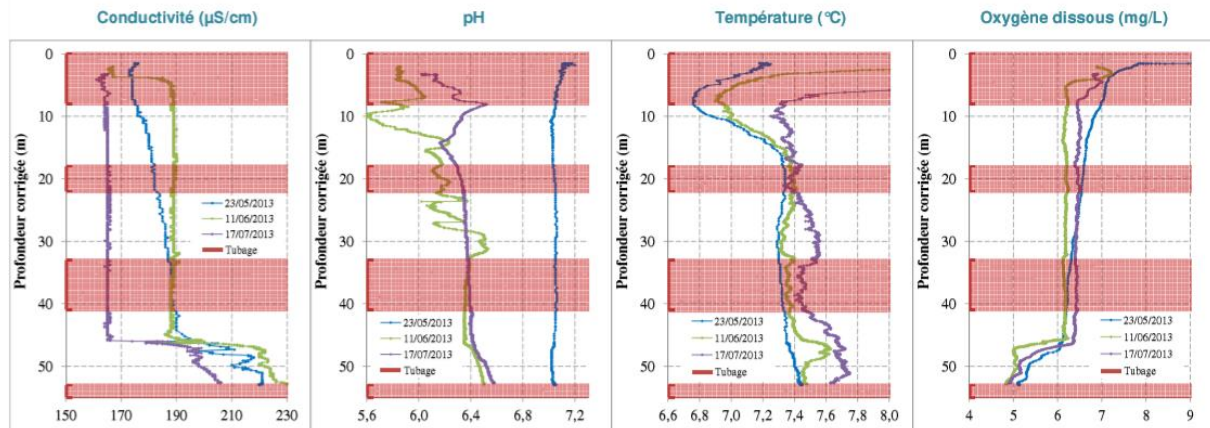


Figure 23: Diagraphie du forage F7 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

Depuis 2014, le profil de conductivité du forage F7 est caractérisé par une conductivité élevée, supérieure à  $130 \mu\text{S}/\text{cm}$  sur les premiers quarante mètres. Les profils entre 40 et 46 m de profondeur mettent en évidence différentes arrivées d'eau dans cette zone, avec au moins une à 41 m de profondeur (avec une conductivité inférieure à  $120 \mu\text{S}/\text{cm}$ , visible uniquement lors d'une perturbation de pompage) et une autre à 46 m de profondeur avec une conductivité élevée ( $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Il n'est pas exclu que d'autres arrivées d'eaux se situent entre les deux. Au fond du trou de forage (53/54m), la conductivité augmente à nouveau jusqu'à  $220 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Ceci peut être provoqué par une arrivée d'eau ou plus probablement par la présence de résidus de forage au fond du forage. La pression de l'eau de ces fractures, mise en évidence par le caractère artésien de ce forage, induit un mouvement vertical. Il est proposé que les deux arrivées d'eaux principales à 41 et 46 m soient mélangées dans le forage et donnent la signature chimique des 40 premiers mètres. Le schéma ci-contre (Figure 24) propose une interprétation de la dynamique du forage F7 et du Pz7.

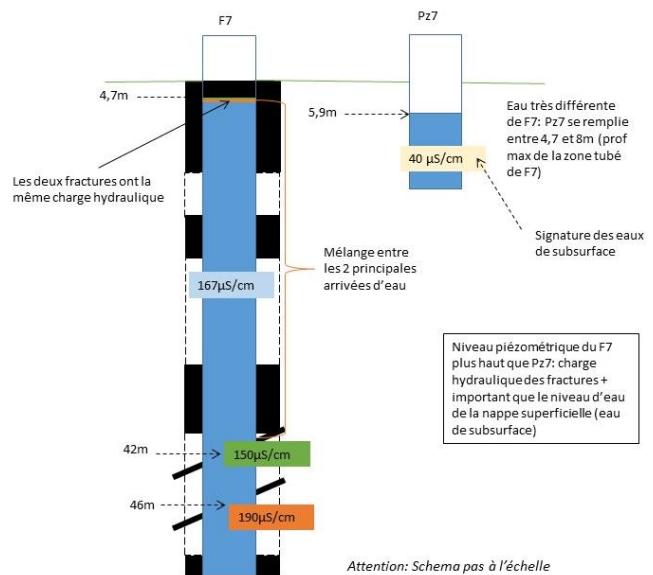


Figure 24: Schéma conceptuel du fonctionnement hydrodynamique du forage F7 et du piézomètre Pz7. Les niveaux piézométriques sont ceux de la campagne du 27/10/16

En pompage (pompe à 20m), deux profils ont été enregistrés lors de la montée de la sonde. Malgré le signal bruité du profil de conductivité, il semble que deux changements soient visibles autour de 41-42m et 46-47m. À ces profondeurs, les températures mesurées sont plus élevées que celle de la colonne d'eau et moins oxygénée (autour de 5,6 et 5,0 mg/L pour 41-42 m et 46-47 m respectivement).



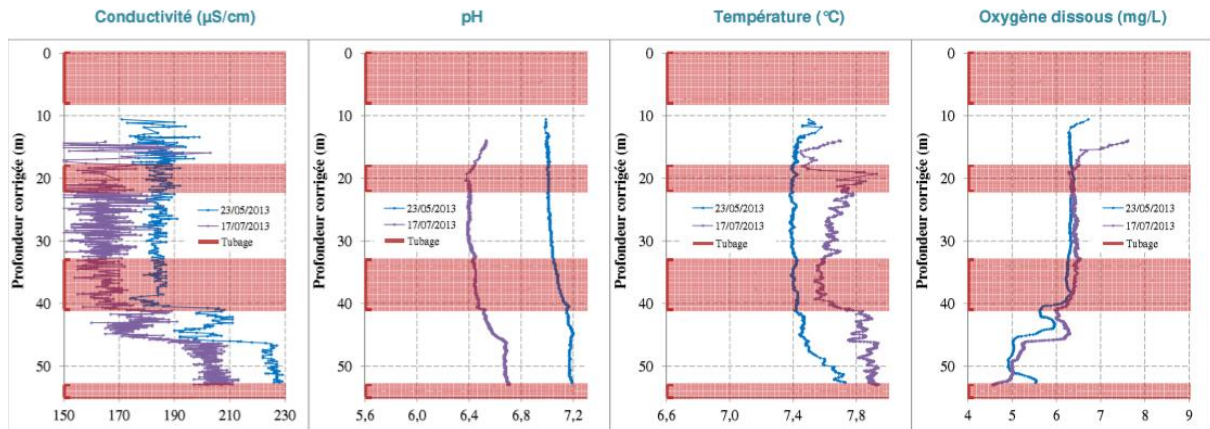


Figure 25: Diagraphie du forage F7 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

Ces diagraphies mettent donc en évidence plusieurs arrivées d'eau sur la zone entre 41 et 48 m de profondeur.

#### 2.4.1.4. Forage F8

Dans le forage F8, deux diagraphies ont été réalisées en milieu ambiant et en descente (Figure 26). Deux modifications dans les profils sont visibles, l'une autour de 19m et l'autre à 27m. Dans les deux cas, ces modifications se traduisent par des paliers avec une augmentation de la conductivité, une diminution de la concentration en oxygène dissous et une légère augmentation de la température.

Depuis 2016, le profil de conductivité met en évidence deux zones, une entre la surface et 27 m (de 170 à 190 µS/cm en fonction de la période d'échantillonnage) et une de 28 à la fin du profil à 50 m (entre 190 et 210 µS/cm) (Figure 28).

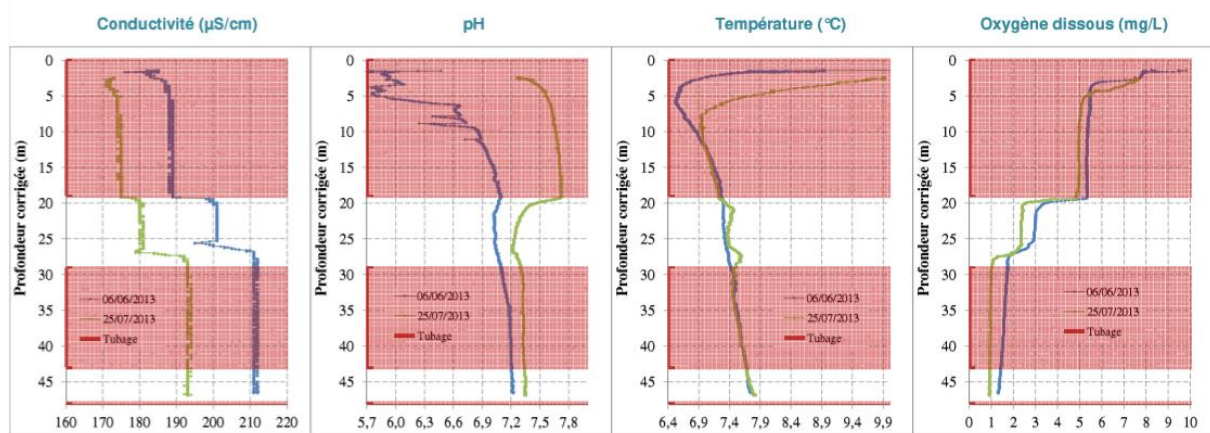


Figure 26: Diagraphie du forage F8 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

En pompage (pompe à 15 m), un profil a été enregistré lors de la montée de la sonde. Une seule arrivée d'eau semble alimenter le forage, autour de 27m. Cette arrivée d'eau est caractérisée par une conductivité d'environ 165 µS/cm, un pH de 6,9, et une concentration en oxygène dissous de 4 mg/L.

Cela peut signifier que lors du pompage, des eaux aux caractéristiques plus proches des eaux superficielles (expliquant ainsi les conductivités plus faibles et l'oxygène dissous plus haut) soient drainées via la fracture de 27m.

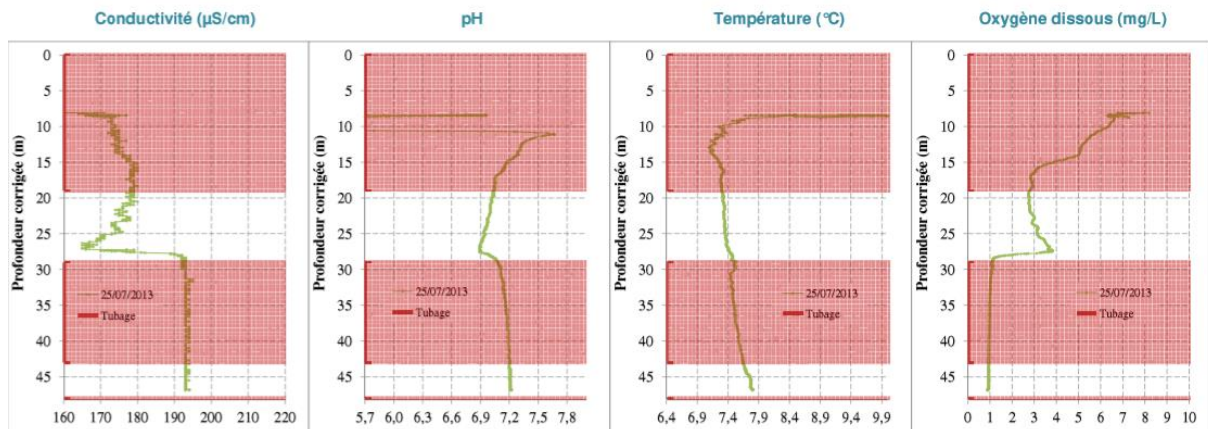


Figure 27: Diagraphie du forage F8 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé.

**Ces diagraphies mettent donc en évidence une arrivée d'eau principale autour de 27 m.** D'autres arrivées d'eaux peuvent alimenter le forage, comme dans la zone autour de 19m.

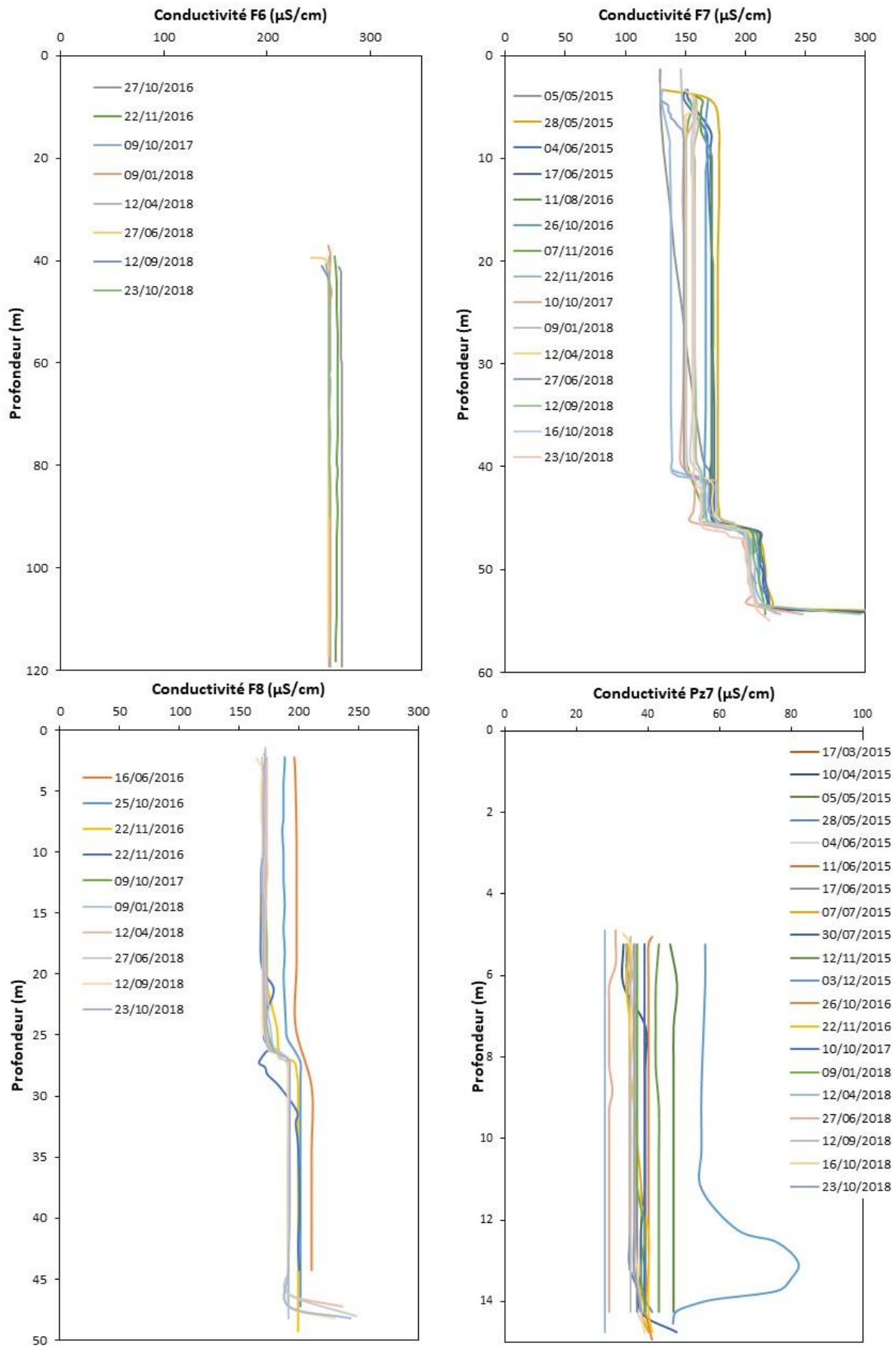


Figure 28: Profils de conductivité des forages F6, F7 et F8 et du piézomètre Pz7 depuis 2015.



## 2.4.2. Ouvrage du versant Sud

### 2.4.2.1. Forage F1b

Le forage F1b est situé au sommet du versant sud. Les profils de conductivité sont variables en fonction des conditions hydrologiques. Un maximum de 160  $\mu\text{S}/\text{cm}$  est observé à 15 m de profondeur en décembre 2015, et un maximum de 110  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 10 m de profondeur en octobre 2016. En mai 2015, le maximum se situe sur une zone entre 10 et 30 m de profondeur avec des valeurs de conductivité supérieures à 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dans la partie plus basse du forage, la conductivité augmente par paliers. Il se pourrait comme cela s'est produit dans d'autres forages (Schaffhauser, 2013), que du béton (utilisé pour maçonner la partie haute du forage) pollue les eaux du puits en augmentant la conductivité de l'eau. Cette pollution semble se produire lors du rabattement de la nappe à 8 m de profondeur (zone de fin de tubage) lors de pompages. Cette pollution semble ensuite se propager dans le forage, pouvant expliquer les paliers à différentes profondeurs (Figure 29).

**Du fait des variations des profils de conductivité, aucune arrivée d'eau n'a pu être mise en évidence.**

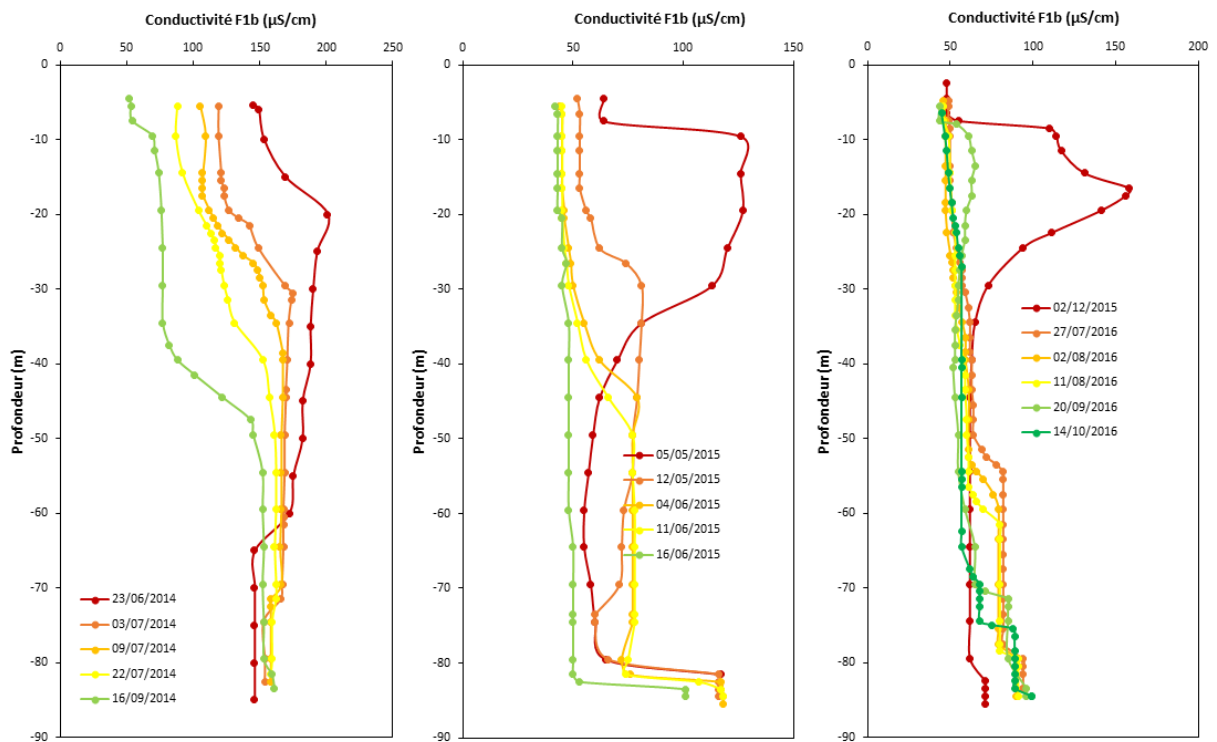


Figure 29: Evolution du profil de conductivité du forage F1b, pour trois différentes périodes. Il semble que l'augmentation de conductivité se fasse en surface, puis se propage dans le profil. Entre le 11/06/15 et le 16/06/15 un pompage a été réalisé, permettant de nettoyer le forage.

*2.4.2.2. Forage F1a*

Le forage F1a, situé à quelques mètres du forage F1b à un profil de conductivité qui varie en fonction du temps, avec des valeurs pouvant atteindre 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en surface et 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en profondeur. Au préalable des nettoyages de 2014, les conductivités ont atteint des valeurs supérieures à 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Au vu des valeurs élevées et du fait que l'on ne retrouve pas des eaux aussi chargées dans le bassin, il a été très vite conclu que ce forage est affecté par une pollution, probablement due au béton accumulé au fond du forage. De ce fait, aucune analyse chimique n'a été réalisée sur les eaux de ce forage depuis 2016.

*2.4.2.3. Piézomètre Pz3*

Le piézomètre Pz3 a une conductivité stable depuis le niveau piézométrique et jusqu'à environ 11 m de profondeur, variant de 21 à 41  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en fonction des périodes hydrologiques. En profondeur, une augmentation de conductivité est visible à partir de 13m de profondeur pouvant atteindre 235  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Cette dernière peut être provoquée par une (des) arrivée(s) d'eaux chargées ou être due à une pollution avec les matériaux de fond d'ouvrage.

**Ainsi, deux types d'eaux sont observés dans ce piézomètre, avec des eaux peu chargées en surface et des eaux plus chargées en profondeur.**

*2.4.2.4. Forage F5*

Le forage F5 a un comportement très différent par rapport aux autres forages. En régime permanent (sans pompage), deux conductivités définissent le profil avec une conductivité très basse en surface (environ 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et une conductivité élevée en profondeur (environ 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Cette faible conductivité est caractéristique des eaux de sources et de piézomètre, et n'est pas visible sur les autres forages profonds. Le changement de conductivité se fait en moins d'un mètre, et la profondeur de ce changement varie en fonction des conditions hydrologiques : plus le niveau piézométrique est haut (débit élevé dans le ruisseau) plus le changement est profond. Ceci met en évidence au moins deux arrivées d'eaux contrastées, dont la charge hydraulique change en fonction des conditions hydrologiques de surface. Très probablement, les arrivées de surface ont une charge hydraulique variable, plus élevée lors de forts événements pluvieux. Lorsque le système est dynamique (présence de pompage), le profil de conductivité évolue. En effet, après quelques heures de pompage (la pompe est généralement située au fond du forage), tout le profil de conductivité électrique diminue jusqu'à ce que tout le profil ait une faible conductivité (Figure 30). Le nouveau profil devient alors : entre le niveau piézométrique et 21-24 m, la conductivité est comprise entre 30 et 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , puis entre 21-24 et 50 m, la conductivité est comprise entre 50 et 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ceci donne deux nouvelles informations

sur la dynamique hydraulique du système: (1) une arrivée d'eau est mise en évidence à 21-24 m de profondeur, ayant des conductivités variables en fonction des conditions hydrologiques, et (2) lors d'un pompage, les signatures des eaux (conductivités) proviennent du niveau plus superficiel, et l'arrivée d'eau en profondeur (environ 45m) n'est plus visible. Après 1 jour, le profil tend à revenir à l'équilibre, ce qui semble se produire depuis le bas du forage. À ce stade, la conductivité élevée se situe autour de 45 m, ce qui met en évidence l'arrivée d'eau profonde chargée. Après quelques jours, les profils ont le même aspect qu'avant la perturbation, avec deux conductivités distinctes (Figure 30).

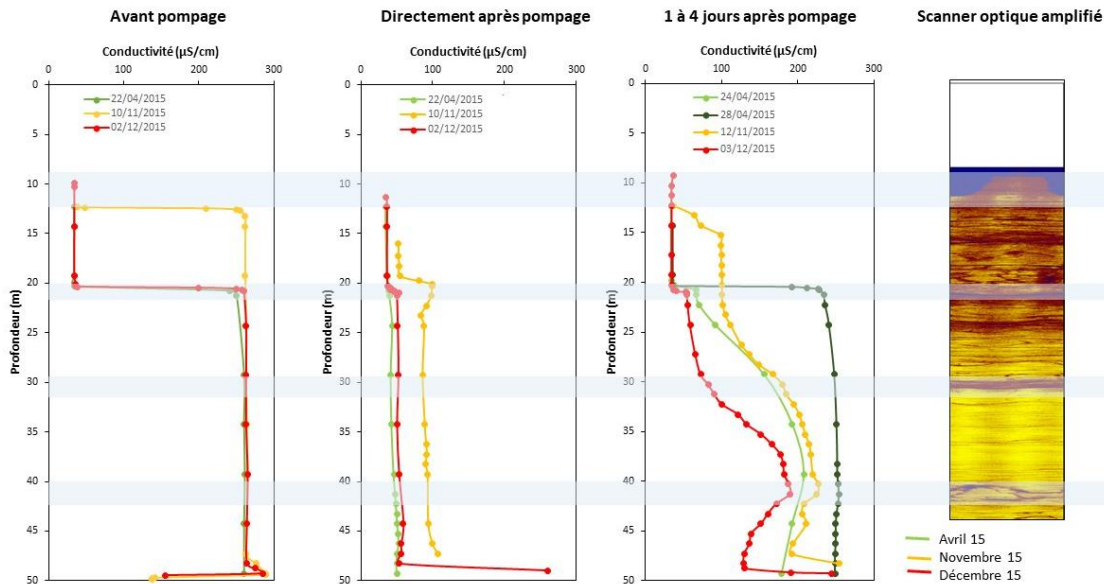


Figure 30: Évolution du profil de conductivité du forage F5 avec influence de pompage (pompe entre 45 et 48m de profondeur).

**Au moins deux arrivées d'eaux bien distinctes ont été mises en évidence dans le profil F5 avec des eaux peu chargées en surface (autour de 40-50 µS/cm) et des eaux plus chargées en profondeurs (autour de 250 µS/cm). Cette dernière a été localisée autour de 45m de profondeur. En complément, une zone d'alimentation autour de 21-24m est proposée.**

#### 2.4.2.5. Piézomètre Pz5

Le profil de conductivité du piézomètre Pz5 est stable pour une période d'échantillonnage et varie de 28 à 36 µS/cm en fonction des conditions hydrologiques. Au fond du puits, la conductivité peut atteindre 140 µS/cm. Ceci peut traduire la présence de matériaux qui s'accumule au fond du puits.

**Le piézomètre Pz5 est alimenté par une masse d'eau à faible conductivité (entre 30 et 40 µS/cm).**

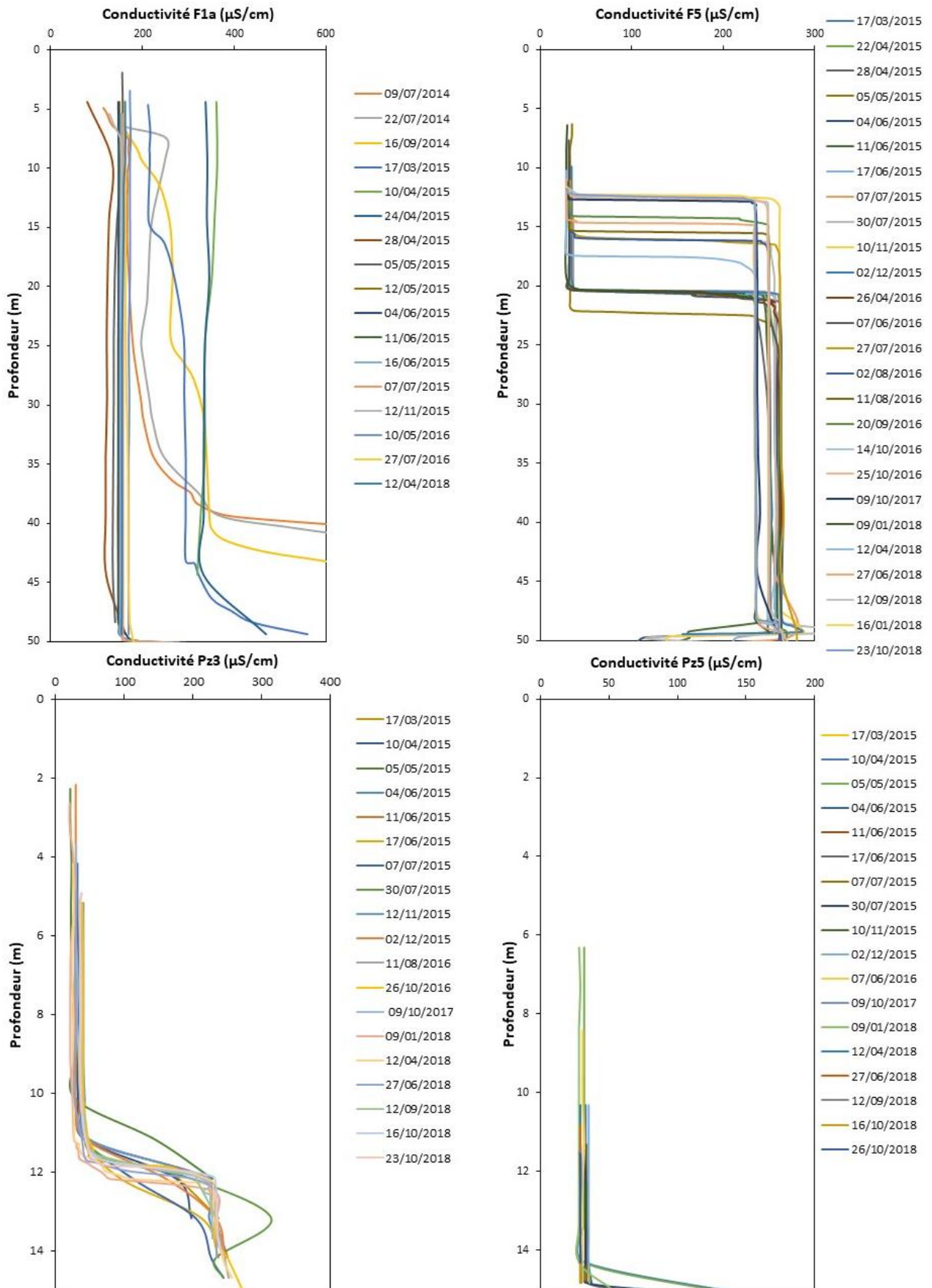


Figure 31: Profils de conductivité des forages F1a et F5 et des piézomètres Pz3 et Pz5 depuis 2015. Seul le profil F1a présente des valeurs depuis 2014, permettant de mettre en évidence les conductivités chargées au fond du forage.

### 3. Résumé des informations importantes et choix des zones de prélèvement des eaux de forages

Sur la base des éléments présentés dans les parties précédentes, deux coupes schématiques ont été réalisées, une représentant le versant sud (Figure 32) et une le versant nord (Figure 33). Les caractéristiques des ouvrages (zones crépinées, profondeurs, tube pleins... en gris sur les Figures) et les fractures principales (en vert sur les Figures) y sont représentées. Les niveaux piézométriques minimum et maximum y sont indiqués (en bleu). Pour une meilleure visibilité, une variation de couleur (jaune/orange ou bleu clair/bleu foncé) met en évidence l'intervalle de variation des niveaux piézométriques.

Les eaux de conductivités inférieures à 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (en jaune et orange) sont séparées des eaux de fortes conductivités (en bleu). Tous les profils des forages du versant nord sont caractérisés par des conductivités élevées, supérieures à 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Sur le versant sud, l'étude des eaux met en évidence la présence d'eaux aux caractéristiques différentes dans un même forage. Les mesures sur le terrain montrent que les eaux circulant dans les premiers mètres (les eaux de piézomètres ou des forages F1b et F5) ont des conductivités faibles (entre 20 et 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) tandis que les eaux circulant plus en profondeur, au niveau des fractures, présentent des conductivités supérieures à 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Afin de mieux comprendre et caractériser les systèmes dans lesquels circulent les différentes masses d'eaux, il est proposé d'indiquer les profondeurs de transitions entre le régolite et la zone de granite fracturée. Ces limites sont basées sur l'observation des carottes, mais aussi sur les rapports de foration (changement d'outil) et sur les profils de sols réalisés aux alentours. Si ces limites sont correctes, cela indique que les eaux des piézomètres circulent dans une zone de granite en place fracturée.

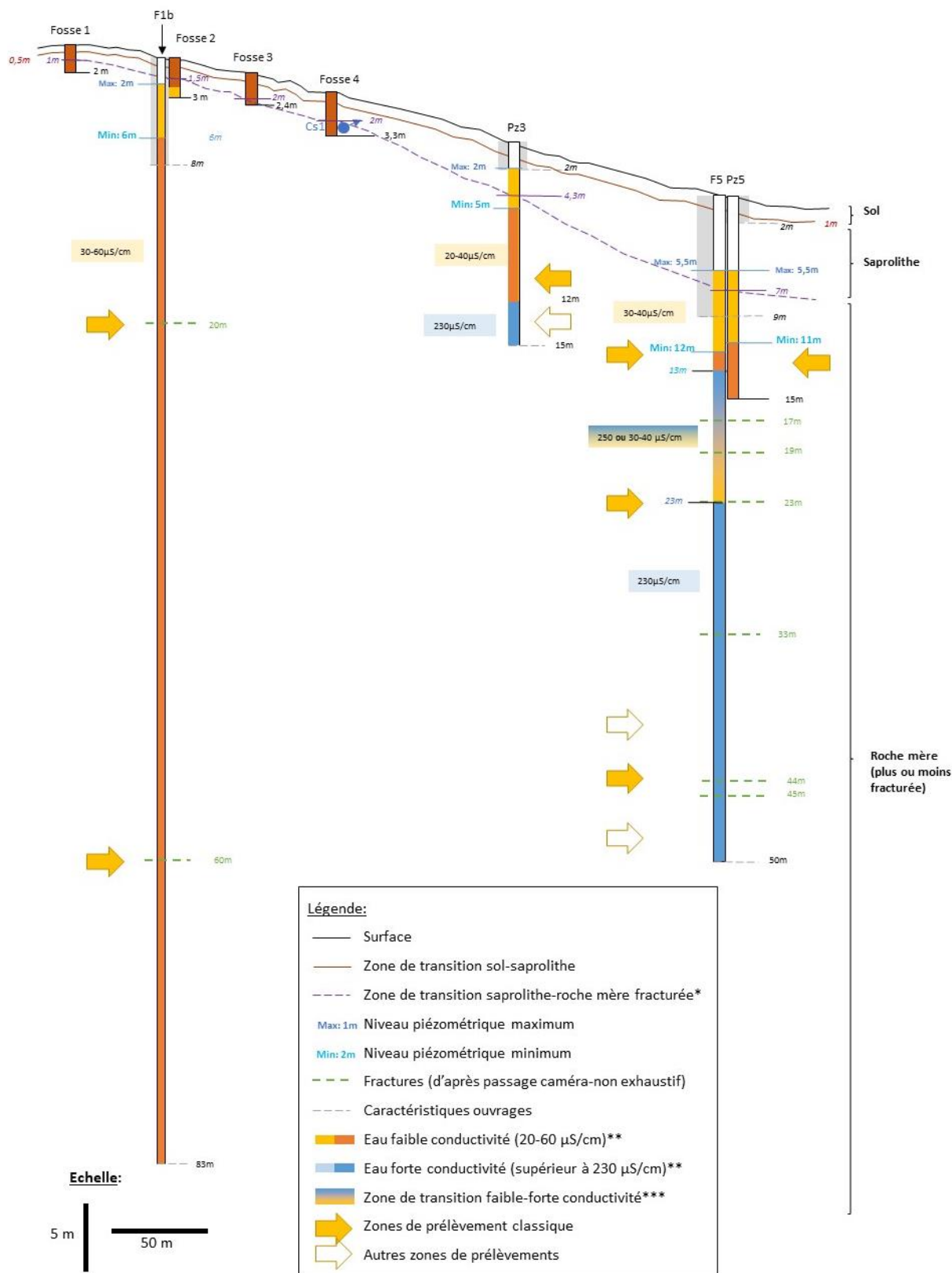
Les zones de prélèvements sont représentées par les flèches jaunes sur ces Figures. Au total, 12 échantillons au minimum sont prélevés durant les campagnes de prélèvements des eaux de forages. Les méthodes de prélèvements sont présentées dans le chapitre suivant. Les points de prélèvements ont été choisis au regard des fractures et lorsque les paramètres de terrains (par exemple les profils de conductivité) ont mis en évidence des changements de caractéristique. Ainsi, les zones de prélèvement sont proposées ci-après avec les principaux arguments expliquant ces choix :

- Le forage F6 à 63m : La constance des profils de conductivité du forage F6 prouve qu'une arrivée d'eau principale donne la signature du profil. Cette eau a été localisée à 63 m de profondeur ce qui est cohérent avec la localisation de la fracture principale par le passage caméra (visible entre 62,7 et 63,6 m). Ceci est aussi cohérent avec le rapport de foration qui a

noté que le niveau d'eau a baissé jusqu'à 35 m environ lorsque le forage a dépassé 65 m de profondeur ainsi qu'avec les vitesses de circulation mesurées à l'aide du débitmètre.

- Le forage F7 entre 40 et 48m : En 2015, l'échantillonnage se faisait à 45m. Depuis, l'acquisition des profils de conductivité a permis de mettre en évidence deux changements dans la zone comprise entre 41 et 48 m. Des fractures sont visibles à 42, 45 et 46m de profondeur sur l'imagerie du forage, avec les plus importantes à 42 et 46m (ouverture plus importante). Il a donc été proposé de prélever à ces deux profondeurs depuis le début de ce travail de thèse en 2016.
- Le piézomètre Pz7 entre 10 et 13m : le Pz7 est caractérisé par une signature d'eau faiblement chargée (inférieur à 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Les observations de terrain et la comparaison avec le comportement des profils du forage F7 suggèrent une alimentation entre 4,7 et 8 m. Toutefois, au vu du fort rabattement qui a lieu dans ce piézomètre et pour éviter que la pompe soit dénoyée lors du prélèvement, celui-ci est réalisé entre 10 et 13 m.
- Le forage F8 à 26m : Le passage caméra indique des zones de fractures à 19, 26 et 45 m. Le profil de conductivité du forage F8 affiche deux conductivités différentes, ce qui met en évidence au moins deux arrivées distinctes. La principale arrivée d'eau est située à 26 m de profondeur, zone de fracture. Il est possible qu'une autre arrivée d'eau se situe autour de 19 m de profondeur. Cet échantillon n'est toutefois pas réalisé régulièrement du fait que cette arrivée se trouve en limite du tubage. De plus, un échantillon a été prélevé à 45m sur deux campagnes d'échantillonnage.
- Le Forage F1a : Ce forage n'a pas été prélevé depuis 2016, considérant que les eaux sont affectées par une pollution au béton accumulé au fond du forage.
- Le Forage F1b à 20 et 60m : Les profils de conductivité n'ont pas permis de mettre en évidence les zones principales d'alimentation. Sur la base de l'observation de la carotte, il a été proposé de prélever au regard de deux zones de fracturation importantes localisées autour de 20 et 60m.
- Le piézomètre Pz3 autour de 10m et 13m : Deux types d'eaux ont été mis en évidence dans ce piézomètre, avec des eaux peu chargées en surface et des eaux plus chargées en profondeur. La zone d'alimentation en surface n'a pas été localisée. En profondeur, le prélèvement a été réalisé au niveau où le profil de conductivité change de comportement, à savoir entre 12 et 13m de profondeur.
- Le forage F5 entre 13 et 15m, 21m et 45m : Les profils de conductivité en équilibre et en dynamique ont permis de mettre en évidence différentes arrivées d'eau : une arrivée d'eau aux caractéristiques proches du piézomètre Pz5 en surface , une arrivée d'eau chargée en

### Coupe schématique - Versant Sud

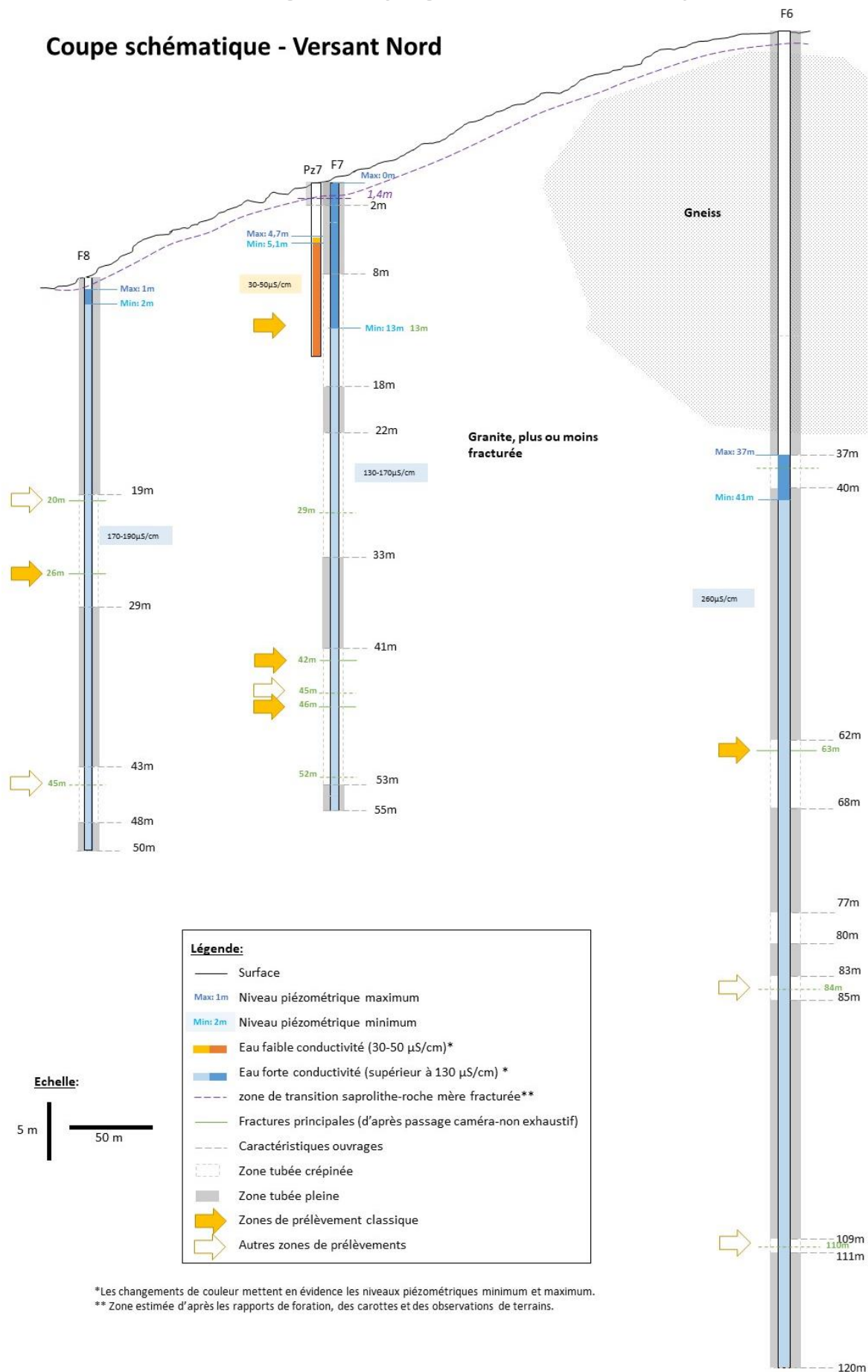


\* Zone estimée d'après les informations des profils de sol (2013-2018), des rapports de foration, des carottes et des passages caméras en forages.  
 \*\* Les changements de couleur mettent en évidence les niveaux piézométriques minimum et maximum.  
 \*\*\* Cette transition entre une eau de faible conductivité (30-50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et une eau de forte conductivité (>230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) a lieu sur une zone de 1m pour une période donnée. Cette transition se fait entre 13 et 23m selon le niveau piézométrique: plus le niveau piézométrique est haut, plus la profondeur du changement de conductivité est basse.

Figure 32: Coupe schématique des forages du versant sud reprenant les informations les plus importantes sur les forages. Les zones de prélèvements y sont représentées



### Coupe schématique - Versant Nord



\*Les changements de couleur mettent en évidence les niveaux piézométriques minimum et maximum.  
 \*\* Zone estimée d'après les rapports de foration, des carottes et des observations de terrains.

Figure 33: Coupe schématique des forages du versant nord reprenant les informations les plus importantes sur les forages. Les zones de prélèvements y sont représentées



profondeur (environ 250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), et une arrivée d'eau aux caractéristiques intermédiaires autour de 21-24m (entre 50 et 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) visible seulement lors de long pompage (plusieurs heures). Des zones de fractures sont observées sur la carotte et sur le passage caméra à 23, 44 et 45m. Ceci est cohérent avec les interprétations proposées à partir des profils de conductivité. Les données indiquent également qu'il y a un mouvement vertical dans le forage : la profondeur du saut de conductivité varie au cours du temps. Cette variation indique que la charge hydraulique d'au moins une arrivée d'eau varie en fonction des conditions hydrologiques (très probablement celle de surface). Cependant, la limite brutale de conductivité indique qu'il ne semble pas y avoir de mélange entre les deux principales arrivées d'eaux.

- Le piézomètre Pz5 entre 10 et 14m : ce piézomètre est caractérisé par une valeur de conductivité stable tout au long du profil. Aucune zone spécifique de circulation d'eau n'a été mise en évidence. Lorsque le prélèvement a été possible (colonne d'eau supérieure à quelques mètres), les prélèvements ont eu lieu entre 10 et 14m.

## 4. Bibliographie

- Ackerer, J. (2017). Caractérisation des processus d'altération actifs au sein de la zone critique profonde par l'étude minéralogique et géochimique d'un forage réalisé au sein du bassin versant du Strengbach (Vosges-France). (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg). Financement : cofinancement BRGM et région Alsace.
- Ackerer, J., Jeannot, B., Delay, F., Weill, S., Lucas, Y., Fritz, B., Viville, D. & Chabaux, F., (2019). Crossing hydrological and geochemical modeling to understand the spatiotemporal variability of water chemistry in an elementary watershed (Strengbach, France). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 10.5194/hess-2018-609.
- 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
- 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.
- Dambrine, E., Le Goaster, S. & Ranger, J. (1991). Croissance et nutrition minérale d'un peuplement d'érable sur sol pauvre. II Prélèvement racinaire et transferts internes d'éléments minéraux au cours de la croissance. *Acta Œcologica*, 12 (6), 791-808.
- Dambrine, E., Carisey, N., Pollier, B. & Granier, A. (1992). Effects of drought on the yellowing status and the dynamic of mineral elements in the xylem sap of a declining spruce stand (*Picea abies* Karst.). *Plant Soil* 150, 303-306.
- Dambrine, E., Carisey, N., Pollier, B., Granier, A., Girard, S., Lu P. & Biron P. (1992). Dynamique des éléments minéraux dans la sève xylémique d'érables de 30 ans. *Ann. Sci. For.* 49, 489-510.
- 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).
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E. & Ranger, J. (1998). Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges Mountains, NE France). *Geoderma*, 82(4), 315-340.
- Ladouche, B. (1997). Etude des flux hydriques par le traçage isotopique naturel à l'échelle d'un bassin forestier (Strengbach, Vosges). Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Unité d'Enseignement et de Recherche des Sciences de la Terre, 194p + annexes
- Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D., & Chabaux, F. (2014). Chemical and U-Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Science*, 18(10), 3969-3985.

Probst, A., Dambrine, E., Viville, & Fritz, B. (1990). Influence of acid atmospheric input on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *Journal of Hydrology*, 116(1-4), 101-124.

Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B. & Dambrine E. (1992). Hydrochemical budgets of a small forested catchment exposed to acid deposition : the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, Soil, Pollut.* 62, 337-347.

Probst, A., Fritz, B. & Stille, P. (1992). Consequence of acid deposition on natural weathering processes: field studies and modelling. *Water Rock Interaction* (Eds. Kharaka Y.K. and Maest A.S.) Balkema/Rotterdam/ Brookfield, 581-584.

Probst, A., Fritz, B. & Viville, D. (1995). Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges mountains, France). *Water, Air and Soil Pollution* 79:39-59.

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)).

Schaffhauser, T. (2013). Traçage et modélisation des processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant, le Ringelbach (Vosges, France) (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg, 246p).

Viville, D., Ladouche, B., & Bariac, T. (2006). Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological processes*, 20(8), 1737-1751.

Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M.C., & Gangloff, S. (2012). Erosion and weathering fluxes in granitic basins: the example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena*, 92, 122-129.

Weill, S., Lesparre, N., Jeannot, B., & Delay, F. (2019). Variability of water transit time distributions at the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France) inferred through integrated hydrological modeling and particle tracking algorithms. Article submitted for publication.

## Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux

---

*Ce chapitre de thèse a pour objectif de présenter les techniques analytiques appliquées sur les échantillons des eaux de forages, de piézomètres et de quelques sources du bassin versant du Strengbach. Pour cela, les analyses réalisées au laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg seront différenciées des analyses externes. Au préalable, une partie présentera la méthode d'échantillonnage de ces eaux, que ce soit pour les prélèvements classiques ou les prélèvements spécifiques liés à la datation des temps de résidence des eaux.*

---



## Table des matières

1.	Prélèvement et stockage.....	85
1.1.	Monitoring classique par pompage.....	85
1.1.1.	Prélèvement classique.....	85
1.1.2.	Prélèvement spécifique pour la datation.....	88
1.2.	Comparaison du mode de prélèvement.....	90
1.2.1.	Système par packers.....	90
1.2.2.	Système par prélèvement de fond.....	90
1.3.	Filtration et stockage.....	96
2.	Analyses réalisées au LHyGeS.....	96
2.1.	Analyses de la composition chimique des eaux.....	96
2.2.	Analyse de la composition isotopique de l'Uranium (U), du Strontium (Sr) et du Néodyme (Nd).....	97
2.2.1.	Etape préliminaire à la séparation et la purification des éléments.....	98
2.2.1.1.	Evaporation (pour les analyses U, Sr et Nd des échantillons concentrés).....	98
2.2.1.2.	Co-précipitation (pour le Nd).....	98
2.2.1.3.	Dissolution.....	101
2.2.1.4.	Déférisation.....	101
2.2.2.	Chimie séparative.....	102
2.2.2.1.	Chimie séparative du strontium et du Néodyme:.....	102
2.2.2.2.	Chimie séparative de l'uranium:.....	103
2.2.3.	Mesure par spectrométrie de masse.....	104
2.2.3.1.	MC-ICP-MS Neptune.....	104
2.2.3.2.	TIMS Triton.....	107
3.	Prestations extérieures.....	107
3.1.	CFCs - SF <sub>6</sub> et gaz noble.....	108
3.2.	Carbone 14 et δ <sup>13</sup> C.....	108
3.3.	Isotope stable de l'eau : deutérium et oxygène 18.....	109
4.	Bibliographie.....	109



## 1. Prélèvement et stockage

### 1.1. Monitoring classique par pompage

#### 1.1.1. Prélèvement classique

Les campagnes de prélèvement des eaux de forages et de piézomètres utilisées dans ce travail couvrent la période de 2015 à 2018, avec au total 10 périodes. Ces prélèvements (Figure 34) permettent de couvrir tous les événements hydrologiques (étiage, crue de fonte de neige, remise en eau) sur deux années hydrologiques complètes (2015-2016 et 2017-2018). En parallèle, les sources Cs sont échantillonnées sur certaines périodes pour comparaison avec les eaux de forages.

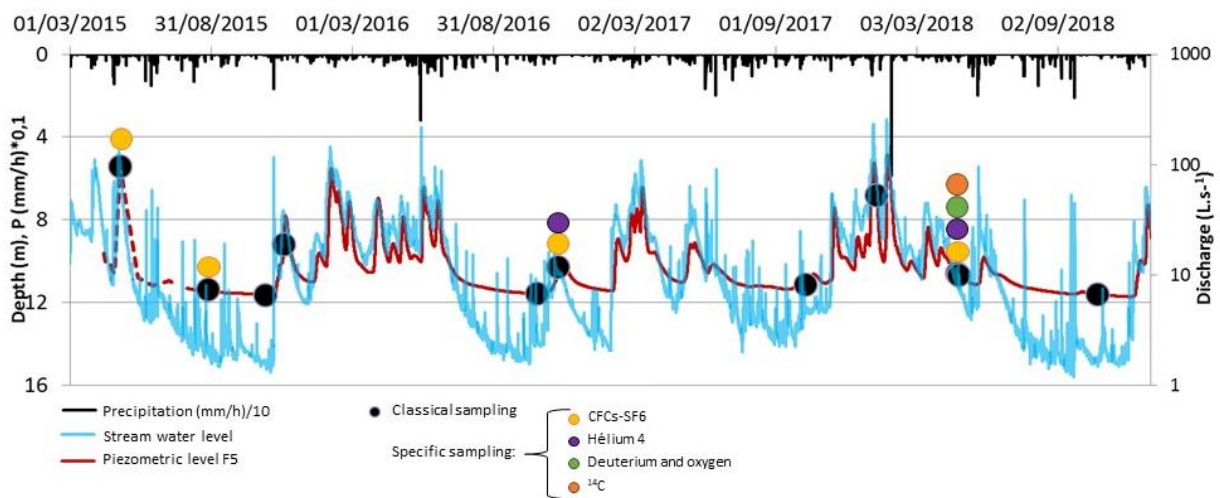


Figure 34: Période de prélèvements des eaux de forages du bassin versant du Strengbach (2015-2018). Les précipitations, le débit du ruisseau à l'exutoire et le niveau piézométrique du forage F5 y sont représentés.

Au total, environ dix-sept échantillons sont prélevés au cours d'une campagne d'échantillonnage, trois échantillons provenant des trois piézomètres (Pz3, Pz5 et Pz7), au moins quatre de sources et/ou ruisseaux (Cs1, Cs2, Cs3, Cs4 ...) et jusqu'à dix sur les eaux de forages profonds (récapitulatif des prélèvements en Tableau 5 et Tableau 6). Les zones d'échantillonnage dans les forages profonds ont évolué au cours du temps : un travail d'analyse des observations de terrain (les passages caméras, les analyses de carottes et les profils de conductivité et de température) a été réalisé en début de thèse pour ajuster les profondeurs afin de pouvoir effectuer un échantillonnage au niveau des arrivées d'eaux principales (cf chapitre II partie 3) ou du moins les arrivées d'eau qui se distinguent par leurs signatures dans les forages. Les prélèvements sont réalisés avec une pompe immergée MP1 (connectée à un groupe électrogène). Celle-ci est descendue dans le forage à la profondeur choisie. Après environ dix minutes de pompage nécessaire pour renouveler l'eau du forage, l'eau est prélevée dans une bouteille en polypropylène de un ou deux litres, préalablement nettoyée avec de l'acide HCL (10%) et de l'eau désionisée milliQ), pour l'analyse des éléments majeurs et des éléments traces ainsi




*Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux*

que pour l'analyse du rapport isotopique. De plus, au cours de la campagne de novembre 2016, une plus grande quantité d'eau a été prélevée pour l'analyse des isotopes de néodyme, de la même manière que pour le prélèvement classique. Pour cela, entre un et trois litres d'eau ont été prélevés dans les piézomètres et quinze litres pour les eaux profondes dans des réservoirs d'eau en PVC de qualité alimentaire, préalablement nettoyés avec de l'acide HCL et de l'eau désionisée milliQ.

*Tableau 5 : Tableau récapitulatif des échantillons des eaux de sources et ruisseaux. En gris les échantillons prélevés à la date associée. L'étoile (\*) correspond aux échantillons analysés en plus des paramètres classiques (éléments majeurs et en Traces) en isotopie du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et pour l'activité de l'uranium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ). La deuxième étoile (\*\*) correspond en plus à l'analyse du rapport isotopique du néodyme  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .*

Date du prélèvement	Cs1	Cs2	Cs3	Cs4	CR	BH	ARG	RH3	RAZS	RUZS	RS
05/05/2015	**	*	*	*			*				
26/08/2015	*	*	*	*			*	*			
10/11/2015	*	**	*	*				*			
02/12/2015	*										
9 ou 10/01/2018											
24 au 26/04/2018											
23/10/2018											

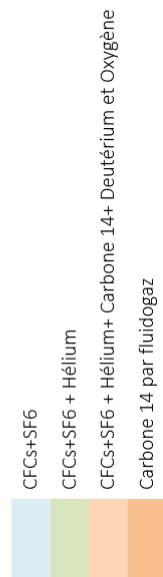


Le forage F5, en raison de son profil de conductivité atypique (deux conductivités bien distinctes avec une augmentation rapide, cf chapitre II, partie 2.3.2.3) et à sa réponse face au pompage a nécessité un mode de prélèvement spécifique pour le prélèvement à la profondeur intermédiaire (23 m). En effet, comme il a été montré dans le chapitre II, l'arrivée d'eau à 23 m n'est visible que lorsque la marche de conductivité est plus basse que l'arrivée d'eau de 23 m. Ainsi, il a été proposé de laisser la pompe au niveau de la fracture de 23 m, et d'attendre pour le prélèvement que les constantes de conductivité et de pH soient stables. Cela a nécessité des pompages de 20 minutes (e.g. 9/10/18) à 1h (27/10/16) selon la profondeur de la marche de conductivité. L'objectif pour ce prélèvement est de voir s'il est possible de caractériser cette arrivée d'eau.

Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des échantillons des eaux de forages et de piézomètres prélevés sur la période 2015-2018, avec A.p. le prélèvement avant influence de pompage et ap.p. l'échantillonnage après un long pompage (supérieur à 1h). En gris les échantillons prélevés à la date associée, le chiffre étant la profondeur d'échantillonnage. L'étoile (\*) correspond aux échantillons analysés en plus des paramètres classiques (éléments majeurs et en traces) en isotopie du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et pour l'activité de l'uranium ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ). La deuxième étoile (\*\*) correspond en plus à l'analyse du rapport isotopique du néodyme  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

Date de prélèvement	Versant Sud						Versant Nord						
	F1a	F1b	Pz3	Pz5	F5	F6	F7	Pz7	F8	F6	F7	Pz7	F8
05/05/2015	25	25*	60*	10*	11	15**	26**	40**			45	10	
26/08/2015	25	25*	60*	11*		15**	26*	40*			45*	12*	
10/11/2015	A.p.			15	13**	26*	40*	48*					
	ap.p.				15**	26**	40*	48*					
12/11/2015		25	60	10	15	14*	26*	40*	48*			12	
02/12/2015	A.p.	25	60	10	14	15**	26*	40*	49*			14	
03/12/2015	ap.p.	48	60			15	26	40					
26 ou 27/10/2016		20	60	10		15	23	43		63*	42	46*	27
22 ou 23/11/2016		20**	60**	11**	13**		23**	43**		63**	42**	47**	27**
9 ou 10/10/2017		20		10	13		23	43		63	42	47	27
9 ou 10/01/2018		20		12	13		23	43		63	42	47	27
24 au 26/04/2018		20		11	14	14	23	43		63	42	47	28
23/10/2018		20		11	14			44		63	42	47	27



Enfin, le piézomètre Pz3 a aussi un profil de conductivité atypique avec une eau faiblement chargée en surface (environ  $40\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et chargée en profondeur (environ  $250\mu\text{S}/\text{cm}$ ), avec la marche de conductivité toujours à la même profondeur. Afin de vérifier s'il s'agit d'une réelle arrivée d'eau ou d'une pollution, cette eau a été échantillonnée. Pour cela, la pompe a été installée à 13m. Rapidement après le début de pompage, cette eau est remplacée par une eau moins chargée, provenant probablement de la zone supérieure. Il a donc été nécessaire d'échantillonner rapidement après le début de pompage.

#### 1.1.2. Prélèvement spécifique pour la datation

Lors de certaines campagnes (cf Figure 34), des prélèvements plus spécifiques ont été réalisés en complément des prélèvements habituels pour la datation des eaux (CFCs-SF<sub>6</sub>, carbone 14, Hélium 4, deutérium-oxygène). Ceux-ci sont résumés dans le Tableau 5 et Tableau 6.



Figure 35: Matériel de prélèvement pour les prélèvements classiques ainsi que pour les CFCs et SF<sub>6</sub>, le <sup>14</sup>C et les gaz dissous (Crédit photo F. Gal)

Au total, quatre périodes d'échantillonnages ont été réalisées pour les mesures de concentration en CFCs et SF<sub>6</sub> (mai 2015, août 2015, novembre 2016 et avril 2018, Figure 34, Tableau 5 et Tableau 6). Ces échantillons sont prélevés dans des ampoules en acier de 40ml (CFCs) ou 300ml (SF<sub>6</sub>) (Figure 36). Les ampoules sont directement raccordées au tuyau relié à la pompe afin d'éviter une contamination atmosphérique. Un système de valve en entrée et sortie de l'ampoule permet de prélever un échantillon sans ajout de bulle d'air. Pour cela, l'ampoule est préalablement remplie d'air pour être sous pression. Lorsque l'ampoule est connectée au tuyau, l'ampoule se remplit en ouvrant d'abord la

### *Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux*

valve d'entrée puis celle de sortie. Après un temps suffisamment long pour remplir au moins trois fois le contenu de l'ampoule, le système est refermé, tout d'abord avec la valve extérieure puis avec la valve intérieure. L'échantillonnage des sources a été réalisé au collecteur de sources. Pour cela, le tube d'arrivée d'eau est obstrué permettant une accumulation d'eau en amont. Un tuyau plus fin est connecté au tube d'une part, et d'autre part aux ampoules.



*Figure 36: Mode de prélèvement des CFCs et SF<sub>6</sub> dans des ampoules en acier (à gauche) et des gaz dissous dans des bouteilles en verre (à droite) (Crédit photos C. Ranchoux à gauche, F. Gal à droite)*

Les échantillons de gaz dissous ont été collectés sur quatre périodes pour l'analyse de l'argon, le néon et l'azote et sur deux périodes pour l'hélium, le dihydrogène, le dioxygène, le méthane et le dioxyde de carbone. Ces gaz sont prélevés dans des bouteilles en verre, sans contact avec l'atmosphère. Pour cela, un seau est rempli d'eau à échantillonner. Les bouteilles sont tout d'abord rincées et l'eau renouvelée. Ces bouteilles sont ensuite remplies dans le seau, dans l'eau, puis fermées à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et scellées grâce à un anneau en métal. Si une bulle est visible dans le flacon, la manipulation est entièrement à refaire.

Les ampoules (pour les mesures de CFCs et SF<sub>6</sub>) ainsi que les bouteilles en verre (pour les analyses des gaz dissous) ont ensuite été envoyées à la plateforme CONDATE Eau de l'Université de Rennes pour analyse.

Enfin, le deutérium et l'oxygène ont été prélevés sur une campagne en parallèle au prélèvement fait pour l'analyse du <sup>14</sup>C. Ces prélèvements se sont faits dans des bouteilles en polypropylène de 50mL pour le deutérium et l'Oxygène et de 1L pour le <sup>14</sup>C. Ces échantillons ont ensuite été envoyés au BRGM pour analyse.

## 1.2. Comparaison du mode de prélèvement

### 1.2.1. Système par packers

Le mode de prélèvement réalisé dans les forages n'exclut pas la possibilité de mélange au sein d'un même forage. Pour tester notre mode de prélèvement, il a tout d'abord été proposé d'utiliser un système en packers. Il s'agit d'un système de pompe isolé par deux obturateurs (packers). Une fois le système installé à la profondeur choisie, les packers sont gonflés pour s'adapter à la forme du forage permettant ainsi d'isoler l'arrivée d'eau choisie des autres arrivées d'eau potentielles du forage. Toutefois, ce système n'a pas pu être appliqué sur les forages du Strengbach. En effet, les forages du versant sud ont des diamètres trop importants pour permettre aux packers d'isoler le système. De plus, comme les forages sont en trou nu, les irrégularités des parois n'auraient probablement pas permis de totalement isoler les arrivées d'eau. Les forages du versant nord, étant tubés, semblaient permettre l'utilisation de ce système. Toutefois, la profondeur importante de prélèvement (supérieure à 30 m) nécessite une pression dans les packers importante. Le risque était donc de casser le tubage installé dans le forage, d'autant que malgré la présence de matériaux de remplissage entre la paroi et le tube, il était possible que des espaces mal consolidés existent. De plus, la distance entre les deux packers, contrôlée par le système en lui-même, ne permettait pas d'installer les packers à une grande distance l'un de l'autre. Dans le cas des forages du versant nord, qui ont des zones tubées fermées et des zones ouvertes crépinées (cf chapitre II Tableau 2, Figure 32, Figure 33) avec des matériaux spécifiques dans les deux compartiments, il n'était pas judicieux d'installer le système sur la même zone crépinée (les eaux pourraient circuler entre les parois du tube et la paroi du tubage via les zones comblées par les matériaux de forages). Les zones de prélèvement choisies sont dans des intervalles de crépines de 6 à 12 m, donc trop importantes pour l'utilisation des packers.

### 1.2.2. Système par prélèvement de fond

Un système par prélèvement de fond (ou par fluidogaz) a été proposé et a été réalisé avec le BRGM en avril 2018. Le prélèvement se fait par la remontée des eaux via un système de pression sans influence de pompage. Pour cela, une bouteille en inox dont l'extrémité (partie dans l'eau) est fermée par un clapet et un filtre (à 0,145 µm) est descendue à la profondeur de prélèvement souhaitée. Cette bouteille est connectée à la surface par deux tuyaux souples en polyamide (une entrée et une sortie). Le premier tuyau est connecté à une bouteille d'azote qui permet, via des cycles de mise en pression et de décompression, d'ouvrir ou de fermer le clapet. Le deuxième tube permet à l'eau échantillonnée de remonter en surface. Le descriptif de la méthode utilisée sur le site lors de ces journées de terrain est présenté dans le compte rendu de mission de F. Gal, 2018 (rapport du BRGM). De plus, l'utilisation



du fluidogaz a permis d'atteindre des profondeurs que l'on ne pourrait pas atteindre avec la pompe habituelle.



*Figure 37: Photos du système de prélèvement de fond avec à gauche le préleveur de fond (bouteille en inox) et à droite l'installation du système avec la bouteille en inox et le système de mise en pression à l'aide d'une bouteille d'azote (crédit J.Ackerer)*

Sur le terrain, le prélèvement par fluidogaz a été réalisé avant le prélèvement par pompage habituel (cf partie 1.1.1) afin de ne pas mélanger les eaux et ainsi maintenir le profil à l'équilibre. Les prélèvements se sont faits du haut vers le bas pour les mêmes raisons. Les échantillons prélevés par les deux méthodes ont ensuite suivi le même protocole (voir ci-après, partie 2.1) depuis la mise en bouteilles jusqu'aux analyses habituellement réalisées (concentrations en éléments majeurs, pH, conductivité...).

Les résultats montrent que les deux méthodes de prélèvement donnent des signatures similaires sur les principaux éléments analysés (Tableau 7). De plus, la comparaison des modes de prélèvements donne des informations sur la dynamique des eaux des forages (mélange, arrivées d'eaux). Dans le cas du forage F6 (Figure 38), tous les éléments se confondent, sans variation des concentrations selon le mode de prélèvement, ou selon la profondeur d'investigation. Ceci indique que tous les prélèvements ont les mêmes caractéristiques, indiquant que le forage est alimenté par une seule arrivée d'eau, localisée à 63m (cf partie 3 chapitre II).

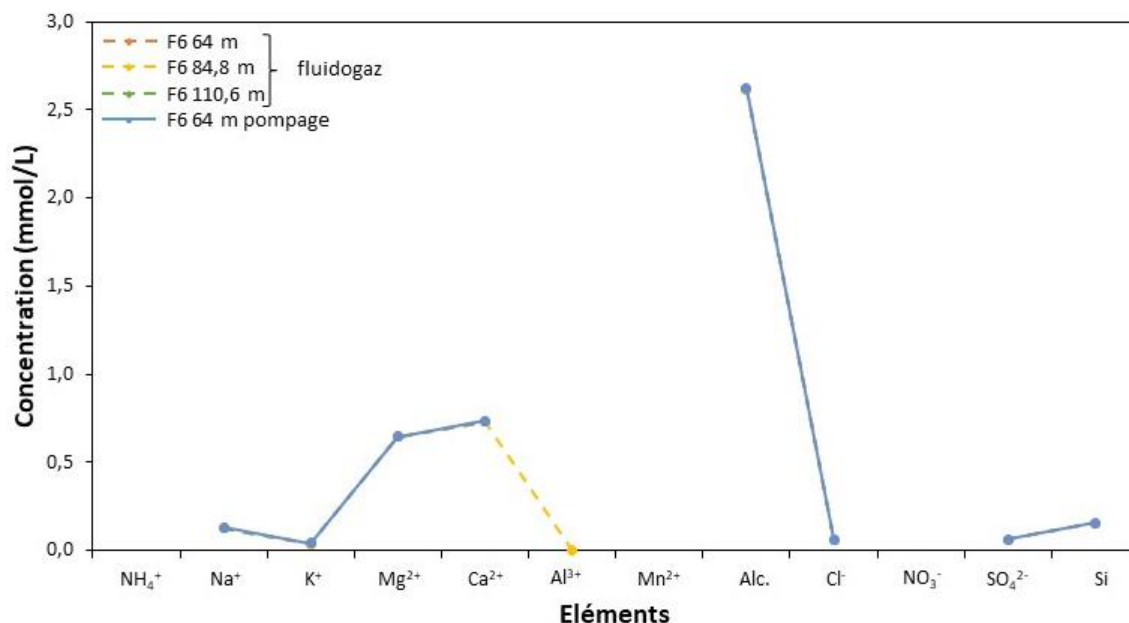


Figure 38: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogaz) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F6. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).

Les eaux du forage F7 montrent des caractéristiques légèrement différentes en fonction de la profondeur et en fonction du mode de prélèvement (Figure 39). Il a été montré dans la partie précédente (cf chapitre II) que le forage F7 est alimenté par deux zones principales à 41-42 m et 47 m, avec de possibles autres arrivées d'eau entre ces deux profondeurs. Les différentes méthodes de prélèvement montrent que l'eau prélevée pour une même profondeur n'est pas la même selon la méthode. Ainsi, il semble que l'eau à 47 m ne peut être échantillonnée qu'à l'aide d'un fluidogaz (ou tout autre moyen ne faisant pas intervenir un pompage). Ceci indiquerait que cette arrivée d'eau a un très faible débit en comparaison de(s) l'autre(s) arrivée(s) d'eau. À l'inverse, l'eau à 42 m ne peut être échantillonnée qu'à l'aide d'un pompage. En effet, sans influence du pompage, la colonne d'eau au-dessus de 47 m est un mélange entre les différentes arrivées d'eau. Ainsi, les échantillons à 47 m avec pompage et à 42 m en fluidogaz (qui ont les mêmes caractéristiques chimiques) sont des mélanges entre les 2 principales arrivées d'eau. Il est également possible que cette eau provienne d'une autre zone de fracture.

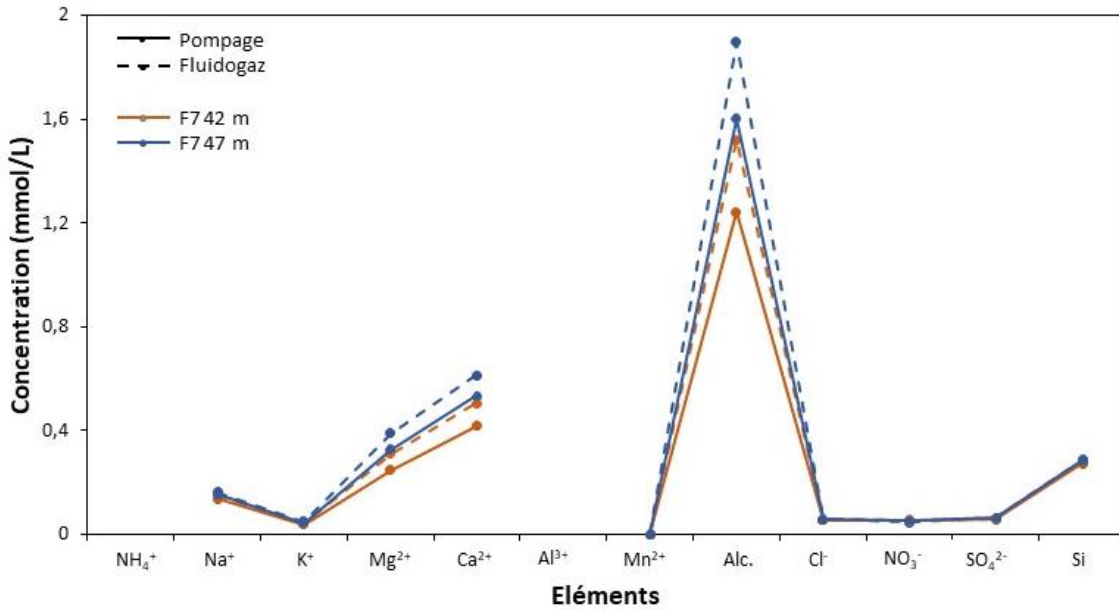


Figure 39: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogaz) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F7. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).

Les eaux du forage F8 (Figure 40) ont les mêmes caractéristiques sur les principaux éléments étudiés, à l'exception du Na et de l'alcalinité. Ces éléments différents permettent de regrouper d'une part les eaux prélevées au fluidogaz à 19,8 m et les eaux prélevées en pompage à 29 m et d'autre part les eaux prélevées au fluidogaz à 29 m et 44 m. Ceci met en évidence l'arrivée d'au moins deux masses d'eau aux caractéristiques légèrement différentes. De plus, il est mis en évidence l'existence de mélange au sein du forage.

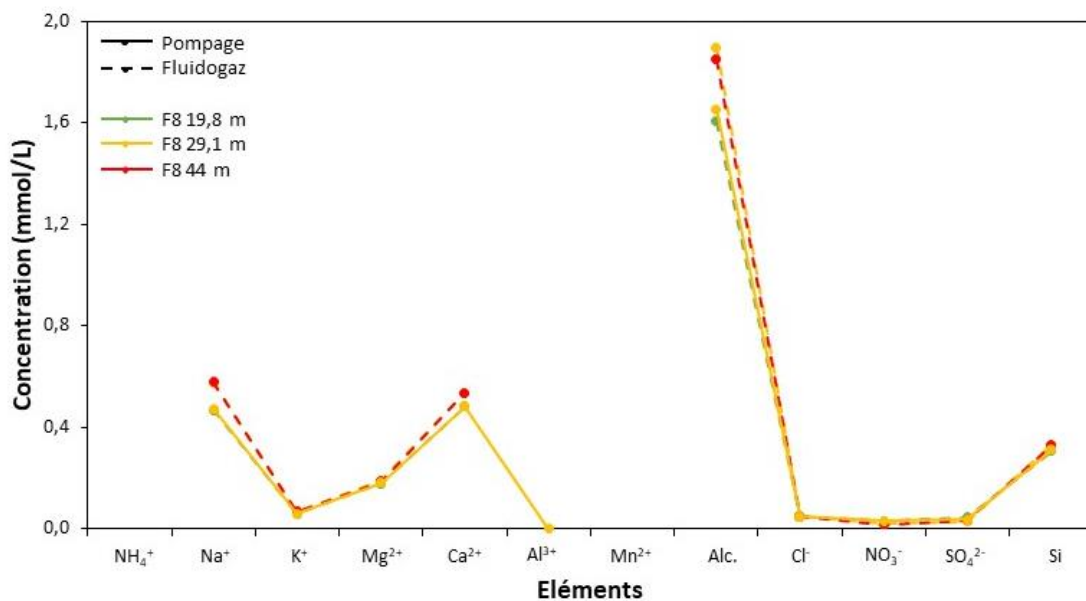


Figure 40: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogaz) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F8. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).



Le forage F5 et le piézomètre Pz5 (situé à environ 5 m l'un de l'autre) sont présentés dans la figure ci-après (Figure 41). Les deux techniques d'échantillonnage donnent les mêmes résultats pour les échantillons profonds du forage F5 (environ 44 m). Ceci indique que cette zone de prélèvement est bien représentative et qu'il ne semble pas y avoir d'influence de mélange avec des eaux superficielles. Les eaux à 21,7 et 23,7 m de profondeur prélevées en fluidogaz ont les mêmes caractéristiques que les eaux profondes. Celles échantillonnées lors du pompage ont des caractéristiques proches des eaux superficielles (Pz5 et F5 14 m). Ceci met en évidence la présence de mélanges dans le forage entre les eaux profondes chargées et les eaux plus superficielles. Il n'est toutefois pas possible de dire si le prélèvement à 23 m en pompage est un mélange ou s'il s'agit d'une troisième arrivée d'eau avec des caractéristiques intermédiaires. Enfin, malgré des caractéristiques proches entre le Pz5 et le F5 14 m, des variations sont notables, avec des concentrations plus élevées en F5 en Na, Mg et Ca et une alcalinité plus importante. Ces deux forages étant géographiquement très proches, il est possible de considérer qu'il s'agit de la même eau. Ceci indiquerait que cette variation des concentrations est due au mélange présent dans le forage F5, avec une influence d'une eau plus chargée.

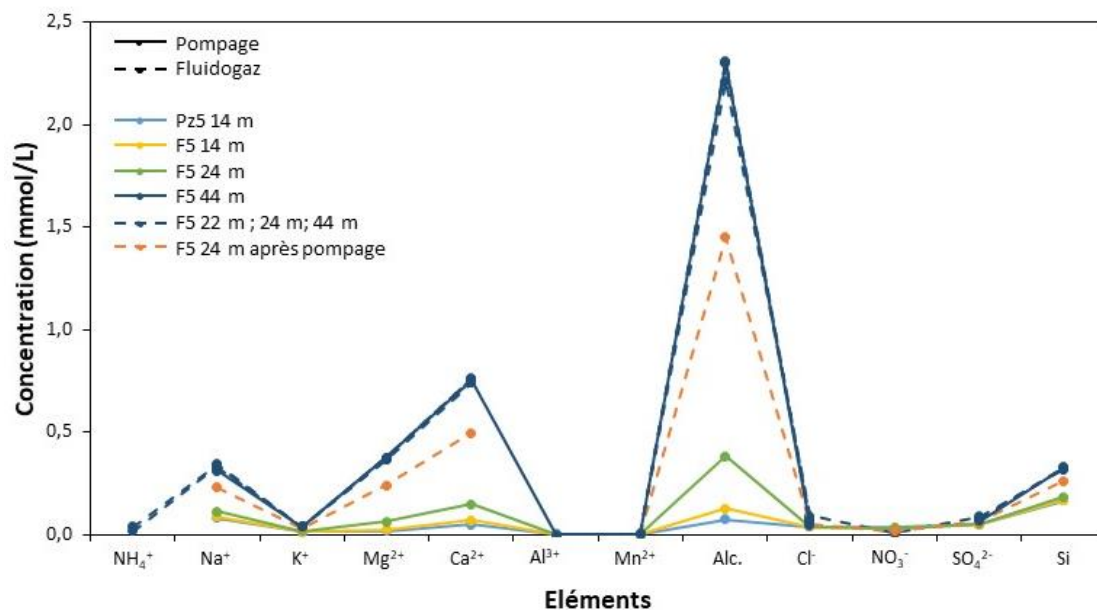


Figure 41: Comparaison de deux méthodes de prélèvements (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogaz) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F5 et le Pz5. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (méq/L).

Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux

Tableau 7: Résultats des principaux éléments majeurs prélevés par pompage (P) et par prélèvement de fond (F) lors de la campagne d'avril 2018.

Nom échantillon	date de prélèvement	pH Labo	Conductivité (20°C, µS/cm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mmol/L)	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	H <sup>+</sup> (mmol/L)	Al <sup>3+</sup> (mmol/L)	Mn <sup>2+</sup> (mmol/L)	Fe <sup>2+</sup> (mmol/L)	Alc. (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mmol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	Sr (mmol/L)
P25 14m (P)	24/04/2018	6,02	24	<l.d	0,080	0,014	0,016	0,049	9,62E-04	1,34E-03	1,92E-04	<l.d	0,073	0,038	0,035	0,048	0,165
F5 14m (F)		6,47	30	<l.d	0,087	0,015	0,025	0,072	3,43E-04	6,91E-04	2,28E-04	<l.d	0,128	0,040	0,033	0,049	0,168
F5 21,7m (F)		8,44	217	0,037	0,344	0,039	0,365	0,741	3,62E-06	<l.d	3,02E-03	<l.d	2,212	0,091	0,006	0,089	0,320
F5 23,7m (F)		8,42	219	0,018	0,337	0,039	0,376	0,759	3,79E-06	<l.d	3,49E-03	5,27E-04	2,300	0,074	<l.d	0,081	0,324
F5 23,7m (P)	24/04/2018	6,85	52	<l.d	0,114	0,017	0,063	0,150	1,43E-04	2,36E-04	4,01E-04	<l.d	0,382	0,039	0,030	0,052	0,184
F5 23,7m (F)		8,26	149	<l.d	0,229	0,030	0,239	0,497	5,52E-06	<l.d	2,80E-03	3,08E-04	1,449	0,049	0,016	0,062	0,262
F5 43,7m (F) après pompage		8,38	219	<l.d	0,326	0,040	0,377	0,762	4,17E-06	<l.d	3,59E-03	1,92E-04	2,310	0,061	<l.d	0,074	0,326
F5 43,7m (P)		8,14	212	<l.d	0,312	0,039	0,374	0,756	7,19E-06	1,21E-04	3,76E-03	6,11E-04	2,300	0,046	<l.d	0,067	0,328
F8 19,8m (F)		8,02	159	<l.d	0,469	0,058	0,179	0,481	9,57E-06	<l.d	<l.d	<l.d	1,605	0,050	0,030	0,044	0,306
F8 29,1m (F)		8,37	176	<l.d	0,575	0,067	0,189	0,535	4,23E-06	<l.d	<l.d	<l.d	1,898	0,047	0,019	0,029	0,330
F8 29m (P)	25/04/2018	8,29	184	<l.d	0,474	0,058	0,180	0,483	5,14E-06	1,17E-04	<l.d	<l.d	1,653	0,049	0,030	0,038	0,311
F8 44m (F)		8,29	178	<l.d	0,579	0,067	0,188	0,535	5,13E-06	<l.d	<l.d	<l.d	1,850	0,047	0,018	0,033	0,330
F6 64m (F)		8,40	241	<l.d	0,130	0,040	0,645	0,733	3,94E-06	<l.d	<l.d	<l.d	2,616	0,062	<l.d	0,065	0,157
F6 64m (P)		8,32	240	<l.d	0,130	0,041	0,647	0,734	4,83E-06	<l.d	<l.d	<l.d	2,622	0,062	<l.d	0,065	0,159
F6 84,8m (F)	25/04/2018	8,33	240	<l.d	0,129	0,040	0,648	0,735	4,65E-06	1,26E-04	<l.d	<l.d	2,617	0,062	<l.d	0,065	0,157
F6 110,6 (F)		8,40	239	<l.d	0,129	0,040	0,645	0,731	3,97E-06	<l.d	<l.d	<l.d	2,621	0,062	<l.d	0,065	0,157
F7 42m (F)		8,20	181	<l.d	0,152	0,043	0,309	0,506	6,25E-06	<l.d	1,81E-04	<l.d	1,521	0,057	0,054	0,061	0,283
F7 42m (P)	26/04/2018	7,96	133	<l.d	0,138	0,039	0,247	0,419	1,09E-05	<l.d	1,02E-04	<l.d	1,242	0,054	0,051	0,059	0,273
F7 47m (F)		8,30	216	<l.d	0,164	0,049	0,389	0,614	4,99E-06	<l.d	2,73E-04	<l.d	1,897	0,058	0,048	0,064	0,287
F7 47m (P)		8,15	164	<l.d	0,155	0,045	0,327	0,534	7,14E-06	<l.d	1,60E-04	<l.d	1,604	0,057	0,053	0,062	0,286

### 1.3. Filtration et stockage

Tous les échantillons (par prélèvement classique et au fluidogaz) sont filtrés en laboratoire le plus rapidement possible, via des appareils en téflon, avec un filtre en acétate de cellulose à 0,45mm (Figure 42). Le filtre est tout d'abord rincé avec 750 ml d'eau milliQ, puis conditionné avec environ 40mL de l'échantillon. Un flacon de 250 ml est préparé pour les mesures de pH, des conductivités, des éléments majeurs, de l'alcalinité et du COD. Le reste de l'échantillon est archivé en chambre froide à 4°C, après avoir été acidifié avec 1mL d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> suprapur distillé. Il sera utilisé pour les analyses des éléments traces et des compositions isotopiques.



*Figure 42 : Exemple du matériel nécessaire après filtration d'une campagne d'échantillonnage*

## 2. Analyses réalisées au LHyGeS

La partie suivante présente les techniques analytiques appliquées sur les eaux. Toutes ces analyses ont été effectuées au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS). Les listes des échantillons et des analyses effectuées sont présentées dans le Tableau 5 pour les échantillons des eaux de sources et le Tableau 6 pour les échantillons des eaux des piézomètres et des forages.

### 2.1. Analyses de la composition chimique des eaux

La mesure du pH est réalisée le plus rapidement possible après la filtration à l'aide d'un HACH HQ40d avec une électrode intelliCAL pH101. La calibration du pHmètre est réalisée avant chaque série d'analyses avec deux solutions tampons de pH 4,00 et pH 7,00 à 25 °C ± 0,02 unité (pH). Chaque échantillon est mesuré au minimum deux fois après stabilisation de la solution. La conductivité est mesurée avec un conductimètre Meterlab CDM210 muni d'une électrode CDC745-9, ayant une précision de l'ordre de 0,5 µS/cm. L'alcalinité est obtenue par titration à l'acide Sulfurique, et calculée à l'aide de la méthode de Gran sur un titreur automatisé Metrohm 716DMS Titrino (précision de 0,01 meq/L).

Pour l'analyse du carbone organique dissous (COD), l'échantillon non acidifié est introduit après filtration à 0,45 µm dans un tube en verre préalablement nettoyé à l'acide et pyrolysé. L'échantillon est ensuite mélangé à un excès constant de HCL 2N pour purger le carbone inorganique. Ensuite le carbone restant, équivalent au carbone organique, est analysé par combustion catalytique à 680 °C

grâce à un analyseur de carbone Shimadzu TOC V-CPH. La limite de détection est de 0,1 ppm et l'incertitude sur la mesure est comprise entre 5 % et 10 %.

L'analyse des principaux anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) est obtenue par chromatographie ionique (ICS 5000 Thermo Scientific) avec des colonnes de résines échangeuses d'ions adaptées. L'incertitude de la mesure est de 2 % et la fiabilité des mesures est vérifiée quotidiennement par le passage d'un standard certifié Environment and Climate Change Canada.

Les mesures en Al, Mn, Si et Fe sont faites par Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma à couplage inductif (ICP-AES) sur un appareil thermo ICAP 6500. La limite de détection est de 0,001ppm et l'incertitude est de 5 %. Enfin, les analyses des éléments en traces sont obtenues par ICP-MS (Spectromètre de Masse à Plasma à Couplage Inductif) Thermo XseriesII. La précision des mesures est de l'ordre de 5 % et la limite de détection est comprise entre 1 à 10 ppt en fonction des éléments. La possible dérive de l'appareil et les petites variations de matrice sont contrôlées et potentiellement corrigées par l'introduction d'un standard interne d'indium,  $^{115}\text{In}$ .

## 2.2. Analyse de la composition isotopique de l'Uranium (U), du Strontium (Sr) et du Néodyme (Nd)

Dans le cadre de ce travail, les rapports isotopiques du strontium et de l'uranium ont été mesurés dans les eaux (Tableau 5 et Tableau 6), complétant les séries analysées au LHyGeS courant 2015-2016. Afin de tester la validité et la reproductibilité des mesures, un duplicata et un blanc ont été réalisés dans chacune des séries.

De plus, les rapports isotopiques du néodyme ont été analysés sur 21 échantillons complétant les séries analysées au laboratoire. Ces dernières ont révélé une difficulté analytique due à la faible concentration en Nd de certains échantillons, et en particulier ceux concernant les eaux profondes, échantillonnées au regard des fractures. Ceci a mis en évidence la nécessité d'adapter le protocole initialement réalisé au LHyGeS en ajoutant une étape de co-précipitation à l'aide de l'oxyde de fer. Cette méthode, déjà utilisée pour le Sr ou le Ra (Riotte, 1996; Prunier 2008), n'a jamais été appliquée au laboratoire sur le Nd. Ainsi, des tests de rendement et de validation de la méthode ont été réalisés.

Les protocoles de mesures de ces rapports isotopiques sont approximativement les mêmes pour les trois éléments : il consiste en une étape de concentration ou co-précipitation de l'échantillon, une étape de chimie séparative (séparation et purification d'un élément) et une étape d'analyse par spectrométrie de masse. Les différentes étapes sont présentées ci-après.

2.2.1. Etape préliminaire à la séparation et la purification des éléments

2.2.1.1. *Évaporation (pour les analyses U, Sr et Nd des échantillons concentrés)*

Les échantillons d'eau (préalablement acidifiés, cf partie 1.3), sont concentrés par évaporation totale. Pour obtenir une bonne mesure, il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante de l'élément à analyser, à savoir 400 ng pour le strontium et 50 ng pour l'uranium. Grâce aux concentrations de l'élément dans l'eau, il est possible d'en déduire un volume d'eau à évaporer. Dans le cas présent, les volumes évaporés ont varié entre 1 et 400 mL pour les analyses d'uranium (entre 1 et 200 mL pour les eaux du forage et entre 100 et 400 mL pour les sources) et entre 4 et 70 mL pour celles du strontium. Les échantillons sont mis à évaporer à sec à environ 80 ou 100°C dans des Savilex (bombe en téflon) préalablement nettoyés puis sont repris dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) selon la normalité d'introduction décrite dans le protocole de la chimie séparative. Pour les mesures des rapports isotopiques du néodyme, les échantillons dont la concentration est supérieure à 30 ng/L ont été évaporés selon le même protocole que pour l'U et le Sr.

2.2.1.2. *Co-précipitation (pour le Nd)*

Pour les échantillons dont la concentration en Nd est faible (inférieure à 30 ng/L) des volumes d'eau importants (2 à 15 L) ont été nécessaires pour pouvoir mesurer les rapports isotopiques du Nd avec une erreur analytique satisfaisante. Ces volumes d'eau étant trop importants pour une simple évaporation, une étape de co-précipitation a été réalisée. En effet, lors de l'évaporation de grand volume d'eau, le résidu sec restant après évaporation totale est difficile voire impossible à dissoudre. L'étape de co-précipitation permet de réaliser un premier tri des éléments présents dans l'eau, rendant la dissolution du culot restant possible.

Pour cela, du nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sup>3</sup>) en poudre a été utilisé car plus soluble que l'oxyde de fer. 300 mg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sup>3</sup> sont mélangés à 12 ml d'acide chlorhydrique HCl 6N (chlorure de fer = FeCl<sub>3</sub>). Ce mélange est homogénéisé par centrifugation pendant quelques minutes. Dans l'échantillon, 4 ml de cette solution est introduit par litre d'échantillon (équivalent à environ 100 mg de fer par litre). Afin de provoquer la co-précipitation, de l'ammoniaque supra-pure est ensuite ajouté pour atteindre un pH supérieur à 9. Des « cristaux » bruns se forment instantanément. Pour un meilleur rendement, l'échantillon est ensuite mélangé vigoureusement toute une nuit sur une plaque mouvante, puis est laissé immobile pendant une semaine pour sédimenter. Enfin, l'échantillon a été centrifugé une première fois dans des tubes de 750 ml à 4000 t/min pendant 15 à 20 min, puis une seconde fois dans des tubes de 50mL, afin de minimiser la perte des précipités. Le surnageant est ensuite vidé, et le culot est dissous avec 0,5 mL d'acide HCL ultra-pur, puis converti selon la normalité d'introduction de la chimie séparative.

*Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux*

Au préalable, des tests de rendement ont été réalisés pour adapter les protocoles existants au laboratoire pour le néodyme. Pour cela, le pH, la durée de sédimentation et la quantité de fer à introduire ont été testées (tableau 8). Les résultats sont présentés dans la Figure 43. Le protocole présenté ci-dessous est basé sur ces résultats (tableau 8). **Les résultats montrent que le rendement est meilleur pour des pH supérieurs à 9, lorsque le protocole se fait sur un temps plus long (c'est-à-dire un temps plus long de mélange et de sédimentation de l'échantillon) et lorsqu'il y a 2 fois plus de solution de chlorure de fer (200 µL). Au final, le protocole appliqué sur nos échantillons a un rendement supérieur à 95 %.** Le blanc de la procédure, depuis l'introduction du nitrate de fer à l'analyse, est de 0,13 ng (inférieur à 3 % de l'échantillon le moins concentré) et celui de la chimie est inférieur aux limites de détection (0,001 ppb pour le Nd).

Tableau 8: Récapitulatif des manipulations pour les tests de rendement de la méthode de co-précipitation

Méthode	Nom test	Volume échantillon (mL)	Volume fer (µL)	pH	Temps mélange (h)	Sédimentation	Centrifugation	
Évaporation		50						
Coprécipitation	Culot							
	Surnageant	A	50	100	10,6	24	4 jours	
	Culot							
	Surnageant	B	50	200	10,3	24	4 jours	
	Culot							
	Surnageant	C	50	100	7,87	24	4 jours	2 centrifugations de 10 minutes
	Culot							
	Surnageant	D	50	100	7,95	1	1 nuit	4000 t/min

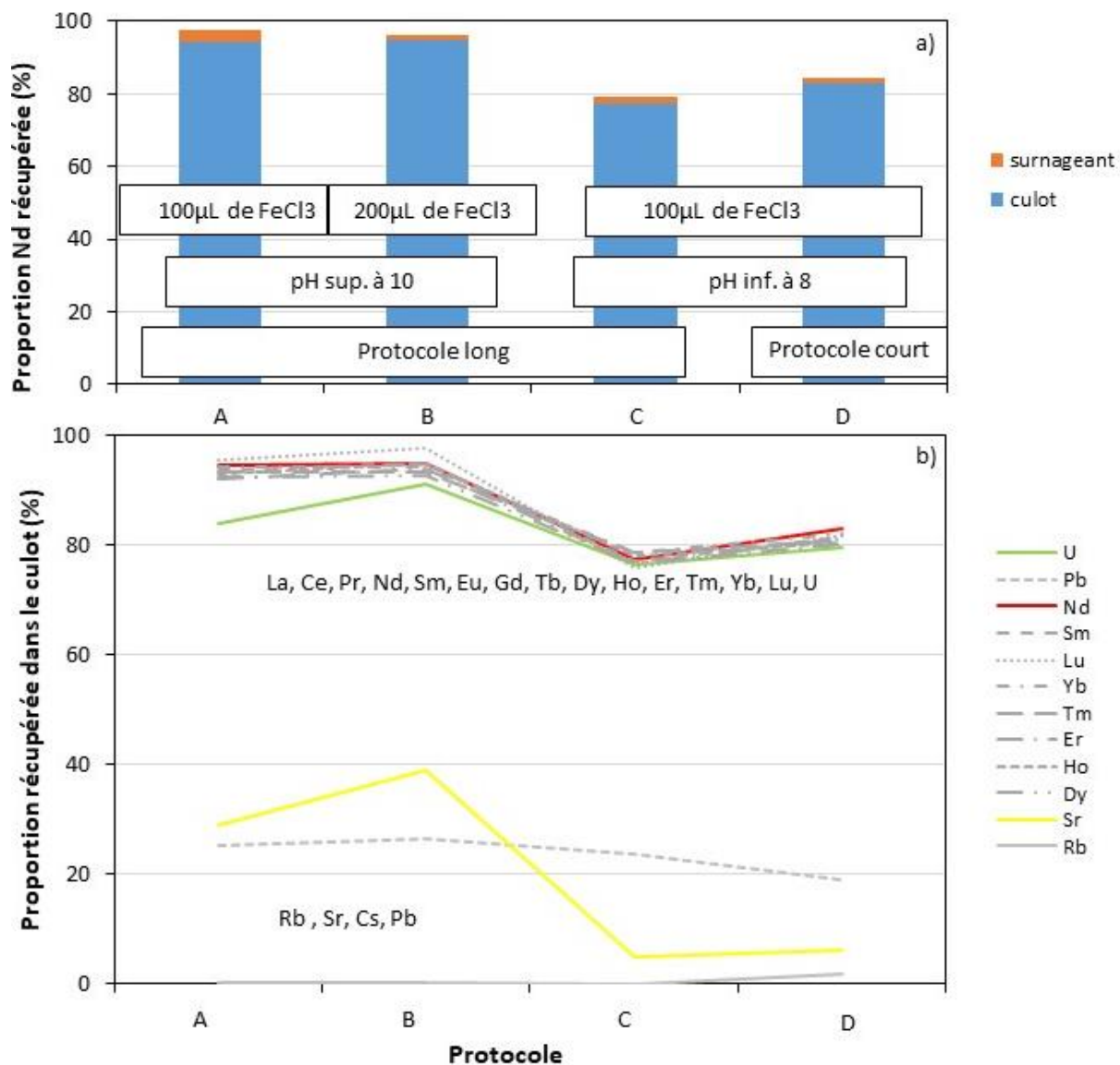


Figure 43: Résultats du test de rendement permettant d'adapter le protocole de co-précipitation au néodyme, avec a) la proportion de Nd dans le culot (bleu) et le surnageant (rouge) par rapport à l'échantillon évaporé et b) la proportion des éléments traces dans le culot analysé pour chacun des tests.

De plus, des tests préliminaires aux analyses des échantillons ont montré qu'évaporer des gros volumes était moins satisfaisant que de co-précipiter ces mêmes volumes d'échantillons. En effet, deux échantillons ont été tripliqués pour l'analyse isotopique du néodyme : une eau de source Cs2 et une eau de forage F7. Pour cela, un triplicata est évaporé (1 L pour Cs2 et 4 L pour F7) et deux triplicatas sont co-précipités (deux fois 5 L pour le F7 et 1 L et 11 L pour Cs2). Ces tests ont permis dans le même temps de valider la méthode de co-précipitation. Pour la source Cs2, les résultats montrent que co-précipiter l'échantillon donne des résultats avec des barres d'erreur plus faibles que par évaporation du même échantillon (Figure 44). Pour les eaux du forage F7, la mesure du rapport isotopique de l'échantillon évaporé n'a pas été possible, du fait d'une trop grande quantité de matrice et ce malgré deux attaques acides (voir partie 2.2.1.3 Dissolution). Ces tests confirment l'utilité, pour les faibles

volumes (entre 1 à 5 L) et la nécessité pour les volumes importants (supérieurs à 5 L), d'utiliser la co-précipitation pour l'analyse des isotopes du néodyme dans les eaux (Figure 44).

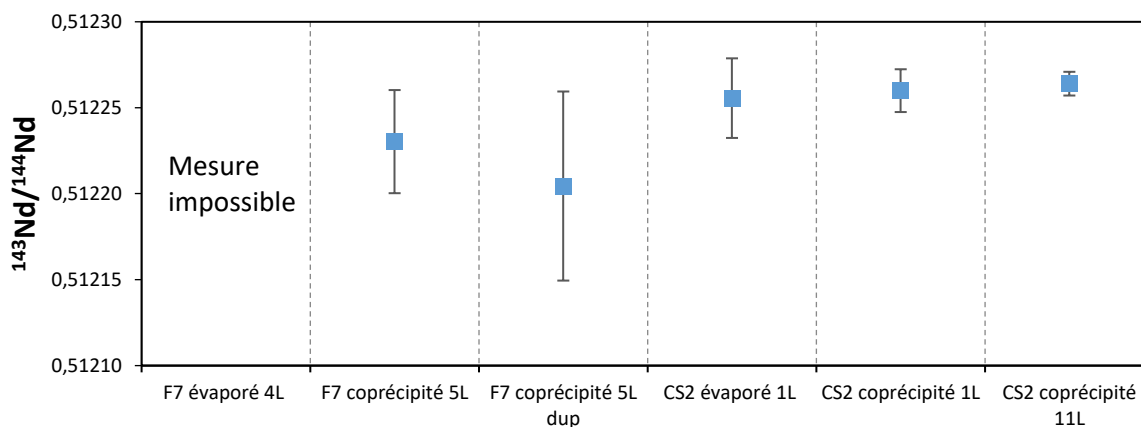


Figure 44: Résultats des rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des échantillons tripliqués pour validation de la méthode de co-précipitation. Les échantillons contiennent tous environ 30ng de néodymes, sauf le Cs2 co-précipité 11 l qui contient environ 250 ng. La barre d'erreur correspond à  $2 SE + 0,5 \cdot 10^{-5}$  afin de prendre en compte l'erreur de mesure de l'échantillon ainsi que l'instabilité de la machine.

#### 2.2.1.3. Dissolution

Les échantillons dont un grand volume a été évaporé (entre 1 à 3 L) ont nécessité une étape d'attaque acide avant l'étape de purification par la chimie séparative. Ceci concerne seulement les échantillons évaporés pour l'analyse des isotopes du néodyme. Pour cela, les échantillons sont totalement évaporés puis le culot est dissous dans l'eau régale et acide fluorhydrique permettant d'attaquer les réseaux silicatés (2 ml d'HCl distillé + 1 mL HNO<sub>3</sub> distillé + 100 µl HF dans savilex fermé pendant 8 h à 70°C puis évaporé à 70°C). Ensuite un mélange d'eau régale et d'acide borique est appliqué sur les échantillons pour dissoudre les fluorures (2 ml HCl distillé + 1 mL HNO<sub>3</sub> distillé + 100 µl de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> dans un savilex fermé à 70°C puis à 100°C pour une meilleure homogénéisation de l'échantillon). Enfin, après évaporation totale, les échantillons sont dissous deux fois dans 1 ml de HNO<sub>3</sub> 2N pour conversion, puis dissous dans 1ml de HNO<sub>3</sub> 2N pour la chimie Nd-Sr.

#### 2.2.1.4. Déférication

Les échantillons qui sont passés par l'étape de co-précipitation ont nécessité une étape de déférication avant la purification. Il s'agit d'une étape qui permet d'éliminer les éléments majeurs et une partie des REEs, adaptée de Chauvel and al. (2011). Pour cela, les échantillons sont passés sur une colonne de résine cationique (Birorad AG 50Wx8) de 10ml, puis le protocole ci-après est appliqué :



Tableau 9: Etape de défériorification par chimie séparative

Etapes	Acides utilisés	Quantité
Prélavage	HNO <sub>3</sub> 4N	4 pleins
Prélavage	H <sub>2</sub> O	1/2 plein
Conditionnement	HCl 2N	2x 2mL
Introduction	HCl 2N	1 mL
Lavage	HCl 2N	2x 0,5mL
Lavage	HCl 2N	10+1 mL
Récupération ≈ 50%Nd	HNO <sub>3</sub> 2N	10+1 mL
Récupération ≈ 50%Nd	HNO <sub>3</sub> 4N	2 pleins
Lavage	H <sub>2</sub> O	1 plein

### 2.2.2. Chimie séparative

Afin de séparer l'élément choisi (ici Uranium, Strontium et Néodyme), il est nécessaire de purifier l'échantillon en passant sur des colonnes contenant des résines cationiques ou des résines échangeuses d'ions. Les différentes résines et étapes des chimies séparatives sont présentées dans la partie suivante.

#### 2.2.2.1. Chimie séparative du strontium et du Néodyme:

La séparation et la purification du Sr et du Nd se font par extraction chromatographique sur les résines échange d'ions Eichrom Sr-Spec, TRU-Spec and Ln-Spec d'après les procédures décrites par Geagea et al. (2007) et Guéguen et al. (2012). La chimie séparative du néodyme est associée à celle du strontium par ajout d'étapes supplémentaires (Tableau 10). Alors que pour la chimie du Strontium, une seule colonne est suffisante, trois sont utilisées pour la chimie du Néodyme utilisant les différentes résines. Pour cela, les résines sont introduites dans des colonnes en polyéthylène (PE) avec un fritté en PE (préalablement nettoyé à l'HCl et deux bains d'eau mQ). 300 µL de résine échangeuse d'ions Sr-spec ou TRU-spec sont introduites dans les colonnes courtes (d'une longueur de 28 mm et de diamètre inférieur à 4 mm) et 600 µL de résines Ln-spec dans les colonnes longues (d'une longueur de 28 mm et de diamètre inférieur à 4 mm). Le rendement de cette chimie a été estimé à 88-92% d'après Lahd Geagea, 2007. Les différentes étapes du protocole sont présentées dans le Tableau suivant :

Tableau 10: Protocole de la chimie séparative du strontium et du néodyme.

Colonnes	Etapes	Acides utilisés	Quantité
Sr-spec montée sur TRU-spec	conditionnement	HNO <sub>3</sub> 2N	2 x1mL
	Introduction	HNO <sub>3</sub> 2N	1 mL
	lavage	HNO <sub>3</sub> 2N	2x 0.25 mL
	lavage	HNO <sub>3</sub> 2N	1 mL
Sr-spec seule	lavage	HNO <sub>3</sub> 7N	2x 0.5 mL
	lavage	HNO <sub>3</sub> 7N	3 mL
	<b>récupération Sr</b>	HNO <sub>3</sub> 0.05N	2x 0.2 mL
	<b>récupération Sr</b>	HNO <sub>3</sub> 0.05N	2 mL
TRU-spec seule	lavage	HNO <sub>3</sub> 2N	2 mL
	lavage	HNO <sub>3</sub> 0.05N	0.2 mL
TRU-spec montée sur Ln-spec	lavage	HNO <sub>3</sub> 0.05N	3x 0.4 mL
Ln-spec seule	lavage	HCl 0.25N	2x 0.2 mL
	lavage	HCl 0.25N	2.5 mL
	<b>récupération Nd</b>	HCl 0.25N	2.5 mL

Les échantillons sont ensuite mis à évaporer à 90 °C environ puis sont élués dans 2 mL d'acide nitrique 0,5N. Enfin, les Savilex fermés hermétiquement sont stockés sur une plaque chauffante à 90°C jusqu'à analyse (au moins une nuit) pour une meilleure homogénéisation de l'échantillon.

#### 2.2.2.2. Chimie séparative de l'uranium:

La chimie séparative de l'uranium est réalisée sur des colonnes en PP avec 0,6mL de résine échangeuse d'ions anioniques AG1x8 (réutilisable après utilisation) de rendement de 67% en moyenne (Pelt, 2007). Cette chimie se réalise en deux étapes : la première avec de l'acide nitrique où l'uranium et le thorium sont récupérés, et la deuxième avec de l'acide chlorhydrique pour isoler l'uranium. Les différentes étapes du protocole sont présentées dans le Tableau suivant :

Tableau 11: Protocole de la chimie séparative de l'uranium.

Etape 1	Acides utilisés	Quantité
Lavage	HNO <sub>3</sub> 0,25N	3 x 10 mL
Conditionnement	HNO <sub>3</sub> 7,5N	4 x 1 mL
Insertion de l'échantillon préalablement élué	HNO <sub>3</sub> 7,5N	0,2 mL
Désorption des éléments indésirables	HNO <sub>3</sub> 7,5N	4 x 0,4 mL
Récupération de l'uranium et du thorium	HNO <sub>3</sub> 0,25N	2 x 0,4mL + 4 mL
Etape 2		
Purification et conditionnement	HCl 6N	1 mL
	HCl 0,5N	2 x 10 mL
	HCl 6N	4 x 1 mL
Insertion de l'échantillon préalablement élué	HCl 6N	0,4 mL
	HCl 6N	2 x 0,4 mL
Désorption des éléments indésirables	Acétone 9/1HCl 6N	2 x 0,6 ml
	Acétone 9/1HCl 6N	4 mL
	HCl 6N	4 x 0,6 mL
	HCl 0,5N	2 x 0,4 mL
Récupération de l'uranium		4 mL

L'échantillon, récupéré dans l'HCl, doit être converti en HNO<sub>3</sub> pour l'analyse au spectromètre. Pour ce faire, l'échantillon est mis à évaporer puis 0,2 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5N est introduit dans le Savilex avant une nouvelle évaporation. Enfin, l'échantillon est repris dans 1 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5N puis stocké sur une plaque chauffante à 90 °C jusqu'à l'analyse.

### 2.2.3. Mesure par spectrométrie de masse

Les compositions isotopiques sont mesurées par spectrométrie de masse sur un des deux appareils du LHyGeS, soit sur le MC-ICP-MS Neptune® (pour l'uranium et le strontium dans notre cas) soit sur le TIMS Triton (pour le néodyme dans notre cas). Les méthodes de mesure sont présentées dans Bosia (2016), Granet (2007) et Pelt (2007). Le choix de l'appareil utilisé dépend essentiellement de la quantité de l'élément à analyser et de la précision voulue. La durée des analyses est dépendante du spectromètre : dans notre cas, deux à quatre échantillons par jour ont été analysés pour les rapports isotopiques du néodyme sur le TIMS Triton alors qu'une série de strontium (8 échantillons) a été analysée en une journée sur le MC-ICP-MS Neptune®.

#### 2.2.3.1. MC-ICP-MS Neptune

##### 2.2.3.1.1. Généralité

Le MC-ICP-MS Neptune® est un spectromètre de masse (MS) à source plasma (ICP) et à multi-collection (MC) ThermoFischer. Il a été utilisé pour les analyses de l'activité de l'uranium et les rapports

isotopiques du strontium. Pour cela, les échantillons sont introduits dans l'appareil via un système de désolvatation modèle Apex® préalablement dilué dans une matrice HNO<sub>3</sub> 0,5N.

Des standards sont toujours analysés afin de vérifier le bon comportement de l'instrument ainsi que pour mesurer et évaluer l'erreur de la mesure. Pour le strontium, le standard utilisé est le standard international SRM 987. Il est mesuré une fois avant les analyses des rapports isotopiques des échantillons. Son rapport isotopique <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr est de  $0,71026 \pm 3.10^{-5}$  (2SD, n = 41) d'après les analyses effectuées entre 2015 et 2018.

Pour l'uranium, trois standards sont analysés : l'IRMM 184 non spiké à environ 20 ppb, le standard HU1 à 20 ppb et le standard international U010 Yield. Le standard IRMM 184 est utilisé pour corriger le fractionnement de masse instrumental par la méthode de bracketing. Il s'agit d'une méthode d'encadrement qui consiste à mesurer un standard de rapport isotopique connu avant et après chaque échantillon, afin de corriger la mesure de l'échantillon. Cette correction est expliquée dans la partie suivante. Le standard HU1 uranite est régulièrement analysé (dans notre cas, tous les 5 échantillons). D'activité (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) connue ( $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1,000 \pm 0,002$ ), il est utilisé afin de vérifier la validité des mesures. Pendant la période de mesure 2015-2018, l'activité (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) mesurée du standard HU1 est de  $0,999 \pm 0,003$  (2SD, n = 71). Enfin, le standard international U010 Yield est utilisé afin de vérifier la bonne relation entre les mesures effectuées sur le compteur d'ions (SEM) et la cage de Faraday. En effet, les éléments à faible intensité (tel que <sup>234</sup>U) seront mesurés en SEM alors que les éléments à plus forte intensité seront mesurés sur cage de Faraday. Le standard U010 Yield est mesuré une fois avant le lancement de la séquence d'analyse, et doit avoir une déviation standard inférieure à 0,5%.

#### 2.2.3.1.2. Mesure des blancs de chimie:

Dans chacune des séries et pour chacun des éléments étudiés, un blanc a été réalisé. Ceci permet de vérifier par exemple si les acides utilisés n'ont pas été soumis à une quelconque pollution au préalable, que le matériel utilisé était suffisamment propre (pas d'effet mémoire), et qu'il n'y a pas eu de pollution entre les échantillons. Pour cela une goutte de Spike (solution enrichie en un isotope dont la concentration est connue) est ajoutée dans l'échantillon après la chimie séparative, et est pesée. En mesurant ensuite le rapport isotopique obtenu, il est possible de retrouver la quantité de l'élément recherché (équations a et b). Pour le blanc de strontium, il s'agit d'un spike constitué de l'isotope 84 du strontium de concentration égale à 4,6 ppm. Pour l'uranium, il s'agit d'une solution constituée de l'isotope 233 de l'uranium de concentration égale à 87,17 pg/g.

La valeur du blanc est ensuite obtenue par les équations suivantes :

$$\text{Valeur blanc Sr} = [^{84}\text{Sr}]_{\text{spike}} \cdot \frac{88}{84} \cdot m_{\text{spike}} \cdot \frac{(1 - \frac{Rm}{2600})}{(Rm - 0,0068) \cdot 10^{-3}} - 0,8258 \quad (\text{a})$$

$$\text{Valeur blanc U} = {}^{233}\text{U} \cdot \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} = [{}^{233}\text{U}]_{\text{spike}} \cdot m_{\text{spike}} \cdot \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \quad (\text{b})$$

Avec  $[^{84}\text{Sr}]_{\text{spike}}$  et  $[{}^{233}\text{U}]_{\text{spike}}$  les concentrations des solutions,  $m_{\text{spike}}$  la masse de la goutte de spike introduit,  $Rm$  la mesure du rapport du  $^{84}\text{Sr}$  par rapport au  $^{88}\text{Sr}$ , et  $\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{233}\text{U}}$  le rapport mesuré dans le blanc.

**Les blancs mesurés pour les séries du Sr varient entre 70 et 600 pg et sont inférieurs à 10pg pour l'ensemble des séries de l'U. Les blancs mesurés sont très inférieurs aux quantités analysées et sont donc négligeables.**

#### 2.2.3.1.3. Correction des résultats bruts :

Une correction est nécessaire avant de pouvoir interpréter des résultats bruts. Ces corrections sont présentées ci-après.

##### Correction du strontium :

Lors de la mesure du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , différents isotopes sont mesurés dont le  $^{85}\text{Rb}$ , le  $^{86}\text{Sr}$ , le  $^{87}\text{Sr}$  et le  $^{88}\text{Sr}$ . Il existe un isotope du rubidium ( $^{87}\text{Rb}$ ), ayant la même masse atomique que le  $^{87}\text{Sr}$  (isobares). Cet isotope est théoriquement absent de l'échantillon après la chimie séparative du strontium. Toutefois, il peut se retrouver en très faible quantité dans l'échantillon analysé. Il est donc important de vérifier et de corriger les valeurs obtenues en  $^{87}\text{Sr}$  de la quantité de  $^{87}\text{Rb}$ . Celui-ci est déterminé en utilisant le signal de  $^{85}\text{Rb}$  et le rapport  $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$  naturel. Toutefois, la correction n'est plus appropriée lorsque le signal en  $^{85}\text{Rb}$  est supérieur à 1% à celui du  $^{88}\text{Sr}$ .

##### Correction de l'uranium :

Les résultats bruts de l'uranium sont corrigés pour prendre en compte le fractionnement de masse instrumental (transmission préférentielle des ions lourds par rapport aux légers). Pour ce faire, le standard IRMM 184 est mesuré entre chaque échantillon. Il est considéré que la dérive instrumentale est la même pour les échantillons et le standard. Ainsi, le coefficient de fractionnement  $\beta$  est déterminé de la manière suivante :

$$\beta = \frac{\ln \frac{Rv}{Rm}}{\ln \frac{m_1}{m_2}}$$

Avec  $R_v$  le rapport isotopique connu du standard (déterminé d'après Richter et al. 2005 à  $5,3138 \cdot 10^{-5}$  pour le rapport de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et de 137,6974 pour le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ),  $R_m$  le rapport du standard mesuré, et  $m_1$  et  $m_2$  les masses atomiques des éléments analysés.

L'échantillon est ensuite corrigé par l'équation  $\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}_{\text{corrigé}} = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}_{\text{mesuré}} \cdot \left(\frac{m_{234}}{m_{238}}\right)^\beta$

Le résultat obtenu est ensuite traduit en termes d'activité par l'équation :

$$A = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{238}} \cdot \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}_{\text{corrigé}}}$$

Avec  $A$  le rapport d'activité de l'uranium 234 sur l'uranium 238 et  $\lambda_{234}$  et  $\lambda_{238}$  les constantes radioactives de l'uranium 234 et 238 respectivement.

#### 2.2.3.2. TIMS Triton

Le TIMS Triton est un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) ThermoFischer TRITON®. Les échantillons sont au préalable déposés sur des filaments puis introduits dans l'appareil pour mesure. Pour les mesures de néodyme, deux filaments sont utilisés, un pour évaporer l'échantillon et l'autre pour l'ioniser (analyse selon la technique dite du « double filament »).

Le dépôt des échantillons de néodyme (de 5 à 50ng de Nd) est fait sur un filament de rhénium entre deux couches de tantale, servant d'activateur. Deux standards La Jolla (solution de Nd non certifiée) ont été analysés par série, l'un de faible concentration (5 ou 10ng) et l'autre de forte concentration (30ng) pour permettre d'encadrer la quantité de néodyme présente sur nos échantillons. Ce standard permet de vérifier la justesse et la reproductibilité externe de la mesure. La valeur communément admise pour le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  du standard La Jolla est 0,511846, mesurée par ThermoScientific. Au laboratoire, il a été mesuré à  $0,511846 \pm 0,00002$  (2SD,  $n = 39$ ) pour les standards ayant des concentrations supérieures à 30ng de néodyme et une erreur de  $\pm 0,00004$  (2SD,  $n = 8$ ) pour les standards ayant entre 2 et 10ng de néodyme.

### 3. Prestations extérieures

La partie suivante présente les techniques analytiques utilisées pour les datations des eaux de forages. Ces analyses ont été réalisées en sous-traitance par le BRGM d'Orléans ou à l'université de Rennes, à la plateforme Condate Eau. Une présentation succincte de ces méthodes est présentée dans la partie qui suit. Les échantillons analysés pour la datation sont présentés dans le Tableau 5 pour les échantillons des eaux de sources et le Tableau 6 pour les échantillons des eaux de forage.

### 3.1. CFCs - SF<sub>6</sub> et gaz noble

Les analyses des CFCs et du SF<sub>6</sub> ainsi que des gaz dissous ont été réalisées à l'université de Rennes (plateforme Condate Eau). L'analyse des gaz suit toujours les mêmes protocoles : une étape de dégazage de l'échantillon d'eau par un gaz purifié (ici l'azote), la pré-concentration des échantillons par piégeage à froid, puis la désorption à chaud de ces gaz et enfin l'injection dans le système chromatographique. La chromatographie en phase gazeuse est préconisée pour l'analyse de composés à faible point d'ébullition comme les CFCs. La technique analytique employée pour les mesures de CFC et SF<sub>6</sub> est décrite dans Labasque et al. (2004) modifiée de la méthodologie développée par Busenberg et Plummer (1992, 2000). Les incertitudes analytiques sont présentées par T.Labasque (Labasque et al., 2014; Labasque 2006). Elles sont estimées à 4 % pour les CFCs et le SF<sub>6</sub> fortement concentré (au-dessus de 0,1 pmol/kg pour les CFCs et 0,1 fmol/kg pour le SF<sub>6</sub>), et peuvent atteindre 20 % pour les faibles concentrations, proches des limites de détection (entre 0,01 à 0,05 pmol/L pour les CFCs et 0,06 fmol/L pour le SF<sub>6</sub>). Le protocole d'analyse des gaz dissous (He, Ne, H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) est adapté de la méthode de Suguizaki (Suguizaki et al., 1992). Les précisions analytiques varient pour le gaz analysé (entre 2 à 10 %). Dans le cas de nos échantillons, dans un premier temps (échantillons de 2015) seuls le Ne, l'Ar et le N<sub>2</sub> ont été analysés, nécessaire à la conversion des CFCs et SF<sub>6</sub>. Dans un deuxième temps (depuis 2016), une gamme plus importante de gaz dissous a été analysée, en particulier pour obtenir les valeurs de l'He dans les eaux, permettant d'élargir la gamme des temps de résidence des eaux.

Les concentrations des CFCs et SF<sub>6</sub> sont obtenues en pmol/l. Les droites de calibration et le volume des ampoules de prélèvement permettent de traduire les aires obtenues par les chromatogrammes en concentration. Ceux-ci sont ensuite convertis en concentrations atmosphériques équivalentes en pptv pour l'estimation du temps de résidence des eaux par l'application de la loi d'Henry. Pour cela, l'altitude (pression atmosphérique) et la température de recharge sont nécessaires. Ces calculs sont présentés dans le chapitre I (Chapitre I, partie 3.2.1.2.1) et abordé dans le chapitre suivant (Chapitre IV, partie 3.2).

### 3.2. Carbone 14 (<sup>14</sup>C) et δ<sup>13</sup>C

La préparation et les mesures du rapport isotopique <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C et de l'activité de <sup>14</sup>C ont été réalisées par Beta Analytic Inc. Le carbone inorganique dissous dans l'eau est extrait par acidification (attaque avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Le gaz est extrait sous vide et purifié par cryogénie. Un aliquote est utilisé pour la mesure du rapport isotopique <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C par spectrométrie de masse en phase gazeuse. Le CO<sub>2</sub> est réduit en graphite pour être analysé. L'activité de <sup>14</sup>C est mesurée par spectrométrie de masse par accélération (AMS).

L'activité de  $^{14}\text{C}$  mesurée est reportée par rapport à celle du carbone moderne référence ; elle est exprimée en pourcentage de carbone moderne et normalisée en tenant compte de la valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  (pCM).

### 3.3. Isotope stable de l'eau : deutérium et oxygène 18

Les mesures des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène, analysées au BRGM, sont réalisées par spectrométrie de masse en phase gazeuse, par la méthode d'équilibration avec un gaz ( $\text{H}_2$  pour l'hydrogène,  $\text{CO}_2$  pour l'oxygène).

## 4. Bibliographie

- 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).
- Chauvel, C., Bureau, S. & Poggi, C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 125-143.
- Geagea, M. L., Stille, P., Millet, M., & Perrone, T. (2007). REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment*, 373(1), 404-419.
- 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).
- Guéguen, F., Stille, P., Geagea, M. L., & Boutin, R. (2012). Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitring—Part I: Trace element analysis. *Chemosphere*, 86(10), 1013-1019.
- Labasque, T., Chaumery, C., Aminot, A., & Kergoat, G. (2004). Spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen: re-examination of critical factors and reliability. *Marine Chemistry*, 88(1-2), 53-60.
- Labasque, T. (2006). Analyse des CFC dans les eaux souterraines. Géosciences Rennes. Cahiers techniques de Géosciences Rennes, Rennes.
- Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., & Barbecot, F. (2014). Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) and three chlorofluorocarbons (CFC-11,-12 and-113) in groundwater and an air standard. *Applied geochemistry*, 50, 118-129.
- Pelt, E. (2007). Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs  $^{238}\text{U}$   $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  dans les profils d'altération (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, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).



*Chapitre III : Matériel et méthodes analytiques utilisés pour l'étude chimique, isotopique et la datation des eaux*

Riotte, J. (1996). Apport des déséquilibres  $^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$  à l'étude des processus d'altération. Développements analytiques et premières applications. D.E.A. Physique et Chimie de la Terre

Sugisaki, R., & Taki, K. (1987). Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. *Geochemical Journal*, 21(1), 23-27.

## Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

---

*Ce chapitre de thèse est rédigé en anglais sous forme d'article. Il présente les données des eaux de forages et propose une interprétation de l'origine des différences de signatures de ces eaux par rapport aux eaux de surface. Ce travail prend en compte les données des concentrations en éléments majeurs et en traces, les données isotopiques Sr, Nd et U et des concentrations en CFCs et SF<sub>6</sub> des eaux de sources, de piézomètres et de forages.*

---



Table des matières :

Abstract:.....	116
1. Introduction.....	117
2. Site presentation and sampling procedure .....	118
2.1 Site presentation .....	118
2.2 Sampling procedure .....	120
3. Analytical techniques .....	121
3.1 Major element concentrations and Sr-Nd-U isotope ratios.....	121
3.2 CFC, SF <sub>6</sub> and noble gas concentrations .....	123
4. Results .....	125
4.1 Major element concentrations.....	125
4.1.1 Springs and Piezometers water .....	125
4.1.2 Boreholes water: .....	127
4.2 Sr, U and Nd isotopic ratios .....	135
4.3 CFC and SF <sub>6</sub> data.....	141
5. Discussion .....	145
5.1 Hydrological implications of Water geochemical and isotopic typologies.....	146
5.1.1 Spring and piezometer waters .....	146
5.1.2 Borehole deep waters .....	147
5.2 Water age dating.....	157
5.2.1 Secondary modifications of CFC and SF <sub>6</sub> concentrations in the Strengbach case: .....	157
5.2.2 Age dating application for spring and piezometer waters .....	159
5.2.3 Age dating of borehole deep waters.....	161
6. Conclusion .....	163
References.....	164
Electronic Annex.....	169



**Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).**

**Authors:** Ranchoux, C.<sup>1</sup> et al.

<sup>1</sup>Laboratoire d'Hydrologie et de Géo chimie de Strasbourg (LHYGES), Université de Strasbourg, CNRS- France

**Keywords:** Sr, Nd and U isotopic ratio; CFC-SF<sub>6</sub> concentration; groundwater; Strengbach granitic catchment; major elements.

## **Abstract:**

In order to better constrain deep weathering processes in the critical zone, we propose in this work to characterize the geochemical signature and the residence time of water from the Strengbach catchment. Water samples from the different springs emerging on the watershed and from piezometers (2 to 15m deep) and boreholes drilled in the catchment (between 50 and 120 m deep) were collected and analyzed in major and trace element concentrations, as well as in Sr, Nd and U isotopic ratios. CFC and SF<sub>6</sub> concentrations have been also analyzed in several of these samples for estimating the water residence time.

The result shows that there is a clear distinction between surface water, represented by spring and piezometer waters, and deep water, with much higher conductivity and cationic loads. These latter are also marked by lower Sr isotopic ratios and higher U activity ratios. The water typology that the data highlight leads us to propose that the surface water pertains to the same hypodermic water flow while deep borehole waters belong to a deeper and independent circulation system, which flow path is controlled by the bedrock inherited fracture network. However, the chemical signature of all these waters can be simply explained by the dissolution of the primary minerals of granite whose Sr-Nd signatures are mostly controlled by phosphate-plagioclase minerals. The CFC data shows that these two different circulation systems are marked by contrast residence time, with a short residence time of a few months to a few years for the surface waters, and higher residence time, higher than 50 years, for the deep borehole waters. These data confirm a different circulation history in the deeper parts of the catchment with a greater degree of alteration process of the primary minerals due to higher residence times, and not to a variation in primary mineralogy.

## 1. Introduction

Critical zone (CZ) is the outermost layer of the solid Earth where most of the interaction between rock, soil, water, air, and living organism occur (NRC, 2001). Thereby, the area considered as the critical zone is proposed to go from the top of the canopy to the unaffected bedrock by the weathering processes (protolith). Recent discoveries show that the zone of change of the protolith in regolith can reach important depths (Holbrook et al., 2019). Its significant depth and the non-visibility of this space makes its study difficult. However, the study of the alteration process happening in the regolith is needed to predict its evolution in response to climate change and anthropogenic activity. Further, the localization and the characterization of the different hydrological compartments controlling the weathering of the CZ is needed to be evaluated and modeled properly.

In recent years, the combination of different hydrological, geochemical and isotopic approaches and the estimation of the residence time of water makes it possible to constrain complex systems by bringing new knowledge about highly deep heterogeneous systems. This allows the study of the chemical and geochemical processes that take place in the deep regolith and in the protolith. In particular, the study of the signatures of the different types of water existing on a catchment makes it possible to determine which dominating factors control their deep geochemical signal.

In order to better constrain weathering processes in the critical zone, we propose to localize and characterize the nature and property of the water flow within the Strengbach catchment. In particular, the objectives of this works are: (1) characterize the different water inflow signature and (2) identify the origin of these signatures. For that purpose, water from shallow boreholes (15m deep) and water from deep boreholes (deep to 120m) will be compared with surface water signatures (e.g. springs). The use of multi-tracers will allow to (1) propose an alteration model by studying the Sr and Nd isotopic ratio as well as U activity ratio and (2) estimate the distribution of the mean residence time using CFCs and SF<sub>6</sub> gas concentration.

Chlorofluorocarbons (CFCs) and sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) are anthropogenic gases. CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F) and CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) were mainly used for refrigeration and air conditioning while CFC-113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) was used as a solvent (Darling et al., 2012). SF<sub>6</sub> is a gas used as an insulator in high voltage electricity. Their concentration in the atmosphere has been increased since their large-scale production: since the 1940s for CFC-12, the 1950s for CFC-11 and the 1960s for CFC-113 and SF<sub>6</sub>. Since the Montreal Protocol (ratified in 1987), the production of CFCs has been prohibited due to their harmful effect on the ozone layer (Cicerone et al., 1974; Molina and Rowland, 1974; Farman et al., 1985). Since the late 1990s, the atmospheric concentration of these gases has been decreasing, except for SF<sub>6</sub> concentration which continues to increase.



The principle of CFC-SF<sub>6</sub> dating is that a given concentration of CFC in water, converted into atmospheric pressure (pptv), can be associated with an atmospheric concentration over time, and thus gives the theoretical year of the recharge. This principle is valid for a recharge prior to the 1990s but is no longer valid since their decrease (after the ratification of Montreal Protocol). Without the concentrations of at least two gases, the year of recharge cannot be validated. Thus, the concentrations of dissolved CFCs measured in water are commonly placed in pairwise diagrams and compared with the atmospheric concentration curve. This model, called the piston model (PFM), considers the system as a continuous, flowing system in a tube, where recent water compels older water in the direction of the tube. In reality, the water dynamics in a system is more complex. Thus, a certain number of models exist and can be applied according to the hydrological dynamics of the system (Maloszewski and Zuber, 1982; Jurgens et al., 2012).

The use of isotopic tracers, such as Sr and Nd isotopic ratios and the U activities ratio, can often better explain and constrain the systems that are studied. Sr and Nd isotopic ratio is commonly used to characterize the mineral signatures in contact with water along the groundwater pathway (Aubert et al., 2001), but also with the soil or vegetation signature (Stille et al., 2006ab; Stille et al., 2009). Indeed, the isotopic ratio of water is a function of the water-rock interaction and especially the alteration of specific minerals. The isotopes of U give information about the "contexts" of alteration of the rocks in contact with the measured water.

## 2. Site presentation and sampling procedure

### 2.1 Site presentation

The Strengbach catchment is a small granitic catchment (0.8km<sup>2</sup>) in the Vosges Mountains (north-eastern France), at an altitude ranging between 880 and 1150 m (a.m.s.l.), with fairly steep slopes (a mean slope of 15°) (see Fig.45). It is an equipped environmental observatory where meteorological, hydrological and geochemical data have been recorded since 1986 (Observatoire Hydrologique et Géochimique de l'Environnement/Hydrological and Geochemical Environmental Observatory, OHGE; <http://ohge.unistra.fr>). The climate is temperate oceanic mountainous, with a mean annual temperature of 7°C (mean monthly from -2 to 14°C). Annual precipitation is between 890 to 1630 mm.yr<sup>-1</sup> (mean 1400 mm.yr<sup>-1</sup>), with snow cover for 2-4 month.yr<sup>-1</sup> (Viville et al., 2012; Pierret et al., 2014). The mean runoff of the catchment is 853 mm and varies from 525 to 1147 mm (Ladouche et al., 2001; Viville et al., 2012). Forest covers 90% of the surface area (Azaël, 1990), essentially composed of spruces (*Picea abies* L.) and beech trees (*Fagus sylvatica*), respectively 80% and 20%. The bedrock is mainly composed of Hercynian Ca-poor granite affected by hydrothermal alteration, more

intense in the northern slope than in the southern one (Fichter et al., 1998a,b). The hydrothermal events caused the alteration and transformation of primary minerals (albite, K-feldspars, muscovite) into fine-grained illite and quartz. There is an occurrence of gneiss at the upper part of the northern slope of the basin (El Gh'mari, 1995; Fichter, 1997; Fichter et al., 1998). Compared to granitic bedrocks, gneiss is enriched by Mg due to the presence of biotite and chlorite (El Gh'mari, 1995; Fichter, 1997). The soils are 80–100 cm deep and vary from Dystric Cambisol (southern slope) to Albic Podzol (northern slope). The soils are usually developed on a sandy saprolite, from 1 to 9m thick, the thickest being located on the downstream part of the southern slope (El Gh'mari, 1995). Several springs are emerging in the catchment, some feeding the Strengbach stream (e.g. ARG, RH3) and some collected in a reservoir (Cs1, Cs2, Cs3 and Cs4) and used for the drinking water supply of the neighboring municipality. Some samples from these springs (Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, ARG and RH3) are used in this study.

The Strengbach catchment is equipped with 6 boreholes from 50 to 120 m deep, and 3 piezometers 15 m deep (Fig. 45 for location). The boreholes were drilled along two different slopes of the catchment: 3 deep boreholes on the northern slope of the catchment (boreholes F6, F7, and F8) and 3 deep boreholes on the southern slope (boreholes F5, F1a and F1b). On the northern slope, after gamma-ray, acoustic and optical measurements have been performed, the boreholes have been piped with slots in front of the fractured area. Between the wall of the rock and the pipe, bentonite has been used to insulate the fractured area and, in front of the slots, siliceous filter gravel has been inserted. The boreholes from the southern slope have not been piped. Only the first meters (8m for F1 boreholes and 9m for F5 borehole) are protected by a PVC tube and concrete. Piezometers are shallow boreholes, open from 2 m to 15 m deep, with beads of soda-lime glasses filters insert between the pipe and the rock. Two piezometers (Pz3 and Pz5) are located on the southern slope and one (Pz7) on the northern one. The boreholes and piezometers were cleaned by several long-run pumping.

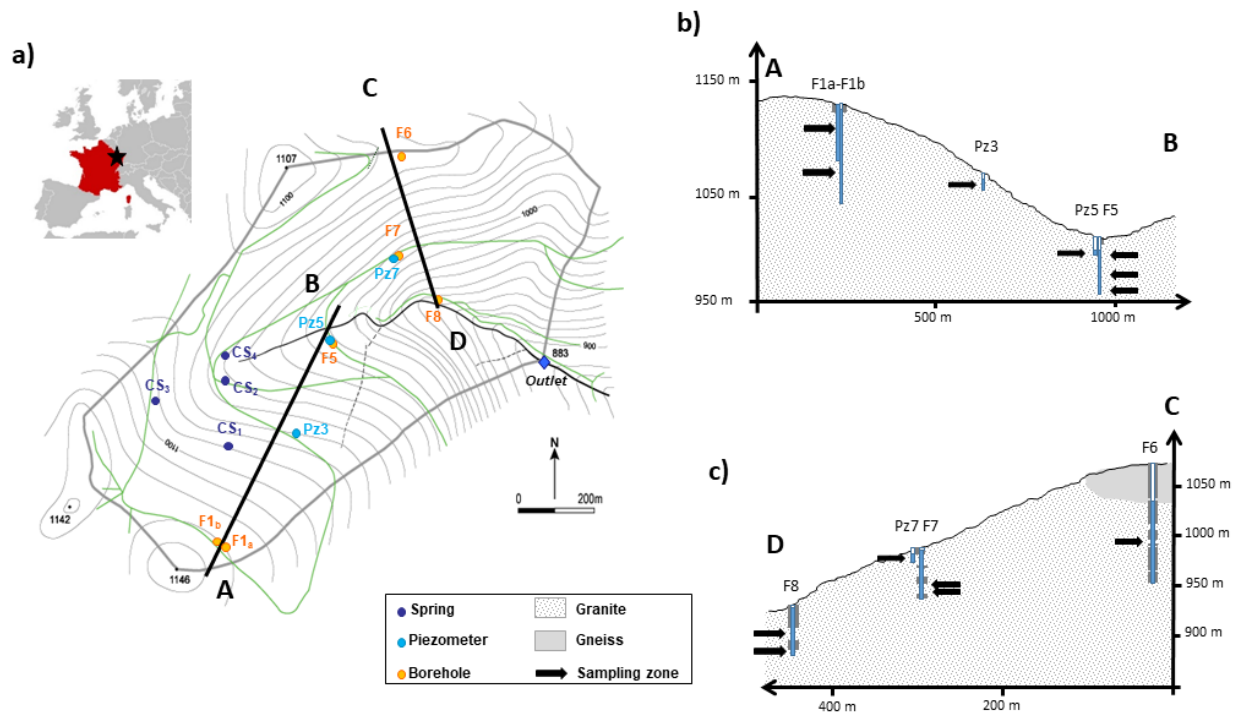


Figure 45 : (a) Site presentation of the Strengbach catchment on a topographic map with springs (light blue), piezometers (dark blue) and deep borehole (orange) and schematic cross-section of the borehole characteristic in (b) the southern slope and (c) northern slope. The depth of the borehole and piezometer samples are highlighting.

## 2.2 Sampling procedure

For this study, 10 sampling campaigns were conducted over the period 05/2015-10/2018 for collecting water from some springs, piezometers and deep boreholes at different depths (Fig. 46). In these samples, the concentrations of major and trace elements and in some of them the Sr and Nd isotopic ratios and the U activity ratios were analyzed. In addition, for four of these campaigns, the water was collected for CFCs and SF<sub>6</sub> analysis as well as for noble gas concentrations (Ar, Ne, and N<sub>2</sub>) (see Fig. 45 and 46 for sampling dates, the sample depths, and the analyses performed).

The sampling dates cover the diversity of the hydrological contexts encountered on the catchment with sampling periods at high and low flow (Fig. 46), as well as during the snowmelt period. For sampling the groundwater, a flexible pipe connected to a submersible MP1 Grundfoss pump is descended to the chosen depth and the samples are collected after generally 10 minutes of pumping, the time required to renew the water, and a stabilization of the field chemical parameters (conductivity and temperature). For deep boreholes water sampling, the selected depths correspond to the depths at which more significant fractures are noticed, generally associated with a water inflow. Inflow is detected from field observations such as camera logging, from cores and from field parameters like temperature and conductivity profile. Water coming from piezometers were sampled between 10m to 14m deep, assuming that one water influx supplies the borehole. The Pz3 piezometer was sampled at two different depths due to a different signature at the bottom of the tube.

For major and trace element analyses, as well as Sr and U isotope analyses, the springs, piezometers, and deep boreholes water samples are collected in a 2 L polypropylene bottle, previously cleaned with ultra-pure HCL acid and ultra-pure water (18.2 MΩ.cm). For Nd isotope analysis, due to the low Nd concentrations, between 1 to 3 L of water is required for springs and piezometers and between 10 to 15 L for deep borehole water. These large water volumes are stored in large food grade PVC water tanks.

Samples for dissolved gas concentrations (Ar, Ne, N<sub>2</sub>) were collected and stored in 500 mL glass bottles, without atmospheric contact. For that, the bottles were filled in a bucket, after purging three times the flask volume. To avoid atmospheric contamination, bottles are then closed with rubber caps and metal rings. The CFCs and SF<sub>6</sub> were sampled in steel ampoule of 40 ml (CFCs) and 300 ml (SF<sub>6</sub>) closed with valves on each side. For that, a flexible tube is directly connected with the ampoule, and valves are opened one after the other to avoid atmospheric contamination. The water is then collected after the volume of water filled up the ampoule 3 times following the protocol described by Labasque (Labasque et al., 2004; Labasque et al, 2014).

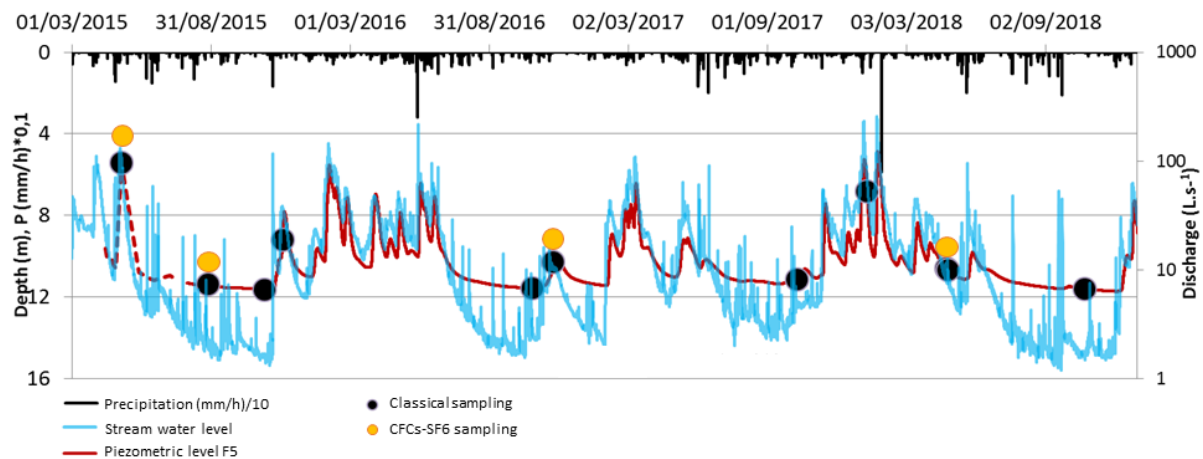


Figure 46: Precipitation (dark line), stream discharge (light blue line) and F5 borehole piezometric level (red line) from 2015 to 2019. The boreholes, piezometers and springs water sampling period are highlighted (dark point) as well as CFCs-SF<sub>6</sub> sampling period (yellow point).

### 3. Analytical techniques

#### 3.1 Major element concentrations and Sr-Nd-U isotope ratios

Water samples are filtered in the laboratory (LHyGeS), using Teflon® devices, through a 0.45 μm cellulose acetate membrane filter, previously cleaned with 750mL of ultra-pure water (18.2 MΩ.cm) and conditioned with approximately 40 mL of the sample. Each water sample is subdivided into two aliquots: one acidified with bidistilled 13.5 N HNO<sub>3</sub> to pH≈1 for trace element and isotopic analyses; another one, not acidified, for measurement of pH, conductivity, and for analysis of major element

and Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) concentrations following the standard procedures used in the laboratory (e.g., Lucas et al., 2010; Schaffhauser et al., 2014; Gangloff et al., 2014; Prunier et al. 2015).

- Briefly, the pH of filtered water is measured using a HACH HQ40d with an IntelliCAL pH101 electrode after calibration with a standard buffer solution at pH 4 and 7 at 25°C. The uncertainty is ± 0.02 units (pH). The conductivity is measured with a CDM210 Meterlab conductivity meter with a CDC745-9 electrode, with a precision of an order of 0.1 µS/cm. The alkalinity is obtained by titration with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using the Gran method on a Metrohm 716DMS Titrino memo-titrator (accuracy of 0.01 meq/L). Analysis of the main cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>) and anions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) are performed by ionic chromatography (ICS 5000 Thermo Scientific). The measurement uncertainties are 2% and the reliability of the measurements is checked daily by the passage of a certified Environment and Climate Change Canada standard. The Al, Mn, P, Si, and Fe are measured by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) with a Thermo ICAP 6500. The detection limit is 1µg/l and the uncertainty of the measurements is at 5%. The trace element is obtained by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) Thermo XseriesII. The measurement accuracy is 5% and the detection limit is between 1 to 10 ppt depending on the elements. Instrumental drift and matrix effects are corrected with Indium 115 standard pass in each sample. The Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) is measured using an organic carbon analyzer (Shimadzu TOC V-CPH) with an uncertainty of 5 to 10%.

- For determination of (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratios, between 1 and 400 ml of water samples were used to reach 50 ng of U necessary to precise isotope determinations. U is separated and purified by anionic exchange chromatography (Biorad AG1x8 anionic resin, 200–400 mesh) following procedures developed at the LHyGeS (e.g., Riotte and Chabaux, 1999; Chabaux et al., 1995) and analyzed by mass spectrometry on a Neptune Thermo-Scientific multi-collector (MC-ICP-MS). During U isotopic measurements, the instrument mass fractionation is corrected by bracketing against the IRMM-184 natural U standard. For the measurement validation, the international standard UO10 Yield is measured (standard error below 0.5%) as well as the HU1 uraninite which is measured for one out of five samples. During the period analysis 2015-2018, the (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratios of the HU1 is 0.999 ± 0.003 (2SD, n = 71) and the procedure blanks are < 10 pg, negligible compared to the U amount processed.

- For determination of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and <sup>144</sup>Nd/<sup>143</sup>Nd isotope ratios, between 1 and 100 ml of water samples were used to reach 400 ng of Sr while between 1 to 15 L of water was necessary to reach 5 to 50 ng of Nd. For a high quantity of water (2 to 15 L), a coprecipitation step was necessary using the method described by Goldberg et al., 1963 commonly used in the LHyGeS laboratory (e.g. Schaffhauser et al., 2014, Chabaux et al., 2019), while for a low quantity of water (lower than 1L), the sample was

evaporated and dissolved in 2N HNO<sub>3</sub>. For the coprecipitation, 300 mg of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> powder is dissolved on 12 mL of HCL 6N and homogenized by centrifugation. Then, 4 ml of the FeCl<sub>3</sub> solution is added in 1 L of the water sample (around 100 mg of Fe by liter). The coprecipitation then occurs by adding ultra-pure ammonia until a pH higher than 9. For better yield, the water samples are blending overnight and settling for one week before centrifugation. The precipitate is then dissolved in 0.5 mL of distilled HCl then converted to the HNO<sub>3</sub> acid for Nd purification. For samples that are not well dissolved, corresponding to sample with a higher quantity of water, the precipitate is dissolved by an acid attack with the first step of distilled HCl, HNO<sub>3</sub> and HF, and a second step with HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. For samples where coprecipitation occurs, a step of iron removal on a cation resin column (Biorad AG 50Wx8) was added to the usual purification procedures (adapted from Chauvel and al., 2011, Pelt et al., 2013). The separation and purification of Sr and Nd are then performed by extraction chromatography on Eichrom Sr Spec, TRU Spec, and Ln Spec resins, following the procedures described in Geagea et al. (2007) and Guéguen et al, (2012). <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and <sup>144</sup>Nd/<sup>143</sup>Nd isotope ratio are then measured on a Neptune Thermo-Scientific multi-collector (MC-ICP-MS) and Thermo-Scientific Triton Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) respectively. During the period 2015-2018, the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotope ratio of the SRM 987 standards is 0.71026 ± 0.00003 (2SD, n = 41) and the <sup>144</sup>Nd/<sup>143</sup>Nd isotope ratio of La Jolla standard is 0.511846 ± 0.00002 (2SD, n = 39) with an error of ± 0.00004 (2SD, n = 8) for standard with Nd concentration between 2 and 10 ng. The blanks of Sr series range from 70 to 600 pg. The coprecipitation yield for Nd is > 95 % and the total blank for the full procedure is 0.13 ng of Nd, which is less than 3% of the minimum concentrated sample. To validate the coprecipitation process required for large volumes, the <sup>144</sup>Nd/<sup>143</sup>Nd isotopic ratio of two duplicate samples, one from source and one from a borehole, having been coprecipitation or evaporate were analyzed and compared. The evaporated sample, when the measure was possible, show lower precision than the coprecipitation methods.

### 3.2 CFC, SF<sub>6</sub> and noble gas concentrations

The CFCs, SF<sub>6</sub> and noble gas were analyzed at Geoscience Rennes gas laboratory (Rennes, Brittany, France). CFCs and SF<sub>6</sub> were extracted by purge and trap and gas chromatography technique and measured by gas chromatography with electron capture detection developed at the Condate Eau platform (Labasque, 2004), modified from Busenberg and Plummer methodology (1992, 2000). An uncertainty of 4% applies for high concentration (above 0.1 pmol/kg for CFCs and 0.1 fmol/kg for SF<sub>6</sub>) and rises to 20% for lower values, next to the detection limit (between 0.01 to 0.05 pmol/L for CFCs and 0.06 fmol/L for SF<sub>6</sub>) (Labasque et al., 2014; Labasque et al., 2006). Samples for dissolved gases (Ar, Ne, N<sub>2</sub>) were analyzed by gas chromatography following Sugisaki method (Sugisaki et al., 1987) at the

Condote Eau analytical platform of Rennes University with an analytical precision of 2.5% for Ar, 4% for N<sub>2</sub> and 10% for Ne.

CFCs and SF<sub>6</sub> water concentrations are then converted to atmospheric partial pressure (pptv). The conversion of CFCs concentration in water to atmospheric mixing ratio is done by a solubility function, modified Henry's Law for trace gases (Warner and Weiss, 1985; Bu and Warner, 1995; Bullister et al., 2002):

$$C = x.F$$

Where C is the concentration of the gas (CFCs or SF<sub>6</sub>) in water in mol/L, x is the atmospheric mixing ratio of the gas in pptv and F is the solubility function in mol/Latm<sup>-1</sup> dependent on temperature and salinity.

However, a number of factors interfere with the conversion in the mixing ratio and need to be considered (Darling et al. 2012). For the conversion in mixing ratio, recharge temperature, altitude, and excess air have to be taken into account. The excess air is calculated using Ne concentrations (Table 25 supplementary material) and Heaton and Vogel equation (1981). SF<sub>6</sub> is sensitive to this process and is corrected using Busenberg and Plummer equation (2000).

The recharge temperature can be estimated using the mean annual air temperature of the catchment (MAAT). The mean recharge temperature, estimated at 7°C, and the maximum altitude in the catchment (1100m) were used to convert CFCs and SF<sub>6</sub> concentration. While the altitude does not have a lot of impact on the conversion (1.3% for 100m of altitude), the temperature interferes largely with the data (5% for 1°C).

The residence time is then estimated with the distribution of transit times (curve) of water in a system, depending on the entrance assumptions and the water flow dynamics. For that, the TracerLPM software was used (Jurgens et al, 2012), using the lumped parameter mixing models. For the present study, we have used two classical lumped parameter models (LPM) in addition to the PFM model (Maloszewski and Zuber, 1982): the Exponential Mixing Model (EMM) and the Binary Mixing Model (BMM). The EMM corresponds to a vertical stratification of groundwater flow (and so the distribution of transit times) which increases logarithmically (Jurgens et al, 2012), where the water sample is an average of all the streamlines. Compared to the PFM which gives a year of recharge, this model estimates residence time. The BMM is a mixture between two components, thus making it possible to no longer propose a residence time but a mixing proportion between the two chosen components.

The CFCs and SF<sub>6</sub> concentration data for the northern hemisphere given by the software were used as an input parameter. In this study, the represented BMM curve is a mixture of two values of the PFM model, between recent water (2018) and water without CFCs and SF<sub>6</sub> entered the system before 1940.

## 4. Results

### 4.1 Major element concentrations

Major element data for spring, piezometer, and borehole water analyzed for this study are presented in Tables 18 to 22 and illustrated in Fig. 47, 48 and 51.

#### 4.1.1 Springs and Piezometers water

Piezometers and springs water have relatively similar geochemical characteristics. Both are marked by low conductivities, alkalinity and pH values, of the order of 30 to 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 0.04 to 0.44 meq/L and 5.5 to 7 respectively. The Si concentrations vary from 3.7 ppm to 6.4 ppm for piezometers and from 3.3 ppm and 5.1 ppm for springs. The concentrations of major cations Ca, Mg, Na, and K of springs range from 1.3 ppm to 3.7 ppm, 0.3 ppm to 0.9 ppm, 1.5 to 2.4 ppm and 0.2 to 1.1 ppm respectively, for the spring water. They range from 1.3 to 4.0 ppm, 0.2 to 0.7 ppm, from 1.7 to 3.1 ppm and from 0.5 to 1.5 ppm for analyzed piezometer water.

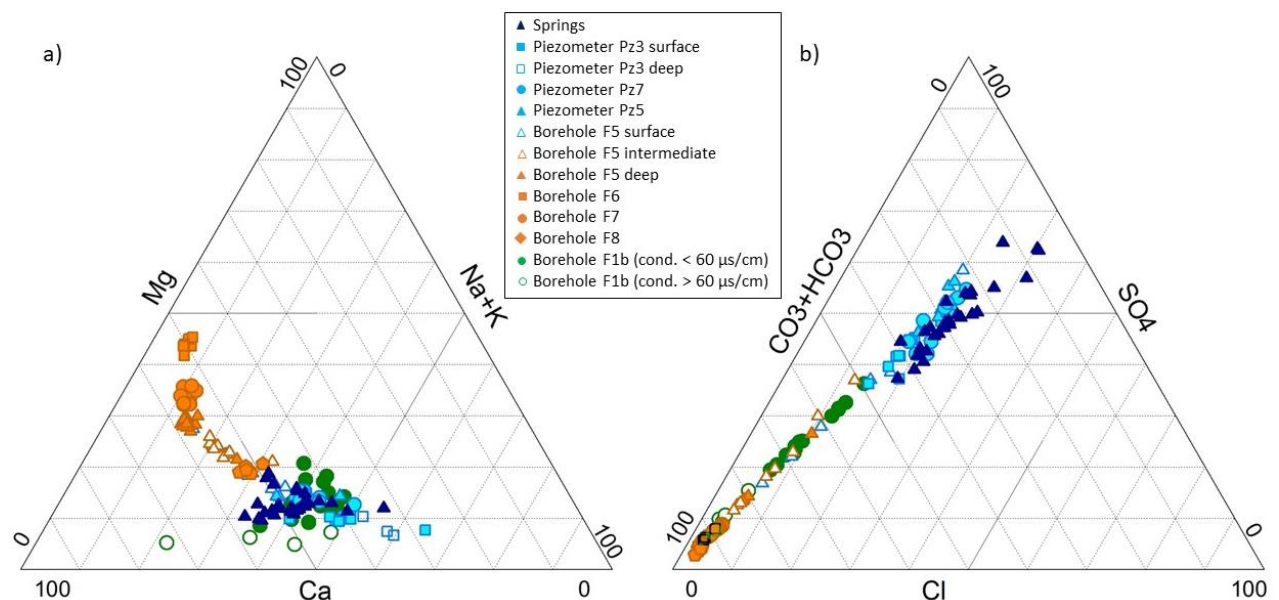


Figure 47: Piper's diagram of all water samples with (a) cations and (b) anions.



The data obtained from the springs (Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, RH3, and ARG) sampled for this study, i.e., collected from 2015 to 2018, are consistent with previously published data for the period 1986-2010 (e.g., Pierret et al., 2014; Ackerer et al., 2018; 2019; Lucas et al., in prep.). Variations of Si and Na concentrations over the 2015/2018 period are within the range of variations observed for the period 1986-2010 (Ackerer et al., 2018; 2019). This variation range is limited for each source (pseudo chemostatic behaviour of Strengbach catchment) with slightly higher concentration during low discharge periods than during high discharge ones. The range of Ca and K concentration variations is also limited and, for each spring, in line with the time decrease observed for these concentrations over the 1990-2010 period (Fig. 63). The origin of the chemostatic behaviour of the Strengbach spring water and the origin of their long term Ca and K concentration decrease were discussed by Ackerer et al (2018, 2019) and will not be discussed here.

From a chemical point of view, the piezometer water has geochemical characteristics close to those of springs, both in conductivity and in major element concentrations, except for some of the deepest samples of piezometers that can have much higher conductivities. This is well evidenced in the case of Pz3 and Pz5 piezometers. The conductivity of Pz5 is stable all along the well with values ranging from 28 to 36  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , depending on the period, except in the last few centimeters, where the conductivity can reach 140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . For the Pz3 piezometer, the difference is even more contrasted. The water conductivity above around 11m depth is uniform with values ranging from 21 to 41  $\mu\text{S}/\text{cm}$  depending on the sampling period. But, it increases from 11 to 12m deep up to 235  $\mu\text{S}/\text{cm}$  for all periods. Such atypical water conductivities can certainly be explained by the pollution of stagnant water at the bottom of the piezometer. When limited to the water collected in the superficial part of the piezometer, their geochemical characteristics are close to those of the spring water, with however slightly higher Si and Na concentrations in some Pz3 and Pz7 samples. The  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations of piezometers are also close to those of springs. Some points, however, come out of the spring tendency with lower  $\text{NO}_3^-$  values for Pz3 (visible also on a smaller scale for  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations) and a higher value in Pz7. A particularity of the piezometer Pz3 water concentration is that in diagrams such as  $\text{NO}_3^-$  - Si,  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  or  $\text{NO}_3^-$  - Cl, the samples line up, with lower  $\text{NO}_3^-$  concentration associated with lower Si,  $\text{SO}_4^{2-}$  and Cl concentrations.

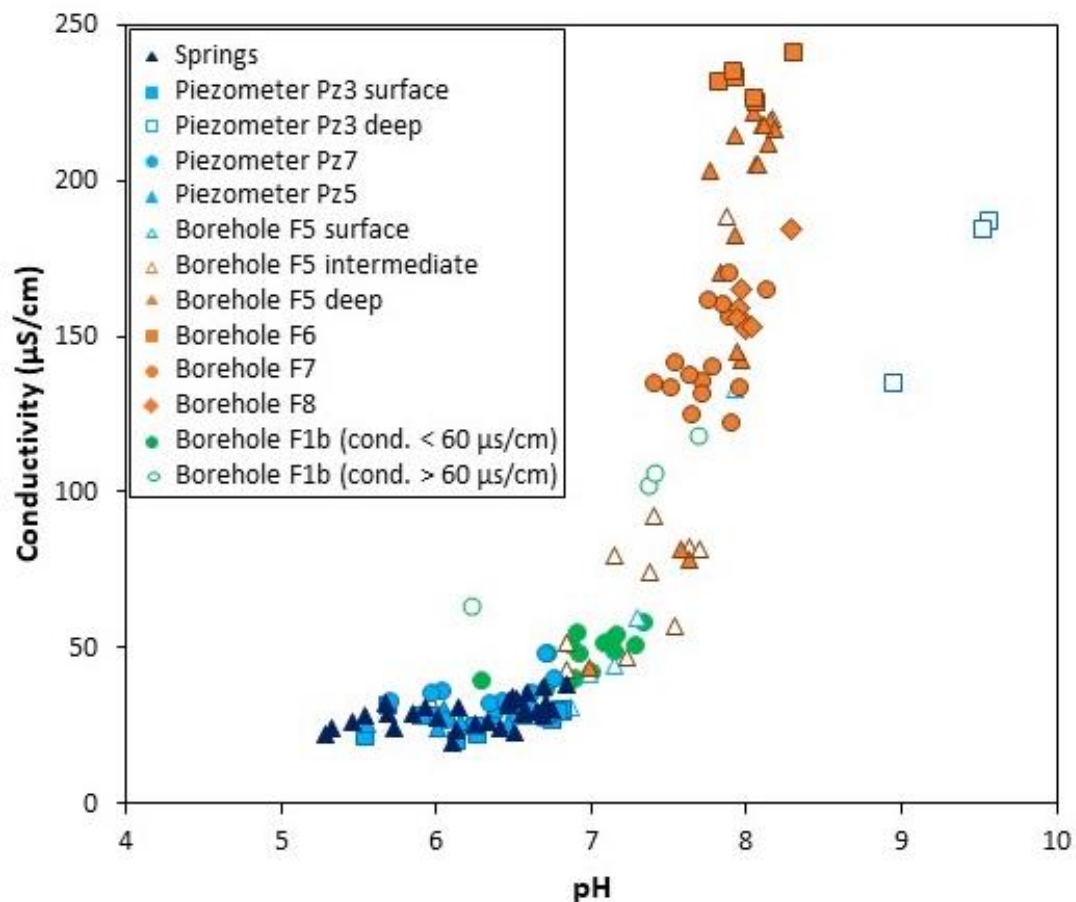


Figure 48: Conductivity vs pH plot of Strengbach water samples.

#### 4.1.2 Boreholes water:

Compared to surface and piezometer water, and globally speaking, water collected in the deeper parts of boreholes has higher conductivities and pH values, with pH values closed to 8.1 for the deepest sample water and conductivity between 150 and 270  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Fig. 48). As evidenced in Piper diagrams (Fig. 47), or in Fig. 51, their concentrations in the main cations and anions are also different, with Ca and Mg concentrations from 4 to 8 times higher in deep water than in springs and piezometers water, and Na and K concentrations up to 1 to 4 times higher. Si concentrations are more concentrated too but usually by about twice maximum. Deep boreholes water is marked by much higher alkalinity than spring or piezometer water, with values that can be ten times higher.  $\text{NO}_3^-$  concentrations have usually lower values in deep boreholes water with values close to zero in some of them. Finally, Cl and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations for all groups of water (springs, piezometers, and deep boreholes water) are in the same range of variations. The data also show that the geochemical characteristics of the borehole water are quite different from one well to another and also within the same well. This is detailed below.

*4.1.2.1 Boreholes from southern slopes (F5; F1a-F1b)*

These boreholes have not been piped, only concrete was installed over the first 8 meters to protect the drilling from surface runoff. The water column of the F5 borehole, when not perturbed for a long time, and hence at a steady state of hydrological functioning, is divided into two conductivity zones, with a surface zone marked by low conductivity values closed to those observed in springs and piezometers water ( $\approx 30 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) and a deeper zone of several 10-meter depth characterized by high conductivity values ( $\approx 250 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). The transition between the two zones is narrow and takes place over less than 1m. Its depth changes depending on the sampling period: the higher the water level (high flow) the deeper the transition zone (Fig. 49). This highlights two contrasted water incomes, whose hydraulic load will change depending on surface hydrological conditions. Most probably, the surface income has a variable hydraulic load, which is higher during high flow.

Pumping of a few hours, with the pump situated at the bottom of the borehole, significantly modifies the electrical conductivity profile of the water column, especially in its deeper part, as illustrated in Fig. 49 for the three dates at which such a pumping was performed. The resulting profile is marked by a very important decrease of the conductivity in the deeper part of the profile with relatively low conductivity values similar all along this part, ranging between 50 and 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$  depending on the pumping dates. This observation confirms that in terms of discharge the deep highly conductive water is less important than the surface water. After the pumping, a slightly higher conductivity level around 21m depth can be observed. Furthermore, the water column recovers its stationary profile with two contrasted conductivity zones in a few days. During this period, the shape of the deep conductivity profile might indicate a zone of high conductivity water income at around 40-43 m deep, even if such conductivity profile can be significantly affected by vertical water transfers controlled by water density differences. However, as the 20-23m and the 40-46m depths correspond to the important fractured area in the granite core, marked by weathering evidence, it has been considered that in the F5 borehole these areas might potentially be the zone of deep water inflows. Based on this observation and interpretation, the water sampling strategy of the F5 deep water has been slightly adapted, with water initially collected at four different depths in 2015 (between 13 and 15m, 27m, 40m, and 48m) to water collection at three depths (14m, 23m, and 43m) after 2015.

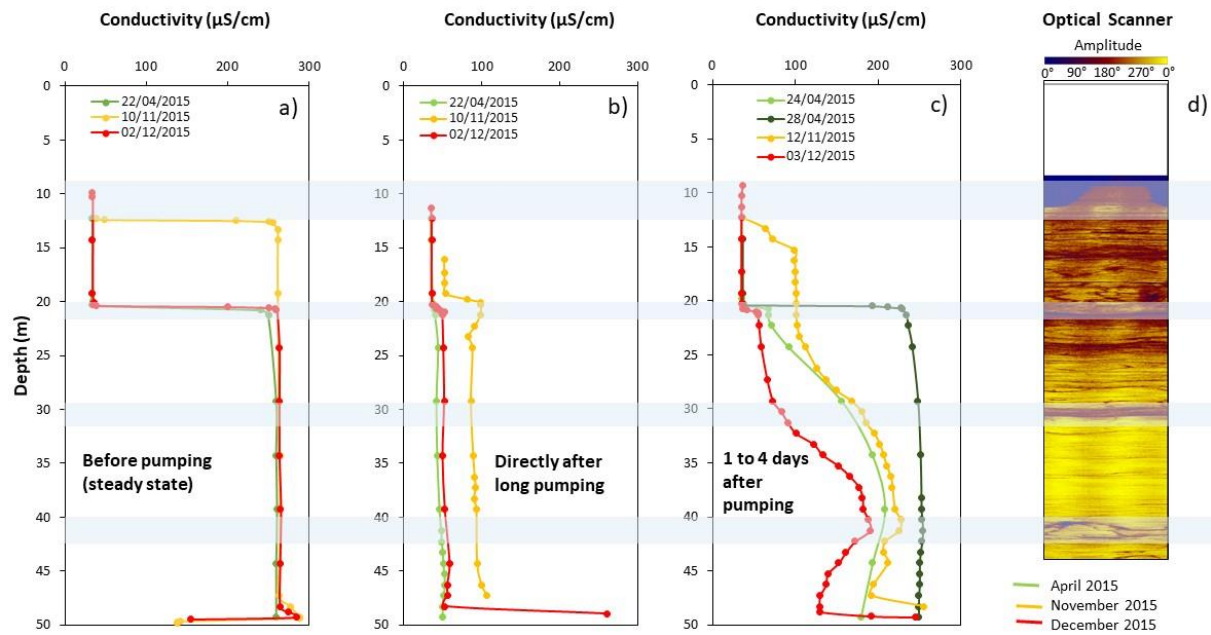


Figure 49: Evolution of conductivity profile of F5 borehole by influence of long pumping with (a) the profile before the pumping, (b) the profile after pumping (around 5 hours), (c) the profile coming back to equilibrium and (d) the optical scanner of the walls of the borehole.

The analyses of the samples collected in the water column at the steady state give different results depending on the depth. The water sampled around 43m deep has high concentrations in major cations, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Si, and low to zero concentrations in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Water samples from 13-14m deep during periods of high water, i.e. not in the vicinity of the conductivity transition zone, have much lower concentrations of major cations, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Si, and higher concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. They have the same geochemical characteristics as those of Pz5 water, located few meters away from the F5 borehole, and define the same range of variability in all the binary diagrams studied or in the Piper diagrams (Fig. 47). The other samples, i.e. the 13 m deep water taken during the lower water period and thus in the vicinity near the conductivity transition zone in the water column, as well as the water took at 23-27 m deep, define in all these diagrams an alignment between the two above water types. The samples collected during the pumping procedures, after a few hours of pumping, when the conductivity is low in all of the profile, or one or two days after the pumping when the profile returns to equilibrium, were also analyzed. The obtained data for all these samples plot along the linear trends defined in the above figures between the unperturbed deep end-member and the Pz5 piezometer endmember. Concentrations of water, at a given depth, after long pumping has geochemical characteristics that are all the closer to those of piezometer water as the sampling is done quickly after pumping. Despite the special sampling performed at 23m, no specific chemical signature of this inflow could be highlighted. The geochemical variability of water sampled at 23m and of water taken from the water column after pumping, marked by linear relationships in binary or ternary geochemical

diagrams (Fig. 51), would therefore essentially represent mixing processes between a deep water end-member, geochemically stable over time and a piezometer-type surface water, with variable geochemical characteristics over time.

The F1a and F1b boreholes are situated at the top of the southern slope. The F1a borehole has a conductivity profile that varies with time, with values up to 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  at the surface and up to 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  at depth (Fig. 60). Due to such high conductivity values of water which are unusual in the catchment, it was proposed that this borehole is affected by pollution, probably due to concrete accumulated at the bottom. Thus, no sampling was performed since 2016 in this borehole and this water will not be used in this paper. Only F1b borehole, located a few meters away from the F1a borehole, has been regularly sampled for this study.

The conductivity profiles of F1b borehole are variable depending on the hydrological conditions. Most of the profiles have values inferior to 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A maximum of 160  $\mu\text{S}/\text{cm}$  is observed at a depth of 15 m in December 2015 (Fig. 50c). In May 2015, the maximum is in the zone between 10 and 30 m depth with conductivity values greater than 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Fig. 50b). In the lower part of the borehole, the conductivity increases stepwise (Fig. 50abc). It may be, as has happened in other catchments (Schaffhauser, 2013) that concrete (used to construct the upper part of the borehole) pollutes the well water by increasing the conductivity of the water. This pollution seems to occur during the lowering of the water Table to 8m depth (end of casing area) during pumping. This pollution then appears to spread in the borehole, which can explain the conductivity increases at different depths (Fig 50abc).

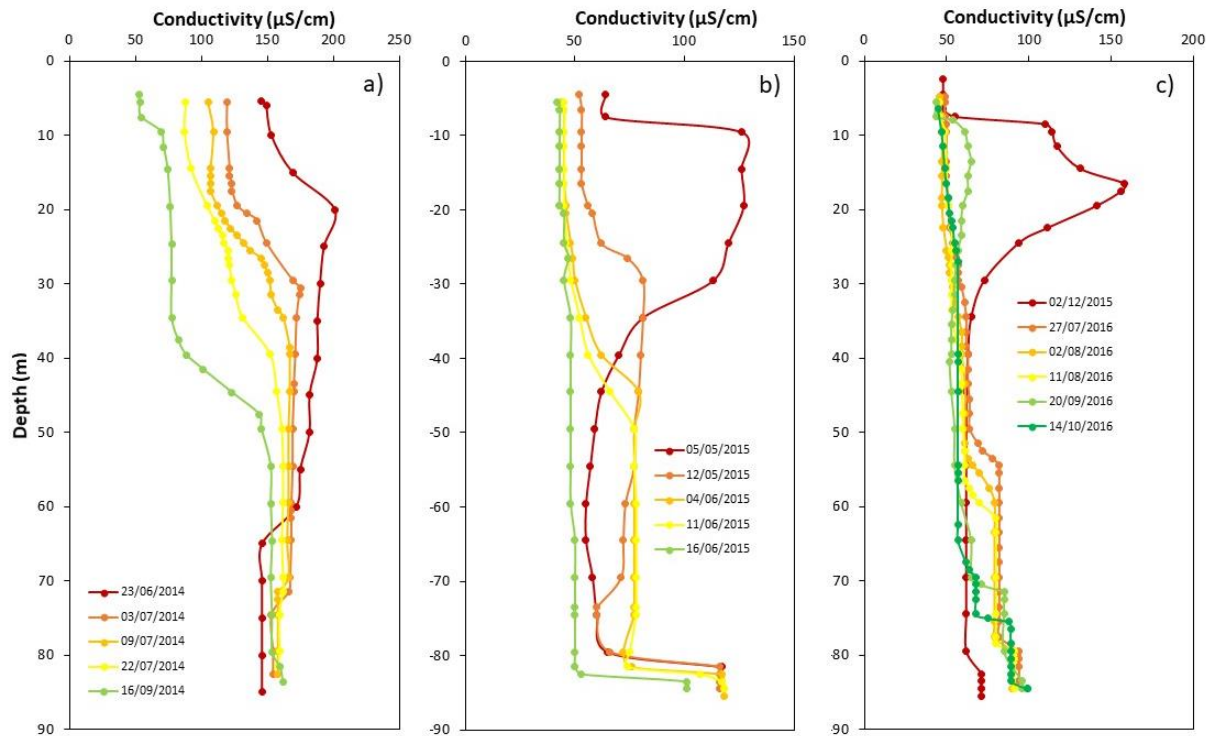


Figure 50: Evolution of F1b conductivity profile with depths during three different hydrological period.

Thus for this borehole, the conductivity profiles are not homogeneous over time and did not allow us to use them for the choice of sampling areas. The choice of sample areas was therefore based on the observation of the cores. Thus, two zones were sampled, at 20 and 60m deep. Chemical data from F1b from both depths has its own characteristics with trends similar to piezometers (Fig. 47, 48 and 51). Four samples from 20m deep, however, stand out from the general trend observed for this drilling sampling on 05/05/15, 02/12/15, 27/10/16 and 09/01/18. These samples have lower conductivity, Ca, Sr, Na, and K as well as conductivity higher than 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (average value measured in the borehole). Thus, these samples are considered unnatural and are differentiated from other samples in all the figures. All other samples from F1b are close to the general tendency observed in the catchment. For element as Mg, Ca, Na, Cl, No<sub>3</sub> or So<sub>4</sub>, F1b borehole have concentrations closes to piezometers in Fig. 51 and for the cation of piper diagram (Fig. 47). In Si, this water has the same characteristics as those of the most charged piezometers Pz7 and Pz3. Finally, K and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations are higher than for piezometers and intermediate to deep water signatures. The variability between the water sampled at 20 and 60 m is visible only in Mg, with higher Mg concentration for samples for 60m deep.

4.1.2.2 *Boreholes from northern slopes (F6; F7; F8)*

F6, F7, and F8 boreholes are located in the northern part of the catchment, aligned along the slope, with F6 at the top of the catchment and F8 at the lowest altitude close to the Strengbach stream (Fig. 45). Unlike the boreholes on the southern slope, these different boreholes have been strained. The strainers are in front of the fractured area, identified during the drilling periods and potentially feeding these wells. These strainer zones are located on the Fig. 45 for each well.

In the F6 borehole, only one water inlet has been identified at around 63m deep by a flow log performed just after the drilling. For this borehole, at each studied period, the conductivity is uniform all along the water column, with a value ranging from 260 to 275  $\mu\text{S}/\text{cm}$  depending on the sampling period. Such an observation suggests that this borehole is supplied by a main water supply, which is considered to be the water supply identified at 63 m depth. In this borehole, the water was therefore collected around this depth.

The F7 borehole, located at mid-slope, has a conductivity profile marked by three different zones with distinct values in each zone, increasing from the upper to the deeper zone: from 130 to 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  depending on the sampling period above 41m deep, from 150 to 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  between 41 m and 46 m, and from 170 to 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  from 46 to 53 m. The conductivity profile in the deeper part of the water column may suggest the existence of two different water inflows between 40 m and 53 m one above  $\approx$  45-46 m and another one below -45-46 m. This leads us to collect, from 2016, two water samples at two different depths, i.e. at 42 m and at 47 m, while in 2015 only one sample around 45 m depth was collected.

The F8 borehole is the borehole at the lowest altitude along the northern slope, located near to the Strengbach stream. The electrical conductivity profile highlights two zones, with one between the surface and 27m deep (from 170 to 190  $\mu\text{S}/\text{cm}$  depending on the sampling period) and one from 28 to the end of the profile at 50m (between 190 to 210  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). During pumping (around 10min), the piezometric level decreases significantly (9 m) which indicates a low water inflow into the borehole, which is proposed to be at 27m which corresponds to a relatively developed fractured area. Thus, for this study, the water sampling collection in this borehole was systematically made at this depth and exceptionally, during one campaign at 45m (22/11/16).

The concentrations of major elements in these different water samples show that the deep water of the different boreholes has geochemical characteristics specific to each of them and different from those of F5 and F1 boreholes. The F6 borehole deep water has major element concentration relatively stable over time. These water have the highest conductivity, alkalinity, Mg and Cl concentrations of all the deep water sampled in the Strengbach catchment and the lowest Si and Na concentrations (Fig. 51). They have also high Ca and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations, similar to those analyzed in

F5 deep water, and as for this water, no NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Fig. 51). Compared to F6 borehole, the F7 and F8 deep water have lower alkalinity, conductivity, Cl, Ca and Mg concentrations, but higher Si, Na and NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentrations, and similar K concentration. F8 water has lower Mg, Cl and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations compared to F7 water. In addition when plotting the deep water data in a diagram of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations against HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations (not shown) or against Ca concentrations (Fig. 51 b), all the data points defined a single linear and positive trend except the F8 deep water data, which plot along a different and negative trend.

Compared to F6 and F5 deep water, the F7 and F8 deep water are marked by a higher range of variations in nearly all the major anion and cation concentrations, which, however, remains generally relatively low compared to the inter-borehole chemical variability described above. Such an inter-borehole variability could be a consequence of the water pumping procedure, in the vicinity of a level of conductivity change in the water column in both the F7 and F8 boreholes (Fig. 51). For instance, in F7 borehole two water levels are systematically collected, one close to 42 m and the other close to 47 m. The chemical variability of the samples at 47 m is higher than in 42m, with chemical compositions approaching those of the 42m water as the conductivity transition between the two zones is close to the 47m depth. These variations could, therefore, be interpreted in terms of mixing in varying proportions of two distinct water supplies within the water column. Our sampling protocol would, therefore, allow a better sampling of water at 42m depth than at 47m. But whatever the origin of such intra-well geochemical variations, which will be again discussed in Section 5, it is important to stress here, that all the conductivity and major element data obtained in this study show a clear chemical distinction between water coming from springs and piezometers, from one hand, which will be referred as “surface water” in the following and water from deep boreholes, on the other hand, which correspond to the water collected between 40 and 50 m in F5, and the water from F6, F7, and F8, and which will be referred as deep boreholes water in the following. The results also show that, as with springs, each of these deep water has its own geochemical characteristics



Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

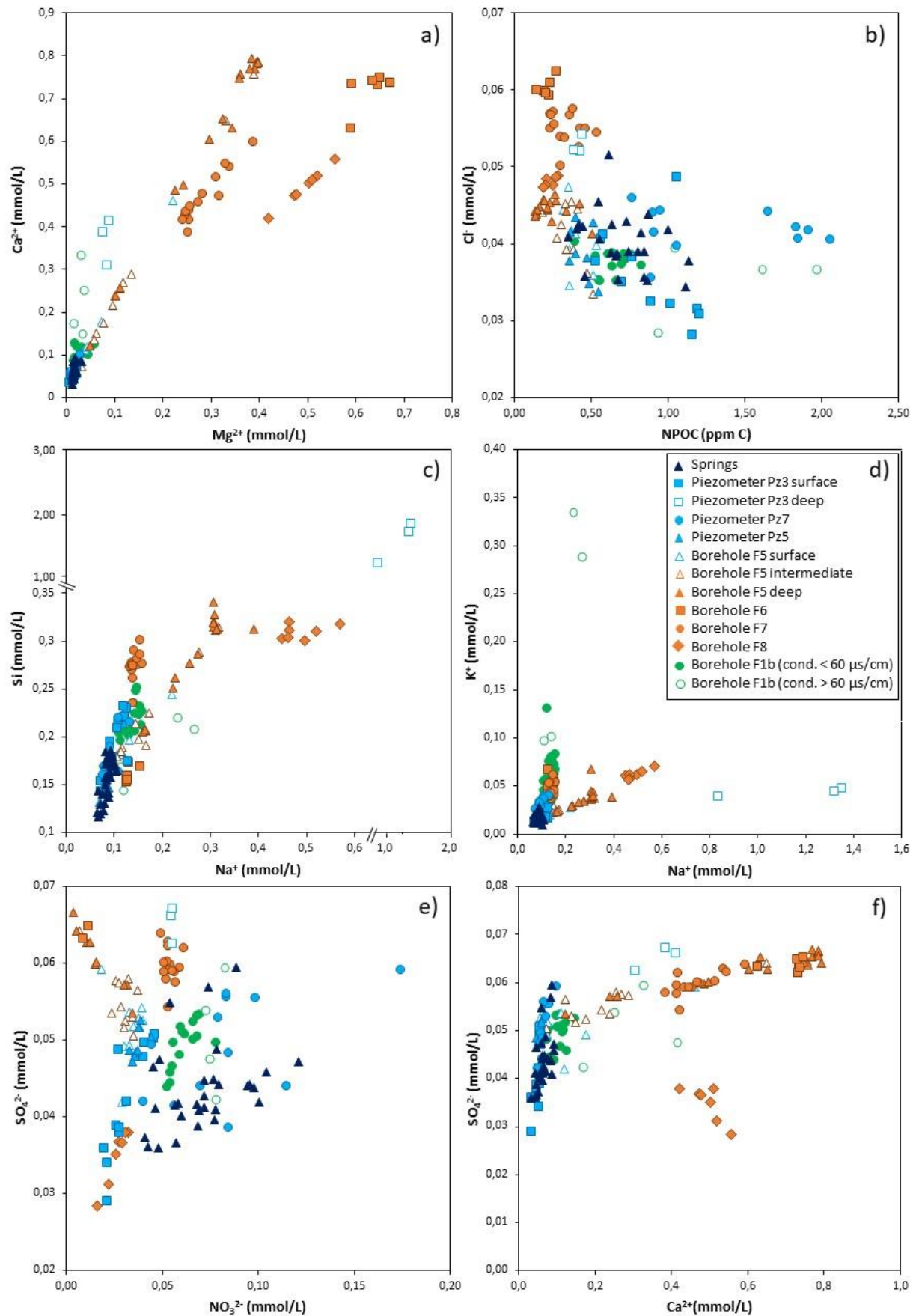


Figure 51: Plots of waters samples with (a) Ca<sup>2+</sup> vs Mg<sup>2+</sup>, (b) Cl<sup>-</sup> vs NPOC, (c) Si vs Na<sup>+</sup>, (d) K<sup>+</sup> vs Na<sup>+</sup>, (e) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vs NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and (f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vs Ca<sup>2+</sup> concentrations (mmol/L and ppm C).

## 4.2 Sr, U and Nd isotopic ratios

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotopic ratios and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) activity ratios are given in Table 12. The ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios also show a very clear distinction between deep water and springs water, as shown in Fig. 52. Springs water has more radiogenic Sr ratios than deep borehole water, with Sr isotopic ratio ranging from 0.72117 to 0.72785 for the springs and from 0.71416 (F5) to 0.71898 (F6) for deep water. The F1b has a low range of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio with data from 0.7094 to 0.7177. Springs water have U activity ratios systematically lower than 1, with values ranging from 0.824 to 0.986 depending on the springs, and higher than one in deep borehole water, with values ranging between 1.071 and 1.103 in F7 and F8 borehole deep water, between 1.073 and 1.354 in F6 and around 2.000 in F5 (Table 12). Only F1b borehole water has ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios lower than 1 (between 0.856 and 0.983).

For springs water, the data from the samples collected in 2015-2018 display a U-Sr isotopic systematics very similar to the one observed for water collected in 2004-2006 (Prunier 2008; Pierret et al., 2014), with similar ranges of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) variations for each studied springs (Fig. 64, supplementary materials), and similar  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio variations with discharge. The data also confirm the existence of small but not necessarily negligible variations of ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) with discharge.

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios of the piezometer water are quite similar to those obtained in spring water, with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between 0.72039 and 0.72627, and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) < 1. Exceptionally, Pz3 water has a lower  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio (0.71118 in 05/05/15) close to those measured in F1b borehole from the same period. This specific F1b sample was highlighted in part 4.1.2.1 due to their high conductivity compared to average values. This was proposed to be due to the pollution by boreholes materials. Thus, if this theory is correct, it is possible that Pz3 water was also impacted by pollution: the piezometer was sample just after F1b borehole in May 2015.

An exception is also noticed in the Pz7 piezometers for the ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios, where the activity was measured at  $1.168 \pm 0.003$  for the 26/08/15 sampling period.

For F5 borehole water, while deep water is isotopically not very variable over time, the Sr and U ratio of surface and intermediate water show much higher variability. Surface water collected during high water periods, far from the conductivity transition zone (see above), has values close to those of the piezometer Pz5. On the other hand, surface water taken during low flow, i.e. intermediate water and water after pumping periods, have more variable values, intermediate between the values of the water of the piezometer Pz5 and the F5 deep water. All these data plots along mixing lines in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $1/\text{Sr}$  or ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) vs  $1/\text{U}$  diagrams (Fig. 52), confirming that these water can be interpreted at least at first order, by mixing in variable proportion for each sample between a piezometer water-end member and a deep water end member. The different mixing lines defined in these diagrams are

easily explained by the geochemical variations of the surface endmember over time, which are much more important than for the deep endmember. The U and Sr isotopic results, therefore, confirm the interpretation of the elementary data for F5 borehole. The data do not evidence a water input at around 23m deep, with specific geochemical characteristics. For this borehole, only two water types, namely deep water and a surface water end-member, can be sampled and characterized correctly from a geochemical point of view.

Compared to the variations of (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) and (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ratios, the variations of (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd) ratios are much less important with similar values in surface and deep water, with <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd values ranging from 0.51214 to 0.51227 in spring water, from 0.51220 to 0.51227 in piezometers, and from 0.51219 (F8) to 0.51224 (F5), in deep water boreholes. When focusing on the F5 borehole water, as for the data in the (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) vs <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr diagram, the data plot along a mixing curve in the <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd vs <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr diagram consistent with the mixing interpretation given above for explaining the geochemical and isotopic variations of the water samples collected within this borehole.

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 12: Isotopic ratio <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd and isotopic activity (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) of boreholes, piezometers and springs waters used in this study, as well as Sr, Nd and U concentration (ppb).

Type	Name	Depth (m)	Date	Sr	Nd ppb	U	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr (2SE)	( <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U) (2SE)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd (2SE+0,5*10 <sup>-5</sup> )
Boreholes	F1b	20	23/11/2016	13,81	0,013	0,35	0,715397 ± 6	0,969 ± 2	0,51223 ± 1
		25	05/05/2015	118,00	0,016	0,30	0,709361 ± 10	0,902 ± 4	- ± -
		25	26/08/2015	9,77	0,003	0,20	0,717703 ± 11	0,856 ± 3	- ± -
		60	05/05/2015	16,40	0,005	0,14	0,714457 ± 12	0,983 ± 2	- ± -
		60	26/08/2015	9,46	0,004	0,17	0,717353 ± 10	0,934 ± 3	- ± -
		60	23/11/2016	13,73	0,011	0,24	0,715368 ± 7	0,929 ± 2	0,51224 ± 1
		13	10/11/2015	70,90	0,006	22,50	0,714996 ± 7	1,953 ± 3	0,51223 ± 3
		14	12/11/2015	26,40	0,019	4,30	0,716876 ± 9	1,728 ± 1	- ± -
		15	05/05/2015	13,10	0,026	0,22	0,722504 ± 12	0,873 ± 2	0,51226 ± 3
		15	26/08/2015	15,90	0,026	1,06	0,719441 ± 11	1,364 ± 2	0,51224 ± 3
	F5	15	02/12/2015	8,70	0,029	0,26	0,724714 ± 13	0,938 ± 1	0,51226 ± 3
		15*	10/11/2015	19,30	0,022	3,03	0,718447 ± 9	1,614 ± 4	0,51224 ± 3
		23	23/11/2016	20,91	0,009	3,87	0,717270 ± 7	1,758 ± 2	0,51220 ± 1
		26	05/05/2015	20,90	0,024	2,04	0,718890 ± 13	1,816 ± 2	0,51226 ± 3
		26	26/08/2015	31,50	0,004	3,92	0,715910 ± 10	1,805 ± 2	- ± -
		26	10/11/2015	120,00	<ld	46,50	0,714096 ± 7	1,983 ± 4	- ± -
		26	12/11/2015	43,00	0,004	8,56	0,715163 ± 8	1,842 ± 1	- ± -
		26	02/12/2015	84,78	0,001	31,50	0,714258 ± 6	1,982 ± 1	- ± -
		26*	10/11/2015	36,40	0,004	8,31	0,716311 ± 8	1,680 ± 2	0,51227 ± 3
		40	05/05/2015	121,00	0,004	52,30	0,714065 ± 14	2,019 ± 2	- ± -
40	26/08/2015	72,80	<ld	23,10	0,714516 ± 10	1,994 ± 2	- ± -		
40	10/11/2015	126,00	<ld	47,90	0,713944 ± 6	1,991 ± 3	- ± -		
40	12/11/2015	103,00	<ld	37,90	0,714248 ± 9	1,961 ± 1	- ± -		
40	02/12/2015	100,00	<ld	38,80	0,714083 ± 6	1,990 ± 1	- ± -		
40*	10/11/2015	34,70	0,006	7,87	0,716387 ± 11	1,713 ± 3	- ± -		

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

	43		23/11/2016	88,83	<l.d	33,20	0,714073	± 6	1,935	± 1	0,51222	± 4
	48		10/11/2015	124,00	<l.d	47,70	0,714051	± 5	1,981	± 3	-	± -
	48		12/11/2015	94,00	<l.d	36,00	0,714319	± 7	1,932	± 1	-	± -
	48*		10/11/2015	38,20	0,006	9,21	0,716213	± 6	1,748	± 2	-	± -
	49*		02/12/2015	15,14	0,008	1,49	0,718959	± 10	1,697	± 1	-	± -
F6	63		27/10/2016	16,51	0,002	6,93	0,719292	± 7	1,354	± 1	-	± -
	63		22/11/2016	12,11	0,003	3,86	0,718662	± 6	1,073	± 1	0,51220	± 3
F7	45		26/08/2015	82,80	0,003	24,40	0,715566	± 7	1,071	± 1	-	± -
	46		26/10/2016	81,97	0,003	29,60	0,715583	± 7	1,090	± 1	-	± -
	42		22/11/2016	53,82	0,006	13,90	0,715593	± 8	1,079	± 1	0,51223	± 3
	47		22/11/2016	77,84	0,002	30,80	0,715588	± 7	1,099	± 1	0,51221	± 1
F8	27		22/11/2016	114,00	0,005	79,90	0,715201	± 8	1,103	± 1	0,51219	± 2
	45		22/11/2016	110,00	0,002	87,60	0,715248	± 8	1,095	± 1	-	± -
	10	Pz3	05/05/2015	37,60	0,074	0,43	0,711175	± 11	0,851	± 2	-	± -
	11		26/08/2015	7,96	0,074	0,53	0,724897	± 12	0,860	± 2	-	± -
	11		22/11/2016	5,88	0,101	0,69	0,724694	± 8	0,850	± 1	0,51227	± 1
	13		22/11/2016	20,99	0,007	0,73	0,720393	± 9	0,883	± 1	0,51220	± 1
Pz5	13		23/11/2016	7,27	0,025	0,40	0,724958	± 8	0,897	± 1	0,51225	± 1
Pz7	12		26/08/2015	9,90	0,133	1,06	0,726271	± 10	1,168	± 1	-	± -
	13		22/11/2016	8,09	0,099	1,15	0,724853	± 9	0,985	± 2	0,51220	± 2
		ARG	05/05/2015	8,05	0,031	0,06	0,726939	± 9	0,929	± 4	0,51224	± 1
			26/08/2015	7,66	0,041	0,10	0,726212	± 12	0,910	± 5	0,51222	± 1
CS1			05/05/2015	6,93	0,285	0,30	0,727848	± 3	0,881	± 2	0,51225	± 3
			26/08/2015	6,04	0,093	0,13	0,725587	± 9	0,868	± 2	0,51214	± 5
			10/11/2015	6,44	0,102	0,17	0,725475	± 6	0,872	± 1	-	± -
			02/12/2015	7,01	0,251	0,23	0,727235	± 7	0,877	± 2	-	± -
CS2			05/05/2015	9,79	0,051	0,15	0,725390	± 7	0,877	± 1	0,51226	± 1
			26/08/2015	8,74	0,051	0,23	0,725260	± 9	0,874	± 2	0,51225	± 2

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

	10/11/2015	8,94	0,050	0,24	0,725265 ± 3	0,877 ± 1	-	-
CS3	05/05/2015	9,51	0,043	0,36	0,722197 ± 6	0,829 ± 1	0,51217 ± 2	
	26/08/2015	9,34	0,012	0,21	0,722333 ± 10	0,824 ± 1	0,51216 ± 4	
	10/11/2015	10,70	0,016	0,25	0,722138 ± 7	0,825 ± 1	-	-
CS4	05/05/2015	7,83	0,179	0,27	0,726496 ± 10	0,882 ± 1	0,51225 ± 1	
	26/08/2015	9,42	0,057	0,24	0,723438 ± 10	0,856 ± 1	0,51227 ± 0	
	10/11/2015	9,75	0,056	0,24	0,723208 ± 7	0,854 ± 1	-	-
RH3	26/08/2015	11,80	0,032	0,18	0,721422 ± 12	0,986 ± 1	0,51222 ± 0	
	10/11/2015	12,70	0,033	0,16	0,721169 ± 6	0,979 ± 1	-	-

\* Influence of pumping

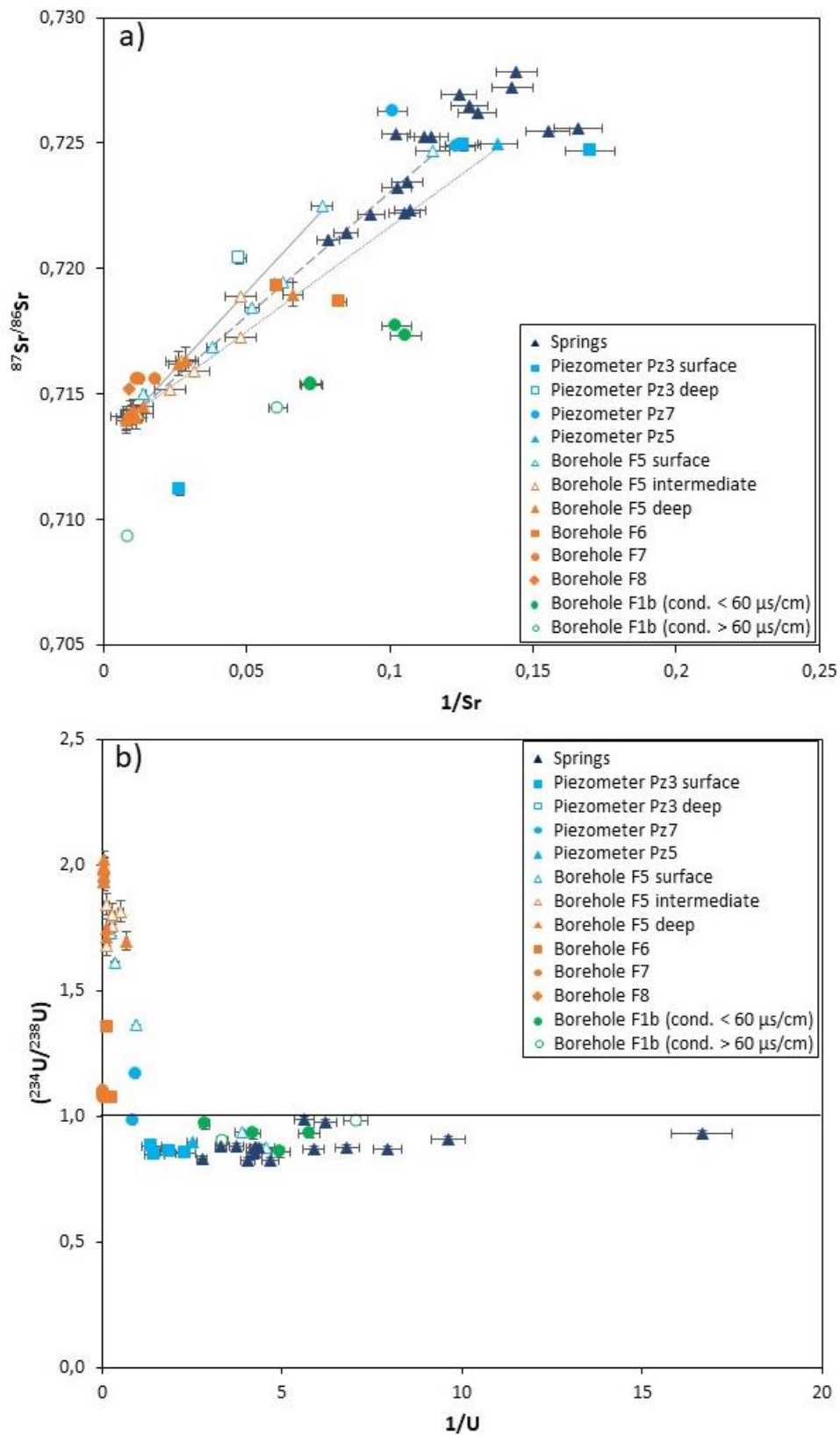


Figure 52: (a)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio vs  $1/\text{Sr}$  (ppm) and (b)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  activity ratio vs  $1/\text{U}$  (ppm) of Strengbach water samples. As an example, mixing lines of F5 borehole are represented with the full line corresponding to May 2015 sampling period, dashed lines for December 2015 and dotted lines for November 2016.

### 4.3 CFC and SF<sub>6</sub> data

CFCs and SF<sub>6</sub> data collected for this study are given in Table 13 with water concentrations given in pmol/L and atmospheric mixing concentrations in pptv, calculated for a recharge temperature of 7°C and an altitude of 1100m. As classically done in CFC studies (e.g. Montety et al., 2018) the recharge temperature has been assimilated to the average annual temperature of the sampled catchment, which is 7°C for the Strengbach catchment area (Viville com. Pers.).

The data show that spring water (Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, RH3, and ARG) have high CFC concentrations: 155 to 272 pptv for the CFC-11, 376 to 625 pptv for CFC-12, and 50 to 101 pptv for the CFC-113. A few springs were also analyzed in CFC concentration in 2006 and 2007 (Table 17). The obtained concentrations are very consistent with the values obtained 10 years later, at a similar season (Table 13, Fig. 56)

As observed with the elementary and isotopic geochemical characteristics, the CFC and SF<sub>6</sub> concentrations in the piezometer water (Pz3, Pz5, and Pz7) are similar to those of springs: 169 to 304 pptv for CFC-11, 365 to 567 pptv for CFC-12, and 41 to 101 for CFC-113. For springs and piezometers water the data show lower CFC concentrations during low flow periods (August 2015) than during high flow periods (May 2006, 2007 and 2015). The data may also indicate a decrease of CFC concentration with the increase of Silica concentration for spring water. This trend is less apparent when piezometer data are added (Fig. 56).

CFC data from boreholes lead to water typologies similar to those observed with elemental or isotopic geochemistry data. Water from F1b and surface water from F5 (13-15m deep) plot within the same range of variation as spring and piezometer water. For these water and as for spring and piezometer water, CFC concentrations in samples collected during high flow periods (May 2015) are higher than during low flow periods (August 2015). Deep water from F6, F7, F8 and F5 boreholes have lower concentrations than in spring and piezometer waters, 16 to 124 pptv, 131 to 383 pptv, 12 to 48 pptv for CFC-11, CFC-12 and CFC-113 respectively. The distinction between surface and deep water, evidenced by the CFC concentrations in our samples, is clearly illustrated in the CFC-11 vs CFC-113 or CFC-12 vs CFC-113 binary diagrams (Fig. 56), which also highlight the large scattering of the data of each of these water types.

For the deep water, the F6 and F8 samples were analyzed over two high flow campaigns (November 2016 and April 2018) while those of F5 and F7 during four campaigns, including one in low flow (August 2015). Even if the number of water samples is low for each borehole, the data might indicate when comparing F7 water collected in May and August 2015 that the concentration of CFCs is



higher during high flow, especially for CFC-11 and CFC-112. However, this variation is much smaller than that induced by the depth of sampling in the same borehole (42 and 47m). For deep water of F5 borehole, the August water has a higher concentration of CFCs. This is due to the significant impact of the pumping during the sampling as proposed for these samples in the part of the results in major elements. Furthermore, that water collected at 23-26m in F5 borehole have concentrations between concentrations of F5 deep water and concentrations of surface water (Pz5 and "surface" water from F5 ) with values range from 368 to 358 pptv, from 191 to 195 pptv and from 49 to 53 pptv for CFC-12, CFC-11, and CFC-113 respectively. This is consistent with the interpretation given for such water samples from major elements and isotopic data: a mixing between the surface and deep borehole water (cf section 4.1).

Compared to CFCs concentrations, SF<sub>6</sub> concentrations in Strengbach water do not show a systematic difference between the values of spring and piezometer water and of deep water. Only the amplitude of the variation range is different, with concentrations ranging from 6 to 24 pptv in springs and piezometers water and from 2 to 50 pptv in borehole deep water. The highest SF<sub>6</sub> concentrations are analyzed in the deep water of the F5 borehole, with values well above the maximum values measured in the atmosphere (9 pptv). When these samples are not taken into account, the variation range in SF<sub>6</sub> concentrations is more limited ( $\approx$  2 - 15 pptv) and closer to that of surface water. The variations of SF<sub>6</sub> concentrations in F5 water samples can be explained by the proposed mixing scenario between a surface water endmember with low SF<sub>6</sub> content and a deep water end-member concentrated in SF<sub>6</sub>, which readily explained, for instance, the anti-correlation defined by all F5 data points in the CFC-11 vs SF<sub>6</sub> diagram (Fig. 56c).

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

Tableau 13: CFC-SF<sub>6</sub> gas concentration measure for this study in the water sample (pmol/l) and convert to the atmospheric mixing ratio (pptv).

Type	Name	Depth (m)	Date	pmol/L			pptv				
				SF <sub>6</sub> *	CFC-12	CFC-11	CFC-113	SF <sub>6</sub> *	CFC-12	CFC-11	CFC-113
				x 10 <sup>3</sup>							
Boreholes	F1b	20	23/11/2016	4.27	2.71	4.23	0.41	11	492	195	60
		25	05/05/2015	7.54	3.10	5.45	0.55	19	561	252	81
		25	26/08/2015	6.45	1.90	3.77	0.32	17	344	174	47
		60	05/05/2015	8.17	2.70	5.05	0.51	21	489	233	76
		60	26/08/2015	4.15	2.33	3.65	0.35	11	422	169	52
	F5	60	23/11/2016	5.49	2.77	4.58	0.42	14	502	212	62
		15	05/05/2015	2.49	3.12	5.53	0.59	6	565	255	87
		15	26/08/2015	5.85	2.25	4.78	0.40	15	408	221	59
		23	23/11/2016	5.87	2.48	4.23	0.34	15	449	195	50
		23	24/04/2018	14.56	0.99	0.34	0.08	16	538	189	53
F6	F6	26	26/08/2015	5.43	2.03	3.91	0.33	14	368	181	49
		40	05/05/2015	16.89	1.05	0.97	0.23	43	190	45	34
		40	26/08/2015	11.30	1.36	2.19	0.22	29	247	101	33
		43	23/11/2016	21.48	0.81	0.56	0.09	55	146	26	13
		43	24/04/2018	3.61	2.03	0.93	0.20	39	186	16	12
	F7	63	22/11/2016	5.29	1.35	2.26	0.33	14	244	104	48
		64	25/04/2018	3.14	0.70	1.54	0.16	10	383	45	31
		45	05/05/2015	1.77	1.03	1.88	0.22	5	187	87	33
		45	26/08/2015	1.59	1.03	1.59	0.17	4	186	73	25
		42	22/11/2016	2.82	1.46	2.69	0.23	7	264	124	34
F8	F8	47	22/11/2016	1.46	0.97	1.89	0.16	4	177	87	24
		47	26/04/2018	5.11	2.58	4.51	0.39	4	253	91	26
		27	22/11/2016	4.01	0.76	1.31	0.13	10	137	61	19

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

		29	25/04/2018	1.71	1.34	1.89	0.17	8	131	74	25
<b>Piezometers</b>	Pz3	10	05/05/2015	4.63	2.95	5.56	0.69	12	534	257	101
		11	26/08/2015	5.74	2.31	4.59	0.47	15	419	212	69
	Pz5	11	22/11/2016	7.29	2.69	4.45	0.33	19	487	206	48
		11	05/05/2015	4.13	3.13	5.52	0.66	11	567	255	97
		13	23/11/2016	8.27	2.84	4.87	0.36	21	515	225	53
		14	24/04/2018	5.98	2.85	3.91	0.34	14	486	218	60
	Pz7	10	05/05/2015	4.18	2.56	6.57	0.58	11	464	304	85
		12	26/08/2015	5.65	2.01	3.66	0.39	15	365	169	57
		13	22/11/2016	5.34	2.44	4.33	0.28	14	442	200	41
	<b>Springs</b>	ARG		05/05/2015	4.12	2.75	5.15	0.67	11	497	238
			26/08/2015	4.68	2.22	4.26	0.41	12	402	197	60
CS1			05/05/2015	2.88	2.83	5.45	0.61	7	513	252	89
			26/08/2015	2.98	2.21	4.24	0.41	8	401	196	61
CS2			05/05/2015	6.90	2.99	5.58	0.62	18	541	258	91
			26/08/2015	4.52	2.44	4.68	0.47	12	442	216	69
CS3			24/04/2018	-	3.31	5.21	0.45	-	625	252	69
			05/05/2015	4.66	2.58	5.37	0.56	12	467	248	82
			26/08/2015	4.15	2.07	4.11	0.39	11	376	190	58
CS4			05/05/2015	3.30	2.98	5.65	0.68	8	540	261	101
		26/08/2015	4.71	2.31	4.55	0.46	12	418	210	68	
RH3		26/08/2015	-	2.27	4.21	0.41	-	412	194	61	

\* SF6 corrected from air excess with Ne concentration

## 5. Discussion

Geochemical data, whether elementary concentrations,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ratios or tracer gases (CFCs and SF<sub>6</sub>) show a systematic distinction between the values measured in spring and piezometers waters on the one hand and in deep borehole water on the other hand. Only a few elements such as Cl or SO<sub>4</sub> have similar ranges of concentration variations between these different types of waters. These data also show second-order variability between the different piezometers and between the different deep waters sampled in the boreholes. All the boreholes have been equipped with various installations, whose influence on the chemical composition of the water cannot be eliminated without discussion. Boreholes F6, F7, and F8 are pipes and equipped with siliceous filter gravel in front of fractured area, and bentonite clay otherwise. Piezometers have beads of soda-lime glasses filters insert between the pipe and the rock. All upper parts of boreholes and piezometers have been concreted. The major and trace element concentrations of these different materials were analyzed and leaching were carried out on each of them in order to be also analyzed. Results are given in Table 24 and illustrated in Fig. 61 and 62 (supplementary materials).

The plot of the data in binary elementary ratio diagrams (Fig. 61 and 62 in the supplementary materials) clearly shows that the trends defined in each of these diagrams by deep borehole water (F5, F6, F7 and F8) cannot be explained by the contribution of a chemical flux with the characteristics of one of these materials or the leachate of these materials into a surface-type water end-member. Indeed, the trends observed never go towards one of the poles defined by materials or leaching. Thus, the variations between the surface and the deep waters, as well as the variations between different deep waters are considered natural and will be discussed in the following sections. We, therefore, propose that the differences between deep and surface waters and between the different borehole deep waters reflect differences in the hydrogeochemical contexts of these waters, integrating differences in water-rock interactions controlling water chemical composition and/or in the characteristic circulation times of these waters.

As well, the waters of the piezometers cannot be explained by contributions of pollution in the springs waters the waters, except for the deep samples for Pz3. For these waters, in all binary elementary ratio diagrams (Fig. 61 and 62), they stand from more superficial waters of the same borehole by trends in direction of the pole of the beads of soda-lime glasses filters leaching signature. Thus, because this is not visible in other piezometers, we propose that at the bottom of Pz3 borehole, the beads have construction defects or are broken which causes leaching of these beads, polluting the waters of the piezometer.

Finally, the F1b borehole waters have values that differ from the other waters by trends going in the direction of the concrete leaching, visible particularly for the K/Na ratio (Fig. 62) or Ca / Mg (not shown). The most influenced samples –i.e. those closest to the leaching results, correspond to the most concentrated samples. This, therefore, confirms the hypothesis proposed in part 4.1.2.1 proposing an influence of polluted water on concrete for samples with high conductivity.

## 5.1 Hydrological implications of Water geochemical and isotopic typologies

### 5.1.1 Spring and piezometer waters

As shown in the result section, the geochemical characteristics of spring water collected between 2015 and 2018 are consistent with those collected and analyzed over the 1986-2010 period, indicating similar hydrogeochemical contexts and processes at the origin of these waters over these different time periods. Hydrogeochemical modeling of the Strengbach spring water for the period 1986-2010 (Ackerer et al, 2018; 2019) has made it possible (a) to better specify the nature of the water-rock interactions controlling the geochemical budget of this water, (b) to specify the origin of the chemostatic behavior of these sources (Ackerer et al. 2018; 2019) and (c) to explain the decoupling that exists between the time evolution of Si - Na concentrations and Ca-K concentrations in the Strengbach spring water over the past 30 years (Ackerer et al., 2018). Furthermore, the simulation results show that the rock interacting with the water feeding these springs is not a fresh granitic bedrock nor a surface saprolite type rock, but an already slightly weathered granite corresponding to fractured saprolite rocks located one to a few meters deep (Ackerer et al., 2018). This conclusion is not specific to the Strengbach case. It is found for a neighboring granitic catchment, the Ringelbach catchment, based on the modeling of the geochemical composition of the Ringelbach spring water (Lucas et al., 2017; Schaffhauser et al., 2014). Such modeling cannot be done using fresh granite or weathered surface rocks but requires the use of granite that has been weathered over several tens of thousands of years, which would correspond to a rock sampled in the upper part of the fractured saprolite (see Lucas et al, 2017). These conclusions are totally consistent with the hydrological schemes deduced for the Strengbach catchment from hydrologic modelings i.e., a hypodermic flow in the relatively thin (until tens of meters) porous saprolite (saprolitic aquifer) above the more compact bedrock (Ackerer et al., 2019; Weill et al., 2019). Furthermore, as previously proposed (Riotte et Chabaux, 1999; Pierret et al., 2014; Prunier et al., 2015), water interactions with already weathered granites readily explains the occurrence of  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$  in the stream and spring Strengbach water, including the spring water retained in the present study. The modeling studies also explain the different behavior of Ca and of Si-Na system in the Strengbach spring water, whether their different long-term concentration trends or the greater spatial variability of Ca concentrations compared to the

Si ones (Ackerer et al., 2018-2019). Both are related to the different nature of the main minerals controlling the budget of these elements in the Strengbach spring water. Thus dissolution of albite is the main mineral source of Na in solution, and biotite and feldspars the main source of Si. The Ca in solution is essentially derived from the dissolution of apatite with a small contribution of anorthite (5–10% of the Ca). The predominant role of apatite or of their alteration products on the Ca budget of the Strengbach surface waters was proposed from the Sr-Nd isotope ratios of the Strengbach surface water (Aubert et al., 2001; Stille et al., 2009). It is confirmed by the new Sr-Nd results obtained in the present study, which plot within the domain of previous Sr-Nd data between the apatite and plagioclase domains (Fig. 53). Incidentally, such a similitude shows that for the spring water, unlike what is proposed for soil solutions, the alteration system controlling the Sr-Nd budget of water circulating in the regolith has not been significantly modified over the past 20 years to change the isotopic signature of these waters, despite surface forcing, linked to acid rains or vegetation cover changes, whether linked to storms, scoldite crises or silvicultural practices (see Prunier et al., 2015; Schmitt et al. 2017; Chabaux et al., 2019 for more details on soil solutions). Altogether, these data, acquired over the last fifteen to thirty years in the Strengbach basin, leads to a fairly well-defined hydrogeochemical framework for the spring water of this basin, with a geochemical signature of these waters acquired in the more or less altered saprolite levels.

The observation that piezometer water has on average similar geochemical and isotopic characteristics to those of surface water and very different from deep water indicates that such water in the Strengbach catchment circulates in a reservoir similar to that of spring water, i.e. in porous fractured saprolite. This conclusion thus confirms the hypothesis made by Ackerer et al. (2019) to model the geochemical composition of piezometer waters. The observation that some of Pz3 and Pz7 samples have higher Si and Na concentrations than spring water, and one has a U activity ratio > 1 can indicate water circulation system may be slightly more complex.

#### 5.1.2 Borehole deep waters

As seen in the results part, the deep waters collected in boreholes have geochemical and isotopic characteristics very contrasted from those of surface waters. The variations observed in the F5 borehole for the intermediate depths, for water taken after pumping, and for the surface water during periods of low flow, are, at first-order, linked to variations in the mixing proportions between surface water and deep water, and will not be discussed later. This example, along with the case of sampling from F7 or F8 boreholes (see § 4.1.2.2), illustrates the difficulty of precisely sampling the diversity of deep waters in boreholes with our sampling protocols. Such protocols allow us to geochemically identify one to two different deep waters per borehole, which systematically

correspond to fracture area in the two cores recovered during the F5 and F6 borehole drilling or in camera logging. This certainly confirms a system of water circulation in the deep part of the substratum principally controlled by the fractures structuring it (Chabaux et al., 2017).

With the exception of the specific case of F1b borehole, which will be discussed below, the different deep waters identified in F5, F6, F7, and F8 boreholes have conductivities, alkalinities, and pH much higher than those in surface waters. Such a characteristic, also seen for the Ringelbach catchment (Lucas et al., 2017; Schaffhauser et al., 2015), confirms a very different hydrogeochemical context for these deep water compared to surface water, with greater degrees of water-rock interactions. Each of these waters has its own geochemical characteristics, which is consistent with the interpretation that deep water circulations in the Strengbach catchment are located along with different fractures, each of them having its own hydrophysical and mineralogical characteristics. Among the parameters that can be involved to explain the distinction between surface water and deep water and between the different deep water themselves, there is the nature of water-rock interactions (primary and secondary minerals) and the hydrodynamic parameters of water circulations, especially the residence time of waters within the fractures.

Saturation tests were performed for all water types in the Strengbach catchment using the Hydrogeochemical KIRMAT code (Gérard et al., 1996), which was recently used to contribute to the understanding of different issues as groundwater salinization (Lucas et al., 2010, M'Nassri et al., 2019), weathering processes (Lucas et al., 2017; Ackerer et al., 2018) and hydrothermal alteration (Ngo et al., 2016). The minerals tested are the granite minerals and granite alteration products (clay minerals, carbonates, Fe oxides) with the same characteristics as those used for Strengbach springs modelization (Ackerer et al., 2018; Ackerer et al., 2019). Phosphated phases (apatite) recognized as mineral phases controlling the budget of Sr, Nd and probably Ca of surface water, ie stream, springs and soil solutions (Aubert et al. 2001; 2002, Prunier et al., 2015, Chabaux et al., 2019) have also been tested based on the P total concentrations, as well as Ca sulfates.

Based on major element characteristics, 3 piezometers waters (Pz3, Pz5 and Pz7) and 5 boreholes waters (F1b, F5 deep, F6, F7 42 m and F8 27) have been selected for the saturation test. In addition, an average spring water composition has been used for the saturation test. Data used for the calculation are given in Table 14 and the results of saturation degree in Table 15.

The results confirm different water-rock interaction characteristics between surface (piezometers and spring water) and deep waters from F5, F6, F7, and F8 boreholes. In terms of primary silicate minerals, the surface water is undersaturated in biotite and plagioclases (Ca and Na) and slightly in K-feldspars. They are also oversaturated in muscovite and quartz. Deep waters are

undersaturated in plagioclases only (especially Ca and slightly or not in Na plagioclases) and saturated in K-feldspars, muscovite, quartz, and most often in biotite. The differences between the two types of waters are also found in secondary or minor minerals: surface and deep waters are both saturated with kaolinite and illite, while only deep waters are saturated with a montmorillonite-type clay mineral. Moreover, surface water is highly undersaturated with calcite or dolomite while deep waters are clearly undersaturated in dolomite and slightly in calcite. These results highlight the very different saturation degree between these two types of waters, confirming that surface waters are essentially in a context of dissolution, involving a wide range of primary silicate minerals but also minor minerals such as apatite, and secondary minerals such as clay minerals (Ackerer et al., 2018-2019). The deep water is by contrast in a context of dissolution limited essentially to plagioclase and carbonates.

The observation that spring and piezometer waters are placed on, or near, the theoretical apatite-plagioclase mixing curve is consistent with the interpretation that these surface waters have a Sr-Nd budget controlled by the dissolution of these two minerals, without Sr-Nd fractionation (Aubert et al., 2001). The offset of surface water with the curve has been proposed due to a contribution from a component of the atmospheric deposition type (Aubert et al., 2002). Considering an atmospheric end-member to explain the Sr-Nd data of deep water would signify a higher proportion of these atmospheric end-member for deep water than is spring, which is not coherent. Thus, the deep-water data points in the Sr-Nd diagram, assuming as for surface water a Sr-Nd budget essentially controlled by the phosphate-plagioclase minerals, would impose a dissolution of these two minerals with a significant Sr-Nd fractionation. Dissolving plagioclases without Sr-Nd fractionation would require stronger leaching of Nd than Sr during the dissolution of apatite, which is not very compatible with the conventionally accepted solubility of these two elements. The alternative scenario would be to have a complete dissolution i.e. without Sr-Nd fractionation of the apatite, and hence a dissolution with Sr-Nd fractionation of plagioclase, which is difficult to reconcile with the classic scenario that apatite is more weatherable than plagioclase (Chou and Wollast, 1984; Guidry and Mackenzie, 2003). For these reasons it is proposed that the Sr-Nd budget of Strengbach deep waters cannot be only controlled by apatite and plagioclase dissolution.



Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 14: Average of waters concentration for springs, piezometers and boreholes used for the index saturation test.

Sample name	Number of samples	temperature °C	Field pH	Conductivity		Na+	K+	Mg2+	Ca2+
				20°C µS/cm	mmol/l				
Mean F1b*	15	6.1	6.5	47	0.139	0.062	0.032	0.105	
Mean F5 deep**	9	6.6	7.8	214	0.319	0.043	0.385	0.776	
Mean F6**	6	6.3	7.8	231	0.134	0.048	0.632	0.719	
Mean F7 42m**	5	7.2	7.3	129	0.139	0.043	0.251	0.426	
Mean F8 27m**	5	7.3	7.9	161	0.479	0.061	0.184	0.497	
Mean Pz3***	10	6.3	5.7	26	0.107	0.016	0.012	0.049	
Mean Pz5	9	6.3	5.7	27	0.085	0.015	0.018	0.055	
Mean Pz7	10	7.4	5.9	35	0.099	0.032	0.022	0.069	
Mean springs Cs	25	6.0	5.7	28	0.086	0.017	0.015	0.063	

Sample name	Mn2+	Fe3+	Al3+	mmol/l			
				Cl-	NO3-	SO42-	P total
Mean F1b*	3.01E-04	1.33E-04	2.97E-04	0.038	0.062	0.049	0.003
Mean F5 deep**	3.64E-03	6.07E-04	1.21E-04	0.045	0.004	0.065	0.000
Mean F6**	5.33E-04	1.76E-04	7.55E-05	0.06	0.01	0.063	0.000
Mean F7 42m**	1.02E-04	3.37E-04	1.19E-04	0.054	0.056	0.059	0.003
Mean F8 27m**	2.73E-05	1.22E-04	1.84E-04	0.048	0.027	0.036	0.001
Mean Pz3 surface***	1.30E-04	2.40E-04	1.73E-03	0.035	0.032	0.041	0.002
Mean Pz5	2.08E-04	4.45E-04	1.04E-03	0.039	0.037	0.05	0.001
Mean Pz7	2.58E-04	3.58E-04	2.59E-03	0.042	0.091	0.05	0.002
Mean springs Cs	0.000	4.01E-04	1.44E-03	0.040	0.072	0.042	0.002

\* Average of concentration for samples with conductivity under 60µS/cm (4.1.2.1.)

\*\* Average of concentration without the sample from 10/01/18

\*\*\* Pz3 average concentration without the three deep charged samples

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

*Tableau 15: Index saturation of the main minerals for the different water signature highlight in this study.*

Sample	Index saturation												
	Quartz	Albite	K-Feldspar	Anorthite	Apatite	Kaolinite	Illite	Muscovite	Montmorillonite	Calcite	Dolomite	Biotite	Anhydrite
Mean F1b	0.711	-1.147	1.853	-7.084	-27.704	5.167	3.126	4.636	1.461	-3.423	-6.096	-5.928	-4.166
Mean F5 deep	0.862	0.571	3.041	-4.12	-9.957	4.687	4.35	5.037	3.161	-0.339	0.299	4.104	-3.342
Mean F6	0.572	-0.879	2.021	-5.153	-10.309	3.717	2.958	3.632	1.78	-0.337	0.545	1.364	-3.402
Mean F7 42m	0.782	-0.278	2.542	-4.996	-15.015	4.992	4.037	4.996	2.665	-1.335	-1.161	0.469	-3.571
Mean F8 27m	0.834	0.858	3.29	-3.929	-11.253	4.791	4.582	5.443	3.283	-0.537	-0.215	-8.643	-3.732
Mean Pz3	0.659	-2.472	0.049	-9.611	-33.426	4.54	1.014	2.309	-0.533	-5.139	-9.619	-17.544	-4.542
Mean Pz5	0.57	-3.058	-0.465	-10.18	-37.179	3.921	0.223	1.353	-1.223	-5.102	-9.42	-17.253	-4.408
Mean Pz7	0.603	-1.919	0.916	-8.024	-39.704	5.489	2.536	4.223	0.717	-4.757	-8.72	-15.455	-4.310
Mean springs	0.536	-2.713	-0.066	-9.25	-40.603	4.492	1.022	2.378	-0.591	-4.967	-9.221	-16.583	-4.392

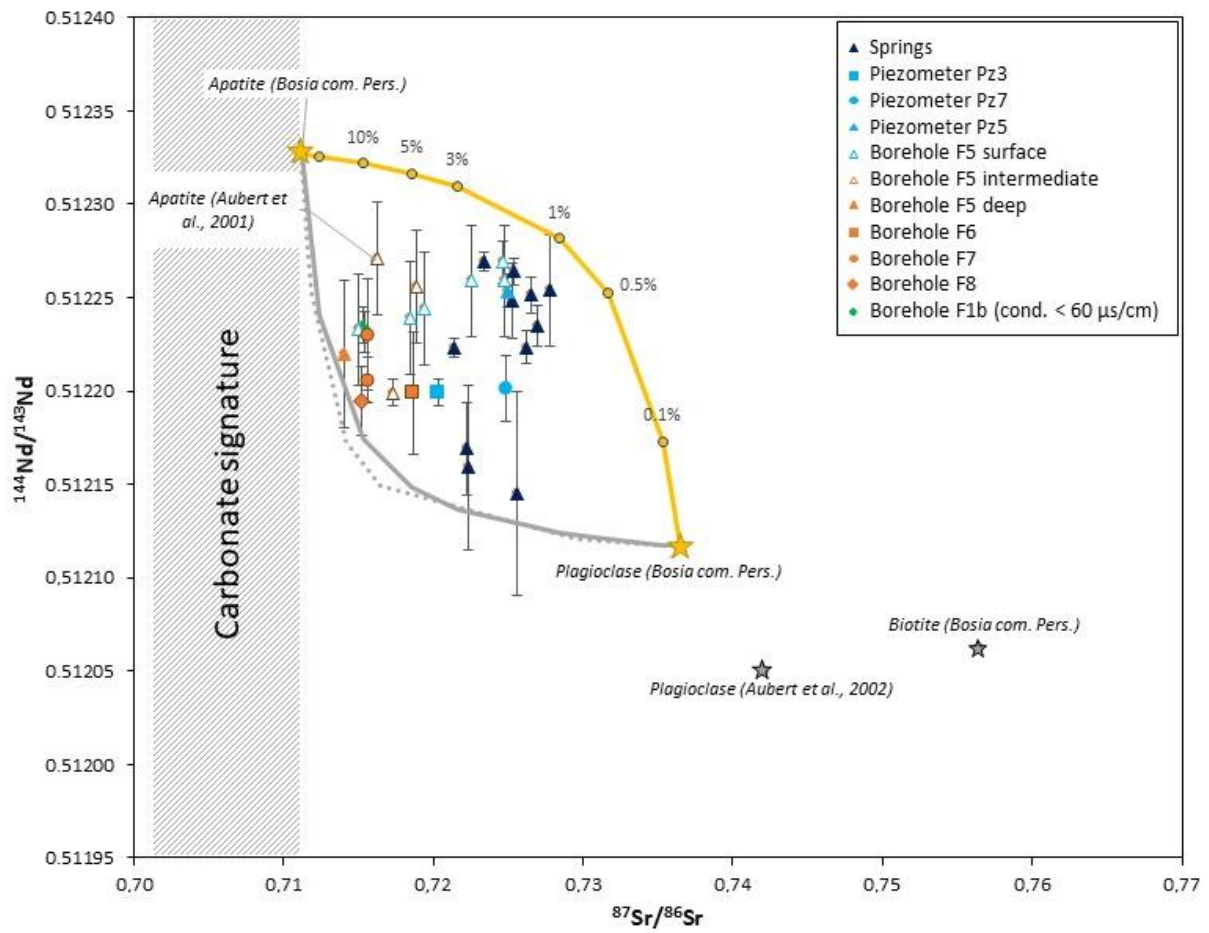


Figure 53: Plot of  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$  vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of water samples. Previous analyzed minerals (Aubert et al., 2001; 2002, Bosia com.Pers) are represented as well as the Apatite-Plagioclase mixing line with measured concentration (yellow) and Sr or Nd deficit in minerals. The apatite signature is  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd} = 0.5123$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7112$ ,  $[\text{Nd}] = 430$  ppm and  $[\text{Sr}] = 752$  ppm. The plagioclase is:  $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd} = 0.5121$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7365$ ,  $[\text{Nd}] = 1$  ppm and  $[\text{Sr}] = 16$  ppm. The full grey line corresponds to a deficit of Nd in apatite ( $[\text{Nd}] = 4$  ppm) and the dotted grey line a deficit of Sr in plagioclase ( $[\text{Sr}] = 0.1$  ppm). The percentages of apatite admixture to a plagioclase end-member are also given.

Saturation tests indicate that deep waters, in addition to being undersaturated in plagioclase are also relatively undersaturated in carbonates. Carbonates are also observed as fracture minerals in cores (Lerouge com. Pers.) and have to be considered for deep waters modelling (J. Ackerer; 2017 annex). We propose therefore that they can contribute to the Sr-Nd budget of deep waters. In addition, if apatite dissolution in deep water-rock interaction is assumed not to fractionate Sr-Nd, as for surface waters, the Sr and Nd isotope ratios of carbonates must have unradiogenic Sr and Nd in order to account for the deepwater points in the Nd vs Sr isotope ratio diagram. Observation of sulfate-rich water for the F5, F6 and F7 boreholes and less rich for the F8 borehole, may also suggest a contribution of sulfate minerals in deep water-rocks interactions in the Strengbach catchment. Sulfate minerals are observed in fractures (Lerouge com. Pers.) and their role is also invoked to explain some specific chemical characteristics of soil solutions (Prunier et al., 2015; Chabaux et al., 2019).

Compared to surface waters, deep waters are therefore much more concentrated. They are also characterized by a different water-rock interaction context, marked by the dissolution of a few primary minerals and the precipitation of secondary minerals such as clay minerals, some carbonates and iron hydroxides, which are all found in the fractures of the deep bedrock.

We, therefore, propose that the differences between surface and deep waters are the consequence of two totally different water circulation contexts with surface waters circulating in a saprolitic aquifer or very fractured area, and deep waters circulating in a network of more or less independent fractures separated by fresh bedrocks. (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratio confirms different alteration contexts in both areas with surface waters with (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) < 1 while the activity ratio of deep water is superior to 1. To justify (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) < 1, the rock must have a ratio of less than 1, which could be possible provided that there are specific minerals with a greater specific surface area, such as clays. In depth, the activity ratios (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) greater than 1 can be explained by a high alteration rate, which can be linked with longer residence time. However, the variation between water from F5 ((<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ≈ 2) and other deep water ((<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ≈ 1.1) can not indicate a degree of different rock weathering, with greater weathering for rock near drill F5. Indeed, the alkalinity and the pH are not coherent for this scenario. Another solution can be due to different mineralogy: the (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratio of F5 water is linked with the Mn (Fig. 54a), the SO<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> (Fig. 54b) (see part 5.2.1). Thus, these elements probably come from specific secondary minerals as manganese sulphate. The diversity of primary mineral - secondary mineral associations seen in deep fractures may induce different kinds of water-rock interactions in the different fractures and hence of chemically different deep waters from one borehole to another. But at this stage, no simple logic is apparent between the geochemical deep water variations and a specific chemical parameter of the dissolution or precipitation of a given mineral.

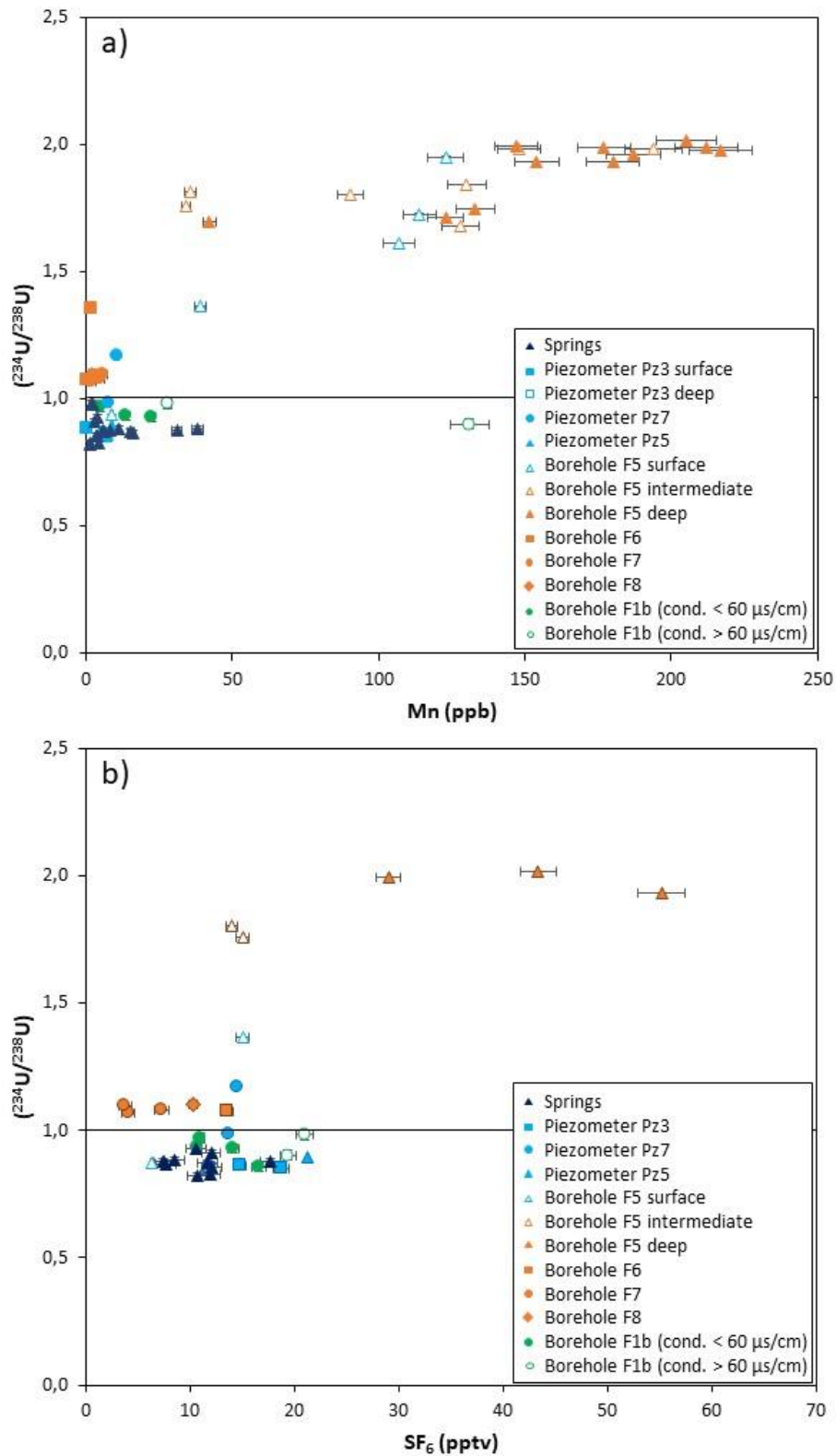


Figure 54: Plot of (a)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  vs Mn concentration (ppb) and (b)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  vs SF<sub>6</sub> concentration (pptv)

Lucas et al., 2017 proposed in the case of the Ringelbach catchment, the chemical differences between surface and deep waters as well as between the two deep waters sampled in this catchment results from different hydrodynamic characteristics between these different types of waters, namely

from different water velocity and or residence times between the two systems, with faster water flow for surface waters than for deep waters. The observation that in the Strengbach catchment the saturation index of deep waters increases with the decrease of the altitude (Fig. 55) may support the assumption that the groundwater residence time plays potentially an important role in the geochemical diversity of the Strengbach waters. The CFC analysis makes it possible to discuss this point for the Strengbach.

The F1b borehole water, once specific samples are excluded (see part 5) stands from others deep boreholes water with much lower conductivity, pH and alkalinity values, with intermediate values between surface water (springs and piezometers) and deep water, and mostly closer to surface water. The saturation test shows that this water is over-saturated for quartz, K-feldspars and muscovite, and under saturated for biotite and Ca and Na plagioclases. The saturation index of primary minerals is always intermediary between the group of surface water and the group of deep water, without being possible to associate this water with a particular group (Fig. 55). For secondary or minor minerals, the F1b water is over-saturated for montmorillonite-type clay, illites and kaolinite but undersaturated for calcite and dolomite. Thus, while carbonate minerals (calcite and dolomite) saturation index are still intermediate between the two types of water, the clay (illites and montmorillonite) saturation index is likely to those of deep water.

The Sr-Nd signature for this water is close to those of deep F5 borehole. If our assumption for the F5 borehole is correct, that means that Sr-Nd budget of the F1b water comes from the dissolution of apatite - plagioclase - carbonate system. It is coherent with the observed mineralogy of the F1b cores were carbonate, both calcite and dolomite minerals are noticed (Lerouge com. Pers.). In terms of hydrology, this can mean that this water circulates in an intermediate levels between the surface and deep water- i.e. between a saprolite or severely fractured area and isolated fractures in a fresh basement. Thus there would be a transition zone between these two contexts, which could explain the variations observed from deep piezometers with sometimes higher concentrations.

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

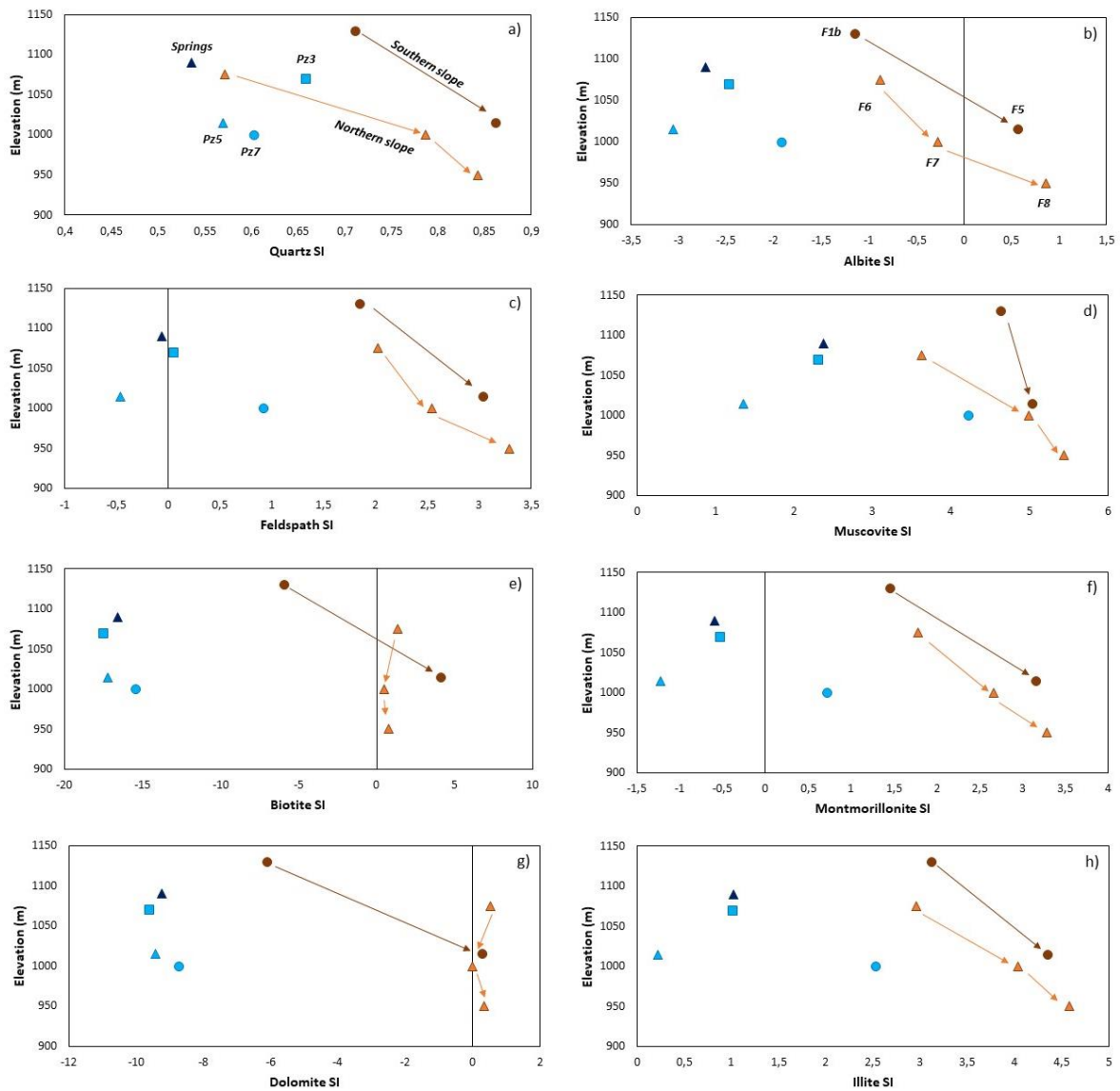


Figure 55: Saturation Index (SI) of (a) quartz, (b) albite, (c) feldspath, (d) Muscovite, (e) biotite, (f) montmorillonite, (g) dolomite and (h) illites of the averages values of springs, piezometers and deep borehole waters from the Strengbach catchment.

## 5.2 Water age dating

Figure 56 presents CFCs and SF<sub>6</sub> data in pptv and the theoretical evolution of gas tracers represented using the TracerLPM software (Jurgens et al, 2012).

### 5.2.1 Secondary modifications of CFC and SF<sub>6</sub> concentrations in the Strengbach case:

The CFC data on the Strengbach waters as for the chemical and isotopic data indicate a systematic difference between surface and deep waters, which has likely to be interpreted in the frame of the schema of two different water circulation systems, one for surface waters another one for deep waters. The data also defines positive trends when are compared the CFC to each other. By contrast, no global correlation is observed between CFC and SF<sub>6</sub>. In almost all water samples, SF<sub>6</sub> concentrations are higher than the maximum SF<sub>6</sub> atmospheric concentrations, with values as high as 5 times the maximum atmospheric values. A lithogenic production of SF<sub>6</sub> is often invoked to explain such high concentrations. SF<sub>6</sub> terrigenous flux was proposed for instance in diagenetic fluids (Busenberg et al., 2000) or in basalt or granitic rocks (Kranz 1966, Harnisch et Eisenhauer 1998, Busenberg et Plummer 2000, Koh et al 2007). SF<sub>6</sub> lithogenic production requires a fluor source in rocks which can be found in some minerals such as magmatic micas or in fluorapatite or fluorites. It also required an energy source which is often assumed to be linked to energy produced by  $\alpha$  decays of the U and Th series (Kranz 1966). Fluorites or fluorapatite are observed in Vosges granites or in fractures systems of the Vosges granites (Blanalt and coll., 1972; Turpault et al., 1998) and have been observed in the Brezouard Granite (Lerouge pers. Com). Occurrences of such minerals imply that such a terrigenous SF<sub>6</sub> production in the Strengabch catchment is possible which prevents the use of SF<sub>6</sub> concentrations in the Strengbach waters for estimating their age or their residence time.

The large dispersion of data in CFC vs CFC diagrams is classical and has been explained by different processes which can be due to local atmospheric pollution leaks from landfills or agriculture (e.g. Oster et al., 1996; Ho et al., 1998, Hohener et al., 2003; Plummer et al., 2000; Spurlock et al., 2000; IAEA, 2006; Darling et al., 2012) or due to CFC microbial degradation in reducing environment. Such microbial degradation affects much more CFC-11, than CFC-113 and finally CFC-12 (e.g. Cook et al., 1995; Plummer et al., 1998; Sebol et al., 2007; Horneman et al., 2008). In the Strengbach deep waters, the correlation observed between CFC-11 and NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration likely indicates the occurrence of CFC microbial degradation. For the borehole deep waters, only concentrations of CFC-12 and CFC-113 less affected by microbial degradation processes have been therefore used for water age dating. CFC microbial degradation does not occur in an oxidizing environment and thus cannot be invoked for surface water. For the latter, CFC-11 data has been also used in addition to CFC-12, and CFC-113.



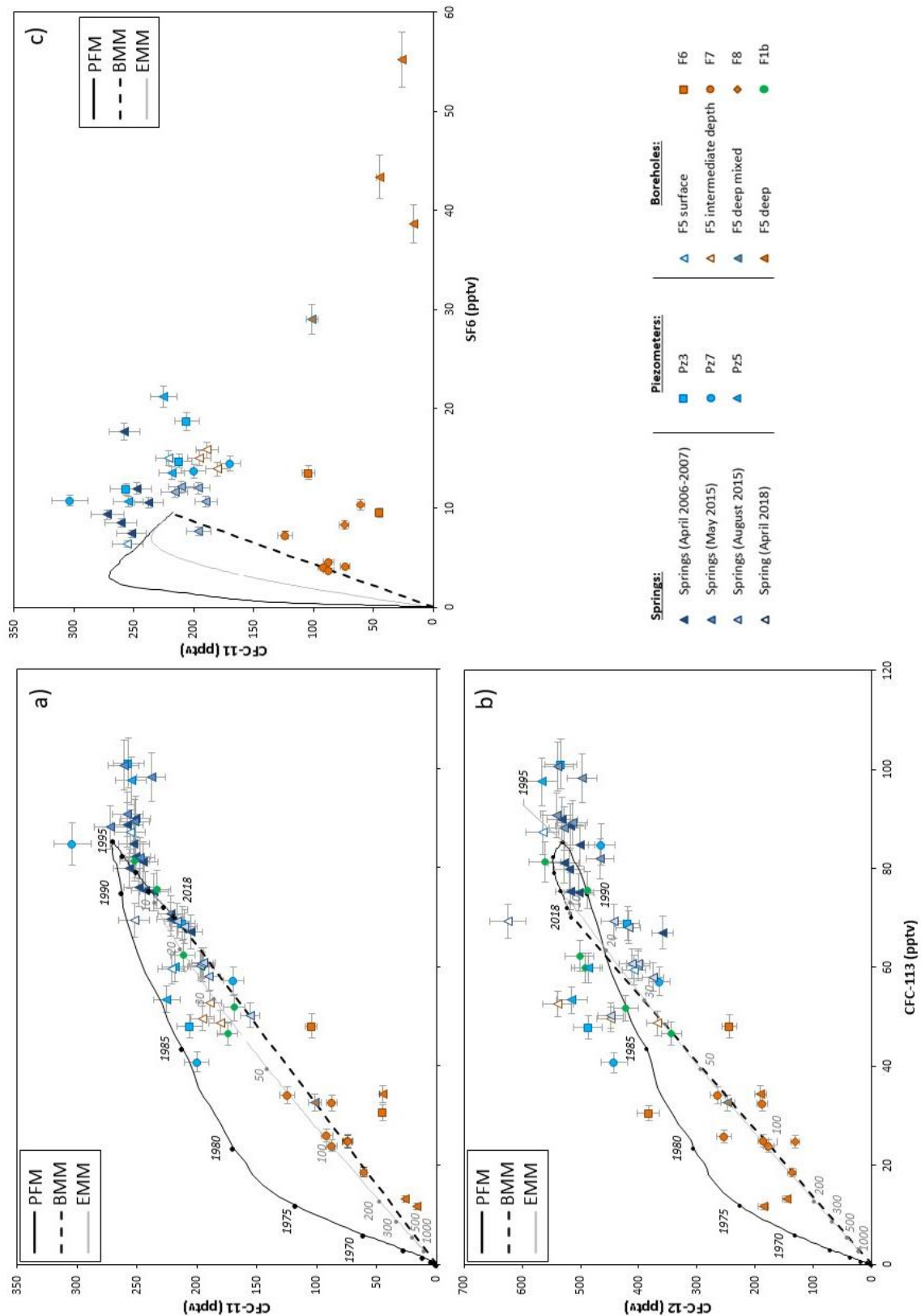


Figure 56: Plot of (a) CFC-11 vs CFC-113, (b) CFC-12 vs CFC-113 and (c) CFC-11 vs SF<sub>6</sub> of springs, piezometers and boreholes water from the Strengbach catchment. The Piston Flow model (PFM), the Exponential Mixing Model (EMM) and the Binary Mixing Model (BMM) are also represented. The date of the recharge is indicated on the PFM curve, as well as the residence time on the EMM. The BMM curves consider a mixing between actual water (2018) and old groundwater (older than 80 years). The error bars (5 %) correspond to the measurement uncertainty.

### 5.2.2 Age dating application for spring and piezometer waters

CFC data show very similar values for spring waters and piezometer waters, consistent with the interpretation (see section 5-1) that these two water types circulate in a similar hydrological environment. The CFCs values are close to the current atmospheric values, whether we look at the 2015-2018 or 2006-2007 data. This implies short residence times for these waters, less than a few years or the year, the resolution limit of the CFC approaches. Systematically the spring and piezometer waters collected in August 2015, during low flow periods, have slightly lower values than waters higher flow periods. Such an observation could suggest a slightly different context and hydrological mechanisms depending on the hydrological flow with low flow which would be more on a mixing curve with older water or on the exponential curve also involving older water. The observation of a decrease in the CFC-113 concentration when the SiO<sub>2</sub> (Fig. 57) concentration increases could be interpreted by mixing between recent water mainly constituting the high flow waters and an older one during which significantly contributes to the low flow periods. These old water endmember cannot be deep water types collected in boreholes. The surface water data define trends in the Na vs Si diagram for instance which are not compatible with a mixing scenario between spring water collected during periods of high flow and deep water collected in the boreholes of the Strengbach catchment. The interpretation of these Si-Na trends in terms of mixing would, therefore, imply a mixture between surface waters with different histories, linked perhaps to waters circulating in different levels of the saprolitic aquifer between periods of high water and periods of low water. Hydrologically, this might be consistent with the classical idea that during high water flow, water circulates in a thin permeable layer, and in the deeper layer during low water periods.

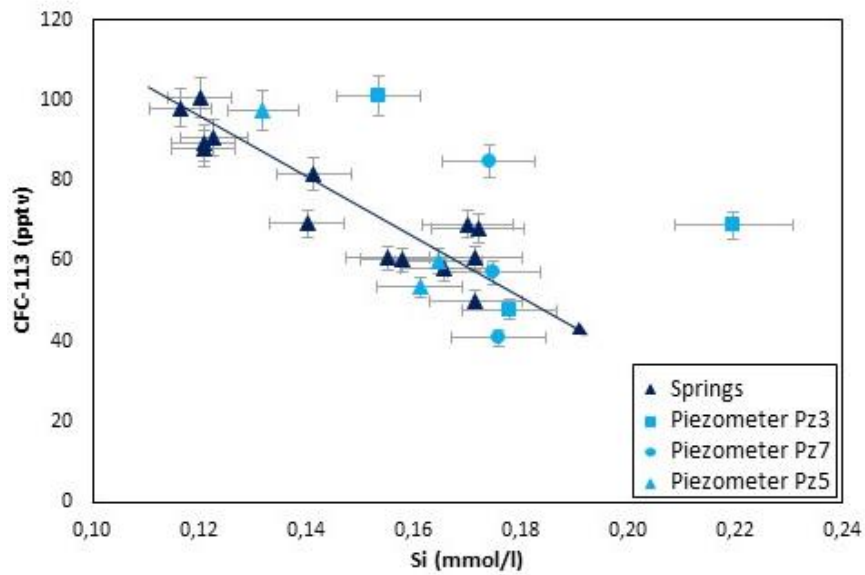


Figure 57: Plot of CFC-113 (pptv) vs Si (mmol/l) of springs and piezometers waters.

On the other hand, hydrological modeling work using the NIHM code (Pan et al., 2015; Weill et al., 2019) or coupled hydrogeochemical modeling NiHM-KIRMAT (Ackerer et al., 2019) show that the water transfer times in this catchment are not very variable from a hydrological period to another and are on average of a few months maximum. Coupled modeling work also suggests that the chemostatic nature of these springs is a consequence of the small variation of the mean water transit times in this mid-mountain catchment (Ackerer et al., 2019). The small geochemical variation observed between high and low flow would simply be the consequence of small changes in the nature of water-rock interactions as a function of small changes in the hydrological circulation rates of water in this catchment, and not mixing in a variable proportion of waters with different chemical compositions. A similar conclusion is proposed for the Ringelbach catchment by a different coupled modeling approach (Lucas et al., 2017). On the basis of these observations and conclusion, it is therefore difficult to interpret the lowest CFCs values of August 2015 waters by a significantly high contribution of old water compared to waters from the other sampling periods. We consider that this difference likely represents a bias linked to the assumption of a constant recharge temperature of the Strengbach spring waters (taken here at 7°C) whatever the hydrological period. Indeed, an increase of 1 or 2 °C of the recharge temperature for the water of August 2015 compared to the water of other sampling periods easily explains the difference in CFCs concentrations between these two periods. With water residence times of a few weeks to a maximum of one or two months for the water supplying the Strengbach springs, such a variation in recharge temperatures is hardly surprising. The negative trend observed between the CFCs concentration and the SiO<sub>2</sub> concentration is in this case, i.e. in the frame of our scenario, only a consequence of the parallel variation, during the hydrological and seasonal cycle, of the water recharge temperature which modifies the CFCs concentrations of the water and the

hydrological regime of the site which controls the geochemical composition of the water. This implies that in these mid-mountain catchments where surface water circulates relatively quickly, the classical assumption of a constant recharge temperature to recalculate atmospheric concentrations of CFCs is not applicable. An independent assessment of the water recharge temperature is necessary if we want to be able to use CFCs for a more precise dating of such surface water.

### 5.2.3 Age dating of borehole deep waters

As seen in section 4.3, the deep waters have lower CFC concentrations than surface waters, and globally speaking, the data defined a linear trend in the CFC-12 vs CFC-113 diagram - as explained above the CFC-11 data are not used for the deep borehole waters. The dispersion of the data is nevertheless strong and despite this global alignment of the data, some are close to the PFM curves. However, the majority are close to the lines of binary mixtures which are also similar to the EMM curves. Choosing between these two interpretation models is difficult based on these data alone. Thus, the data can be discussed in both scenarios.

In the case of the EMM model, this means that the water residence time is greater than 50 years for the most concentrated waters (F7 or F6 in Fig. 56) and close to 200 years in the case of the less concentrated water (F5 and F8 in Fig. 56). If we consider a vertical circulation, the water velocity varies between 0.17 and 1.26 m/yrs (Table 16), the order of magnitude typically used in modeling of this type of circulation (e.g. Lucas et al., 2017). If we consider a circulation in a fracture network, then the distance can considerably increase imposing higher velocity. For a distance twice the vertical distance, for example, the velocity obtained would vary between 0.34 and 2.52 m/yrs.

*Tableau 16: Estimation of the minimum water velocity based on the sampling depths and the residence time estimation from EMM model.*

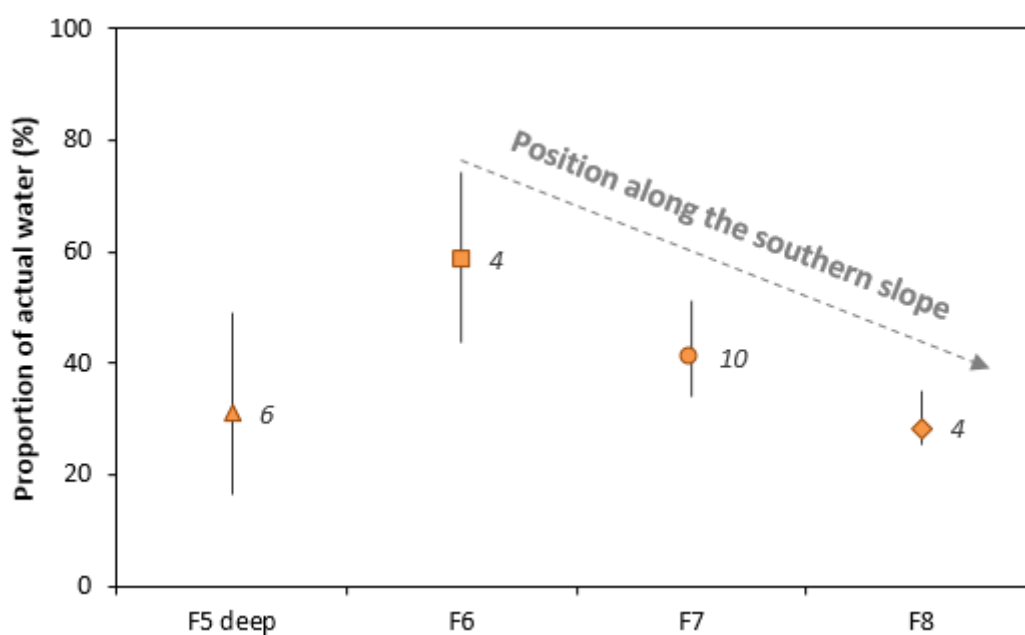
	F6 borehole	F7 borehole	F8 borehole	F5 borehole
Sampling depth* (m)	63	42-47	26	45
EMM age estimation** (y)	50-100	60-100	100-150	150-200
Velocity (m/y)	0.63-1.26	0.42-0.78	0.17-0.26	0.23-0.30

\* Corresponding to the income area from fracture network

\*\*Graphical age estimation from Fig. 56.a and b.

In the case of BMM model with a straight line between the current concentration and a point without CFCs at 0-0, i.e. before 1940, the deep water concentration would be due to a mixture between recent water and water older than 80 years. In this case, it is possible to propose a mixing

proportion with CFC-12 and CFC-113. The estimation of the proportion of recent water deep water can be calculated with CFCs concentration to provide information on flow dynamics considering the actual concentration of CFCs in the atmosphere and 0 as the second end-member. As explained in § 5.2.2, only CFC-12 and CFC-113 are considered. The average, the minimal and the maximal value of the proportion of surface water obtain for each borehole are represented (Fig. 58). The proportion of recent water on deep water ranges from 17 to 74% depending on the observed borehole. A relationship appears between the proportion of recent water and the location of the borehole: lower the borehole is located in the slope, higher is the influence of recent water. This mixture between actual (2018) and old water can be confirmed by using older residence time tracers such as <sup>4</sup>He or <sup>14</sup>C.



*Figure 58: The average, the minimal and the maximal value of the proportion of actual waters in F5, F6, F7 and F8 boreholes waters. The italic number corresponds to the number of samples used for this estimation.*

The observation of data from a borehole and the nearby piezometer, however, can validate the hypothesis of a mixture. Indeed, for the two pairs F5-Pz5 and F7-Pz7 we note that in almost all cases, the couple of samples surface-deep aligns with a pole without CFC in the diagram CFC-12 vs CFC-113. This observation seems to favor at this stage the mixture model between surface water and deep water without CFC at least for these two wells. Thus, we propose that this schema could be the schema to retain for the whole of the deep waters of the Strengbach.

However, this raises the question of where the mixture takes place: in the borehole itself or in the fractures. It was shown that there is a water mixture in the borehole (F5) with the different income points out in the same borehole. However, we were able to highlight the different signatures of each of the main water arrivals. Information from CFCs shows that despite this distinction, the mixture is

pointed out with the CFCs signatures for all the deep boreholes. In the specific case of F6 for example, where it seems that only one inlet water supply the borehole, the proportion of recent water is about 50%. The most plausible explanation is that flowing water in fractures is already in itself a mixture of recent water circulating rapidly through fracture networks, and old water, greater than 80 years old, which flow in the granitic matrix or secondary fractures.

## 6. Conclusion

This study presents the water geochemical characteristic of the Strengbach catchments at different depths in order to bring better constrains of deep alteration process which occurs in a small granitic catchment. Thus, springs waters i.e. water circulating in the first meter of a saprolite aquifer, water from piezometers –i.e from 2 to 15m deep, and deep waters (boreholes from 50 to 120 m deep) were sampled and analyzed under different hydrological conditions (high, intermediate and low flow).

Chemical data show a contrasted characteristics between spring water and piezometers on the one hand, and water sampled with regard to fractures on the other. Deep waters are characterized by concentrations of major elements generally higher than those of more superficial waters. This, therefore, highlights the existence of at least two types of water with contrasting signatures. Analysis of major elements, as well as Sr and Nd isotopes, shows that all the isotopic signatures of the waters of the basin can be explained at first order by the primary mineralogy of the granite in place, and in particular by the dissolution of the phosphate-plagioclase minerals. However, saturation index shows that chemical variations in water can be explained by a more advanced degree of alteration of primary minerals for deep waters, where minerals such as albite, anorthite or biotite are closer to equilibrium.

CFCs data show that the differences between the two types of water are defined by two very distinct behaviors. Signatures in CFCs of surface waters can be explained by recent and rapid circulations. The variations between the periods of high and low water can be due to two very different processes: (1) the significant impact of the assumptions of the operating mode of the system and more particularly the impact of recharge temperatures on CFC concentrations (5% error per degree) or (2) by the influence of older water in periods of low water, less concentrated in CFCs. In the case of deep waters, their low concentration of CFCs can be explained by (1) water with residence time between 50 to 200 years or (2) a mixture between recent waters having high concentrations of CFCs and waters without CFCs, older than 70 years. In that case, because no recent surface occurrences have been highlights in the boreholes, it suggests that this mixing takes place in the system and not in the borehole itself.

Thus, the variability of the signatures between surface water and water taken with regard to fractures can be explained by a greater degree of alteration of the primary minerals due to higher residence times, and not to a variation in primary mineralogy.

The variability of the signatures of deep waters was also studied in this work. The chemical analysis of these waters associated with the signatures of the activity of uranium shows that these variations can be explained by the presence of secondary minerals very specific for each of the waters, such as the presence of oxides or sulfates. It is also possible to interpret these chemical spatial variations by variations in the residence time of the waters in the circulation systems supplying each of the boreholes.

## References

- Ackerer, J., Lucas, Y., Chabaux, F., & Clément, A. (2018). Hydrogeochemical modeling (KIRMAT) of surface water-rock interactions in elementary granitic catchments (Ringelbach and Strengbach, Vosges Mountains, France). In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 20, p. 9121)
- Ackerer, J., Jeannot, B., Delay, F., Weill, S., Lucas, Y., Fritz, B., Viville, D. & Chabaux, F. (2019). Crossing hydrological and geochemical modeling to understand the spatiotemporal variability of water chemistry in an elementary watershed (Strengbach, France). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 10.5194/hess-2018-609.
- Aubert, D., Stille, P., & Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), 387-406.
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., & Viville, D. (2002). Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 17(3), 285-300.
- 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.
- Blanalt J.-G., Vogt H., Maire G. (1972). Carte géologique de la France au 1/50 000e, Brumath-Drusenheim [carte géologique], éch. 1/50 000e, Orléans, BRGM.
- Bu, X., Warner, M.J. (1995). Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. *Deep-Sea Res.* 42, 1151–1161.
- Bullister, J.L., Wisegarver, D.P., Menzia, F.A. (2002). The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. *Deep-Sea Res. Part I* 49, 175–187.) ;
- Busenberg, E., & Plummer, L. N. (1992). Use of chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research*, 28(9), 2257-2283.
- Busenberg, E., & Plummer, L. N. (2000). Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research*, 36(10), 3011-3030.

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

Chabaux, F., Cohen, A. S., Onions, R. K., & Hein, J. R. (1995). 238U-234U-230Th chronometry of Fe- Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3), 633-638.

Chabaux, F., Viville, D., Lucas, Y., Ackerer, J., Ranchoux, C., Bosia, C., Pierret, M. C., Labasque, T, Aquilina, L., Wyns, R., Lerouge, C., Dezaye, C., Négrel, P. (2017). Geochemical tracing and modeling of surface and deep water–rock interactions in elementary granitic watersheds (Strengbach and Ringelbach CZOs, France). *Acta Geochimica*, 36(3), 363-366.

Chabaux, C., Stille, P., Prunier, J., Gangloff, S., Lemarchand, D., Morvan, G., Négrel, J., Pelt, E., Pierret, M.-C., Rihs, S., Scjmitt, A.-D., Trémolières, M., & Viville, D. (2019). Plant-Soil-water interactions: implications from U-Th-Ra isotope analysis in soils, soil solutions and vegetation (Strengbach CZO, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Chauvel, C., Bureau, S., & Poggi, C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 125-143.

Chou, L., & Wollast, R. (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11), 2205-2217.

Cicerone, R. J., Stolarski, R. S., & Walters, S. (1974). Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes. *Science*, 185(4157), 1165-1167.

Cook, P. G., Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Schiff, S. L. (1995). Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, 31(3), 425-434.

Darling, W. G., Goody, D. C., MacDonald, A. M., & Morris, B. L. (2012). The practicalities of using CFCs and SF<sub>6</sub> for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry*, 27(9), 1688-1697.

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).

Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger, J. (1998). Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils. *Geoderma* 82, 295-314.

Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E., Ranger J. (1998). Mineral evolution in acid forest soils of the Strengbach catchment. *Geoderma* 82, 315-340.

Gangloff, S., Stille, P., Pierret, M.-C., Weber, T. & Chabaux, F. (2014). Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 130, 21-41

Geagea, M. L., Stille, P., Millet, M., & Perrone, T. (2007). REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment*, 373(1), 404-419.

Gerard, F., Clement, A., Fritz, B., & Crovisier, J. L. (1996). Introduction des phénomènes de transport dans le modèle thermo-cinétique KINDIS: le modèle KIRMAT. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 322(5), 377-384.



*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

- Guéguen, F., Stille, P., Geagea, M. L., & Boutin, R. (2012). Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring—Part I: Trace element analysis. *Chemosphere*, 86(10), 1013-1019.
- Guidry, M. W., & Mackenzie, F. T. (2003). Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2949-2963.
- Harnisch, J., & Eisenhauer, A. (1998). Natural CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> on Earth. *Geophysical Research Letters*, 25(13), 2401-2404.
- Heaton, T. H. E., & Vogel, J. C. (1981). "Excess air" in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50, 201-216.
- Ho, D. T., Schlosser, P., Smethie, W. M., & Simpson, H. J. (1998). Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) near a large urban area: Implications for groundwater dating. *Environmental science & technology*, 32(16), 2377-2382.
- Höhener, P., Werner, D., Balsiger, C., & Pasteris, G. (2003). Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater.
- Holbrook, W. S., Marcon, V., Bacon, A. R., Brantley, S. L., Carr, B. J., Flinchum, B. A., Flinchum, B. A., Richter, D.D., & Riebe, C. S. (2019). Links between physical and chemical weathering inferred from a 65-m-deep borehole through Earth's critical zone. *Scientific reports*, 9(1), 4495.
- Horneman, A., Stute, M., Schlosser, P., Smethie Jr, W., Santella, N., Ho, D. T., Mailloux, B., Gorman, E., Zheng, Y. & Van Geen, A. (2008). Degradation rates of CFC-11, CFC-12 and CFC-113 in anoxic shallow aquifers of Arai-hazar, Bangladesh. *Journal of contaminant hydrology*, 97(1-2), 27-41.
- International Atomic Energy Agency (2006). Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook. Internat. Atomic Energy Agency.
- Jurgens, Bryant & Bohlke, J. & Eberts, Sandra. (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data. U.S. Geol. Surv. Tech. Methods Rep.. 4-F3. 60. 10.3133/tm4F3.
- Koh, D. C., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Kim, Y. (2007). Evidence for terrigenic SF<sub>6</sub> in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 339(1-2), 93-104
- Kranz, R. (1966). Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flußspäte. *Naturwissenschaften*, 53(23), 593-600.
- Labasque, T., Chaumery, C., Aminot, A., & Kergoat, G. (2004). Spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen: re-examination of critical factors and reliability. *Marine Chemistry*, 88(1-2), 53-60.
- Labasque, T. (2006). Analyse des CFC dans les eaux souterraines. Géosciences Rennes. Cahiers techniques de Géosciences Rennes, Rennes.
- Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., & Barbecot, F. (2014). Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) and three chlorofluorocarbons (CFC-11,-12 and-113) in groundwater and an air standard. *Applied geochemistry*, 50, 118-129.

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., Probst, J.-L., & Bariac, T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of hydrology*, 242(3-4), 255-274.

Lucas, Y., Schmitt, A. D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, P., & Durand, S. (2010). Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water–rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry*, 25(11), 1644-1663.

Lucas, Y., Chabaux, F., Schaffhauser, T., Fritz, B., Ambroise, B., Ackerer, J., & Clément, A. (2017). Hydrogeochemical modeling (KIRMAT) of spring and deep borehole water compositions in the small granitic Ringelbach catchment (Vosges Mountains, France). *Applied geochemistry*, 87, 1-21.

Lucas, Y. et al., in prep. Integrating Strontium isotopes into a hydrogeochemical modelling to investigate spatial and temporal variability of spring waters geochemistry in a small catchment (Strengbach).

M'Nassri, S., Lucas, Y., Schäfer, G., Dridi, L., & Majdoub, R. (2019). Coupled hydrogeochemical modelling using KIRMAT to assess water-rock interaction in a saline aquifer in central-eastern Tunisia. *Applied geochemistry*, 102, 229-242.

Małozzewski, P., & Zuber, A. (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *Journal of hydrology*, 57(3-4), 207-231.

Molina, M. J. and F. S. Rowland (1974). "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone." *Nature* 249: 810-812.

De Montety, V., Aquilina, L., Labasque, T., Chatton, E., Fovet, O., Ruiz, L., Fourré, E. & De Dreuz, J. R. (2018). Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. *Journal of hydrology*, 560, 275-288.

Ngo, V. V., Lucas, Y., Clément, A., & Fritz, B. (2016). Modeling the impact of temperature on the saturation state and behavior of minerals in the Soultz-sous-Forêts geothermal system. *Geothermics*, 64, 196-208.

National Research Council (NRC), (2001). *Basic Research Opportunities in Earth Science*. The National Academies Press: Washington, DC.

Oster, H., Sonntag, C., & Münnich, K. O. (1996). Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32(10), 2989-3001.

Pan, Y., Weill, S., Ackerer, P., & Delay, F. (2015). A coupled stream flow and depth-integrated subsurface flow model for catchment hydrology. *Journal of Hydrology*, 530, 66-78.

Pelt, E., Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Gérard, M., & Guntzer, F. (2013). Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chemical Geology*, 341, 147-157.

Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D., & Chabaux, F. (2014). Chemical and U-Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Science*, 18(10), 3969-3985.

Plummer, L. N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J.B. & Michel, R. L. (1998). Flow of river water into a karstic limestone aquifer—2. Dating the young fraction

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied geochemistry*, 13(8), 1017-1043.

Plummer, L. N., Rupert, M. G., Busenberg, E., & Schlosser, P. (2000). Age of irrigation water in ground water from the Eastern Snake River Plain aquifer, south-central Idaho. *Groundwater*, 38(2), 264-283.

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)).

Prunier J., Chabaux F., Stille P., Pierret MC, Viville D. & Gangloff S. (2015) Monitoring of geochemical and isotopic (Sr,U) signatures in soil solutions for the evaluation of soil weathering evolution (the Strengbach case) *Chemical Geology*, 417, 289–305.

Riotte J. and Chabaux F. (1999). (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, pp. 1263-1275.

Schaffhauser, T., Chabaux, F., Ambroise, B., Lucas, Y., Stille, P., Reuschlé, T., Perrone, T., & Fritz, B. (2014). Geochemical and isotopic (U, Sr) tracing of water pathways in the granitic Ringelbach catchment (Vosges Mountains, France). *Chemical Geology*, 374, 117-127

Schaffhauser, T. (2013). Traçage et modélisation des processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant, le Ringelbach (Vosges, France) (Doctoral dissertation).

Schmitt, A. D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., & Stille, P. (2017). Calcium biogeochemical cycle at the beech tree-soil solution interface from the Strengbach CZO (NE France): insights from stable Ca and radiogenic Sr isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 91-109.

Sebol, L. A., Robertson, W. D., Busenberg, E., Plummer, L. N., Ryan, M. C., & Schiff, S. L. (2007). Evidence of CFC degradation in groundwater under pyrite-oxidizing conditions. *Journal of Hydrology*, 347(1-2), 1-12.

Spurlock, F., Burow, K. & Dubrovsky, N. (2000). "Chlorofluorocarbon dating of herbicide-containing well waters in Fresno and Tulare counties, California." *Journal of Environmental Quality* 29(2): 474-483.

Stille P., Steinmann M., Pierret M.C., Gauthier-Lafaye F., Aubert D., Probst A; Viville D. & Chabaux F. (2006). The impact of vegetation on fractionation of rare earth elements (REE) during water-rock interaction. *Journal of Geochemical exploration*. 88, 341-344.

Stille P., Steinmann M., Pierret M.C., Gauthier-Lafaye F., Chabaux F., Viville D., Pourcelot L., Matera V., Aouad G. & Aubert D. (2006). The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3217-3230.

Stille P., Pierret M.C., Steinmann M., Chabaux F., Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Viville D., Boutin R. & Morvan G. (2009). Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case) *Chemical Geology*, 264, 173-186

Sugisaki, R., and Taki, K. (1987). Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. *Geochemical Journal*, 21(1), 23-27.

Turpault, M. P., Bonnaud, P., & Dambrine, F. (1998). Dissolution rate of fluor-apatite crystals inserted in acid soils of a forested catchment (Vosges Mountains, NE France). *Mineralogical Magazine*, 62, 6.

Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M.C., & Gangloff, S. (2012). Erosion and weathering fluxes in granitic basins: the example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena*, 92, 122-129.

Warner, M.J. and Weiss, R.F. (1985). Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Res.* 32, 1485–1497);

Weill, S., Lesparre, N., Jeannot, B., & Delay, F. (2019). Variability of water transit time distributions at the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France) inferred through integrated hydrological modeling and particle tracking algorithms. Article submitted for publication.

## Electronic Annex

Figure 59: Conductivity profile of the northern slope with (a) F6 borehole, (b) F7 borehole, (c) F8 borehole and (d) Pz7 piezometer.

Figure 60: Conductivity profile of the southern slope with (a) F1a borehole, (b) F5 borehole, (c) Pz3 piezometer and (d) Pz5 piezometer

Figure 61: Plot of the water data in Si/Mg vs Na/Mg elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.

Figure 62: Plot of the water data in K/Na vs Mg/Na elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.

Figure 63: Temporal evolution of the concentration of cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) and dissolves silica (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) for the different springs from 1990 to 2016.

Figure 64: (a) <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr vs discharge and (b) (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) vs discharge diagram of springs for the Strengbach catchments.

Table 17: CFC-SF<sub>6</sub> gas concentration measured previously (2006-2007) in the Strengbach catchment in the water sample (pmol/l) and convert to the atmospheric mixing ratio (pptv).

Table 18: pH, conductivity, alkalinity and main cations of boreholes waters used in the study.

Table 19: pH, conductivity, alkalinity and main cations of piezometers waters used in the study.

Table 20: pH, conductivity, alkalinity and main cations of springs waters used in the study.

Table 21: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of boreholes waters.

Table 22: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of piezometers waters.

Table 23: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of springs waters.

Table 24: Chemical composition of materials used for borehole protection (in % of oxides) and chemical composition of the leaching from these materials (mg/L).

Table 25: Noble gas concentration (Ne, Ar and N<sub>2</sub>).

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

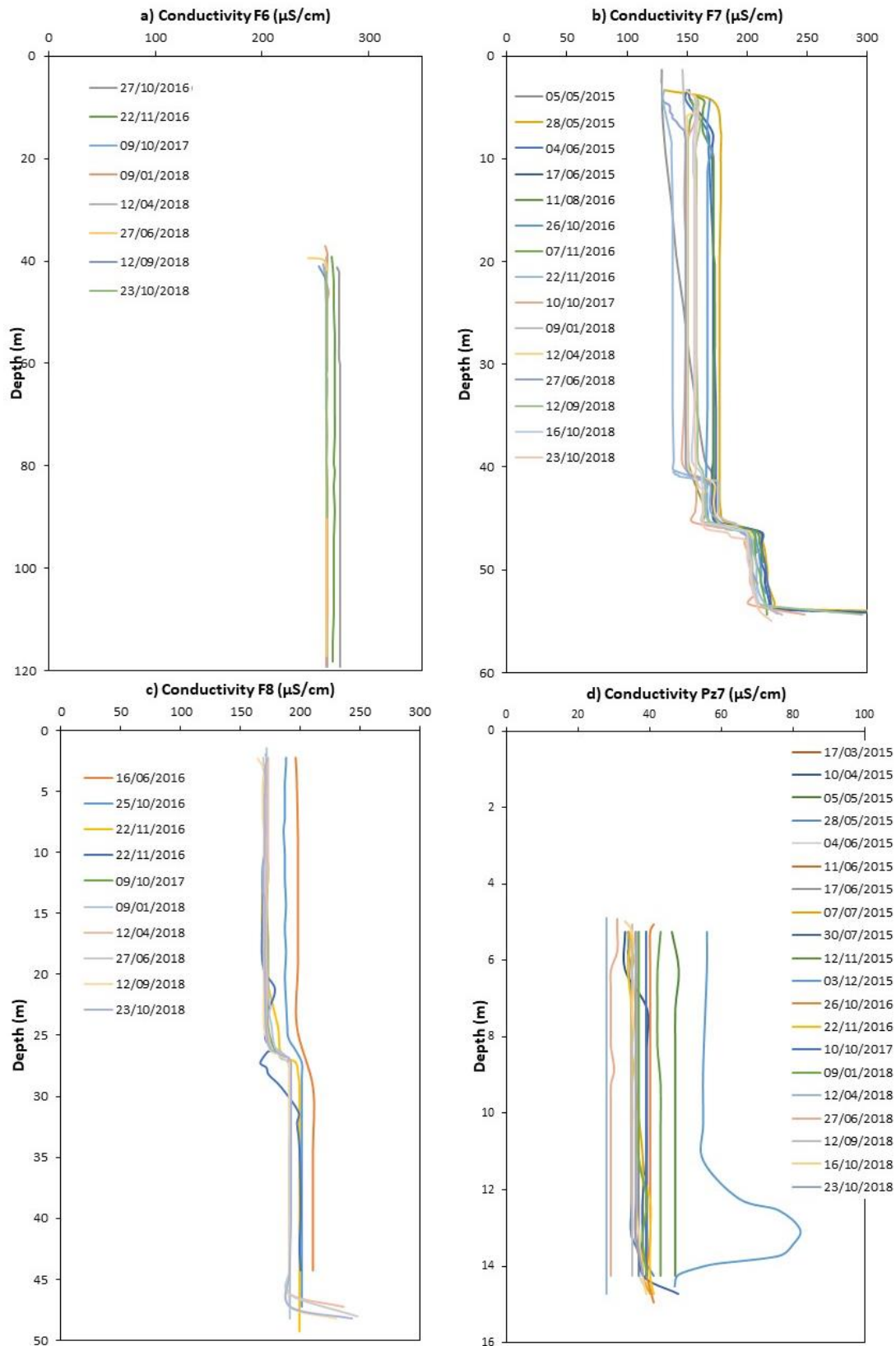


Figure 59: Conductivity profile of the northern slope with (a) F6 borehole, (b) F7 borehole, (c) F8 borehole and (d) Pz7 piezometer.

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

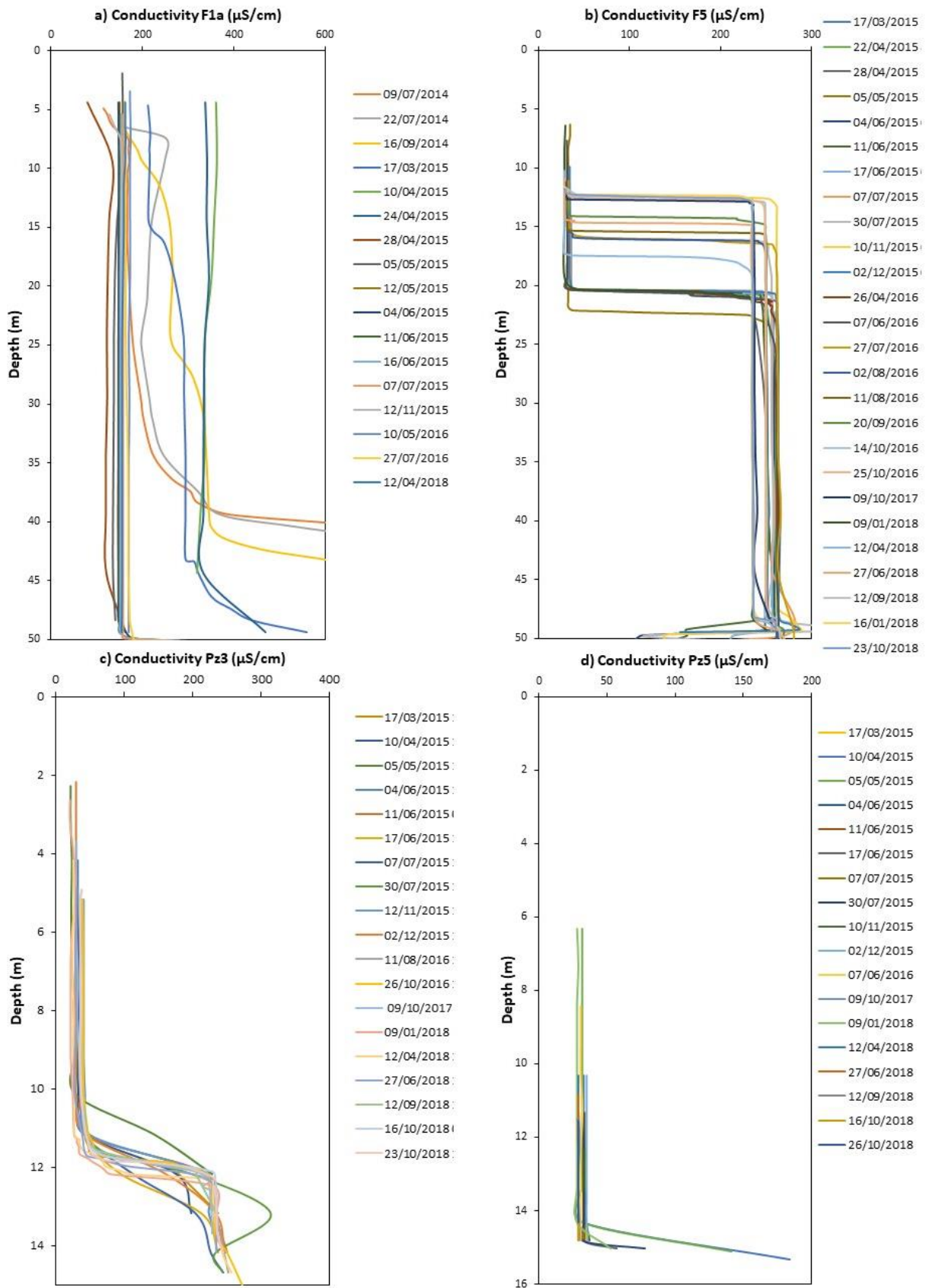


Figure 60: Conductivity profile of the southern slope with (a) F1a borehole, (b) F5 borehole, (c) Pz3 piezometer and (d) Pz5 piezometer.

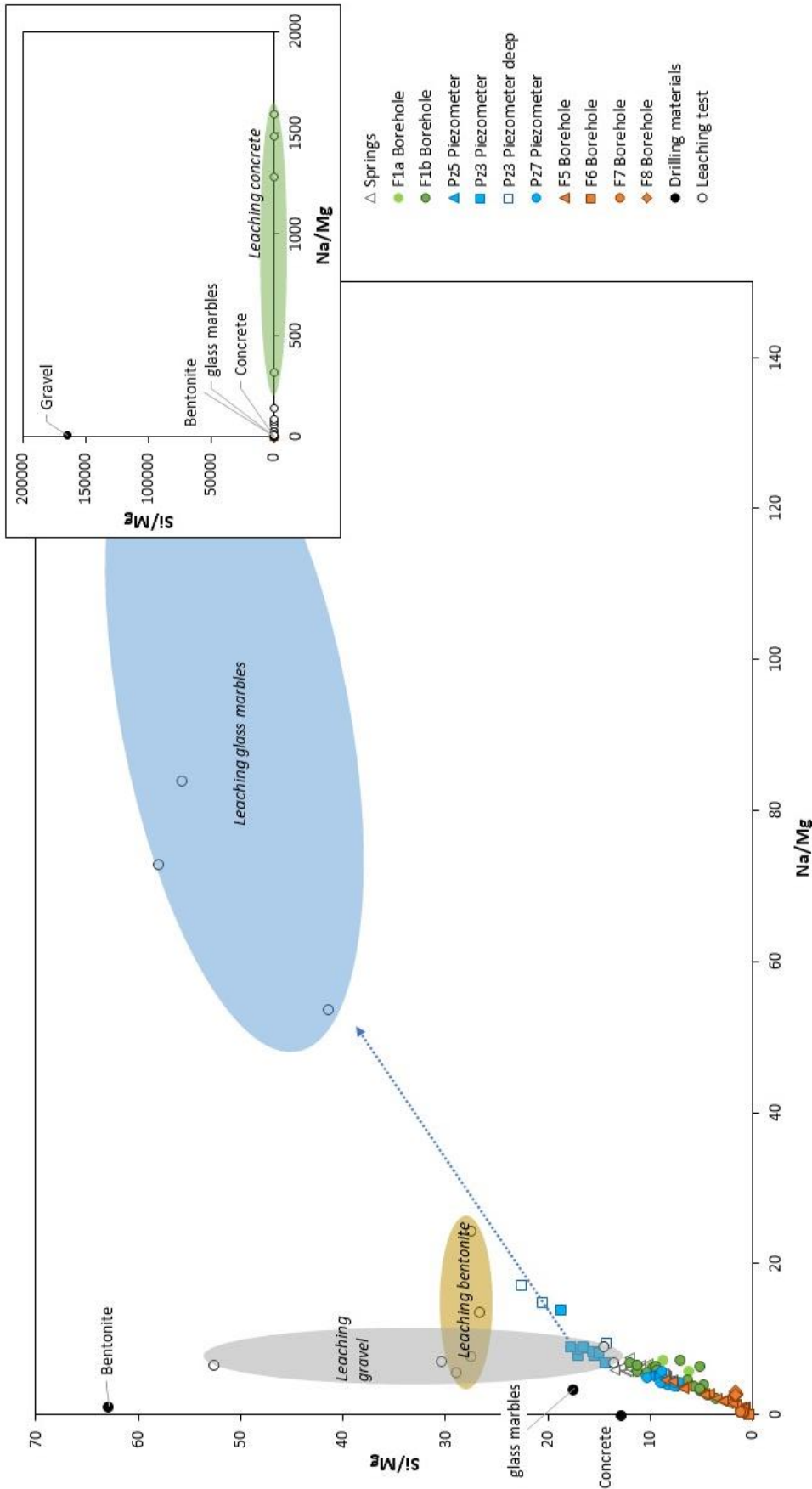


Figure 61: Plot of the water data in Si/Mg vs Na/Mg elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.

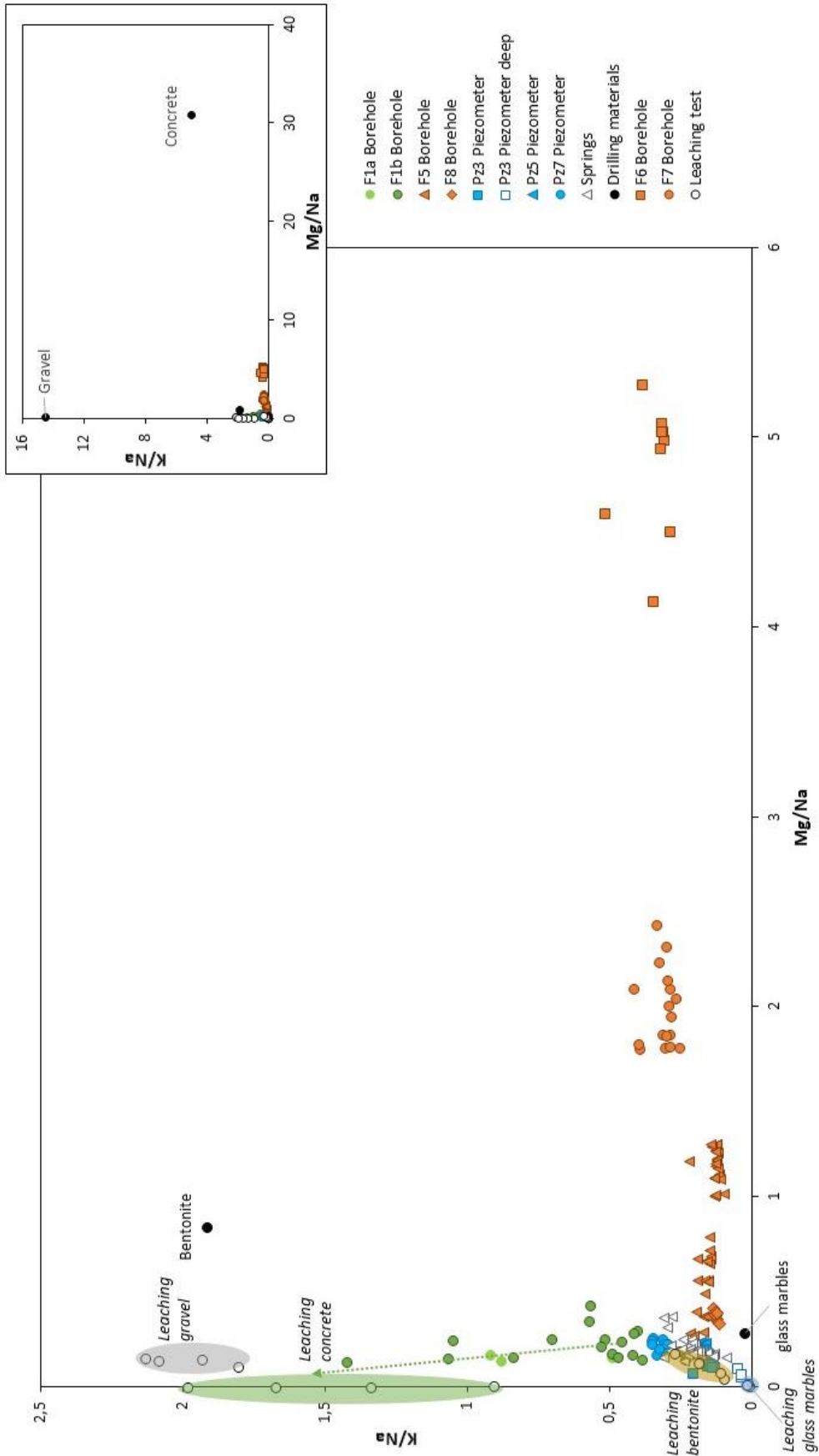


Figure 62: Plot of the water data in K/Na vs Mg/Na elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.



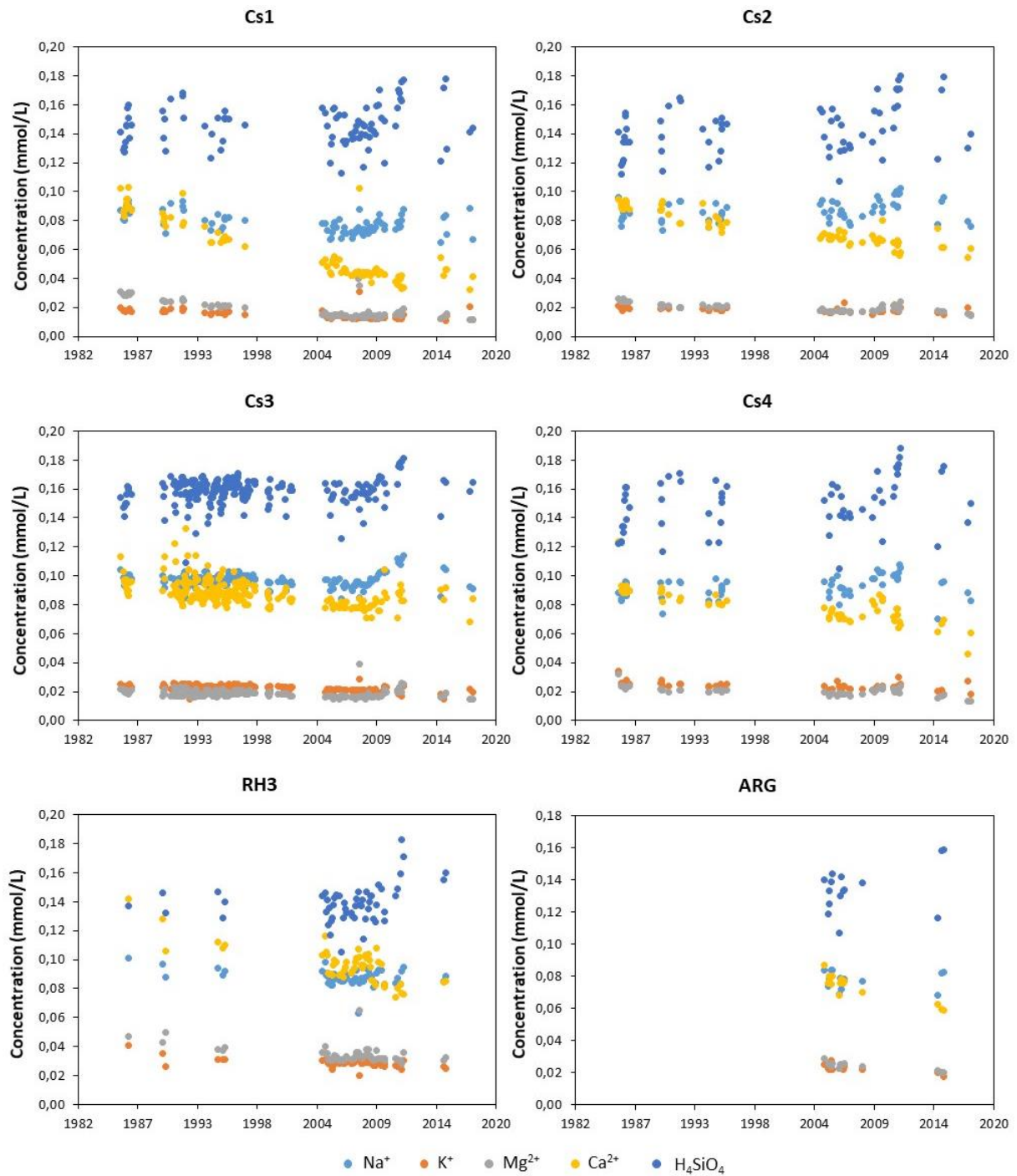


Figure 63: Temporal evolution of the concentration of cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) and dissolved silica (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) for the different springs from 1990 to 2016.

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

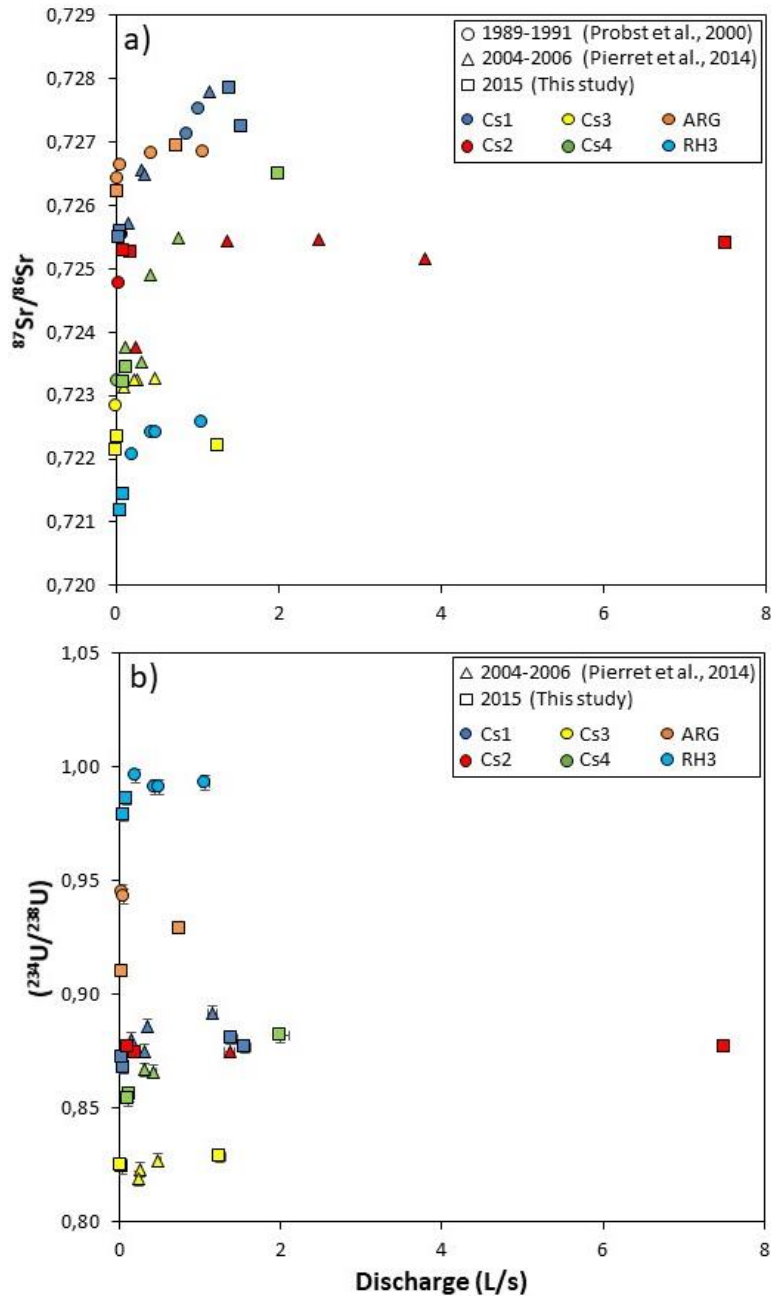


Figure 64: (a)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs discharge and (b)  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$  vs discharge diagram of springs for the Strengbach catchments.

**Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).**

**Tableau 17: CFC-SF<sub>6</sub> gas concentration measured previously (2006-2007) in the Strengbach catchment in the water sample (pmol/l) and convert to the atmospheric mixing ratio (pptv).**

Name	Date	pmol/L			pptv				
		SF6* x 10 <sup>3</sup>	CFC-12	CFC-11	CFC-113	SF6*	CFC-12	CFC-11	CFC-113
CS1	24/05/2006	2,42	3,05	-	-	6	512	-	-
CS1	26/05/2006	-	-	5,23	0,53	-	-	222	71
CS1	07/05/2007	-	2,95	5,78	0,63	-	518	258	89
CS1 dup	07/05/2007	-	2,96	5,76	0,56	-	519	256	80
CS2	04/05/2007	3,48	3,09	5,66	0,59	9	529	245	81
CS2 dup	07/05/2007	-	3,03	5,61	0,55	-	517	243	75
CS3	26/05/2006	-	2,14	4,84	0,50	-	358	205	67
CS3	07/05/2007	2,01	2,84	5,22	0,52	5	503	235	75
CS3 dup	07/05/2007	-	-	5,50	0,53	-	-	248	76
CS4	24/05/2006	2,17	2,96	-	-	5	496	-	-
CS4	26/05/2006	-	-	5,24	0,52	-	-	222	70
CS4	07/05/2007	-	-	5,63	0,58	-	-	251	82
CS4 dup	07/05/2007	-	3,03	5,63	0,64	-	532	251	90
RH3	04/05/2007	2,57	2,70	5,31	0,56	7	501	252	85

\* SF6 corrected from air excess with Ne concentration

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 18: pH, conductivity, alkalinity and main cations of boreholes waters used in the study.

Name	Depth (m)	Date	pH	Conductivity µS/cm (20°C)	Alkalinity meq/l	mmol/L					
						NH4+	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Fe3+
F1b	25	05/05/2015	7,38	102	0,883	<.d	0,124	0,130	0,031	0,419	<.d
	25	26/08/2015	6,87	39	0,131	0,017	0,142	0,033	0,021	0,076	<.d
	25	12/11/2015	6,88	51	0,286	<.d	0,154	0,072	0,024	0,119	1,77E-04
	25	02/12/2015	7,41	105	0,872	<.d	0,271	0,288	0,041	0,251	2,83E-04
	25	03/12/2015	7,02	41	0,168	<.d	0,145	0,044	0,024	0,081	1,46E-04
	20	27/10/2016	7,36	58	0,398	<.d	0,144	0,101	0,036	0,148	<.d
	20	23/11/2016	6,73	36	0,158	<.d	0,115	0,044	0,017	0,084	1,31E-05
	20	09/10/2017	6,93	48	0,265	<.d	0,126	0,057	0,030	0,112	2,32E-04
	20	09/01/2018	6,24	63	0,436	<.d	0,115	0,096	0,018	0,172	<.d
	20	24/04/2018	6,73	48	0,274	<.d	0,112	0,055	0,020	0,127	<.d
	20	23/10/2018	6,30	39	0,170	<.d	0,110	0,045	0,018	0,093	<.d
	60	05/05/2015	7,17	49	0,265	<.d	0,148	0,076	0,038	0,102	<.d
	60	26/08/2015	6,90	40	0,179	0,017	0,149	0,037	0,028	0,075	<.d
	60	12/11/2015	7,09	51	0,282	<.d	0,156	0,062	0,047	0,100	<.d
	60	02/12/2015	7,15	52	0,298	<.d	0,160	0,066	0,045	0,107	<.d
	60	03/12/2015	7,18	54	0,299	<.d	0,157	0,083	0,034	0,116	1,83E-04
	60	27/10/2016	7,29	50	0,317	<.d	0,131	0,075	0,046	0,112	1,13E-04
60	23/11/2016	6,92	55	0,364	<.d	0,141	0,080	0,061	0,123	6,92E-05	
F5	13	10/11/2015	7,93	133	1,304	<.d	0,221	0,028	0,222	0,462	<.d
	14	12/11/2015	7,30	59	0,444	<.d	0,131	0,020	0,073	0,177	<.d
	14	24/04/2018	6,47	30	0,128	<.d	0,087	0,015	0,025	0,072	<.d
	15	05/05/2015	6,44	27	0,039	<.d	0,070	0,015	0,019	0,061	<.d
	15	26/08/2015	6,99	41	0,234	0,004	0,106	0,018	0,039	0,111	2,64E-04
	15	02/12/2015	6,71	27	0,061	<.d	0,084	0,015	0,019	0,057	<.d
15	03/12/2015	6,53	30	0,058	<.d	0,081	0,015	0,018	0,064	<.d	

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

F5	15	27/10/2016	6,87	31	0,118	<l.d	0,098	0,020	0,026	0,076	1,59E-04
	15*	10/11/2015	7,15	44	0,262	<l.d	0,119	0,019	0,043	0,118	<l.d
	23	27/10/2016	7,63	82	0,759	<l.d	0,166	0,024	0,118	0,269	<l.d
	23	23/11/2016	7,54	57	0,435	<l.d	0,117	0,019	0,077	0,175	3,65E-05
	23	10/10/2017	7,15	79	0,673	<l.d	0,150	0,029	0,101	0,239	3,92E-04
	23	10/01/2018	5,97	32	0,139	<l.d	0,083	0,016	0,033	0,073	3,24E-04
	23	24/04/2018	6,85	52	0,382	<l.d	0,114	0,017	0,063	0,150	<l.d
	26	05/05/2015	6,85	43	0,228	<l.d	0,088	0,017	0,049	0,123	<l.d
	26	26/08/2015	7,37	74	0,512	0,003	0,144	0,022	0,096	0,217	<l.d
	26	10/11/2015	8,17	220	2,376	<l.d	0,318	0,037	0,390	0,757	<l.d
	26	12/11/2015	7,41	92	0,835	<l.d	0,174	0,026	0,136	0,289	<l.d
	26	02/12/2015	7,87	189	2,027	<l.d	0,277	0,034	0,331	0,649	<l.d
	26	03/12/2015	7,23	47	0,314	<l.d	0,105	0,017	0,059	0,137	<l.d
	26*	10/11/2015	7,70	82	0,688	<l.d	0,166	0,024	0,111	0,255	<l.d
	40	05/05/2015	8,11	218	2,427	<l.d	0,310	0,039	0,384	0,795	<l.d
	40	26/08/2015	7,97	142	1,464	0,002	0,227	0,030	0,227	0,487	<l.d
	40	10/11/2015	8,16	219	2,360	<l.d	0,311	0,039	0,396	0,782	<l.d
	40	12/11/2015	7,92	182	1,957	<l.d	0,274	0,034	0,324	0,654	<l.d
	40	02/12/2015	8,18	216	2,407	<l.d	0,391	0,038	0,395	0,786	<l.d
	40	03/12/2015	7,94	145	1,503	<l.d	0,222	0,029	0,243	0,498	<l.d
	40*	10/11/2015	7,63	78	0,638	<l.d	0,159	0,024	0,103	0,238	<l.d
	43	23/11/2016	8,06	205	2,403	<l.d	0,308	0,045	0,391	0,771	8,87E-05
	43	10/10/2017	8,12	218	2,321	<l.d	0,306	0,068	0,362	0,757	1,54E-03
	43	10/01/2018	7,77	203	2,278	<l.d	0,307	0,036	0,343	0,632	1,95E-03
	43	24/04/2018	8,14	212	2,300	<l.d	0,308	0,039	0,381	0,770	6,11E-04
	43	23/10/2018	7,92	214	2,369	<l.d	0,306	0,039	0,358	0,749	<l.d
	44	27/10/2016	8,08	205	2,396	<l.d	0,316	0,044	0,399	0,787	1,86E-04
	48	10/11/2015	8,04	222	2,372	<l.d	0,314	0,039	0,399	0,785	<l.d
	48	12/11/2015	7,83	171	1,819	<l.d	0,256	0,033	0,298	0,604	<l.d
	48*	10/11/2015	7,58	82	0,697	<l.d	0,165	0,024	0,112	0,258	<l.d
	49	02/12/2015	6,98	44	0,255	<l.d	0,101	0,017	0,049	0,121	<l.d

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

F6	63	27/10/2016	8,07	225	2,631	<l.d	0,156	0,054	0,647	0,730	<l.d
	63	22/11/2016	8,06	226	2,645	<l.d	0,127	0,049	0,672	0,736	<l.d
	63	09/10/2017	7,94	232	2,632	<l.d	0,129	0,066	0,592	0,733	1,76E-04
	63	09/01/2018	7,83	231	2,593	<l.d	0,131	0,037	0,590	0,629	<l.d
	64	25/04/2018	8,32	240	2,622	<l.d	0,130	0,041	0,652	0,747	<l.d
	63	23/10/2018	7,93	234	2,701	<l.d	0,129	0,041	0,637	0,739	<l.d
	45	05/05/2015	7,55	141	1,378	<l.d	0,141	0,041	0,283	0,475	<l.d
	45	26/08/2015	7,79	140	1,346	0,004	0,141	0,039	0,276	0,457	<l.d
	42	26/10/2016	7,91	121	1,227	<l.d	0,140	0,042	0,250	0,419	6,00E-05
	46	26/10/2016	7,90	156	1,661	<l.d	0,152	0,049	0,339	0,538	5,50E-05
F7	42	22/11/2016	7,67	124	1,208	<l.d	0,138	0,043	0,256	0,416	<l.d
	47	22/11/2016	7,91	170	1,802	<l.d	0,160	0,053	0,388	0,597	<l.d
	42	10/10/2017	7,72	135	1,254	<l.d	0,138	0,054	0,247	0,424	6,14E-04
	47	10/10/2017	7,86	160	1,541	<l.d	0,148	0,061	0,311	0,515	1,02E-04
	42	09/01/2018	7,42	134	1,291	<l.d	0,142	0,036	0,254	0,386	<l.d
	47	09/01/2018	7,77	161	1,623	<l.d	0,155	0,041	0,317	0,471	<l.d
	42	26/04/2018	7,96	133	1,242	<l.d	0,138	0,039	0,256	0,438	<l.d
	47	26/04/2018	8,15	164	1,604	<l.d	0,155	0,045	0,331	0,547	<l.d
	42	23/10/2018	7,53	133	1,296	<l.d	0,139	0,040	0,248	0,435	<l.d
	47	23/10/2018	7,65	137	1,339	<l.d	0,140	0,041	0,258	0,447	<l.d
F8	27	26/10/2016	7,99	155	1,766	<l.d	0,497	0,063	0,189	0,503	5,34E-05
	27	22/11/2016	7,95	159	1,859	<l.d	0,519	0,065	0,192	0,520	<l.d
	45	22/11/2016	7,97	165	1,910	<l.d	0,569	0,071	0,203	0,557	<l.d
	27	09/10/2017	7,94	156	1,671	<l.d	0,449	0,061	0,183	0,474	1,90E-04
	27	09/01/2018	8,00	153	1,607	<l.d	0,465	0,062	0,177	0,420	<l.d
	29	25/04/2018	8,29	184	1,653	<l.d	0,465	0,058	0,180	0,510	<l.d
	27	23/10/2018	8,03	153	1,645	<l.d	0,463	0,057	0,178	0,477	<l.d

\* Influence of pumping

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 19: pH, conductivity, alkalinity and main cations of piezometers waters used in the study.

Name	Depth (m)	Date	pH	Conductivity µS/cm (20°C)	Alkalinity meq/l	NH4+	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Fe3+
Pz3	7	10/04/2015	6,77	26	0,128	<l.d	0,120	0,025	0,014	0,056	<l.d
	10	05/05/2015	6,29	22	0,091	<l.d	0,074	0,013	0,011	0,053	<l.d
	11	11/06/2015	6,71	28	0,091	<l.d	0,111	0,015	0,014	0,057	7,72E-05
	10	26/08/2015	6,83	29	0,099	0,002	0,121	0,017	0,014	0,056	<l.d
	10	12/11/2015	6,82	30	0,081	<l.d	0,122	0,018	0,015	0,057	<l.d
	10	02/12/2015	6,14	19	0,045	<l.d	0,074	0,013	0,009	0,033	1,34E-04
	10	26/10/2016	6,80	29	0,084	<l.d	0,128	0,016	0,014	0,055	9,67E-05
	11	22/11/2016	6,26	24	0,074	<l.d	0,097	0,015	0,011	0,047	5,40E-04
	13	22/11/2016	8,96	134	1,404	<l.d	0,840	0,039	0,087	0,308	8,46E-06
	10	09/10/2017	6,00	28	0,082	<l.d	0,108	0,015	0,012	0,053	1,90E-04
Pz5	13	09/10/2017	9,57	187	2,101	<l.d	1,353	0,048	0,090	0,412	3,10E-04
	12	09/01/2018	5,56	21	0,067	<l.d	0,130	0,027	0,009	0,034	<l.d
	11	25/04/2018	5,92	27	0,085	<l.d	0,092	0,014	0,012	0,048	<l.d
	11	23/10/2018	5,71	31	0,080	<l.d	0,121	0,016	0,013	0,058	<l.d
	13	23/10/2018	9,53	184	1,978	<l.d	1,324	0,043	0,076	0,385	<l.d
	11	05/05/2015	6,16	26	0,047	<l.d	0,072	0,013	0,017	0,058	<l.d
	15	10/11/2015	6,50	29	0,078	<l.d	0,091	0,016	0,020	0,062	<l.d
	15	12/11/2015	6,72	29	0,064	<l.d	0,089	0,015	0,020	0,060	<l.d
	13	02/12/2015	6,57	28	0,072	<l.d	0,089	0,015	0,020	0,060	<l.d
	13	23/11/2016	6,46	26	0,053	<l.d	0,086	0,014	0,017	0,053	<l.d
Pz7	13	10/10/2017	6,37	28	0,052	<l.d	0,087	0,015	0,017	0,054	4,45E-04
	13	10/01/2018	5,56	26	0,042	<l.d	0,088	0,020	0,017	0,045	<l.d
	14	24/04/2018	6,02	24	0,073	<l.d	0,080	0,014	0,016	0,049	<l.d
	14	23/10/2018	6,04	30	0,048	<l.d	0,083	0,014	0,017	0,056	<l.d
	7	10/04/2015	6,60	29	0,076	<l.d	0,089	0,028	0,018	0,058	<l.d

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

10	05/05/2015	6,60	31	0,079	<l.d	0,098	0,030	0,021	0,062	5,54E-04
8	01/06/2015	6,40	30	0,069	<l.d	0,079	0,024	0,020	0,060	<l.d
12	26/08/2015	6,62	35	0,063	0,005	0,095	0,033	0,024	0,070	<l.d
12	12/11/2015	6,78	40	0,094	<l.d	0,109	0,038	0,027	0,081	<l.d
12	03/12/2015	6,72	48	0,081	<l.d	0,133	0,039	0,030	0,101	<l.d
14	26/10/2016	6,44	32	0,047	<l.d	0,089	0,028	0,022	0,066	2,62E-04
13	22/11/2016	6,37	32	0,046	<l.d	0,090	0,027	0,020	0,065	1,93E-04
12	10/10/2017	6,05	36	0,049	<l.d	0,097	0,029	0,022	0,070	3,97E-04
13	09/01/2018	5,71	32	0,066	<l.d	0,110	0,037	0,019	0,055	4,22E-04
13	26/04/2018	6,07	27	0,064	<l.d	0,079	0,025	0,016	0,051	3,19E-04
13	23/10/2018	5,98	35	0,056	<l.d	0,094	0,032	0,021	0,072	<l.d



Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 20: pH, conductivity, alkalinity and main cations of springs waters used in the study.

Name	Date	pH	Conductivity µS/cm (20°C)	Alkalinity meq/l	mmol/L					
					NH4+	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Fe3+
ARG	05/05/2015	5,85	29	0,037	<l.d	0,068	0,020	0,021	0,063	<l.d
	26/08/2015	6,70	29	0,070	0,003	0,082	0,020	0,020	0,060	<l.d
CS1	10/11/2015	6,56	29	0,058	<l.d	0,082	0,018	0,020	0,059	<l.d
	05/05/2015	5,33	24	0,009	<l.d	0,065	0,012	0,012	0,054	<l.d
	26/08/2015	6,51	23	0,053	0,004	0,082	0,012	0,013	0,042	<l.d
	10/11/2015	6,42	24	0,040	<l.d	0,084	0,011	0,014	0,046	6,98E-04
CS2	02/12/2015	5,73	25	0,016	<l.d	0,071	0,014	0,015	0,046	1,17E-04
	10/01/2018	5,29	22	0,008	<l.d	0,088	0,021	0,012	0,032	3,89E-04
	24/04/2018	6,11	20	0,024	<l.d	0,067	0,011	0,012	0,041	<l.d
	23/10/2018	6,14	23	0,052	<l.d	0,081	0,012	0,014	0,051	<l.d
	05/05/2015	6,14	31	0,038	<l.d	0,077	0,016	0,018	0,074	<l.d
	26/08/2015	6,65	30	0,048	<l.d	0,093	0,017	0,017	0,061	<l.d
	10/11/2015	6,58	30	0,049	<l.d	0,096	0,015	0,017	0,062	<l.d
	10/01/2018	5,54	28	0,034	<l.d	0,080	0,020	0,015	0,055	<l.d
CS3	24/04/2018	6,26	26	0,050	<l.d	0,076	0,015	0,014	0,061	<l.d
	23/10/2018	5,69	29	0,052	<l.d	0,094	0,017	0,016	0,064	<l.d
	05/05/2015	6,53	34	0,064	<l.d	0,085	0,019	0,017	0,091	<l.d
	26/08/2015	6,49	35	0,089	0,004	0,106	0,015	0,017	0,083	<l.d
	10/11/2015	6,70	38	0,087	<l.d	0,105	0,019	0,019	0,092	<l.d
CS4	10/01/2018	5,68	33	0,052	<l.d	0,093	0,022	0,015	0,068	<l.d
	24/04/2018	6,46	33	0,075	<l.d	0,091	0,020	0,015	0,084	<l.d
	23/10/2018	6,46	31	0,095	<l.d	0,102	0,009	0,016	0,086	<l.d
	05/05/2015	6,01	27	0,036	<l.d	0,071	0,020	0,015	0,061	<l.d
	26/08/2015	6,74	31	0,081	0,001	0,096	0,021	0,017	0,067	<l.d
	10/11/2015	6,70	32	0,064	<l.d	0,096	0,018	0,017	0,070	<l.d
RH3	10/01/2018	5,46	26	0,036	<l.d	0,089	0,027	0,013	0,046	<l.d
	24/04/2018	6,33	27	0,060	<l.d	0,083	0,019	0,014	0,060	<l.d
	23/10/2018	5,93	31	0,070	<l.d	0,094	0,020	0,016	0,070	<l.d
	26/08/2015	6,59	36	0,022	0,013	0,085	0,026	0,030	0,085	<l.d
	10/11/2015	6,84	38	0,105	<l.d	0,088	0,025	0,033	0,085	<l.d

Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 21: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of boreholes waters.

Name	Depth (m)	Date	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	Si	ppm C			ppb		
								NPOC	Al	Mn	Ba	NPOC	Al
F1b	25	05/05/2015	0,039	0,075	0,047	1,06E-04	0,144	1,05	8,54	131	50,2		
	25	26/08/2015	0,038	0,059	0,048	4,38E-03	0,235	-	2,10	7,61	35,1		
	25	12/11/2015	0,038	0,066	0,050	3,12E-03	0,223	0,77	4,00	13,9	33,6		
	25	02/12/2015	0,037	0,073	0,054	2,09E-03	0,208	1,62	5,05	28,1	63,5		
	25	03/12/2015	0,040	0,068	0,050	4,13E-03	0,224	0,40	1,44	7,67	36,1		
	20	27/10/2016	0,037	0,066	0,052	2,76E-03	0,206	0,83	2,10	11,4	52,5		
	20	23/11/2016	0,035	0,055	0,044	3,72E-03	0,196	0,56	5,50	4,97	27,3		
	20	09/10/2017	0,035	0,056	0,047	3,15E-03	0,206	0,66	<l.d	5,83	48,2		
	20	09/01/2018	0,028	0,079	0,042	1,04E-03	0,177	0,95	26,00	53,8	35,2		
	20	24/04/2018	0,037	0,054	0,046	3,48E-03	0,204	0,64	5,00	8,39	37,5		
	20	23/10/2018	0,035	0,053	0,044	3,30E-03	0,206	0,55	-	-	30,4		
	60	05/05/2015	0,038	0,062	0,051	1,92E-03	0,248	0,53	1,90	28,0	27,3		
	60	26/08/2015	0,039	0,056	0,050	4,43E-03	0,251	-	2,00	13,4	29,6		
	60	12/11/2015	0,039	0,069	0,053	3,29E-03	0,231	0,64	3,10	29,6	33,2		
	60	02/12/2015	0,039	0,070	0,053	2,04E-03	0,226	0,71	1,51	22,7	34,8		
F5	60	03/12/2015	0,039	0,078	0,050	2,86E-03	0,212	0,61	2,62	23,9	37,3		
	60	27/10/2016	0,037	0,061	0,051	2,80E-03	0,201	0,70	2,40	18,8	39,7		
	60	23/11/2016	0,038	0,060	0,052	3,26E-03	0,209	0,72	3,60	22,5	37,6		
	13	10/11/2015	0,044	0,018	0,059	6,72E-04	0,245	0,32	1,20	123	189		
	14	12/11/2015	0,039	0,030	0,049	9,93E-04	0,197	0,35	2,10	114	132		
	14	24/04/2018	0,040	0,033	0,049	1,26E-03	0,168	0,53	14,70	12,1	73,4		
	15	05/05/2015	0,036	0,040	0,053	7,95E-05	0,132	0,51	6,57	15,7	67,9		
	15	26/08/2015	0,043	0,033	0,054	1,15E-03	0,182	-	4,80	39,1	106		
	15	02/12/2015	0,042	0,038	0,053	7,64E-04	0,157	0,37	3,74	8,56	72,8		
	15	03/12/2015	0,041	0,039	0,054	2,51E-04	0,144	0,40	3,28	8,74	69,8		

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

F5	15	27/10/2016	0,047	0,035	0,052	1,17E-03	0,166	0,35	10,60	13,2	73,3
	15*	10/11/2015	0,035	0,029	0,042	1,07E-03	0,181	0,35	2,30	107	136
	23	27/10/2016	0,043	0,026	0,058	1,30E-03	0,192	0,30	<l.d	32,3	126
	23	23/11/2016	0,039	0,031	0,052	1,13E-03	0,189	0,33	1,90	34,1	95,2
	23	10/10/2017	0,041	0,023	0,053	1,37E-03	0,197	0,27	<l.d	20,5	120
	23	10/01/2018	0,034	0,035	0,050	1,04E-03	0,153	0,51	39,00	21,8	71,8
	23	24/04/2018	0,039	0,030	0,052	1,11E-03	0,184	0,38	5,70	21,4	95,5
	26	05/05/2015	0,036	0,037	0,056	4,64E-05	0,147	0,47	6,85	35,6	70,8
	26	26/08/2015	0,115	0,029	0,054	1,19E-03	0,214	-	0,40	90,4	131
	26	10/11/2015	0,044	<l.d	0,064	5,15E-04	0,314	0,18	0,30	194	247
	26	12/11/2015	0,045	0,027	0,057	1,06E-03	0,225	0,37	0,60	130	155
	26	02/12/2015	0,045	0,007	0,064	3,97E-04	0,289	0,33	1,62	148	186
	26	03/12/2015	0,041	0,034	0,053	1,90E-04	0,179	0,35	2,07	46,0	78,9
	26*	10/11/2015	0,044	0,032	0,058	1,93E-03	0,206	0,41	0,40	128	178
	40	05/05/2015	0,044	0,005	0,064	4,67E-04	0,319	0,14	2,65	205	218
	40	26/08/2015	0,045	0,015	0,060	7,68E-04	0,262	-	0,30	147	177
	40	10/11/2015	0,046	<l.d	0,065	4,01E-04	0,311	0,27	<l.d	212	236
	40	12/11/2015	0,044	0,010	0,063	4,48E-04	0,287	0,22	<l.d	187	213
	40	02/12/2015	0,045	0,004	0,067	4,22E-04	0,313	0,23	0,12	177	205
	40	03/12/2015	0,043	0,015	0,060	8,12E-05	0,251	0,24	1,05	123	152
	40*	10/11/2015	0,045	0,032	0,057	1,64E-03	0,205	0,42	1,40	123	169
	43	23/11/2016	0,045	<l.d	0,065	3,96E-04	0,314	0,16	<l.d	154	172
	43	10/10/2017	0,044	<l.d	0,064	4,09E-04	0,320	0,14	<l.d	185	216
	43	10/01/2018	0,044	<l.d	0,065	4,53E-04	0,341	0,15	2,00	203	218
	43	24/04/2018	0,046	<l.d	0,067	5,07E-04	0,328	0,19	3,00	211	227
	43	23/10/2018	0,044	<l.d	0,064	3,93E-04	0,319	0,13	-	-	203
	44	27/10/2016	0,046	<l.d	0,067	3,52E-04	0,312	0,19	<l.d	165	185
	48	10/11/2015	0,046	<l.d	0,066	5,68E-04	0,312	0,26	<l.d	217	237
	48	12/11/2015	0,045	0,012	0,063	4,58E-04	0,277	0,22	<l.d	180	207
	48*	10/11/2015	0,044	0,030	0,057	1,64E-03	0,208	0,33	0,70	133	175

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

	49	02/12/2015	0,041	0,034	0,053	1,10E-04	0,173	0,50	3,02	42,1	89,8
F6	63	27/10/2016	0,061	0,012	0,065	3,17E-04	0,168	0,24	<l,d	1,89	153
F6	63	22/11/2016	0,059	<l,d	0,063	5,43E-05	0,153	0,22	0,90	0,25	121
	63	09/10/2017	0,060	<l,d	0,062	-7,44E-07	0,156	0,19	<l,d	0,16	154
	63	09/01/2018	0,060	0,009	0,063	1,50E-04	0,173	0,20	1,00	63,8	163
	64	25/04/2018	0,062	<l,d	0,065	<l,d	0,159	0,28	0,30	0,52	164
	63	23/10/2018	0,060	<l,d	0,063	7,71E-05	0,154	0,15	-	-	148
F7	45	05/05/2015	0,055	0,054	0,060	4,20E-04	0,234	0,43	0,61	0,53	335
	45	26/08/2015	0,054	0,054	0,059	2,47E-03	0,272	-	<l,d	0,08	357
	42	26/10/2016	0,057	0,061	0,062	2,63E-03	0,260	0,36	<l,d	0,21	291
	46	26/10/2016	0,057	0,053	0,063	1,97E-03	0,275	0,23	0,70	0,72	306
	42	22/11/2016	0,057	0,059	0,059	3,06E-03	0,269	0,39	5,40	0,12	240
	47	22/11/2016	0,057	0,050	0,064	1,71E-03	0,276	0,25	<l,d	0,06	214
	42	10/10/2017	0,050	0,053	0,054	2,77E-03	0,277	0,30	<l,d	0,39	334
	47	10/10/2017	0,055	0,053	0,060	2,16E-03	0,281	0,23	-	-	338
	42	09/01/2018	0,055	0,052	0,058	3,06E-03	0,290	0,47	4,00	0,16	367
	47	09/01/2018	0,055	0,051	0,060	2,47E-03	0,301	0,26	3,00	0,16	381
	42	26/04/2018	0,054	0,051	0,059	2,79E-03	0,273	0,54	1,40	5,35	343
	47	26/04/2018	0,057	0,053	0,062	2,12E-03	0,286	0,24	0,60	8,55	377
	42	23/10/2018	0,054	0,057	0,059	2,67E-03	0,274	0,30	-	-	331
	47	23/10/2018	0,054	0,056	0,059	2,52E-03	0,273	0,33	-	-	322
F8	27	26/10/2016	0,048	0,026	0,035	7,51E-04	0,301	0,21	1,60	0,37	308
	27	22/11/2016	0,047	0,022	0,031	6,48E-04	0,310	0,18	5,30	1,35	252
	45	22/11/2016	0,048	0,016	0,028	5,33E-04	0,318	0,24	0,70	0,14	211
	27	09/10/2017	0,048	0,027	0,037	9,90E-04	0,303	0,20	-	-	367
	27	09/01/2018	0,049	0,032	0,038	1,09E-03	0,320	0,28	12,00	0,16	419
	29	25/04/2018	0,049	0,030	0,038	8,17E-04	0,311	0,27	2,30	0,54	401
	27	23/10/2018	0,047	0,029	0,037	9,25E-04	0,304	0,19	-	-	375

\* Influence of pumping

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

*Tableau 22: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of piezometers waters.*

Name	Depth (m)	Date	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	P	Si	NPOC ppm C	Al	Mn	Ba
Pz3	7	10/04/2015	0,049	0,026	0,039		0,213	1,06	20,60	6,17	25,4
	10	05/05/2015	0,028	0,021	0,034	5,71E-04	0,153	1,16	14,00	7,04	21,6
	11	11/06/2015	0,038	0,027	0,049		0,216	0,77	19,70	6,28	27,2
	10	26/08/2015	0,041	0,041	0,050	1,98E-03	0,220	-	18,20	6,61	27,7
	10	12/11/2015	0,041	0,046	0,050	2,15E-03	0,220	0,56	20,00	6,31	27,9
	10	02/12/2015	0,031	0,020	0,036	2,26E-04	0,143	1,19	17,72	9,24	17,8
	10	26/10/2016	0,041	0,046	0,051	2,02E-03	0,229	0,58	17,50	5,62	28,2
	11	22/11/2016	0,032	0,028	0,038	2,37E-03	0,178	1,02	25,10	5,81	23,1
	13	22/11/2016	0,052	0,055	0,062	8,72E-03	1,232	0,43	5,40	0,45	122
	10	09/10/2017	0,035	0,032	0,042	2,27E-03	0,209	0,70	5,00	6,63	30,7
Pz5	13	09/10/2017	0,054	0,055	0,066	9,93E-03	1,840	0,44	30,00	0,50	161
	12	09/01/2018	0,031	0,021	0,029	2,19E-03	0,174	1,21	60,00	6,89	22,5
	11	25/04/2018	0,032	0,028	0,038	1,73E-03	0,195	0,89	42,50	6,75	26,1
	11	23/10/2018	0,038	0,040	0,048	2,16E-03	0,232	0,53	-	-	26,6
	13	23/10/2018	0,052	0,056	0,067	9,38E-03	1,713	0,39	-	-	164
	11	05/05/2015	0,035	0,044	0,050	2,98E-05	0,132	0,49	8,22	35,80	84,1
	15	10/11/2015	0,043	0,039	0,053	1,49E-03	0,165	0,39	10,80	10,76	78,7
	15	12/11/2015	0,043	0,038	0,052	1,63E-03	0,165	0,42	17,20	8,07	81,3
	13	02/12/2015	0,041	0,037	0,052	4,60E-04	0,163	0,36	2,78	5,18	75,2
	13	23/11/2016	0,039	0,036	0,048	1,80E-03	0,161	0,39	15,20	8,63	68,1
PZ7	13	10/10/2017	0,043	0,033	0,049	1,66E-03	0,165	0,51	2,00	4,10	87,8
	13	10/01/2018	0,034	0,037	0,049	1,63E-03	0,147	0,55	41,00	9,65	71,1
	14	24/04/2018	0,038	0,035	0,048	1,63E-03	0,165	0,47	28,70	9,83	72,7
	14	23/10/2018	0,038	0,035	0,047	1,56E-03	0,168	0,35	-	-	67,4
	7	10/04/2015	0,042	0,057	0,041		0,162	1,91	35,00	14,40	118

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

Pz7	10	05/05/2015	0,042	0,070	0,044	2,33E-04	0,174	1,83	25,00	28,30	119
	8	01/06/2015	0,044	0,045	0,049		0,169	1,66	28,90	7,24	134
	12	26/08/2015	0,050	0,084	0,055	2,37E-03	0,175	-	28,30	10,66	133
	12	12/11/2015	0,044	0,099	0,055	1,29E-03	0,220	0,90	24,30	16,77	168
	12	03/12/2015	0,044	0,175	0,059	7,09E-04	0,215	0,95	8,26	18,10	183
	14	26/10/2016	0,046	0,084	0,056	2,48E-03	0,171	0,77	33,80	9,75	109
	13	22/11/2016	0,040	0,084	0,048	2,67E-03	0,176	1,06	30,60	7,84	102
	12	10/10/2017	0,036	0,115	0,044	2,40E-03	0,168	0,89	5,00	9,29	114
	13	09/01/2018	0,040	0,084	0,039	2,73E-03	0,163	2,06	78,00	20,13	115
	13	26/04/2018	0,041	0,041	0,042	3,10E-03	0,160	1,85	74,60	6,88	92,6
	13	23/10/2018	0,041	0,079	0,053	2,59E-03	0,189	0,91	-	-	126

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

*Tableau 23: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of springs waters.*

Name	Date	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	Si	NPOC	Al	Mn	Ba
ARG	05/05/2015	0,042	0,077	0,040	3,37E-04	0,116	0,99	11,10	3,87	75,6
	26/08/2015	0,040	0,049	0,047	2,42E-03	0,158	-	15,30	2,64	65,5
	10/11/2015	0,043	0,054	0,055	2,52E-03	0,159	0,64	11,90	2,53	67,6
CS1	05/05/2015	0,039	0,060	0,040	1,22E-04	0,121	0,74	36,60	37,90	11,9
	26/08/2015	0,039	0,046	0,041	1,02E-03	0,172	-	4,60	15,97	7,76
	10/11/2015	0,041	0,045	0,046	1,15E-03	0,178	0,55	7,00	14,85	8,46
CS2	02/12/2015	0,043	0,068	0,039	1,97E-04	0,129	0,73	24,60	31,00	12,7
	10/01/2018	0,036	0,048	0,036	9,52E-04	0,141	0,84	105,00	26,91	11,3
	24/04/2018	0,035	0,042	0,036	8,30E-04	0,144	0,86	-	-	10,8
CS3	23/10/2018	0,036	0,041	0,037	9,25E-04	0,184	0,46	-	-	10,8
	05/05/2015	0,039	0,095	0,044	1,06E-04	0,123	0,62	8,02	8,20	52,5
	26/08/2015	0,043	0,079	0,044	1,60E-03	0,170	-	18,00	6,08	57,7
CS4	10/11/2015	0,042	0,077	0,045	1,73E-03	0,180	0,40	17,40	5,79	60,4
	10/01/2018	0,035	0,078	0,041	1,78E-03	0,130	0,67	39,00	7,69	51,8
	24/04/2018	0,039	0,058	0,042	1,80E-03	0,140	0,67	-	-	-
CS3	23/10/2018	0,041	0,072	0,043	1,63E-03	0,186	0,35	-	-	58,2
	05/05/2015	0,039	0,104	0,046	8,08E-04	0,141	0,80	11,92	4,50	16,6
	26/08/2015	0,048	0,098	0,044	1,92E-03	0,166	-	5,68	1,39	16,4
CS4	10/11/2015	0,052	0,121	0,047	2,05E-03	0,165	0,61	4,30	1,21	20,1
	10/01/2018	0,038	0,100	0,042	3,00E-03	0,158	0,66	22,00	4,89	18,9
	24/04/2018	0,041	0,095	0,044	2,97E-03	0,164	0,82	-	-	-
CS4	23/10/2018	0,043	0,069	0,041	1,87E-03	0,170	0,42	-	-	15,2
	05/05/2015	0,034	0,072	0,041	3,10E-04	0,120	1,11	27,33	11,30	68,5
	26/08/2015	0,044	0,071	0,045	2,44E-03	0,172	-	12,30	3,82	135

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

	10/11/2015	0,045	0,078	0,049	2,64E-03	0,176	0,55	9,80	3,38	147
	10/01/2018	0,038	0,057	0,037	1,73E-03	0,137	1,14	50,00	9,39	71,5
	24/04/2018	0,039	0,056	0,041	2,19E-03	0,150	0,84	-	-	-
	23/10/2018	0,042	0,068	0,042	2,59E-03	0,183	0,44	-	-	125
RH3	26/08/2015	0,043	0,074	0,057	2,54E-03	0,155	-	7,40	2,09	112
	10/11/2015	0,044	0,088	0,059	2,55E-03	0,160	0,87	6,40	2,61	121



Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).

Tableau 24: Chemical composition of materials used for borehole protection (in % of oxides) and chemical composition of the leaching from these materials (mg/L).

Type	Name	%										
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Materials	Gravel	99,0	0,37	0,01	0,01	<l.d	0,0004	0,032	0,01	0,087	0,015	
	Concrete	18,8	4,76	1,48	53,1	3,23	0,0534	0,251	0,048	0,239	0,478	
	Glass marbles	703	70,3	1,22	4,03	9,12	0,12	0,0056	0,031	14,1	0,336	
	Bentonite	55,7	23,0	0,887	0,69	6,32	0,0173	1,32	1,05	2,01	0,083	
Type	Name	Timing Hours	mg/l									
			Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Na	K	P
Leaching	Gravel	1	1,02	0,084	0,071	0,186	0,01	0,002	<l.d	0,649	1,17	0,027
		24	1,28	0,059	0,095	0,260	0,01	0,004	<l.d	0,669	1,29	0,059
	Concrete	96	2,67	0,075	0,088	0,215	0,01	0,003	<l.d	0,635	1,32	0,050
		240	5,03	0,143	0,096	0,258	0,02	0,004	0,005	0,639	1,36	0,058
Glass marbles	Concrete	1	0,31	0,020	0,010	455	0,04	0,005	3,13	2,82	<l.d	
		24	0,31	0,229	0,005	452	0,02	<l.d	7,38	9,85	<l.d	
	Bentonite	96	0,40	0,639	0,008	461	0,03	<l.d	10,3	17,1	<l.d	
		240	0,29	0,400	0,008	426	0,01	<l.d	12,7	25,2	<l.d	
Bentonite	Glass marbles	1	38,9	0,040	0,726	1,37	0,01	<l.d	102	0,64	0,020	
		24	96,4	0,089	2,34	8,33	0,03	0,002	126	1,25	0,021	
	Bentonite	96	153	0,092	2,65	13,4	0,05	0,004	193	2,51	0,028	
		240	225	0,125	4,05	15,9	0,08	0,007	340	4,31	0,034	
Bentonite	Bentonite	1	213	130	7,76	9,27	54,00	0,060	190	17,6	0,9	
		24	443	268	16,7	9,69	109	0,126	227	24,5	1,1	
	Bentonite	96	785	479	28,6	14,3	192	0,245	223	40,8	1,5	
		240	1211	769	41,9	20,7	289	0,331	239	64,0	1,8	

*Chapitre IV: Chemical concentrations, Sr, Nd, U isotopes ratios and gas tracers (CFC, SF<sub>6</sub>, Noble gases) concentrations in groundwater of the Strengbach granitic catchment (NE France).*

Tableau 25: Noble gas concentration (Ne, Ar and N<sub>2</sub>).

Type	Name	Depth (m)	Date	Ne (mol/L)	Ar (mol/L)	N <sub>2</sub> (mol/L)	
				x 10 <sup>8</sup>	x 10 <sup>5</sup>	x 10 <sup>4</sup>	
Boreholes	F1b	20	23/11/2016	1.11	1.71	7.12	
		25	05/05/2015	0.82	1.53	5.86	
		25	26/08/2015	0.81	1.43	5.56	
		60	05/05/2015	0.69	1.46	5.38	
		60	26/08/2015	0.57	1.28	4.55	
		60	23/11/2016	1.08	1.70	7.04	
	F5	15	05/05/2015	0.95	1.65	6.80	
		15	26/08/2015	0.83	1.36	5.15	
		23	23/11/2016	0.92	1.71	6.96	
		23	24/04/2018	0.81	1.54	5.91	
		26	26/08/2015	0.93	1.69	6.65	
		40	05/05/2015	0.83	1.52	5.75	
		40	26/08/2015	0.79	1.39	5.37	
		43	23/11/2016	1.01	1.77	7.38	
		43	24/04/2018	0.90	1.72	6.43	
		F6	63	22/11/2016	1.05	1.82	7.66
	64		25/04/2018	0.84	1.73	6.45	
	45		05/05/2015	0.94	1.60	6.20	
	F7	45	26/08/2015	0.95	1.68	6.80	
		42	22/11/2016	0.95	1.56	6.18	
		47	22/11/2016	1.15	1.76	7.52	
F8	47	26/04/2018	0.90	1.60	6.46		
	27	22/11/2016	0.90	1.89	8.40		
		29	25/04/2018	1.19	1.78	7.53	
	Piezometers	Pz3	10	05/05/2015	0.88	1.53	6.01
11			26/08/2015	0.93	1.53	6.08	
11			22/11/2016	0.74	1.25	4.92	
Pz5		11	05/05/2015	0.70	1.55	5.43	
		13	23/11/2016	1.17	1.63	6.55	
		14	24/04/2018	0.68	1.45	5.69	
Pz7		10	05/05/2015	0.82	1.51	5.64	
		12	26/08/2015	0.66	1.22	4.52	
		13	22/11/2016	0.86	1.44	5.71	
Springs		ARG		05/05/2015	0.69	1.52	5.63
				26/08/2015	0.76	1.32	4.87
		CS1		05/05/2015	1.02	1.53	6.51
			26/08/2015	0.76	1.32	5.09	
	CS2		05/05/2015	0.69	1.50	5.44	
			26/08/2015	0.86	1.52	6.02	
	CS3		05/05/2015	0.74	1.45	5.38	
			26/08/2015	0.75	1.22	4.49	
	CS4		05/05/2015	0.88	1.53	5.65	
			26/08/2015	0.80	1.50	5.47	



# Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du $^4\text{He}$ , $^{14}\text{C}$ et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique

---

*Ce chapitre de thèse est rédigé en anglais sous forme d'article. Il présente les données en  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$ , gaz noble et isotopes stables de l'eau des eaux de forage du bassin versant du Strengbach, puis propose une estimation des temps de résidence de ces eaux et un schéma de circulation.*

---



Table des matières :

Abstract: .....	197
1. Introduction.....	198
2. Material and methods.....	199
2.1. Site presentation .....	199
2.2. Groundwater sampling.....	200
2.3. Analytical procedures and data treatment .....	201
3. Results .....	202
3.1. Dissolved gases: He, CH <sub>4</sub> , Ar, Ne, O <sub>2</sub> , and N <sub>2</sub> .....	202
3.2. Stable isotopes of water: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta\text{D}$ .....	206
3.3. $^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic composition, carbon species and pH values .....	207
4. Discussion.....	210
4.1. Evaluation of principal geochemical process and $^{14}\text{C}$ residence time estimation .....	210
4.2. Production rate estimation and $^4\text{He}$ ages .....	218
4.3. Combination of tools and implications for the groundwater flow system .....	222
5. Conclusion .....	228
References.....	229



## **Groundwater residence time estimated by the combination of $^4\text{He}$ and $^{14}\text{C}$ in the Strengbach granite system**

**Keywords:**  $^4\text{He}$  production rate,  $^{14}\text{C}$  ages, granitic catchment, noble gases, stable water isotopes, Strengbach catchment

### **Abstract:**

This work focused on the estimation of groundwater residence times with the analysis of  $^{14}\text{C}$  activity and  $^4\text{He}$  excess, combined with gas noble studies (Ar, Ne, and  $\text{N}_2$ ) and water stable isotopes, and provide information on groundwater circulation in granitic rock.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\text{HCO}_3^-$  analysis showed that two different processes should be proposed to explain the carbon composition of surface and deep waters. The more superficial water circulates in an open system while the deep water need to consider carbonate dissolution. The high  $^{14}\text{C}$  activity in more superficial water indicates that this water is less than 70 years. The use of different models considering the chemical processes that affect the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\text{HCO}_3^-$  confirm that the carbonate dissolution and the soil gas  $\text{CO}_2$  dissolution are the two main process occurring in the system.

The high concentrations of  $^4\text{He}$ , in excess in the system, indicates de production of He, which can be used to estimate the residence time considering a linear increase over time. These concentrations prove the existence of long deep water pathways. The production rates of the rock have been estimated at  $7\text{E}-11$  for a 2.6% average porosity and can range between  $3\text{E}-10$  and  $3\text{E}-11$  for a minimum and maximal rock porosity of 0.6 and 6% respectively.

Both  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  residence time estimation gives, for the deepest sample of all boreholes, a values greater than 1000 years. Such high residence time is coherent with gas noble temperature estimation and water stable isotopes, which indicate that the deep waters correspond to precipitation in a colder climate than at present. These residence time are correlated to their location along the slope, with residence times generally greater down the slope. The presence of CFCs in this water confirm the existence of mixture in these waters. This highlights the double circulation of these waters: it is proposed here that CFC-rich water circulate rapidly in fracture networks, and He-rich water with low  $^{14}\text{C}$  activity values circulate slowly in the matrix of the rock.



## 1. Introduction

Groundwater dating has been widely used to estimate residence times and understand the water dynamics of underground systems (such as e.g. circulation between the recharge area and sampling zone). Quantifying the groundwater ages is necessary to evaluate and model water circulation in order to better protect this resource but also to better constrain the process occurring in the deep critical zone. In particular, a better understanding of the circulation of deep waters allows us to better characterize the processes of water-rock interactions that occur in a system. Water analysis makes it possible to reach great depths, i.e. greater than the few meters conventionally considered when studies focus on alteration processes while integrating all the processes happening in the system.

Numerous tools are used for estimated groundwater residence time, such as radioactive isotopes (e.g.  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ), stable isotopes (e.g.  $^{18}\text{O}$ , D) and dissolved gases (e.g. CFC,  $\text{SF}_6$ ,  $^4\text{He}$ ) (Pearson et al., 1991; Newman et al., 2010; Aggarwal, 2013). However, the use of dating tools is marked by a number of uncertainties that may be related to water transport mechanisms (diffusion, dispersion, mixing) (Elliott et al., 1999; Cartwright et al., 2012) or due to the complexity of the studied system (such as the differentiation of the matrix and fracture flux) (Cook et al., 2005). In addition, the difficulties of the estimation of residence time can be related to the use of the tools themselves; this includes the isolation of the radioactive decay signal for radioactive isotopes or the estimation of the natural production rate of He (Pinti and Marty, 1998; Han and Plummer, 2016).

The use of multiple tracers (Varsanyi et al., 2011, Méjean et al., 2016; Jankovec et al., 2017) permits to overcome the method limitations of one individual tool and reduces the uncertainties related to the interpretation of water transport. For groundwater systems older than 100 years, the combination of  $^4\text{He}$  and  $^{14}\text{C}$  tools has shown great interest, and particularly by covering a large time scale (between 100 and thousands of years) and provides knowledge about deep circulation in the studied system (Varsányi et al., 2011; Vautour et al., 2015; Hasegawa et al., 2016; Petersen et al., 2018).

The objective of this study is to better constrain the circulation of deep water (up to 100m deep) in a mid-mountain granitic catchment (the Strengbach catchment in the Vosges, SE France) by estimating their residence time. Indeed, previous studies have highlights the existence of at least two types of water with contrasting signatures: surface water –i.e. spring water and groundwater sampled in piezometers until 15m deep, and deep water sampled in deep borehole (50 to 120 m deep) in front of fractures area (Chabaux et al., 2017, Chapter IV). The geochemical and isotopic variations between these two waters were explained by a greater degree of alteration of the primary minerals due to higher residence times. Surface water is considered circulating in thin (until tens of meters) porous

saprolite (Ackerer et al., 2019; Weill et al., 2019) with low residence time in the range of a few months to a few years (Viville et al., 2006; Ackerer et al., 2019; Chapter IV) Deep waters CFC data was interpreted as (1) water with residence time between 50 to 200 years or (2) a mixture between recent waters having high concentrations of CFCs and waters without CFCs, older than 70 years (Chapter IV). The combination of the analysis of  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  to estimate the residence times of these waters will permit us to choose between these two scenarios by expanding the range of residence times. In particular, the use of these tools together permits to constrain the parameters used for the calculation methods of the estimation of groundwater residence time. In parallel, stable water isotopes and noble gases are analyzed to obtain information on the recharge conditions of this water (Arslan et al., 2013; Jankovec et al., 2017; etc.) needed to better constrain the dating part and used to validate the age. The combination of the different tracers will thus allow (1) the estimation of the residence times of the old water component taken in five boreholes by comparing the ages obtained for each of the tracers and (2) to propose a water circulation scenario in the studied catchment.

## 2. Material and methods

### 2.1. Site presentation

The study area is the Strengbach catchment (0.8km<sup>2</sup>), located in the Vosges Mountains (north-eastern France) (Fig. 65). The altitude range from 880 to 1150 m (a.m.s.l.) with a mean steepness slope of 15°. This catchment is an instrumented environmental observatory (<http://ohge.unistra.fr>) where meteorological, hydrological and water chemistry data have been collected since 1986 (e.g., Viville et al., 2012, Pierret et al., 2014, Pierret et al., 2018 for additional details). The bedrock is mainly composed of Hercynian Ca-poor granite, aged of  $332 \pm 2$  Ma (Boutin et al., 1995), and affected by hydrothermal alteration that is more intense in the northern slope than in the southern one (Fichter et al., 1998). The weakly hydrothermal granite is essentially composed of quartz, albite, k-feldspar and biotite with a small amount of muscovite, anorthite, apatite and clay minerals (El Gh'Mari, 1995; Fichter et al., 1998). The analysis of core fractures highlights also the existence of carbonates minerals in the form of dolomite or calcite as well as iron oxides (Lerouge com. Pers.). A small outcrop of gneiss occurs at the upper part of the northern slope of the basin (El Gh'mari, 1995; Fichter, 1997; Fichter et al., 1998). The 80–100 cm deep soil evolves from Dystric Cambisol (southern slope) to Albic Podzol (northern slope) (WRB, 2014), and is covered by 90% forest (Azaël, 1990). The soil is usually developed on a sandy saprolite, from 1 to 9m thick, the thickest part being located on the downstream part of the southern slope (El Gh'mari, 1995). The climate is temperate oceanic mountainous, with a mean annual temperature of 7°C (mean monthly from -2 to 14°C), an average rainfall of 1400 mm.yr<sup>-1</sup> (20% under snow cover) (Viville et al., 2012; Pierret et al., 2014) with about 61% of runoff (Ladouche et al.,

2001; Viville et al., 2012). Several springs emerge in the catchment, some feeding directly the Strengbach stream and some gathering in a collector and used for the drinking water supply of the neighboring municipality. Since 2013, the Strengbach watershed is equipped with 6 boreholes from 50 to 120 m deep, and 3 piezometers down to 15m (open from 2 to 15m deep) (Fig. 65b,c). The boreholes were drilled along two opposite slopes of the catchment: 3 deep boreholes on the northern slope of the watershed (boreholes F6, F7, and F8) and 3 deep boreholes on the southern slope (boreholes F5, F1a and F1b). Two piezometers (Pz3 and Pz5) are located on the southern slope and one (Pz7) on the northern one (Fig. 65) (See Chapter IV for more information).

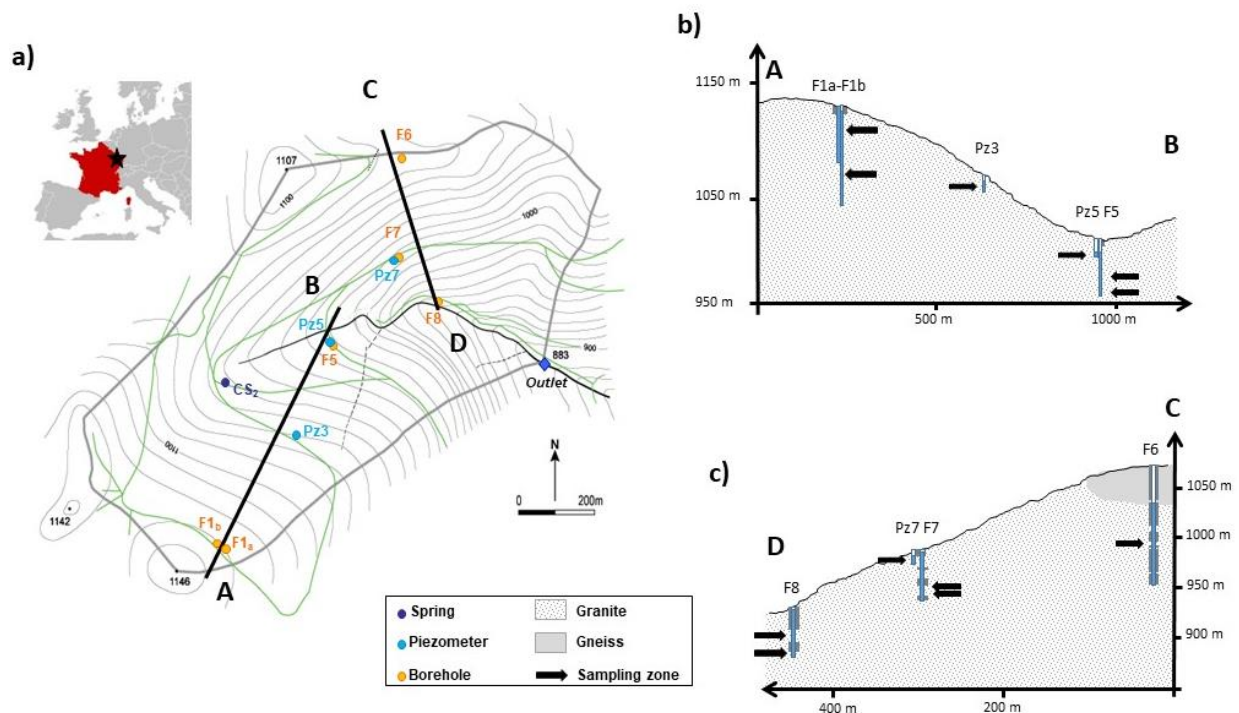


Figure 65: (a) site presentation of the Strengbach catchment on a topographic map with springs (dark blue), piezometers (light blue) and deep borehole (orange) and (b) schematic cross-section of the borehole on the southern slope and (c) northern slope. The localization of the borehole and piezometer samples are highlighted.

## 2.2. Groundwater sampling

Water samples were collected from Pz3, Pz5 and Pz7 piezometers, from F1b, F5, F6, F7, and F8 boreholes and Cs2 spring. Piezometers were sampled between 11m to 14m deep, assuming that one water influx supplies the borehole. The sampling depth chosen was dependent of the piezometric level: due to the low income inflow, the pump was installed at least 3 m down to the piezometric level to avoid flooding the pump. To avoid contamination of the bottom of the structure, the sample was taken at least one meter above the bottom. Deep boreholes were collected where more important fractures area are observed from the cores (for F1b, F5 and F6) or by camera logging (see Chapter II for more information). Thus, F1b, F5 and F7 boreholes were sampled at two different depths (see Table

26 for sampling dates and the sample depths). The F1a borehole was not sampled for this study. In total, 11 samples were collected in November 2016 for dissolved gas concentrations measurements (He, CH<sub>4</sub>, Ar, Ne, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) from piezometers and deep boreholes and 6 to 8 samples in April 2018 for dissolved gas (He, CH<sub>4</sub>, Ar, Ne, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>), for the analysis of hydrogen, oxygen and carbon isotopic composition as well as <sup>14</sup>C activity for the Cs2 spring, piezometers and deep boreholes (see Tables 26 and 27). For sampling the groundwater, a flexible pipe connected to a submersible Grundfos MP 1 pump system was descended to the desired depth and the samples were collected after about 10 minutes of pumping to renew the water, and after stabilization of the field chemical parameters (conductivity and temperature).

Samples for dissolved gas concentrations (He, CH<sub>4</sub>, Ar, Ne, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) were collected and stored in 500 mL glass bottles, without atmospheric contact. For that purpose, the bottles were filled in a bucket after purging three times the flask volume. To avoid atmospheric contamination, bottles were sealed with rubber caps and metal rings. Samples for hydrogen and oxygen isotopic ratio analyses were collected in a 50ml polypropylene bottle, while samples for <sup>14</sup>C activity and δ<sup>13</sup>C isotopic composition measurements were collected in 1L polypropylene bottle, previously cleaned with ultra-pure HCl acid and ultra-pure water (18.2 MΩ.cm). The bottles were rinsed three times with the samples before sampling to avoid contamination and to condition the bottles. For pH and alkalinity analyses, water samples were collected in 2L polypropylene previously cleaned bottles.

### 2.3. Analytical procedures and data treatment

The pH and the alkalinity were measured after filtration of the samples in the laboratory. The filtration was realized in the Laboratory of Hydrology and Geochemistry of Strasbourg (LHyGeS) using Teflon<sup>®</sup> devices, through a 0.45 mm cellulose acetate membrane filter, previously cleaned with ultra-pure water (18.2 MΩ.cm) and conditioned with approximately 40 mL of the sample. The pH was measured using a HACH HQ40d with an IntelliCAL pHC101 electrode after calibration with a standard buffer solution at pH 4 and 7 at 25°C. The uncertainty is ± 0.02 units (pH). The alkalinity was obtained by titration with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using the Gran method on a Metrohm 716DMS Titrino memo-titrator (accuracy of 0.01 meq/L).

Dissolved gases (He, CH<sub>4</sub>, Ar, Ne, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) were analyzed by gas chromatography following the Suguizaki method (Suguizaki et al., 1987) at the Condate Eau analytical platform of Rennes University. Measurement uncertainties are around 3% for minor gases (<100 ppm) and 1% for others.

The measurement of the isotopic ratios of hydrogen and oxygen was carried out at the Bureau of Geological and Mining Research (BRGM, France) by gas phase mass spectrometry using the gas equilibration method (H<sub>2</sub> for hydrogen, CO<sub>2</sub> for oxygen). The data are expressed in δD and δ<sup>18</sup>O (‰),

relative to the V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) reference standard representing the average isotopic composition of oceanic water. The uncertainties are estimated to be  $\pm 0.8 \text{ ‰}$  for  $\delta\text{D}$  and  $\pm 0.1 \text{ ‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$ .

The preparation and measurements of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio and  $^{14}\text{C}$  activity were performed by Beta Analytic (siege Miami, Florida 33155, USA). The dissolved inorganic carbon (DIC) was extracted from the water samples by acidification with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  under vacuum and then cryogenically purified. An aliquot was used for  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio measurement by gas phase Mass Spectrometry. The  $\text{CO}_2$  was then reduced to graphite to analyze  $^{14}\text{C}$  activity in the sample by Accelerator Mass Spectrometry respectively. The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratios are expressed in  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) relative to the PDB (Pee Dee Formation) reference standard. The  $^{14}\text{C}$  activity was expressed relative to the modern carbon reference (zero radiocarbon age is defined as 1950) and is expressed in percent of modern carbon (pMC) and corrected for isotopic fractionation using the value of  $\delta^{13}\text{C}$ .

### 3. Results

#### 3.1. Dissolved gases: He, $\text{CH}_4$ , Ar, Ne, $\text{O}_2$ , and $\text{N}_2$

The dissolved gas concentrations are summarized in Table 26. The concentrations of dissolved gases are given in mole by liter (mol/L) or convert to cubic centimeters at standard temperature and pressure per gram of water ( $\text{cm}^3\text{STP/g}_w$ ). Their concentrations in water range from  $6\text{E-}9$  mol/L to  $1\text{E-}08$  mol/L for Ne, from  $1\text{E-}5$  mol/L to  $2\text{E-}5$  mol/L for Ar, from  $5\text{E-}4$  mol/L to  $8\text{E-}8$  mol/L for  $\text{N}_2$  and from  $2\text{E-}9$  mol/L to  $1\text{E-}8$  mol/L for  $\text{CH}_4$ .  $\text{O}_2$  concentration range from  $3.25\text{E-}7$  mol/L to  $2.76\text{E-}4$  mol/L with higher values in water from piezometers and lower values in deep water especially for F5 borehole water. He data analyzed for the two different periods are reported in Table 4. He data vary from  $3.09\text{E-}9$  to  $1.04\text{E-}07$  mol/L with an average of  $4.72\text{E-}09$  mol/L in water from piezometers and  $3.18\text{E-}08$  mol/L in deep water. Thus, an excess of He points out in deep waters compared to surface waters.

The concentrations of Ar, Ne and  $\text{N}_2$  are commonly used for the estimation of the Noble Gaz recharge temperature (NGT) i.e. the atmospheric temperature during recharge, and the air in excess in the sample (excess air) (e.g. Koh et al., 2007; Varsanyi et al., 2011; Chatton et al., 2016; Jankovec et al., 2017; Montety et al., 2018). This excess air (EA) is due to the transport and the dissolution of the air bubble previously blocked in the soil, which will result in overestimating dissolved gas concentration. The graphical method, based on the noble gas chart build by Heaton and Vogel (1981), allowed graphical visualization of recharge temperatures and excess air. The EA and NGT estimated are presented in Table 26 for a recharge altitude of 1150 m, the maximum altitude of the catchment.

Most of the water show Ne concentrations above the water solubility equilibrium with the atmosphere (line of EA equal zero in Fig. 66) proving the existence of an excess of air component. The excess air deduced from Ne concentrations is generally between 0 and 5 mL/L (Fig. 66a) while it ranges from 0 and 8 mL/L when it is deduced by  $\text{N}_2$  concentration. In both case, the EA is higher for deep waters than surface waters (Fig. 66).

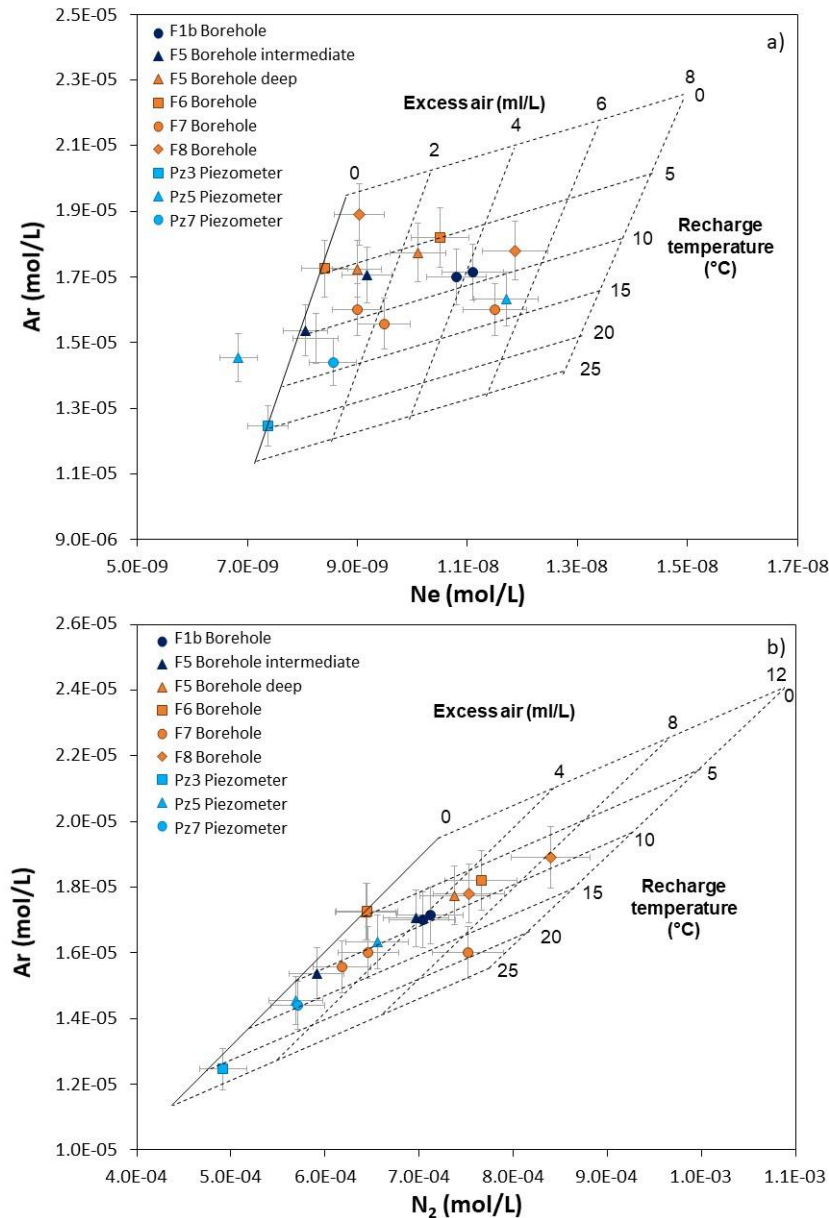


Figure 66: (a) Ar-Ne and (b) Ar- $\text{N}_2$  plot of Strengbach water samples. The excess air and temperature chart is from Heaton and Vogel (1981). The dark full line is the theoretical line of water concentrations in equilibrium with the atmosphere for an altitude of 1150m.

Because the  $\text{N}_2$  can also be affected by biological activity as denitrification (Heaton and Vogel, 1981), the higher excess air values deduced from  $\text{N}_2$  concentration compared to Ne might be a consequence of denitrification effect affecting the  $\text{N}_2$  concentrations in depth. This is confirmed by the low or null

value of  $\text{NO}_3^-$  concentrations in these waters (Chapter IV). This process generally affects deep water more significantly than superficial water. The excess air in deep water can be due to the incorporation of air bubbles in water during initial infiltration due to longer travel time in the unsaturated zone (Jankovec et al., 2017).

Because of the biological effect affecting the  $\text{N}_2$ , only the Ar-Ne data were used for the estimation of the NGT. The recharge temperature estimated from piezometers and F1b borehole waters range from 8.90 to 19.8°C (Fig. 66). Deep water from boreholes are characterized by a lower recharge temperature ranging from 1.65 to 13.5°C depending on the borehole and the sampling period (Fig. 66a). Waters from the F7 boreholes have a higher temperature recharge than other borehole waters with temperature generally between 9.16 to 13.5 °C while the other are between 1.65 to 8.15°C. Comparing the values obtained from one series to another shows values of the same order of magnitude, with however variations. Only the point of F8 27m shows very high variability (1.65 and 8.15 °C).

Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du <sup>4</sup>He, <sup>14</sup>C et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique

Tableau 26: Groundwater dissolved gas concentrations from studied boreholes and piezometers from November 2016 and April 2018 as well as Noble Gas Temperature (NTG) and Excess air (EA) estimations from Heaton and Vogel chart (1981).

Sample name	He		O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ne	Ar	N <sub>2</sub>	NGT estimation			EA estimation		
	cm <sup>3</sup> @STP/gH <sub>2</sub> O							°C			mL/L		
	x 10 <sup>-8</sup>	x 10 <sup>-8</sup>						x 10 <sup>-4</sup>	x 10 <sup>-5</sup>	x 10 <sup>-4</sup>	Ne	Ne	Ne
<b>November 2016</b>													
F1b 20m	0.313	7.01	2.76	-	1.11	1.71	7.12	8.96	9.15	4.19	4.38		
F1b 60m	0.434	9.72	2.59	-	1.08	1.70	7.04	8.90	9.29	3.78	4.16		
F5 23m	1.95	43.7	2.43	-	0.917	1.71	6.96	6.41	8.68	1.30	3.65		
F5 43m	10.4	233	0.058	-	1.01	1.77	7.38	5.75	7.89	2.47	4.69		
F6 63m	0.372	8.33	1.66	-	1.05	1.82	7.66	5.02	7.44	2.92	5.44		
F7 42m	1.43	32.0	1.49	-	0.948	1.56	6.18	11.5	11.3	2.26	2.10		
F7 47m	1.87	41.9	1.45	-	1.15	1.76	7.52	13.5	19.0	5.23	9.45		
F8 28m	4.22	94.5	0.565	-	0.904	1.89	8.40	1.65	8.42	0.528	8.36		
Pz3 11m	0.499	11.2	2.07	-	0.738	1.25	4.92	19.8	21.4	0.028	1.03		
Pz5 13m	0.309	6.92	2.68	-	1.17	1.63	6.55	12.7	9.65	5.42	2.72		
Pz7 13m	0.317	7.10	2.58	-	0.856	1.44	5.71	14.0	14.6	1.23	1.72		
<b>April 2018</b>													
F5 23m	1.48	33.1	2.52	0.279	0.805	1.54	5.91	9.66	10.4	0.143	0.851		
F5 43m	4.94	111	0.003	0.689	0.899	1.72	6.43	5.58	4.76	0.976	0.067		
F6 63m	1.24	27.8	1.55	0.210	0.840	1.73	6.45	4.75	4.79	0.080	0.120		
F7 47m	2.04	45.6	1.46	1.11	0.899	1.60	6.46	9.19	10.7	1.37	2.83		
F8 28m	2.23	50.1	0.587	0.322	1.19	1.78	7.53	8.15	8.48	5.12	5.47		
Pz5 13m	1.06	23.8	2.54	1.43	0.683	1.45	5.69	10.4	13.6	inf	1.26		

Measurement uncertainties are around 3% for minor gases and 1% for the others and 5% for the NGT and EA estimation.



### 3.2. Stable isotopes of water: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta\text{D}$

The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotopes are commonly used to bring information concerning the climate during the groundwater recharge and about the processes that can occur before or during the underground water flow (evaporation, condensation or mixing) (e.g. Vautour et al., 2015; Varsanyi et al., 2011; Jankovec et al., 2017). Indeed, the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  rainwater content will depend on the effects of latitude, altitude, distance from the oceans, the amount of precipitation and the resumption of evaporation. Thus to interpret local rain isotopic variation, rain data from a specific area are compared with the Global Meteoric Water Line (GMWL, Craig, 1961) by creating the Local Meteoric Water Line (LMWL). Groundwater can then be compared to this meteoric line, as well as with the mean isotopic value of the rain weighted to the amount of precipitation.

The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  of water samples of this study are given in Table 27. The  $\delta^{18}\text{O}$  range from -9.4 ‰ to -9.9 ‰ and  $\delta\text{D}$  from -63.1 ‰ to -67.2 ‰. Data are reported in Fig. 67 with GMWL (Craig, 1961) and the LMWL estimated by B. Ladouche (Ladouche, 1997) by  $\delta\text{D} = 8.3 (\pm 0.2) \delta^{18}\text{O} + 11.3 (\pm 1.8)$  from 1992 to 1993 period ( $n=53$ ,  $r=0.98$ ). The mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of the rain weighted to the amount of precipitation over the 1986-1995 period was reported and is equal to 8.6 ‰ (Viville et al., 2006). No more recent value was performed in the Strengbach catchment. Thus, in this study, we compared the new value to those from B. Ladouche (1997) and D. Viville (2006). The groundwater data show more negative  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values than the weighted rain, with a tendency to decrease with depth, i.e.: deep groundwater show more negative  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values than superficial groundwater. They defined, however, a linear trend above the LMWL ( $\delta\text{D} = 7.5 \delta^{18}\text{O} + 7.45$ ;  $R^2 = 0.95$ ). The lag between these data and the LMWL, even if we cannot neglect a natural effect, is most probably due to a bias analysis (3%) that affects the results of the period 1990-1995 (com. Pers. P. Negrel). The results of the water data are, however, within the confidence interval of the LMWL estimation.

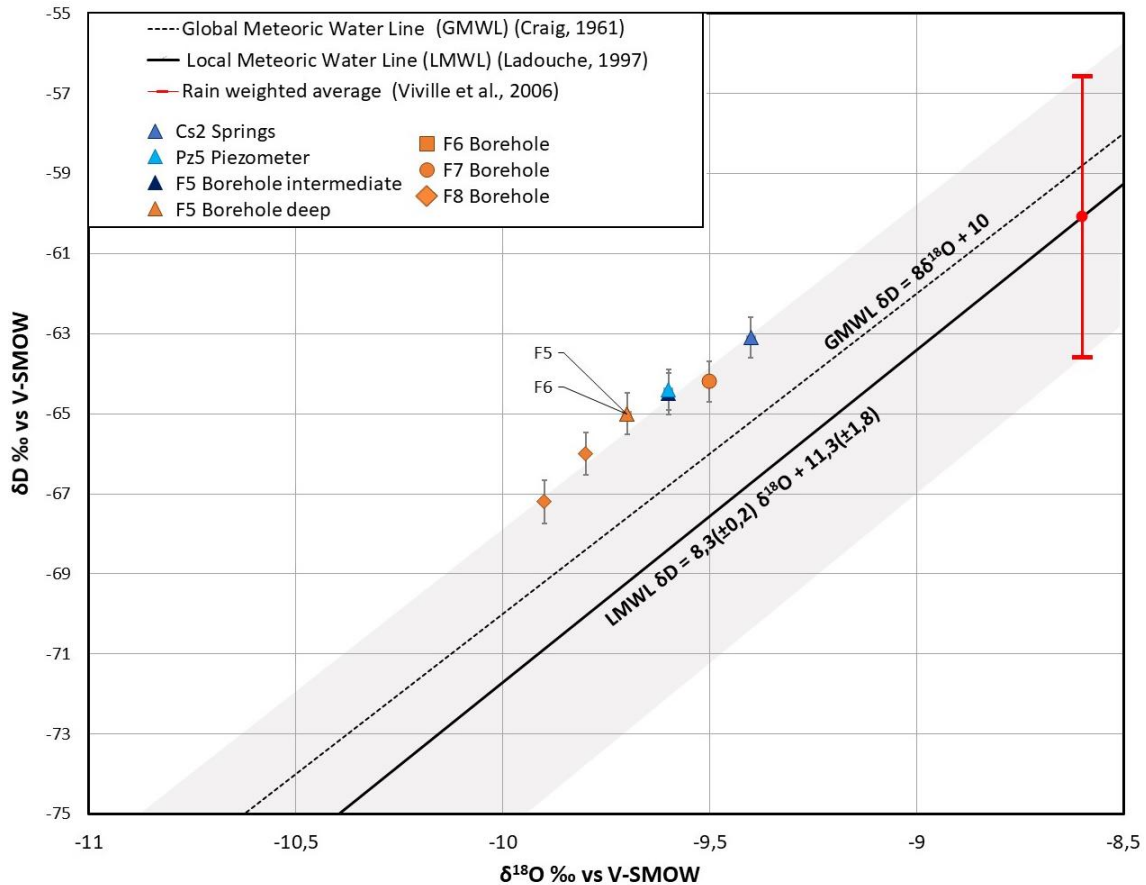


Figure 67:  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  plot of Strengbach water samples. The grey zone corresponds to the confidence interval of the LMWL (Local Meteoric Water Line) establish by B. Ladouche (1997). The  $\delta^{18}\text{O}$  mean rain value was reported from Viville et al. (2006) and the  $\delta\text{D}$  is deduce by reporting the  $\delta^{18}\text{O}$  value on the LMWL line and taking the confidence interval into account.

### 3.3. $^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic composition, carbon species and pH values

The pH values after filtration of the water range from 6.02 to 8.32, with a lower value for more superficial water. The alkalinity ranges from 0.05 meq/L (surface water) to 2.62 meq/L. The pH and the alkalinity, measured on the same sample after the filtration and the temperature measured in the field, were used to estimate the  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  concentrations using DIAGRAMME© software. The  $\text{HCO}_3^-$  concentrations ranges from  $5\text{E}-5$  mol/L to  $2.61\text{E}-3$  mol/L, the  $\text{H}_2\text{CO}_3$  from  $4.04\text{E}-5$  mol/L to  $6\text{E}-4$  mol/L and the  $\text{CO}_3^{2-}$  from  $4\text{E}-10$  mol/L to  $8\text{E}-6$  mol/L. Thus  $\text{HCO}_3^-$  is the dominant carbon species and the  $\text{CO}_3^{2-}$  is negligible. For the more acidic water (surface water), the  $\text{H}_2\text{CO}_3$  species plays an important part in the carbon concentration.

Data of  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  are presented in Table 27.  $^{14}\text{C}$  ranges from 11.8 to 113.3 pMC. The higher values of 101.4 and 111.3 pMC correspond to Pz5 piezometer water (13m deep) and Cs2 spring water respectively. The  $^{14}\text{C}$  activity of water coming from deep boreholes ranges from 11.8 pCM to 47.3 pMC. A value of 72.5 is measured for the intermediate depth level of the F5 borehole (23 m deep). The  $\delta^{13}\text{C}$

range from -20.0 ‰ to -9.5 ‰: the more superficial water between -20.0 to -19.5 ‰ and the deeper sample between -15.6 and -9.5 ‰.

$^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\text{HCO}_3^-$  data are represented in Fig. 69. Data defined in the diagram  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  different trends between the surface and the deep waters. The surface water seems to evolve between the carbon composition of soil gas  $\text{CO}_2$  (point A in Fig. 69) and the DIC composition after evolving through an open system, i.e. with an exchange of carbon with atmospheric  $\text{CO}_2$  (point B in Fig. 69). The deep water evolves in another linear relation, with a low  $\delta^{13}\text{C}$  value end-member, proposed between -5 and 0‰. In the  $^{14}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  or  $^{14}\text{C}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  diagrams, no clear relation is highlighted. The comparison of carbon data with CFCs concentration (Fig. 68) shows a linear correlation with CFC-11, less visible when we consider the CFC-12 values.

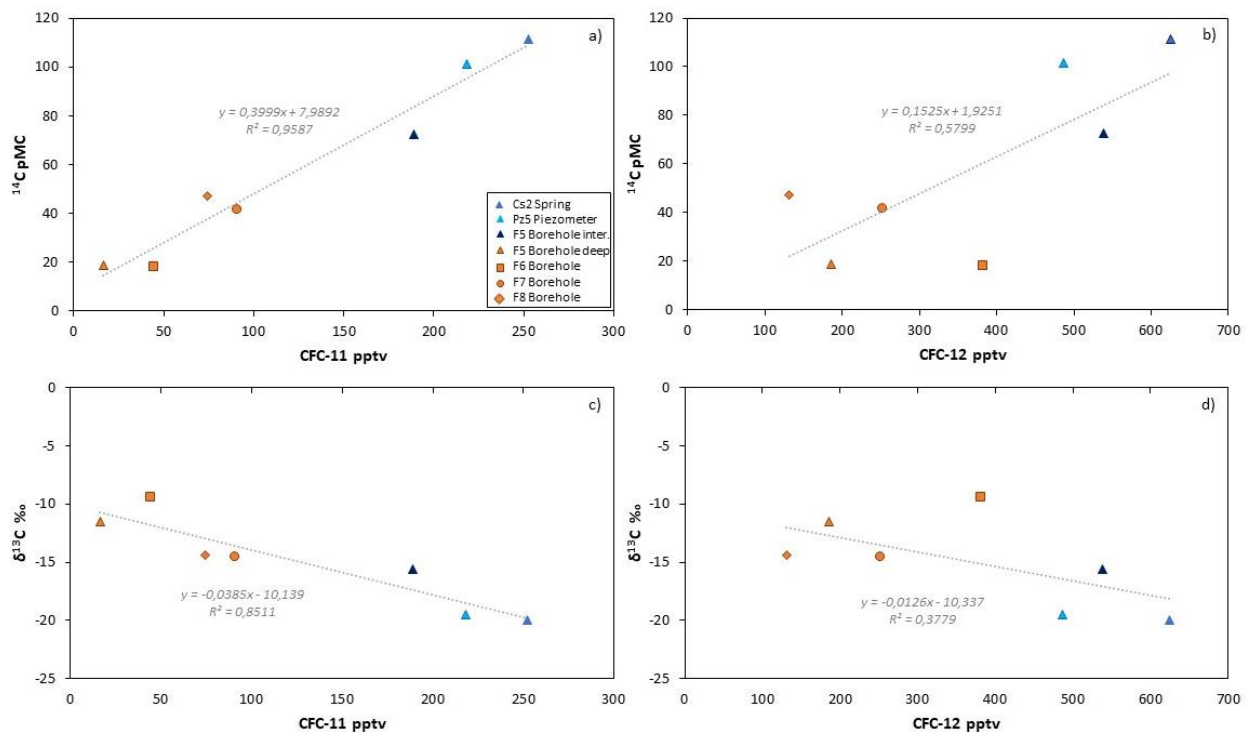


Figure 68: Plot of (a) CFC-11 vs  $^{14}\text{C}$ , (b) CFC-12 vs  $^{14}\text{C}$ , (c) CFC-11 vs  $\delta^{13}\text{C}$  and (d) CFC-12 vs  $\delta^{13}\text{C}$ .

Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du <sup>4</sup>He, <sup>14</sup>C et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique

Tableau 27: pH and alkalinity values, carbon species and <sup>4</sup>C, <sup>δ</sup><sup>13</sup>C hydrogen and oxygen isotopic composition in groundwaters from the Strengbach catchment.

Sample name	pH Laboratory	Alkalinity meq/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-*</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2- **</sup> mol/l	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>***</sup>	δ <sup>13</sup> C vs PDB ‰ (± 0.1)	<sup>14</sup> C activity pMC	δD vs V-SMOW ‰ (± 0.8)	δ <sup>18</sup> O vs V-SMOW ‰ (± 0.1)
<b>April 2018</b>									
F5 23m	6.85	0.38	3.82E-04	2.96E-08	4.65E-04	-15.6	72.5 ± 0.3	-64.5	-9.6
F5 43m	8.14	2.30	2.29E-03	4.36E-06	1.14E-04	-11.5	18.7 ± 0.1	-65.0	-9.7
F6 63m	8.32	2.62	2.61E-03	7.30E-06	8.74E-05	-9.5	17.7 ± 0.1	-65.0	-9.7
F7 47m	8.15	1.60	1.60E-03	2.27E-06	1.05E-04	-14.6	41.5 ± 0.2	-64.2	-9.5
F8 28m	8.29	1.65	1.64E-03	5.61E-06	4.55E-05	-14.4	47.3 ± 0.2	-66.0	-9.8
F8 44m	8.29	1.85	1.83E-03	7.88E-06	4.04E-05	-12.8	11.8 ± 0.1	-67.2	-9.9
Pz5 13m	6.02	0.07	7.30E-05	8.97E-10	5.61E-04	-19.5	101.4 ± 0.4	-64.4	-9.6
Cs2	6.26	0.05	5.00E-05	3.88E-10	5.94E-04	-20.0	111.3 ± 0.4	-63.1	-9.4

\* measure calculated by  $[HCO_3^-] = (0.5 \times 10^{-3} \times Alk \times 10^{pH}) / (10^{K2} + 0.5 \times 10^{pH})$

\*\* measure calculated by  $[CO_3^{2-}] = (0.5 \times 10^{-3} \times Alk \times 10^{K2}) / (10^{K2} + 0.5 \times 10^{pH})$

\*\*\* measure calculated by  $[H_2CO_3] = (0.5 \times 10^{-3} \times Alk \times 10^{-2pH}) / (10^{K1+K2} + 10^{K1} \times 10^{-2pH})$

With K1 and K2 the carbon balance constant ( $K1 = (14.8 - 3405) / (T - 0.00337)$  and  $K2 = (6.5 - 2902) / (T - 0.00237)$ )

## 4. Discussion

### 4.1. Evaluation of principal geochemical process and $^{14}\text{C}$ residence time estimation

**Generality:** The uncorrected  $^{14}\text{C}$  groundwater residence time is calculated based on the radioactive decay of  $^{14}\text{C}$  with the equation:

$$t = -\frac{1}{\lambda_{14}} \ln\left(\frac{{}^{14}\text{C}_{DIC}}{{}^{14}\text{C}_0}\right) \quad (1)$$

Where  ${}^{14}\text{C}_{DIC}$  is the activity in the sample,  ${}^{14}\text{C}_0$  is the initial recharge water activity and  $\lambda_{14}$  is the decay constant equal to  $\ln 2/T_{1/2}$  with  $T_{1/2} = 5730$  a (Godwin, 1962). In the uncorrected model, the initial recharge activity is the atmospheric  $^{14}\text{C}$  activity. It is measured in average over the last 50 000 years at 100 pMC (Jurgens, B.C et al., 2012). In fact, several geochemical and physical processes can affect the  $^{14}\text{C}$  and the  $\delta^{13}\text{C}$  initial in the system ( ${}^{14}\text{C}_0$  in equation 1). These processes, already known and mostly described (e.g.: Han et al., 2012; Clark and Fritz, 1997) are impacting the  $\text{CO}_2$  concentration (soil gas  $\text{CO}_2$ , oxidation of organic matter, methanogenesis,  $\text{CO}_2$  geogenic) or the carbon concentration (dissolution of carbonate rocks such as calcite or dolomite). The difficulty of carbon dating, therefore, lies in the estimation and isolation of the radioactive decay signal from all the geochemical and physical processes. All processes which would affect the  $^{14}\text{C}$ , except the radioactive disintegration, would also modify the  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic composition and the  $\text{HCO}_3^-$  concentration of the solution. Thus, most of the models used the  $\delta^{13}\text{C}$  measured in the samples to estimate the amount of carbon exchange impacted by these processes. The groundwater residence time is then estimated by equation 1 with  ${}^{14}\text{C}_0$  corrected from the different process which can occur in a system, without however being able to take into account all the natural processes. Thus, it is necessary beforehand applying models to define the different signature of the input parameters.

**Input parameters.** Most models use the  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  from soils and carbonates, but all these parameters are not available and need to be estimated by the bibliography review. The  $^{14}\text{C}$  of the soil gas  $\text{CO}_2$  (point A in Fig. 69), equivalent to the dissolved soil  $\text{CO}_2$  (point A'), is generally considered to be at 100 pMC, the mean atmospheric value. However, for the last 60 years, the above-ground nuclear weapons testing has impacted the atmospheric  $^{14}\text{C}$  until 190 pCM (Clark and Fritz, 1997). Thus, a  $^{14}\text{C}$  activity greater than 100 pMC in water samples can be due to the impact of the nuclear tests, and therefore the residence time of these waters is of a maximum of 60 years. The  $\delta^{13}\text{C}$  of the soil gas  $\text{CO}_2$  mostly depends on the type of vegetation. The atmospheric gas  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C}$  fractionate with the plant photosynthesis, according to two processes: the diffusion of atmospheric  $\text{CO}_2$  to the chlorophyll cells through stomata and the  $\text{CO}_2$  incorporation to the chlorophyll cells. The common values are estimated to be between -22 and -30‰ with an average of -26‰ for the C3 plant, and from -10 to -15‰ for the

C4 plant (eg: Mariotti, 1991). In the Strengbach catchment, the vegetation is composed of the forest with C3 plants. Thus, the mean value of -26‰ is used in models (point A for the  $\delta^{13}\text{C}$  soil gas  $\text{CO}_2$  and A' for the dissolved soil  $\text{CO}_2$  in Fig. 69) which is the same assumption that Amiott-Suchet et al. (1999) in the same catchment. The carbon composition of the solid carbonate mineral is unknown. For an old formation of carbonate minerals, the  $^{14}\text{C}$  can be considered to be 0 pMC. However, without additional information on the origin of the fluid at the origin of the formation of carbonate minerals, the real value of  $^{14}\text{C}$  can be between 100 pMC, i.e. the soil composition value if there formation is recent, and 0 pMC in the case of rock that was formed more than 50 Kyr ago. The  $\delta^{13}\text{C}$  is communally around 0‰ in sedimentary carbonate. In the case of carbonate find in fracture of granitic rocks, the  $\delta^{13}\text{C}$  is highly variable depending on the fluid characteristic. No  $\delta^{13}\text{C}$  is measured in the Strengbach, but some are measured at Soultz-sous-Forêts with  $\delta^{13}\text{C}$  values in carbonate ranging from -10.9 to -1.5 ‰ (Fouillac et Genter, 1989; Dezayes and Lerouge, 2019).

**The process occurring in this catchment.** The linear correlation of  $^{14}\text{C}$  with CFCs (Fig. 68) might suggest the existence of mixture between recent waters, i.e. with actual atmospheric CFC concentration and carbon  $^{14}\text{C}$  or  $\delta^{13}\text{C}$  composition of soil gas  $\text{CO}_2$  and old waters, i.e. without CFCs thus older than at least 70 years and a low  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values. This scenario, therefore, implies that all the waters of the catchment are a mixture with two same end-member. However, the simple mixture calculation based on the proportion of mixture estimated in Chapter IV from CFCs concentration and presented in Table 28) leads to different and negative  $^{14}\text{C}$  values of the old end-member for most samples. Thus, the same two end-member cannot explain the variations of the samples between them. This implies that the conservative binary mixing between an actual and old waters scheme to explain the  $^{14}\text{C}$ -CFCs variations as well as CFC-CFC variation (Chapter IV) is too simplistic in this catchment. This interpretation is in line with  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  diagram (Fig. 69), which confirms that two different processes should be proposed to explain the carbon composition of surface and deep waters.

*Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique*

Tableau 28: Estimation of the  $^{14}\text{C}$  value of the old end-member base on CFCs concentrations.

Sample name	Proportion of recent water (%)*			$^{14}\text{C}$ value of the old end-member (pmC)**		
	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113
<b>April 2018:</b>						
F5 23m	86	105	75	-174	971	-44
F5 43m	8	36	17	11	-34	0
F6 63m	21	74	44	-6	-253	-55
F7 47m	42	49	37	-9	-26	1
F8 28m	34	25	35	14	25	12

\* Estimation of the proportion of recent water ( $P_{\text{actual}}$ ) considering a binary mixing between water without CFC and actual values of CFCs ( $\text{CFC}_{\text{actual}}$ ) by  $P_{\text{actual}} = \text{CFC}_{\text{measured}} / \text{CFC}_{\text{actual}}$ . The actual CFC values are CFC-11 = 219 pptv, CFC-12 = 515 pptv and CFC-113 = 70 pptv

\*\* Estimation of the  $^{14}\text{C}$  value of the old end-member considering the proportion of recent water estimated by CFCs by  $(^{14}\text{C})_{\text{measured}} = P_{\text{actual}} * (^{14}\text{C})_{\text{actual}} + (1 - P_{\text{actual}}) * (^{14}\text{C})_{\text{old}}$ . For that, the  $^{14}\text{C}$  value of the springs CS<sub>2</sub> were used for the recent end-member.

The more superficial water (Cs2 and Pz5) have low  $\delta^{13}\text{C}$  and high  $^{14}\text{C}$ , with  $^{14}\text{C}$  values close to the soil  $\text{CO}_2$  composition. The evolution of surface waters in  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  diagram, and to a lesser extent  $^{14}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  diagram, can be explained by an evolution between carbon soil  $\text{CO}_2$  composition (point A, Fig. 69) and carbon composition of  $\text{HCO}_3^-$  (point B), calculated with the  $^{13}\text{C}$  fractionation factor of gaseous  $\text{CO}_2$  with respect to  $\text{HCO}_3^-$  (Han and Plummer; 2016). Thus, it indicates that the  $\text{HCO}_3^-$  of this water is mostly coming from dissolved soil  $\text{CO}_2$  composition which exchanges with atmospheric  $\text{CO}_2$ . This is consistent with Amiott-Suchet et al. (1999) which explain the seasonal variation in the spring and stream due to mixing between the soils dissolved  $\text{CO}_2$  and rainwater, without involving other processes.

The deep waters have a linear evolution in  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  diagram (Fig. 69) between B and C (or D) end-member, and so cannot be explained by the same process as surface waters, i.e. between A and B end-member. This evolution cannot be explained by mixing with organic carbon (value around -25‰) or be impacted by methanogenesis ( $\delta^{13}\text{C}$  methanol = -25‰,  $\delta^{13}\text{C}$  methane = -77‰, Bohlke and Denver; 1995). The low concentration of  $\text{CH}_4$  (Table 26) in deep water confirm also that no methanogenesis process occurs in the system. Thus, it is necessary to consider the carbonate dissolution. Fig. 69 permit to better constrain the  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbonates: in the  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$ , the linear evolution of deep waters can be explained by  $\delta^{13}\text{C}$  values only between 0 (point C) and -5‰ (point D). These data are consistent with the values of the literature of carbonates in fractured granite of the Vosges Mountains (Fouillac et Genter, 1989; Dezayes and Lerouge, 2019). This suggests that these waters first circulated in a system with the existence of exchange with the atmosphere (A-B line) before evolving with carbonate dissolution (C or D) end-member.

The implication alone of carbonate dissolution cannot explain the  $^{14}\text{C}$  values of deep waters in  $^{14}\text{C}$  vs  $1/\text{HCO}_3^-$  and  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $^{14}\text{C}$  diagram. Indeed, if only carbonate dissolution occurs in the system with  $^{14}\text{C}$  carbonate value equal to 0 pMC, the deep waters samples would be aligned along the mixture line between soil and carbonate composition, i.e. between B and C-D point (Fig. 69). Thus, the  $^{14}\text{C}$  variation between this line and the sample can only be explained by the radioactive decay of  $^{14}\text{C}$ . A great uncertainty exists however on the  $^{14}\text{C}$  value of carbonates. As said before, for carbonate minerals which have precipitated in a sufficiently long time, the  $^{14}\text{C}$  value would be 0 pMC. In the most extreme case of carbonate with  $^{14}\text{C}$  values of 100 pMC, i.e. carbonate which precipitate recently, this means that the mixture between the soil and the carbonate composition is no longer between B and C but between B and C'. This means that the variation between the line B-C' and the samples  $^{14}\text{C}$  values is in this case only due to the radioactive decay of  $^{14}\text{C}$ .



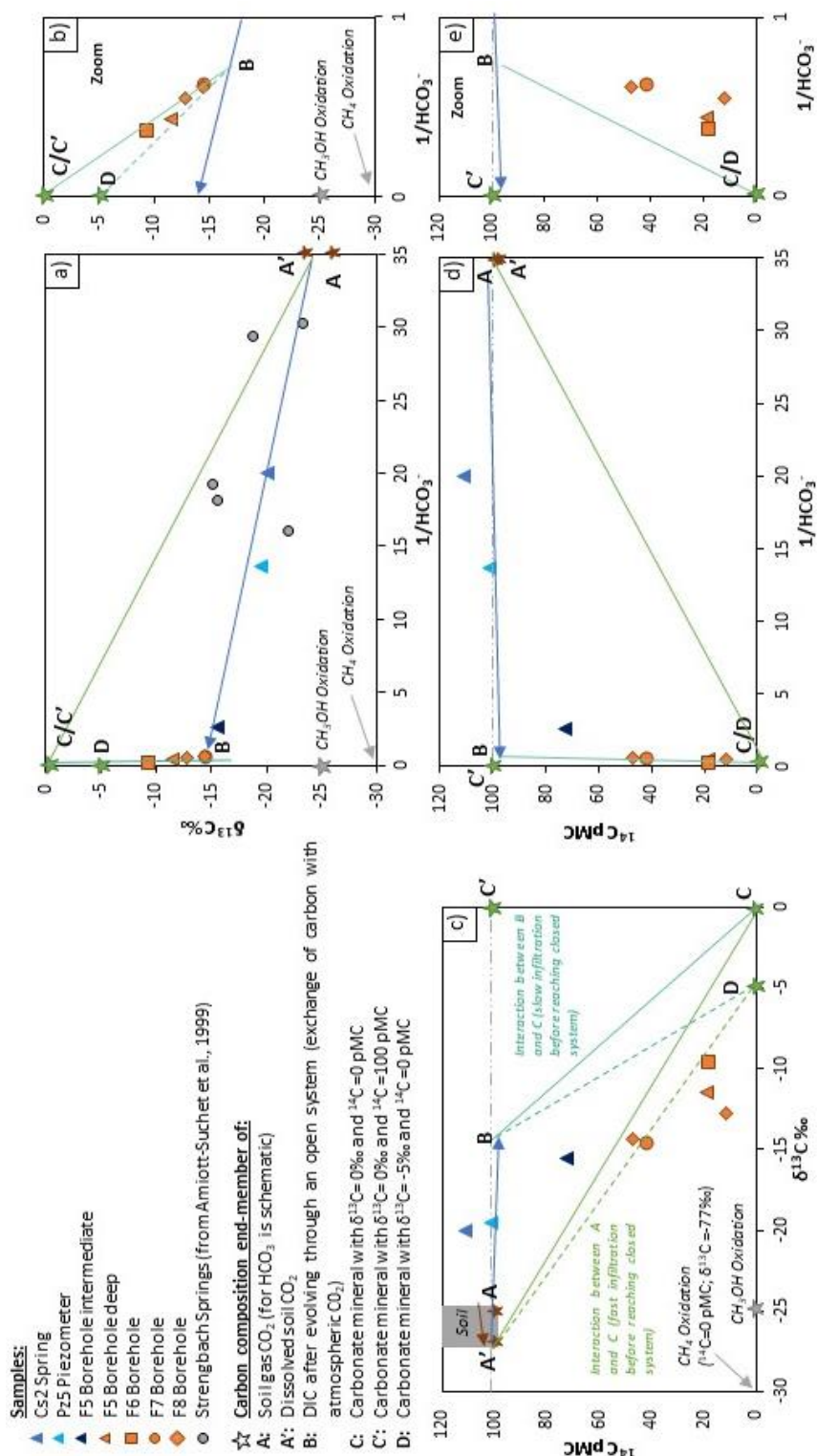


Figure 69: Plot of  $\delta^{13}\text{C}-1/\text{HCO}_3^-$  (a) total and (b) in zoom, (c)  $\delta^{13}\text{C} - ^{14}\text{C}$  and  $^{14}\text{C} - 1/\text{HCO}_3^-$  (d) total and (e) in zoom in Strengbach water samples.  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  composition of soil gas  $\text{CO}_2$  (A) are taken from Han and Plummer (2016) and Mariotti (1991) respectively and oxidation of organic matters is from Bohlke and Denvers (1995). Carbon composition of dissolved soil  $\text{CO}_2$  (A') and  $\text{HCO}_3^-$  (B) are calculated with the  $^{13}\text{C}$  fractionation factor of dissolved  $\text{CO}_2$  with respect to gaseous  $\text{CO}_2$  for A' and  $^{13}\text{C}$  fractionation factor of gaseous  $\text{CO}_2$  with respect to  $\text{HCO}_3^-$  for B (see Han and Plummer, 2016 and refs for more information). C and D are two end-member of carbon composition of carbonate, based on  $\delta^{13}\text{C} - 1/\text{HCO}_3^-$  trend for boreholes water.

**Models:** Among all the models existing in the literature, it was considered in this study only those taking into account the dissolution of carbonates minerals. Thus, Pearson's (Pearson and Hanshaw, 1970), Evans's (Evans et al., 1979) and Fontes and Garnier (Fontes and Garnier, 1979) models were applied. Pearson's model considers the carbonate dissolution and soil gas dissolution in a closed system. For that, both  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  data of end-member are used. Evans's model differs from Pearson's models by adding the  $\delta^{13}\text{C}$  fractionation of carbonate minerals during the exchange between the water and the minerals. The Fontes and Garnier model add the Ca/Na cation exchange to the carbonate dissolution and soil gas dissolution, but don't consider the  $\delta^{13}\text{C}$  fractionation.

In order to test the different hypotheses concerning the carbon compositions of the carbonate minerals, different values were tested. Thus, three cases of carbonate composition were applied: (1) the case of  $^{14}\text{C} = 100$  pMC and  $\delta^{13}\text{C} = 0$  ‰ describing a system with carbonates having precipitated recently and (2)  $^{14}\text{C} = 0$  pMC and  $\delta^{13}\text{C} = 0$  ‰ or (3)  $^{14}\text{C} = 0$  pMC and  $\delta^{13}\text{C} = -5$  ‰ for an old carbonate formation.

**Age estimation and model comparison:** Fig. 70 and Table 29 present the residence times obtained by the different models and different input parameters for the  $\delta^{13}\text{C}$  rock values. The residence time obtains by different models with the same input assumptions, i.e. with the same  $\delta^{13}\text{C}$  values for carbonate minerals, gives the same range of values. Thus, considering the carbon exchange between water and the carbonate, i.e. the  $\delta^{13}\text{C}$  carbonate signature fractionation as well as the Ca/Na cation exchange does not change the mean residence time (Pearson's model Vs Evans and F & G's model). This confirms that (1) these processes can be negligible in our system for estimating the  $^{14}\text{C}$  residence time and (2) the carbonate dissolution and the gas  $\text{CO}_2$  dissolution in water are the two main processes occurring in the system.

For surface waters (Cs2 spring and Pz5 piezometer) all models give, with all assumption for input parameters, actual values. The high  $^{14}\text{C}$  activity of these waters, higher the mean atmospheric composition, indicates that they are impacted by nuclear weapons testing. Thus, these waters has less than 70 years old, which is coherent with the CFC residence time estimation given in Chapter IV.

The residence time of deep water coming from boreholes is highly variable depending on input parameters, covering a large period of time. The lower residence time is obtained for a  $\delta^{13}\text{C}$  value in carbonate of  $-5$ ‰ while the higher residence time is obtained for uncorrected  $^{14}\text{C}$  age, i.e. for carbonate with  $^{14}\text{C}$  value close to actual values. Thus, for a carbonate at  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-5$ ‰ the residence times vary from actual to 10 000 years while when the  $\delta^{13}\text{C}$  of carbonate is considered to  $0$ ‰, the residence time range from 1 000 to 12 000 years. Finally, for uncorrected  $^{14}\text{C}$  age, the residence time ranges from 6 000 to 18 000 years for samples coming from the fractured area. This large variation in

the input parameter specifies the importance of properly characterizing carbon composition ( $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values) of carbonate minerals. However, despite the uncertainties linked to these input parameters, certain values of boreholes waters can only be justified by very old water. This is the case, for example, of F5 borehole water, the estimated residence times of which in  $^{14}\text{C}$  vary between 4,000 and 14,000 years.

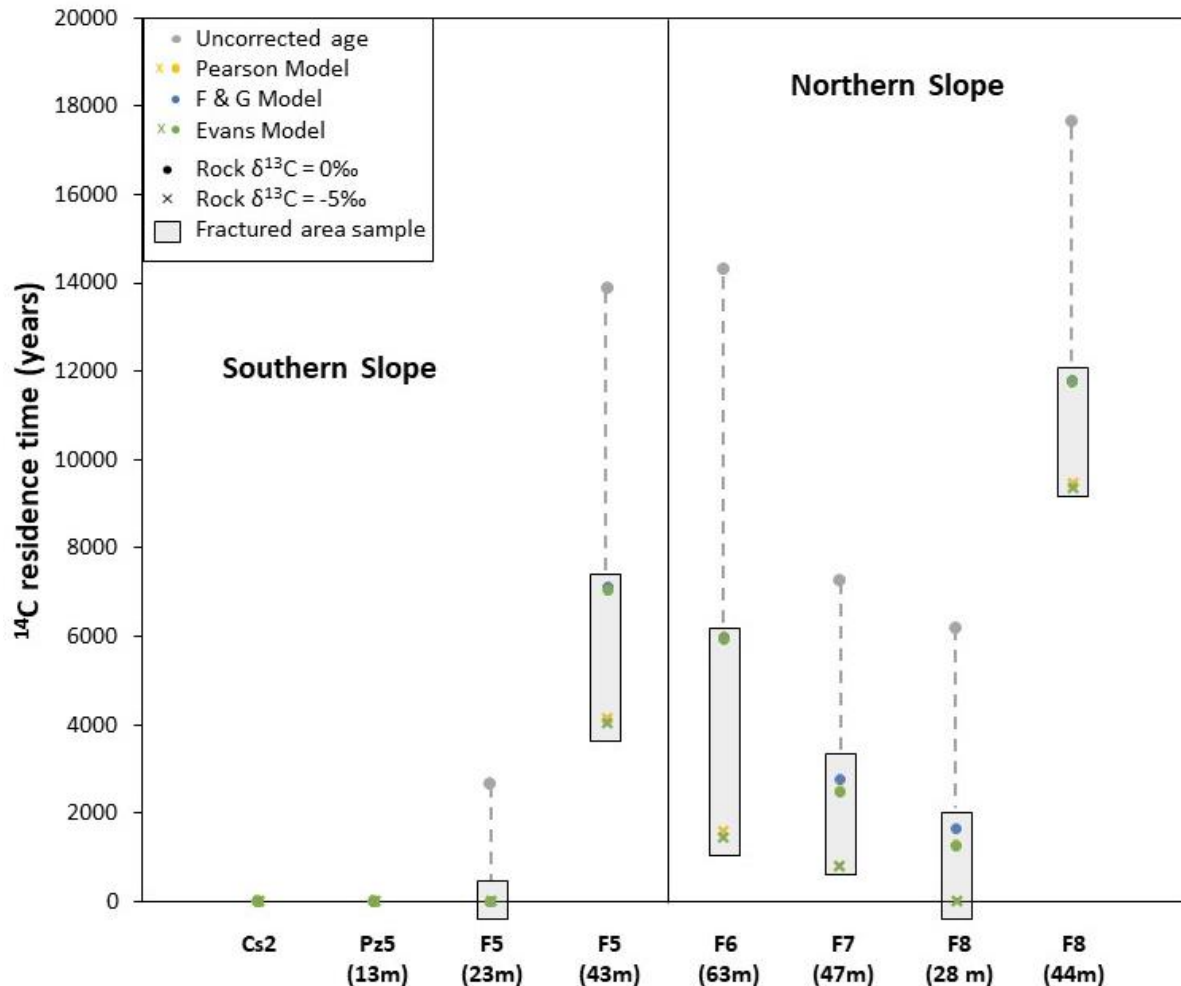


Figure 70:  $^{14}\text{C}$  residence time estimation (years) for Strengbach water samples for the different models and different hypotheses of carbon composition of carbonates minerals from Table 29. The uncorrected age correspond to the case of young carbonate formation ( $^{14}\text{C}$  = 100 pMC). Pearson's Model (Pearson and Hanshaw, 1970) takes into account carbonate dissolution and soil gas  $\text{CO}_2$  dissolution, Evans' model (Evans et al., 1979) adds the water-rock interaction (carbon exchange) and the F & G model (Fontes and Garnier, 1979) adds  $\text{CO}_2$  gas-aqueous exchange and Ca/Na cation exchange.

Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique

Tableau 29:  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  residence time estimation.  $^{14}\text{C}$  residence time was estimated using Diagramme software for  $^{14}\text{C}_{\text{soil}}=100$  pMC,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}=-26\text{‰}$  and  $^{14}\text{C}_{\text{carbonate}}=0$  pCM. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$  of 0 ‰ and -5 ‰ were used (see text for more information).  $^4\text{He}$  residence time was estimated using porosity of 0.59 %, 2.6% and 6% corresponding to the minimum, the average and the maximum porosity measured in the cores from the Strengbach catchment.

Sample name	$^{14}\text{C}$ residence time (years)						$^4\text{He}$ residence time (years)			
	Uncorrected age - Pearson - F & G		Pearson	F & G	Evans	Pearson	Evans	Porosity		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}=0\text{‰}$ ; $^{14}\text{C}_{\text{carbonate}}=100$ pMC			$\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}=0\text{‰}$ ; $^{14}\text{C}_{\text{carbonate}}=0$ pMC		$\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}=-5\text{‰}$ ; $^{14}\text{C}_{\text{carbonate}}=0$ pMC		0.59%	2.6%	6%
<b>November 2016:</b>										
F1b 20m	-	-	-	-	-	-	-	48	216	517
F1b 60m	-	-	-	-	-	-	-	138	622	1487
F5 23m	-	-	-	-	-	-	-	1216	5471	13083
F5 43m	-	-	-	-	-	-	-	7084	31860	76183
F6 63m	-	-	-	-	-	-	-	101	455	1089
F7 42m	-	-	-	-	-	-	-	855	3845	9194
F7 47m	-	-	-	-	-	-	-	1123	5051	12077
F8 28m	-	-	-	-	-	-	-	2795	12572	30062
Pz3 11m	-	-	-	-	-	-	-	207	933	2230
Pz5 13m	-	-	-	-	-	-	-	33	149	357
Pz7 13m	-	-	-	-	-	-	-	81	363	868
<b>April 2018:</b>										
F5 23m	2659	actual	actual	actual	actual	actual	actual	887	3990	9541
F5 43m	13861	7117	7109	7061	4043	4166	4043	3298	14832	35466
F6 63m	14315	5992	5981	5945	1456	1580	1456	724	3257	7787
F7 47m	7271	2500	2775	2493	787	800	787	1277	5746	13739
F8 28m	6189	1304	1652	1265	actual	actual	actual	1369	6159	14726
F8 44m	17667	11809	11807	11758	9376	9480	9376	-	-	-
Pz5 13m	actual	actual	actual	actual	actual	actual	actual	599	2693	6439
Cs2	actual	actual	actual	actual	actual	actual	actual	-	-	-

## 4.2. Production rate estimation and <sup>4</sup>He ages

The result shows that He concentration measured in deep water is more important than in surface water. A contribution of helium is therefore observed in the system. This excess of He in deep waters is commonly used as a water dating tool considering the accumulation of helium in the water as a linear function of time (e.g. Salomon et al., 1996; Elliot et al., 1999; Méjean et al., 2016). The amount of helium in the water will depend on its production rate in the rock, but also its initial concentration in water (atmospheric input) and contributions related to external flux (as crustal fluxes or mantle helium). Thus, to estimate a groundwater residence time, the He produced in the system have to be isolated from other input. The He measured in a water sample is the combination of:

$$He_m = He_{atm} + He_{ea} + He_p + He_{Fe} \quad (2)$$

Where  $He_m$  is the measured value of the groundwater sample ( $cm^3STP/g_w$ ),  $He_{atm}$  is the He concentration in equilibrium with the atmosphere ( $cm^3STP/g_w$ ),  $He_{ea}$  is the He affected by excess air,  $He_p$  is the He production in rocks ( $cm^3STP/g_w$ ) and  $He_{Fe}$  is He from external flux ( $cm^3STP/g_w$ ).

The  $He_{atm}$  is equal to  $4.50 \times 10^{-8} cm^3STP/g_w$  at  $10^\circ C$  for atmospheric equilibrium. He entrapped excess air can be estimated using the Ne concentration considered as a neutral gas which will not interact in the system, by the equation (Hasegawa et al., 2016):

$$He_{ea} = 0.29 * (Ne_m - Ne_{atm}) \quad (3)$$

With  $Ne_m$  the measured value of the groundwater sample,  $Ne_{atm}$  the concentration of Ne in equilibrium in the atmosphere at standard pressure and temperature and 0.29 the He/Ne ratio in the air (Weiss, 1971).

The He measured is composed of <sup>4</sup>He and <sup>3</sup>He. <sup>4</sup>He is naturally produced in the system by the  $\alpha$ -decay of uranium and thorium series in rocks (Torgersen, 1980; Torgersen and Clarke, 1985; Ballentine et al., 1991). The <sup>3</sup>He is produced by the bombardment of cosmic rays of Li atoms in the rock and by the  $\beta$ -decay of natural and bomb tritium (Stute and al., 1992). Most of the He produced is <sup>4</sup>He, <sup>3</sup>He generally contributes to less than one part in  $10^5$  of the total helium content (Stute et al., 1992). Thus, we consider here that  $He_m \approx {}^4He_m$ .

The <sup>4</sup>He production rate (P) in rocks is be expressed as (Pearson et al., 1991):

$$P(^4\text{He})_{rock} = N \left\{ 8 [^{238}\text{U}] \left( \frac{\lambda_{238}}{M_{238}} \right) + 7 [^{235}\text{U}] \left( \frac{\lambda_{235}}{M_{235}} \right) + 6 [^{232}\text{Th}] \left( \frac{\lambda_{232}}{M_{232}} \right) \right\} * Ci \quad (4)$$

And simplify by (Ballentine et al., 1991):

$$P(^4\text{He})_{rock} = a[U] + b[\text{Th}] \quad (5)$$

Where N is Avogadro's number,  $\lambda$  is the decay constant of each element ( $\text{yr}^{-1}$ ), M the molecular weight of element (g/mol), [U] and [Th] are Uranium and Thorium concentration (ppm), Ci a conversion factor and a and b are constant and are determined as  $1.207\text{E}^{-13}$  and  $2.867\text{E}^{-14}$  respectively by Ballentine et al., (1991) and as  $1.19\text{E}^{-13}$  and  $2.88\text{E}^{-14}$  by Pearson et al. (1991). The U and Th concentrations of 4 ppm and 9 ppm respectively are used in this study, coming from the deeper fresh granitic sample of a 2m deep soil profile from the Strengbach catchment (Ackerer et al., 2016). These concentrations are consistent with the average U and Th concentration values, respectively 3 and 8 ppm, of upper Paleozoic granitic rocks database from US Surface Geology (USGS LPM-tracer software).

In the saturated area, the  $^4\text{He}$  produced in rocks is released and dissolved into the pore fluid (Stute and all, 1992). The solution rate is then defined by (Torgersen, 1980):

$$P(^4\text{He})_{Groundwater} = P(^4\text{He})_{rock} \left[ \rho \Delta_{\text{He}} \left( \frac{1 - \theta}{\theta} \right) \right] + \frac{F_e}{\rho \theta z} \quad (6)$$

And the mean residence time of water  $\tau$  (years) is calculated with:

$$\tau = \frac{[\text{He}]_{isp}}{P(\text{He})_{Groundwater}} \quad (7)$$

Where  $\rho$  is the rock density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\Delta_{\text{He}}$  the release factor,  $\theta$  the rock porosity,  $F_e$  the external flux ( $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^2\text{y}$ ) and  $z$  the aquifer thickness (m). Taking an external flux in the  $^4\text{He}$  age estimation would increase the production rate and thus gives a  $^4\text{He}$  age more recent. Because our system is a granitic catchment with a high concentration of U and Th, the external fluxes coming from the mantle can be neglected. The density of granitic rock in the Strengbach catchment is assumed to be  $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$  (Ackerer, 2017). The high uncertainties of He residence time estimation are due to the difficulties to estimate the rock porosity  $\theta$  and the release factor  $\Delta_{\text{He}}$ .

The release factor is the fraction of the element produced from radio-decay escaping the grain. For a spherical grain, the release factor is defined by the recoil path length of the particle in the grain (R) and r the grain radius by the equation (Torgersen, 1980):

$$\Delta_{He} = \frac{3R}{4r} - \frac{1}{16} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \text{ for } 2r \geq R \quad (8)$$

$$\Delta_{He} = 1 \text{ for } R > r \quad (9)$$

With R the recoil path length of the particle in the grain and r the grain radius. For a large particle with  $R/r < 0.5$ , the equation can be reduced to:

$$\Delta_{He} = \frac{3R}{4r} \quad (10)$$

In the Strengbach catchment, the mineralogy composition of the rock is mostly composed of quartz (35%), albite (31%) and potassic feldspars (22%) (El Gh'Mari, 1995), with a grain size of 3000, 4500 and 4500  $\mu\text{m}$  respectively. For a recoil path length R of 100  $\mu\text{m}$  (Andrews, 1977), the  $\Delta_{He}$  is estimated at 0.02. For the old system, it can however be considered that the helium produced is equal to helium dissolved in solution. In that case,  $\Delta_{He}$  is considered to be 1 (Torgersen and Clarke, 1985; Ballentine and Burnard, 2002; Zhou and Ballentine, 2006).

The porosity data measured on the core of 3 drillings (F1b, F5, and F6) give values varying from 20% for the samples that are not cohesive to 0.59 % for the cohesive samples (Chapter II). The cohesive samples have values between 0.59 and 6% with an average of 2.6 % (n=49). Variability is visible from one core to the other with an average value of 1.7 % (n=11) for F5 borehole, 2.5 % (n=30) for F1b borehole and 4 % (n=8) for F6 borehole, highlighting the heterogeneity of the rock on the same slope, but also on the opposite slopes. In addition, the gneiss, present on the northern slope, has an average porosity of 5% (n=5) for un-fractured samples.

The solution rate was calculated with the different factors presented in Table 30, considering that there are no external fluxes. The release factor of 0.02 and 1 was tested, as well as the porosity of 0.59, 2.6, 6 and 15%. Thus, the minimum, maximum and average porosity values of granitic rocks were tested to see the impact of the porosity on the groundwater residence time. Because in the fractured area, where the groundwater was sampled, the rocks in not cohesive, a porosity of 15% was tested. For a

*Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du <sup>4</sup>He, <sup>14</sup>C et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique*

release of 1, the solution rate range from  $3.2 \times 10^{-10} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-11} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  depending on the porosity, while it ranges from  $6.4 \times 10^{-12} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  to  $2.2 \times 10^{-13} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  for a release calculated at 0.02. The literature values from fractured aquifer range from the order  $10^{-12} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  to  $10^{-8} \text{ ccSTg}_w^{-1}\text{yr}^{-1}$  (Stute et al., 1992; Zhou and Ballentine, 2006; Hasegawa et al., 2016; Méjean et al., 2016). Thus, the estimation of the solution rate with the calculated release factor of 0.02 as well as taking a high porosity of 15% is underestimated comparing existing values, overestimating the <sup>4</sup>He ages calculated. Thus, the production of <sup>4</sup>He has to take place in old fresh bedrock.

Tableau 30: Parameters used for the estimation of the <sup>4</sup>He production rate.

Parameters	Values used in the calculation			
ρ rock (g.cm <sup>-3</sup> )	2.7			
Λ He (-)	1	0.02		
Porosity (%)	0.59	2.6	6	15
Uranium (ppm)	4			
Thorium (ppm)	9			

The calculated <sup>4</sup>He ages with a release factor of 1 and porosity ranging from 0.6 % to 6 % for the two sampling periods are given in Fig. 71. The groundwater samples from the fractured area (framed points in Fig. 71) have residence times ranging from  $10^3$  to  $10^5$  years depending on the porosity. It was already shown that the uncertainties due to the porosity is giving an error of at least 50% on the estimation of the ages (Marty et al., 1993; Vautour et al., 2015). For more superficial water, the ages given by <sup>4</sup>He methods is less than 1000 years, which is under the common use of the <sup>4</sup>He method age estimation. Thus, the residence time of these waters is not relevant. However, the presence of <sup>4</sup>He in this water could highlight the diffusion witch can occur in the system or a mixture with a low amount of old water. Generally, the reproducibility between the two sampling periods (cross and round in Fig. 71) is less than 50%, except for F6 borehole water and Pz5, which have an important error between the two sampling periods. If we consider that the system is stable, and therefore that the concentrations in <sup>4</sup>He should not vary over time, this difference may be due to a problem of sampling or analysis, or due to mixtures happening in the system as proposed in Chapter IV between water superficial water circulating quickly in the fracture and older water circulating slowly in the matrix.



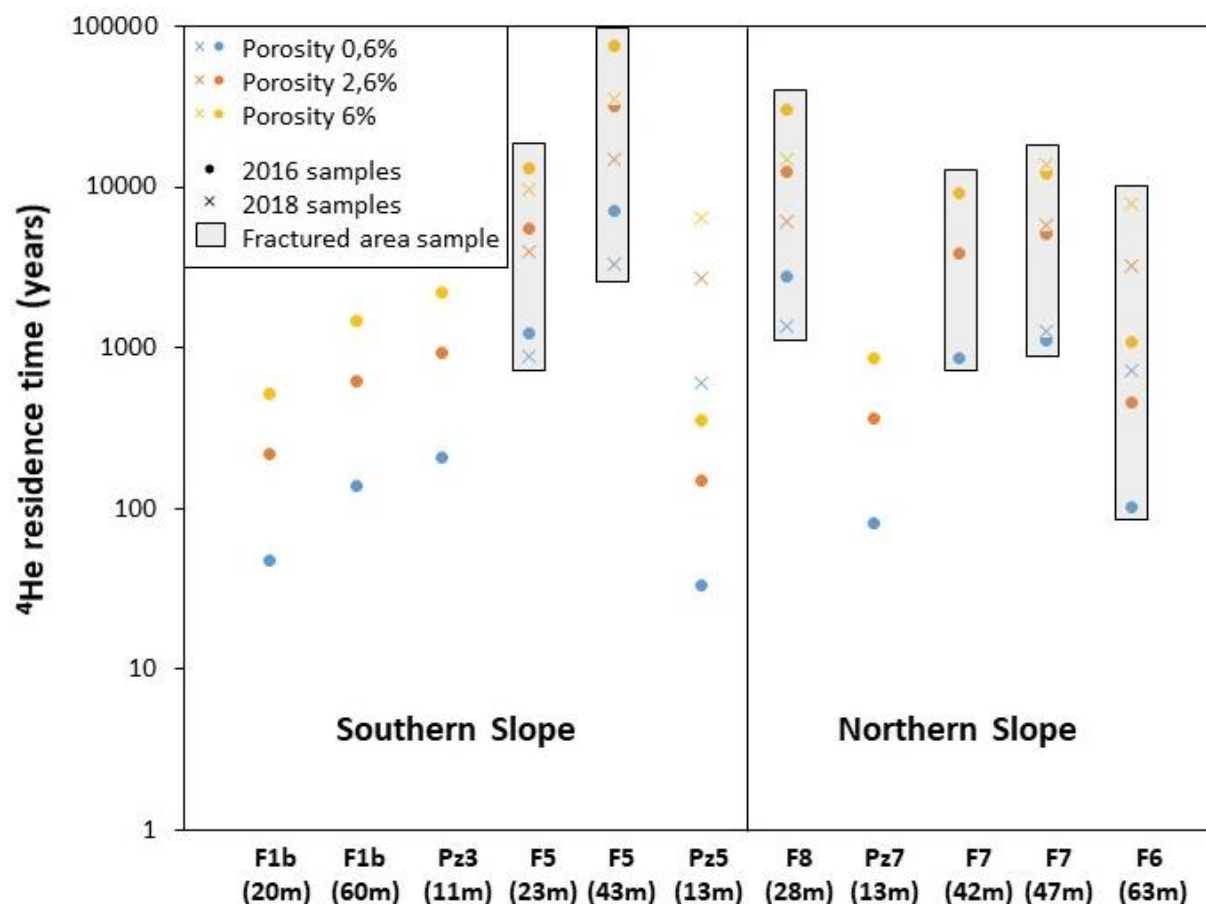


Figure 71:  $^4\text{He}$  residence time estimation (years) for Strengbach water samples for different porosity (0.6, 2.6 and 6%) and for two sampling periods (2016 and 2018).

### 4.3. Combination of tools and implications for the groundwater flow system

All the dating methods have limitations and approximations, yielding a large range of residence times. The combination of tracers can confirm the existence of an old water component, and be used to better constrain and shrink the range of water residence time estimation.

**Recharge processes:** Even if it is not a residence time tracer, the  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  gives important information about the climate during the recharge. In our case, all the  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of deep waters are below the mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of the rain weighted to the amount of precipitation and below the CS2 spring value from the same period. The linear correlation ( $R^2=0,73$ ) of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  with the noble gas temperature (Fig. 72a) suggests that the  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations can be simply interpreted as a variation of the recharge temperature, with colder recharge temperature for the more negative value of stable isotopes of waters. Thus, this indicates that the recharge temperature of deep waters is generally colder than the more superficial waters. Fig. 72b shows that the decrease of stable isotope values is a function of residence time estimated by  $^{14}\text{C}$  methods, which is coherent with the idea that the waters recorded past temperatures and could be used to reconstruct the climatic evolution of the

study area with more samples. Thus, the combination of the different tracers confirms an older and colder component for deep waters than more superficial waters.

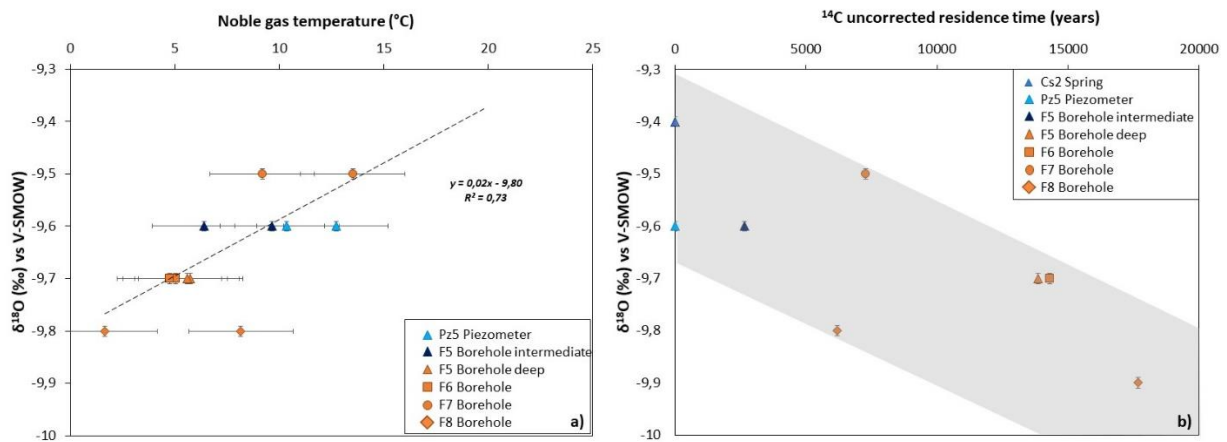


Figure 72: Comparison between NGT (a) and  $^{14}\text{C}$  uncorrected residence time (b) with  $\delta^{18}\text{O}$ . The temperature is estimated by the Unfractionated Excess Air Model (UA model), applied to the Ar and Ne concentration only. The  $\delta^{18}\text{O}$  values of 2018 samples were applied to noble gas temperature obtain for 2016 samples. The uncertainties are  $\sigma_{\text{NGT}} = 2.5$  °C and  $\sigma_{\delta^{18}\text{O}} = 0.1$ ‰. The linear correlation was obtained without the F8 borehole sample (NGT = 10.1 °C and  $\delta^{18}\text{O} = -9.8$ ‰).

The temperature values estimated by the noble gases, however, raise some questions regarding the interpretation they propose. Indeed, NGTs give deep water temperatures close to the average value of the basin of 7 °C (see Chapter II) which does not enhance cooler recharge temperatures than actual atmospheric values. In addition, surface waters have very high values, up to 20 °C. These temperatures are much higher than the temperatures measured in soils up to 1m deep ( $8 \pm 4$  °C for the 08-2015 to 07-2017 period; com. personal). This questions the simple application of the noble gas chart build by Heaton and Vogel (1981) to estimate the recharge temperatures and/or the reality of what these recharge temperatures represent.

The NGTs are estimated in relation to the theoretical values of the concentrations of water in equilibrium with the atmosphere. It has been proposed, via the carbon compositions of the waters that the surface waters circulate in an open system, with exchanges with the atmosphere. In this case, this would result in a modification of the gas concentrations of the water circulating in the unsaturated zone rebalancing with the atmosphere. Therefore, these temperatures would no longer indicate the recharge temperatures but rather the temperatures recorded in the waters when these waters reach the saturated zone, without exchanging with the atmosphere. Finally, the non-reproducibility of certain samples (as is the case for F8) questions these variations. The impact of the sampling method or the presence of mixtures that can occur in a fractured aquifer are other parameters making noble gas interpretations sensitive.

The use of a model such as inverse models based on the work of Aeschbach-Hertig et al. (1999) can be applied in parallel to the graphical method based on the noble gas to estimate the NGT. These models used noble gas to compute the recharge parameters using different scenarios of close equilibrium or partial re-equilibration system (Chaton et al., 2016). In our case, because we have only Ne and Ar measurements, only the Unfractionated Excess Air Model (UA model), which assumes a total dissolution of unfractionated excess air, can be applied. This model gives results similar to those obtained from the Heaton and Vogel chart. However, the use of Ne and Ar alone gives great uncertainty about recharge temperatures due to the high uncertainties of Ne measurement. Moreover having only two tools does not allow us to better constrain the system (using the close equilibrium instead of the partial re-equilibration system). The use of other gases such as Xe and Kr can be used to better constrain these models.

**Comparison of groundwater's residence time:** The different scenarios of  $^4\text{He}$  and  $^{14}\text{C}$  residence time estimations are compared in Fig. 73, with (a)  $^{14}\text{C}$  uncorrected methods i.e. for young carbonates minerals, (b)  $^{14}\text{C}$  corrected with a carbonate  $\delta^{13}\text{C}$  considering at 0 ‰ or (c) -5 ‰. The  $^4\text{He}$  residence time is given for a porosity equal to 2.6%, corresponding to the porosity average of the core samples. The  $^4\text{He}$  uncertainties represented in Fig. 73 represents the residence time estimated with the maximum and minimum porosity measured in cohesive samples, 6 and 0.6% respectively.

In all the scenarios, a linear curve fits the  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  residence time estimation ( $R^2$  between 0.93 and 0.97) showing that the residence times determined by the two dating methods are correlated, with an increase of the  $^4\text{He}$  residence time when  $^{14}\text{C}$  residence time increases. If this linear curve fits a 1:1 equation, which is the case for the scenario (a) in Fig. 73 that signifies that the increase of  $^4\text{He}$  concentration is directly linked with the decrease of  $^{14}\text{C}$ . In other words, it means that there is no other process than the production of He and the process highlight for  $^{14}\text{C}$  (see part 4.1) along the water path, or the process which happened (as mixing) affected the two tracers in the same way. For the other two scenarios (b) and (c) (Fig. 73) with a slope of 1.56 and 2.37 for a porosity of 2.6 %, that means that there is a constant contribution of helium compared to the age  $^{14}\text{C}$  for all the samples, or that there is an underestimation of the  $^{14}\text{C}$  residence time. In the first case, i.e. a He excess, the two scenarios (b) and (c) are also distinguished by a high value of helium in the system for a  $^{14}\text{C}$  age of zero, so there is already some helium in the system, shifting the age  $^4\text{He}$  from 3000 years. This can be due to an external flow of He. Thus, both scenarios would indicate a contribution of helium in the system. However, as the study waters were sampled in the bedrock where the production of helium is supposed to be constant over a great depth, no external flux from the crust or the mantle is expected in this system. This should, however, be confirmed by combining  $^4\text{He}$  with other tools such as with  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio which is commonly used to point out the excess of He due to external flux (Hasegawa et al., 2016; Vautour

et al., 2015). Another possibility to explain this He excess is that this isotope has a higher diffusion coefficient than water (Bethke and Johnson, 2008). This means that helium can come from a larger volume of rock than the volume in contact with water, which will result in overestimating the residence time of the waters.

The two scenarios (b) and (c) could also be explained by an underestimation of the  $^{14}\text{C}$  residence time. This can only be due to a wrong estimation of the initial  $^{14}\text{C}_0$ , corrected from geochemical and physical processes with the different models presented in part 4.1. This parameter can be more constrained in future work for example by knowing the  $\delta^{13}\text{C}$  and the  $^{14}\text{C}$  carbonates signatures of the main fractures. In addition, the use of inverse geochemical modeling techniques such as NETPATH would lead to a more realistic estimation of the  $^{14}\text{C}_0$  by considering more complex geochemical reactions. Indeed, NETPATH is used to find mass-balance reaction models that are consistent with the observed chemical and isotopic composition of waters (El-Kadi et al, 2010).

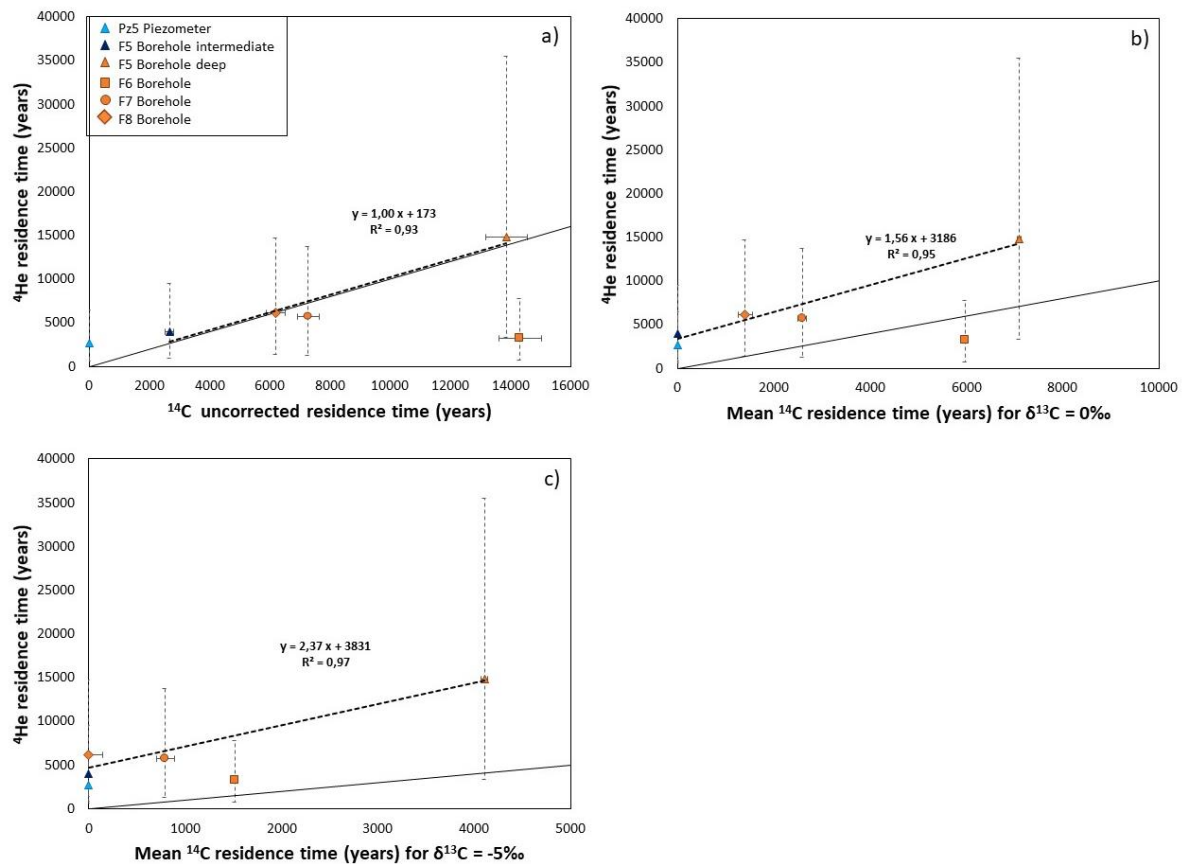


Figure 73: Plot of  $^4\text{He} - ^{14}\text{C}$  residence time estimation, with (a)  $^{14}\text{C}$  uncorrected residence time, (b) the mean  $^{14}\text{C}$  residence time estimated using  $\delta^{13}\text{C}$  of carbonates = 0‰ and (c) the mean  $^{14}\text{C}$  residence time estimated using  $\delta^{13}\text{C}$  of carbonates = -5‰. The  $^{14}\text{C}$  uncertainties arise from the difference between the results of the different models. The  $^4\text{He}$  vertical error bar represents the residence time estimation for 6% and 0.6% of porosity. The full dark line corresponds to the (1:1) line and the dashed line the residence time trend of groundwater samples, without considering the F6 borehole.

An exception, however, is visible for the water from the F6 borehole, which either has a too low concentration of  $^4\text{He}$  or  $^{14}\text{C}$  value or for which the production rate is not adapted. This borehole was partly drilled through gneiss bedrock, while the other boreholes were drilled through the granite. The gneiss porosity is higher than the granite porosity, 2.6 and 5% respectively (Chapter II), yielding a lower  $^4\text{He}$  production rate that would lead to a longer mean residence time result. Such expected longer residence time would be closer to the linear relationship noticed in Fig. 73. The lack of data on U and Th concentrations in the gneiss does not allow us to correctly estimate the  $^4\text{He}$  production rate and so the residence time of the F6 borehole. Thus, collecting more information about the gneiss rock is necessary to better constrain the waters circulating around the F6 borehole. Moreover, the non-reproducibility of the  $^4\text{He}$  concentration in F6 borehole water was already pointed out. In addition, the piezometer Pz5 age estimation was excluded from the fit of the data (Fig. 73) since it is out of the application range of the  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  dating methods.

**Proposition of a conceptual circulation model:** Field observations, and in particular cores observations, have revealed zones of fractures at great depth (Chapter II). It was also highlighted the existence of water circulation in these fractures, which we sampled and analyzed. The residence time of these waters gives significant residence times of at least 1000 years for the deepest water sample from each borehole. A conceptual transport model was realized to propose an explanation of these residence times (Fig. 74). This schema highlights that residence time increase along the slope and according to the depth, with the exception of F6 discussed above. However, the presence of CFC measured in all water samples presented above (see Chapter IV) implies the existence of a recent water component in these waters. Indeed, the presence of CFCs in waters implies a component that is less than 70 years old, the period on which the CFCs are observable in the atmosphere (Chapter IV). The presence of CFC in the water, as well as low  $^{14}\text{C}$  values and high  $^4\text{He}$  concentrations, implies that there are various components in the water, reflecting a mixture of at least two types of water. In most cases, no occurrences of recent surface waters have been identified in the boreholes, suggesting that this mixing takes place in the system and not in the borehole itself. Thus, it can be proposed that these two components are due to two types of circulation in the system with waters circulating quickly with high values of CFC, and waters which circulate slowly which records the values of He and  $^{14}\text{C}$ . In this case, it is possible to consider, with the configuration of a fractured granitic aquifers which is the case for the Strengbach catchment that two types of circulations are occurring: waters circulating rapidly in a fracture network and waters circulating slowly in the granite matrix. In reality, it would be more likely to be a mixture that occurs all over the system, which means that we cannot necessarily isolate the recent part from the old part (not a binary pole). The proposed circulating scenario makes the mixture correction complicated for the estimation of residence times. A mixture with recent water would cause

an underestimation of the residence times. It will, therefore, be necessary in future studies to correct water residence times estimated by  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$  from the mixture. Beforehand, the location of these mixtures must be validated.

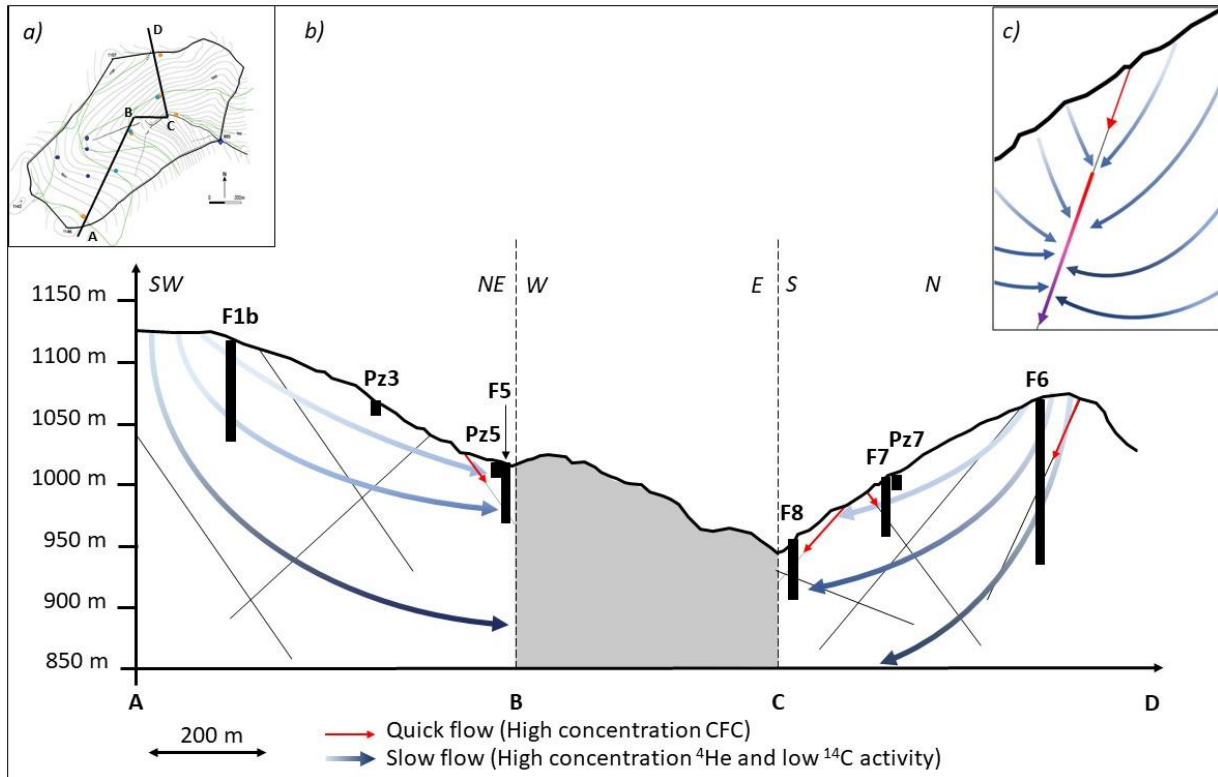


Figure 74: (a) Location of the ABCD cross-section in the Strengbach catchment, (b) schematic representation of the general trend of water circulation in the cross-section and (c) magnification of the flow around the fractures. The evolution of colors highlights the increase in residence times. The location and direction of fractures are schematic, only the depth of the fractures in the boreholes are representative due to the observation from cores or from camera logging.

## 5. Conclusion

The use of the  $^{14}\text{C}$  or  $^4\text{He}$  tools alone does not make it possible to define precise residence times, due to the important uncertainties associated with their use. However, combining these tracers makes it possible to estimate relative residence time and to constrain the processes that occur in the system. To explain  $^{14}\text{C}$  carbon data, it has been proposed that the carbonate dissolution and the soil gas  $\text{CO}_2$  dissolution are the two main processes occurring in the system with the radioactive decay of  $^{14}\text{C}$ . However, a better knowledge of the carbon composition of carbonate rocks would make it possible to better estimate the residence times. The estimations of helium production rates have shown the need to consider a system at equilibrium, with the helium produced in rock is equal to helium release in solution.

Proposed residence time range between 1000 and 17 000 years for deep water, taken from the fractured areas. Mixing with more recent water, marked by the presence of CFC will cause rejuvenation of this water, underestimating the residence time of the old component. In addition, the complexity of the system due to the variation of mineralogy (norther slope vs southern slope), can cause biases on the estimation of the residence times, which is the case with the water of the F6 borehole.

However, relative residence times show the presence of rapid circulating water on the surface and older water in depths. Overall, there is an increase in residence time with depth and with slope, i.e. water at the bottom of the catchment have residence times greater than water at higher heights on the catchment. The surface water residence time (source and piezometers) is less than 70 years old and circulate in an open system, with exchanges with the atmosphere. In depth, water has residence times greater than 1000 years. These water are generally characterized by colder recharge temperatures than current temperatures, and thus lower values  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . The presence of CFCs in these older waters (Chapter IV) suggests the presence of double circulation with for example a fast circulation in the fractured area and slower circulations in the matrix of the granite rock. The use of reactive transport models can help to better constrain the circulation of this system.

## References

- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R. & Négrel, P. (2016). Regolith evolution on the millennial timescale from combined U–Th–Ra isotopes and in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, 33-43.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., & Kipfer, R. (1999). Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35(9), 2779-2792. Aggarwal, 2013;
- Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J. L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F., & Viville, D. (1999).  $\delta^{13}\text{C}$  pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology*, 159(1-4), 129-145.
- Andrews, J.N. (1977). J.N. Andrews Radiogenic and inert gases in groundwater. H. Paquet, Y. Tardy (Eds.), *Proc. Second Int. Symposium on Water-Rock Interaction*, Institute de geologie, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France (1977), pp. 334-342.
- Arslan, S., Yazicigil, H., Stute, M., & Schlosser, P. (2013). Environmental isotopes and noble gases in the deep aquifer system of Kazan Trona Ore Field, Ankara, central Turkey and links to paleoclimate. *Quaternary research*, 79(2), 292-303.
- 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.
- Ballentine, C. J., O'nions, R. K., Oxburgh, E. R., Horvath, F., & Deak, J. (1991). Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(1-3), 229-246.
- Ballentine, C. J., & Burnard, P. G. (2002). Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 47(1), 481-538.
- Bethke, C. M., & Johnson, T. M. (2008). Groundwater age and groundwater age dating. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 121-152.
- Böhlke, J. K., & Denver, J. M. (1995). Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research*, 31(9), 2319-2339.
- 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
- Brouste, L., Marlin, C., & Dever, L. (1997). Geochemistry and residence time estimation of groundwater from the upper aquifer of the Chihuahua desert (Comarca Lagunera, Northern Mexico). *Applied Geochemistry*, 12(6), 775-786.
- Cartwright, I., Weaver, T. R., Cendón, D. I., Fifield, L. K., Tweed, S. O., Petrides, B., & Swane, I. (2012). Constraining groundwater flow, residence times, inter-aquifer mixing, and aquifer properties using environmental isotopes in the southeast Murray Basin, Australia. *Applied geochemistry*, 27(9) 1698-1709.



*Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du <sup>4</sup>He, <sup>14</sup>C et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique*

- Chabaux, F., Viville, D., Lucas, Y., Ackerer, J., Ranchoux, C., Bosia, C., Pierret, M. C., Labasque, T., Aquilina, L., Wyns, R., Lerouge, C., Dezaye, C. & Négrel, P. (2017). Geochemical tracing and modeling of surface and deep water-rock interactions in elementary granitic watersheds (Strengbach and Ringelbach CZOs, France). *Acta Geochimica*, 36(3), 363-366.
- Chatton, E., Aquilina, L., Petelet-Giraud, E., Cary, L., Bertrand, G., Labasque, T., Hirata, R., Martins, V., Montenegro, S., Vergnaud, V., Aurouet, A., Kloppmann, W., Pauwels, H. (2016). Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). *Science of the Total Environment*, 569, 1114-1125.
- Clark, I., and Fritz, P., (1997). The environmental isotopes. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 2-34.
- Cook, P.G., and Herczeg, A.L. (1998). *Groundwater chemical methods for recharge studies: The basic of recharge and discharge Part 2*. Australia: CSIRO Publishing.
- Cook, P. G., Love, A. J., Robinson, N. I., & Simmons, C. T. (2005). Groundwater ages in fractured rock aquifers. *Journal of Hydrology*, 308(1-4), 284-301.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- 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).
- Elliot, T., Andrews, J. N., & Edmunds, W. M. (1999). Hydrochemical trends, palaeorecharge and groundwater ages in the fissured Chalk aquifer of the London and Berkshire Basins, UK. *Applied Geochemistry*, 14(3), 333-363.
- Evans, G. V., Otlet, R. L., Downing, R. A., Monkhouse, R. A., & Rae, G. (1979). Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers. In *Isotope hydrology 1978*.
- 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).
- Fichter, J., Turpault, M.P., Dambrine, E, & Ranger, J. (1998). Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges Mountains, NE France). *Geoderma*, 82(4), 315-340.
- Fontes J.Ch. & Garnier J.M. (1979). Determination of the initial <sup>14</sup>C activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. *Water Resour. Res.*, 15 pp. 399-413
- Godwin, H. (1962). Half-life of radiocarbon. *Nature*, 195(4845), 984.
- Gonfiantini, R., and Zuppi, G. M. (2003). Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chemical Geology*, 197(1-4), 319-336.
- Han, L. F., Plummer, L. N., & Aggarwal, P. (2012). A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating. *Chemical Geology*, 318, 88-112.
- Han, L. F., Plummer, L. N., & Aggarwal, P. (2014). The curved <sup>14</sup>C vs. δ<sup>13</sup>C relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age-and geochemical interpretations. *Chemical Geology*, 387, 111-125.

- Han, L. F. and Plummer, L. N. (2016). A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth-Science Reviews*, 152, 119-142.
- Hasegawa, T., Nakata, K., Tomioka, Y., Goto, K., Kashiwaya, K., Hama, K., Iwatsuki, T., Kunimaru, T., Takeda, M. (2016). Cross-checking groundwater age by  $^4\text{He}$  and  $^{14}\text{C}$  dating in a granite, Tono area, central Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192, 166-185.
- Heaton, T. H. E. and Vogel, J. C. (1981). "Excess air" in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50, 201-216.
- Ingerson, E. and Pearson, F. J. (1964). Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$ -method. *Recent Researches in the Fields of Atmosphere, Hydrosphere and Nuclear Geochemistry*, 263-283.
- Jankovec, J., Vitvar, T., Šanda, M., Matsumoto, T., & Han, L. F. (2017). Groundwater recharge and residence times evaluated by isotopes of hydrogen and oxygen, noble gases and CFCs in a mountain catchment in the Jizera Mts., northern Czech Republic. *Geochemical Journal*, 51(5), 423-437.
- Jurgens, B., Bohlke, J. & Eberts, S. (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data. U.S. Geol. Surv. Tech. Methods Rep.. 4-F3. 60. 10.3133/tm4F3.
- Koh, D. C., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Kim, Y. (2007). Evidence for terrigenous SF<sub>6</sub> in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 339(1-2), 93-104
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., Probst, J.-L., & Bariac, T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of hydrology*, 242(3-4), 255-274.
- Ladouche B. (1997). Etude des flux hydriques par le traçage isotopique naturel à l'échelle d'un bassin forestier (Strengbach, Vosges). Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Unité d'Enseignement et de Recherche des Sciences de la Terre, 194p + annexes
- Mariotti, A. (1991). Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléoenvironnements continentaux. *Cahiers Orstom, série Pédologie*, 26(4), 299-313.
- Marty, B., Torgersen, T., Meynier, V., O'Nions, R. K., & de Marsily, G. (1993). Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. *Water Resources Research*, 29(4), 1025-1035.
- Méjean, P., Pinti, D. L., Larocque, M., Ghaleb, B., Meyzonnat, G., & Gagné, S. (2016). Processes controlling  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotope fractionation and helium in the groundwater of the St. Lawrence Lowlands, Quebec: The potential role of natural rock fracturing. *Applied geochemistry*, 66, 198-209.
- De Montety, V., Aquilina, L., Labasque, T., Chatton, E., Fovet, O., Ruiz, L., Fourré, E. & De Dreuzy, J. R. (2018). Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. *Journal of hydrology*, 560, 275-288.
- Mook, W. G. (1972). On the reconstruction of the initial  $^{14}\text{C}$  of groundwater from the chemical and isotopic composition. *Proceedings of Eighth International Conference on Radiocarbon Dating*, Royal Society of New Zealand, Wellington. 1, pp. 342-352.

*Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique*

- Newman, B. D., Osenbrück, K., Aeschbach-Hertig, W., Kip Solomon, D., Cook, P., Rózański, K., & Kipfer, R. (2010). Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(3), 259-278.
- Pearson, F. J., & Hanshaw, B. B. (1970). Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. *Isotope hydrology*, 1970, 271-285.
- Pearson, F. J., Balderer, W., Loosli, H. H., Lehmann, B. E., Matter, A., Peters, T., Schmassmann, H. & Gautschi, R. U. (1991). *Applied isotope hydrogeology: a case study in northern Switzerland* (Vol. 43). Elsevier.
- Petersen, J. O., Deschamps, P., Hamelin, B., Fourré, E., Gonçalves, J., Zouari, K., Guendouz, A., Michelot, J.-L., Massault, M., Dapoigny, A & Team, A. (2018). Groundwater flowpaths and residence times inferred by  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  and  $^4\text{He}$  isotopes in the Continental Intercalaire aquifer (North-Western Africa). *Journal of hydrology*, 560, 11-23.
- Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D. & Chabaux, F. (2014). Chemical and U-Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Science*, 18(10), 3969-3985.
- Pierret, M. C., Cotel, S., Ackerer, P., Beaulieu, E., Benarioumlil, S., Boucher, M., Boutin, R., Cabaux, F., Delay, F., Fourtet, C., Friedmann, P., Fritz, B., Gangloff, S., Girard, J.-F., Legtchenko, A., Viville, D., Weill, S. & Probst, A. (2018). The Strengbach catchment: A multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone Journal*, 17(1).
- Pinti, D. L., and Marty, B. (1998). The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. *Geological Society, London, Special Publications*, 144(1), 53-68.
- Plummer, L. N. (1993). Stable isotope enrichment in paleowaters of the southeast Atlantic Coastal Plain, United States. *Science*, 262(5142), 2016-2020.
- Plummer, L. N., and Glynn, P. D. (2013). Radiocarbon Dating in groundwater systems. Chapter 4. Isotope methods for dating old groundwater: Vienna. International Atomic.
- Solomon, D. K., Hunt, A., & Poreda, R. J. (1996). Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, 32(6), 1805-1813.
- Sanford, W. E. (1997). Correcting for diffusion in carbon-14 dating of ground water. *Groundwater*, 35(2), 357-361
- Stute, M., Sonntag, C., Déak, J., & Schlosser, P. (1992). Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 2051-2067.
- Sugisaki, R., and Taki, K., (1987). Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. *Geochemical Journal*, 21(1), 23-27.
- Tamers, M. A. (1967). Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone unconfined aquifer. *Isotope techniques in the hydrologic cycle*, 11, 143-152.
- Tamers, M. A. (1975). Validity of radiocarbon dates on ground water. *Geophysical surveys*, 2(2), 217-239.
- Torgersen, T. (1980). Controls on pore-fluid concentration of  $^4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the calculation of  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  ages. *Journal of Geochemical Exploration*, 13(1), 57-75.

*Chapitre V: Datation des circulations des eaux par l'analyse couplée du  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  et les isotopes stables de l'eau dans un système granitique*

Torgersen, T., and Clarke, W. B. (1985). Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal  $^4\text{He}$  in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5), 1211-1218.

Varsányi, I., Palcsu, L., & Kovács, L. Ó., (2011). Groundwater flow system as an archive of palaeotemperature: noble gas, radiocarbon, stable isotope and geochemical study in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied Geochemistry*, 26(1), 91-104.

Vautour, G., Pinti, D. L., Méjean, P., Saby, M., Meyzonnat, G., Larocque, M., Castro, C., Hall, C., Boucher, C., Roulleau, E., Barbecot, F. Takahata, N. & Sano, Y. (2015).  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$  and (U–Th)/He groundwater ages in the St. Lawrence Lowlands, Quebec, Eastern Canada. *Chemical Geology*, 413, 94-106.

Viville, D., Ladouche, B., & Bariac, T. (2006). Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological processes*, 20(8), 1737-1751.

Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M.C., & Gangloff, S. (2012). Erosion and weathering fluxes in granitic basins: the example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena*, 92, 122-129.

Weiss, R. F., (1971). Solubility of helium and neon in water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 16(2), 235-241.

Working Group WRB, I. U. S. S. (2014). World Reference Base for Soil Resources 2014, International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, World Soil Resources Reports No. 106.

Zhou, Z., and Ballentine, C. J. (2006).  $^4\text{He}$  dating of groundwater associated with hydrocarbon reservoirs. *Chemical Geology*, 226(3-4), 309-327.



## Conclusion générale et perspectives



## *Conclusion générale et perspectives*

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des variations à la fois temporelles et spatiales de la composition géochimique et isotopique des eaux à l'échelle du bassin versant du Strengbach. Pour cela, il a été proposé de localiser et de caractériser la nature et les propriétés des différents compartiments hydrologiques par l'étude des eaux de cinq forages de profondeurs variable entre 50 et 120 m, de trois piézomètres (15 m de profondeur) et des eaux de sources. L'objectif était de comprendre l'origine et la signification des variations chimiques des eaux profondes par rapport aux caractéristiques des eaux de surface dont le comportement hydrologique (Weill et al., submitted ; Viville et al., 2006) et les processus géochimiques (Ackerer et al., 2018 ; 2019, Pierret et al., 2014) superficielles sont bien documentés et plus étudiés. L'originalité de ce travail repose sur la combinaison de nombreux outils géochimiques. En effet, à côté de l'analyse classique des concentrations en éléments majeurs et en traces ont été analysés les rapports isotopiques du Sr, du Nd et de l'U ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ )) ainsi que des outils géochimiques et isotopiques dédiés à la datation des eaux (CFC-SF<sub>6</sub>,  $^4\text{He}$ ,  $^{14}\text{C}$ , gaz dissous et isotopes stables de l'eau  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ).

L'échantillonnage des eaux de forage s'est focalisé sur les zones productives et/ou les zones potentielles de circulation d'eau (zones fortement fracturées). Ces zones d'échantillonnages ont été proposées à partir des observations et interprétations des diagraphies réalisées sur le terrain (passage caméra, profils de conductivité...) mais aussi sur la base des observations et données des carottes existantes (localisation des fractures, porosité, minéralogie). Au sein d'un même forage, plusieurs profondeurs de prélèvement ont parfois été nécessaires pour caractériser les différentes arrivées d'eau. Les eaux provenant des piézomètres étant généralement caractérisées par des profils stables sur toute leur profondeur, un échantillon caractéristique a été prélevé, intégrant les circulations sur les zones crépinées.

La première partie de ce travail a consisté en la mise en évidence et la caractérisation des différentes masses d'eau. Au premier ordre, les données chimiques ont montré une claire distinction entre les eaux de sources et des piézomètres d'une part, et les eaux échantillonnées au regard des fractures d'autre part. Ces dernières sont caractérisées par des concentrations en éléments majeurs généralement plus élevées que celles des eaux plus superficielles. Ceci met donc en évidence l'existence d'au moins deux types d'eaux aux signatures contrastées. Au second ordre, il a été mis en évidence que chacune des masses d'eau échantillonnées dans les différents forages a des signatures qui leur sont propres. L'origine de ces différences a été discutée en termes de variations des interactions eaux roches contrôlant la composition chimique de ces eaux, en utilisant les approches de traçage géochimique et isotopique ainsi qu'en déterminant les indices de saturations des minéraux



connus de la roche mère. Ces différences ont également été discutées en termes de variation des temps caractéristiques des circulations des eaux dans le substratum du bassin versant du Strengbach via l'analyse de différents outils de datation des eaux, notamment l'analyse des concentrations en CFCs et en  $^{14}\text{C}$ .

Les isotopes du Sr et Nd ont confirmé la variabilité entre les eaux de surface et les eaux profondes. Au premier ordre, les différentes eaux analysées peuvent s'expliquer par la dissolution des minéraux classiquement utilisés sur le bassin, à savoir les pôles phosphate - plagioclase - biotite. Toutefois, afin d'expliquer les signatures des eaux profondes, il a été nécessaire de prendre en compte un minéral moins radiogénique que ceux classiquement utilisés, que nous avons proposé être les minéraux carbonatés. L'analyse des rapports isotopiques des minéraux de fractures pourrait confirmer cette hypothèse.

La modélisation des indices de saturation a montré que la variation entre les eaux de surface et les eaux profondes sont explicables par des processus d'altération spécifiques pour chacun de ces contextes, avec en particulier une dissolution des minéraux primaires tels que l'albite, l'anorthite ou la biotite beaucoup plus proche de l'équilibre thermodynamique pour les eaux profondes que pour les eaux de surface. Le degré de saturation des minéraux argileux (Illites - Montmorillonite) diffère également entre les deux types d'eaux avec des eaux proches de l'équilibre pour les eaux de surface et sursaturées pour les eaux profondes. L'origine des variations entre les différentes eaux profondes des forages reste probablement à mieux préciser. Il est néanmoins proposé dans ce travail que ces variations peuvent être dues à des interactions avec des minéraux secondaires spécifiques pour chacune des eaux, tels que des oxydes ou des sulfates, pouvant être la cause des variations des signatures en U,  $\text{SF}_6$ , ou Mn.

L'analyse des Chlorofluorocarbures (CFCs) a permis de confirmer que les variations surface/profond s'expliquent par deux systèmes de circulation bien distincts. Les signatures des eaux de surface, de par leurs concentrations en CFCs élevées, sont expliquées par des eaux récentes. La détermination d'un temps de résidence via les concentrations en CFC dépend entre autres des hypothèses que l'on fait sur la température de recharge des eaux de surface du bassin versant. Dans le cas de l'hypothèse classique d'une température de recharge moyenne constante tout au long de l'année, les variations observées pourraient indiquer des eaux d'âges très récents pour les hautes eaux et plus anciennes, pouvant atteindre quelques années, pour les périodes de basses eaux. L'hypothèse d'une température de recharge constante tout au long de la période hydrologique est néanmoins très forte : une variation d'un degré Celsius de la température de recharge, fait varier les concentrations en CFCs de 5 %. Ceci pourrait donc entièrement expliquer la variation des concentrations en CFC observée dans les eaux de surface, qui auraient alors toute des temps de résidence très courts. La détermination

indépendante des températures de recharge des eaux de surface du bassin versant du Strengbach est importante pour déterminer des temps de résidence plus précis de ces eaux et interpréter correctement les variations des concentrations de CFC au cours du temps.

Les eaux profondes ont des concentrations en CFCs bien plus faible que les eaux de surface. Ces valeurs peuvent être expliquées par des temps de résidence longs (50-200 ans) ou par un mélange entre des eaux actuelles et par des eaux sans CFCs, à savoir antérieurs à 70 ans. Ceci a amené ce travail de thèse à nous concentrer sur l'estimation des temps de résidence des eaux profondes.

La seconde partie du travail a ainsi porté sur l'estimation des temps de résidence des eaux profondes. Pour cela, des outils de datations permettant d'aborder les questions des temps de résidence des eaux sur des échelles de temps plus longues que celles des CFCs ont été appliqués. Ainsi une campagne d'échantillonnage spécifique a été réalisée pour l'analyse de l'activité du  $^{14}\text{C}$  et des concentrations en  $^4\text{He}$  ainsi que les gaz dissous et les isotopes stables à l'eau ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ ). Les compositions en carbones des eaux suggèrent, comme peuvent aussi le suggérer les variations isotopiques du Sr et Nd, une dissolution de minéraux carbonatés dans le système. Ne connaissant pas les réelles compositions en carbone ( $^{14}\text{C}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) des minéraux carbonatés du bassin, une première estimation des temps de résidence a été réalisée selon différents scénarios extrêmes. Les résultats obtenus indiqueraient que les eaux les plus profondes des différents forages ont des temps de résidence supérieurs à 1000 ans.

L'excès d'hélium dans les eaux profondes vis-à-vis des eaux de surface a été relié à la production d'Hélium dans le système. En considérant une augmentation linéaire de leurs concentrations au cours du temps, un temps de résidence peut-être proposé. Différentes caractéristiques de la roche mère ont été testées afin de définir un taux de production de l'hélium spécifique au bassin. De même que pour le  $^{14}\text{C}$ , les résultats montrent des temps de résidence importants.

Les résultats indiquant l'existence d'eaux profondes anciennes, sont a priori cohérents avec les données des isotopes stables de l'eau, qui peuvent impliquer en effet que la majorité des eaux profondes se rechargent durant une période plus froide que la période actuelle. Ensemble, ces traceurs confirment de manière indépendante l'existence d'une composante ancienne, supérieure à 1000 ans dans les eaux profondes. Ces différents outils nécessitent toutefois, pour une estimation des temps de résidence plus précise, une meilleure caractérisation de la roche mère et des minéraux de fractures.

La combinaison d'outils chimiques, isotopique et de datations a permis de mieux comprendre la variabilité chimique des eaux du bassin. Cette étude a en effet montré qu'un facteur important pour ne pas dire prépondérant expliquant la variabilité chimique des eaux du bassin est le temps de résidences des eaux, avec des eaux récentes dans le système superficiel et des eaux anciennes dans le système profond. Toutefois, dans ces dernières, la présence de CFC, i.e. un traceur de temps de résidence récent, et des concentrations fortes en  $^4\text{He}$  et des valeurs faibles en  $^{14}\text{C}$ , i.e des traceurs de temps de résidence anciens, pose la question sur la signification de ces résultats. En effet, ceci indiquerait l'existence d'au moins deux composants ayant des temps de résidence différents dans les mêmes échantillons. La comparaison de ces différents traceurs a montré que les caractéristiques CFC- $^{14}\text{C}$  de l'ensemble de ces eaux ne peuvent pas s'expliquer simplement par modèle de mélange binaire conservatif entre une eau de surface actuelle et une eau profonde ancienne. Il faudrait envisager que chaque échantillon des eaux de forage soit lui-même un mélange d'eaux d'âges différents avec au minimum deux pôles distincts un récent et un ancien. La localisation de ces phénomènes de mélange est posée. Dans la plupart des cas, aucune arrivée superficielle récente n'a été mise en évidence dans les forages, ce qui laisse supposer que ce mélange a lieu dans le système et non dans le forage en lui-même. Au vu de la configuration des aquifères granitiques, il a été proposé que les eaux prélevées dans les forages reflètent deux types de circulation, avec des eaux circulant rapidement dans un réseau de fracture, et des eaux circulant lentement dans la matrice de la roche granitique. Une meilleure appréhension de ces processus de mélange est toutefois nécessaire pour mieux comprendre le système profond. Une approche de modélisation de transport réactif réalisé de manière indépendante pourrait permettre d'estimer et comparer les temps de résidence dans la matrice et dans les fractures des résultats proposés dans ce travail.

Ackerer, J., Chabaux, F., Lucas, Y., Clément, A., Fritz, B., Beaulieu, E., Viville, D., Pierret, M.C., Gangloff, S. & Négrel, P. (2018). Monitoring and reactive-transport modeling of the spatial and temporal variations of the Strengbach spring hydrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, 17-35.

Ackerer, J., Jeannot, B., Delay, F., Weill, S., Lucas, Y., Fritz, B., Viville, D. & Chabaux, F., (2019). Crossing hydrological and geochemical modeling to understand the spatiotemporal variability of water chemistry in an elementary watershed (Strengbach, France). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*. 10.5194/hess-2018-609.

Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Viville, D., & Chabaux, F., 2014. Chemical and U-Sr isotopic variations in stream and source waters of the Strengbach watershed (Vosges mountains, France). *Hydrology and Earth System Science*, 18(10), 3969-3985.

Viville, D., Ladouche, B., & Bariac, T., 2006. Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological processes*, 20(8), 1737-1751.

## *Conclusion générale et perspectives*

Weill, S., Lesparre, N., Jeannot, B., & Delay, F., 2019. Variability of water transit time distributions at the Strengbach catchment (Vosges Mountains, France) inferred through integrated hydrological modeling and particle tracking algorithms. Article submitted for publication.



## Chapitre Annexe: Taux d'altération et de dénudation de deux nouveaux profils de sols



## Table des matières

1.	Introduction - mise en contexte.....	247
2.	Méthode.....	248
2.1.	Localisation des profils de sols et stratégie d'échantillonnage.....	248
2.2.	Préparation des échantillons.....	252
2.3.	Méthodes analytique .....	253
2.3.1.	Eléments majeurs et traces.....	253
2.3.2.	Isotopes cosmogéniques ( $^{10}\text{Be}$ et $^{26}\text{Al}$ ).....	254
2.4.	Méthode de calcul de la mobilité chimique et des variations de volume .....	255
3.	Résultats et interprétations préliminaires .....	257
3.1.	Description et interprétations préliminaires des profils 2a et 2b.....	258
3.1.1.	Description macroscopique et de terrain.....	258
3.1.2.	Densité apparente, intégrée et variation volumique.....	259
3.1.3.	Minéralogie .....	261
3.1.4.	Pertes au feu et évolution des concentrations en éléments majeurs .....	263
3.1.5.	Isotopes cosmogéniques: $^{10}\text{Be}$ et $^{26}\text{Al}$ .....	268
3.2.	Description et interprétations préliminaires du profil 4 .....	271
3.2.1.	Description macroscopique et de terrain.....	271
3.2.2.	Densité apparente, intégrée et variation volumique.....	271
3.2.3.	Pertes au feu et évolution des concentrations en éléments majeurs .....	272
3.3.	Comparaison des profils le long de la pente .....	276
4.	Bibliographie.....	278





## 1. Introduction - mise en contexte

Ce chapitre présente la méthode et les premiers résultats concernant l'étude de profils de sols sur le bassin du Strengbach. Cette partie, était conçue initialement comme un second axe de la thèse parallèlement à l'étude des eaux et des constantes de temps des processus d'altération de la zone critique profonde. En effet, le sujet de thèse avait initialement l'objectif de donner une première information sur la variabilité spatiale des constantes de temps des processus d'altération qui affectent l'ensemble des compartiments de la zone critique : variabilité des processus d'altération de surface par l'étude de profils d'altération le long d'une pente en complétant un travail initialement démarré dans le cadre de la thèse de J. Ackerer, variabilité des processus d'altération qui affectent la partie profonde de la zone critique par l'étude des eaux collectées grâce aux forages réalisés sur ce bassin versant. Ces deux parties ont été commencées au cours de ce travail de thèse. Néanmoins au bout d'un peu plus de deux ans de thèse, à la lumière des résultats obtenus sur la datation des eaux et la mise en évidence d'eaux potentiellement très anciennes dans la partie profonde de ce bassin versant, nous avons décidé de porter un effort plus conséquent qu'initialement prévu sur la détermination de l'âge de ces eaux anciennes. Cela a pris plus de temps que ce que nous avons envisagé, et a conduit finalement à ne pas pouvoir développer fortement, en tous les cas beaucoup moins que ce qui était prévu, la partie sur l'étude des sols. Cette dernière n'a donc été qu'initiée avec néanmoins des premiers résultats intéressants qui justifient d'être présentés dans ce mémoire. C'est l'objet de ce chapitre.

Ce travail poursuit donc en le complétant, le travail commencé dans la thèse de J. Ackerer (Ackerer et al. 2016; Ackerer, 2017) qui montrait l'intérêt de coupler la méthodologie des déséquilibres radioactifs et des cosmonuclides pour déterminer de façon indépendante les taux de production et de dénudation du régolithe par les déséquilibres radioactifs (Dequincey et al., 2002 ; Chabaux et al., 2003 ; 2008; 2011; 2013; Bourdon et al., 2009; Ma et al., 2010; 2012; Dossetto et al., 2008; Ackerer et al., 2016), et les taux de dénudation du régolithe par l'étude des cosmonucléides (Willenbring & Von Blanckenburg, 2010 ; Ackerer et al., 2016). Dans son travail de thèse Ackerer 2017 avait réalisé deux fosses de deux mètres de profondeur environ, le long d'une pente du bassin versant. Nous avons complété cet échantillonnage par la réalisation de 2 fosses supplémentaires excavées dans l'alignement des 2 premières et échantillonnées à l'automne 2017. Les échantillons ont été séchés et broyés entre octobre 2017 et août 2018, avec l'aide d'étudiants de l'école d'ingénieurs de géophysique de l'EOST (C. Moreno, 2017, 4 mois ; A. Auger et C. Forrett, 2018, 1 mois) sous ma supervision. Les échantillons ont ensuite été analysés en éléments majeurs et en traces au LHyGeS. Une grande partie de la préparation (pertes au feu et fusion alcaline) a été réalisée par T. Perrone, et les concentrations en éléments majeurs et traces ont été mesurées par R. Boutin. Ces analyses ont permis de choisir les

échantillons pour les mesures isotopiques (Sr/Nd, non présenté dans ce chapitre), les mesures des isotopes radioactifs à courte période au compteur gamma (non présenté dans ce chapitre) ainsi que ceux à analyser en isotopes cosmogéniques ( $^{10}\text{Be}$  et  $^{26}\text{Al}$ ). La préparation des échantillons pour les isotopes cosmogéniques a été réalisée par moi-même (mars-août 2018). Enfin, un certain nombre d'échantillons ont été envoyés au BRGM à Orléans pour analyse minéralogique (Figure 76 et Figure 77). L'analyse des isotopes U-Th-Ra n'a pas été réalisée au cours de ma thèse. Les méthodes analytiques ainsi que les premiers résultats sont présentés dans les parties suivantes.

## 2. Méthode

### 2.1. Localisation des profils de sols et stratégie d'échantillonnage

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux fosses ont été creusées sur le bassin versant du Strengbach. Ces fosses (fosse 2 et fosse 4) se placent sur l'alignement des fosses réalisées durant le travail de thèse de J. Ackerer (2017) (Figure 75 et Figure 76), se situant respectivement entre les deux fosses préexistantes (fosses 1 et 3) et en contrebas de celles-ci. Ces fosses ont été réalisées avec un tracteur à godet et marteau perforateur le 5 septembre 2017. Pour l'ensemble des profils, le marteau-piqueur a été nécessaire pour le bas des profils, lorsque la roche était trop dure (environ 2,5 m pour la fosse 2 et 1,5 m pour la fosse 4). La fosse 2 étant très hétérogène à partir de 1 m de profondeur, il a été décidé de prélever deux profils dans la même fosse (Figure 76). L'échantillonnage et la préparation des échantillons de ces profils de sols ont suivi les mêmes protocoles que ceux présentés dans le travail de thèse de J. Ackerer (2017). L'échantillonnage des 3 profils s'est déroulé sur la période de septembre à novembre 2017.

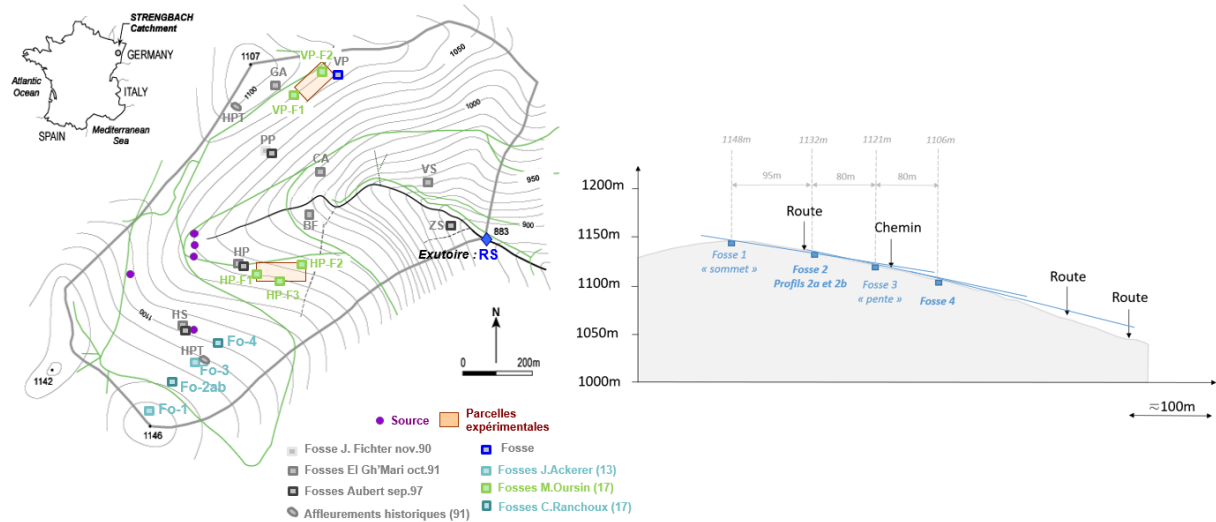
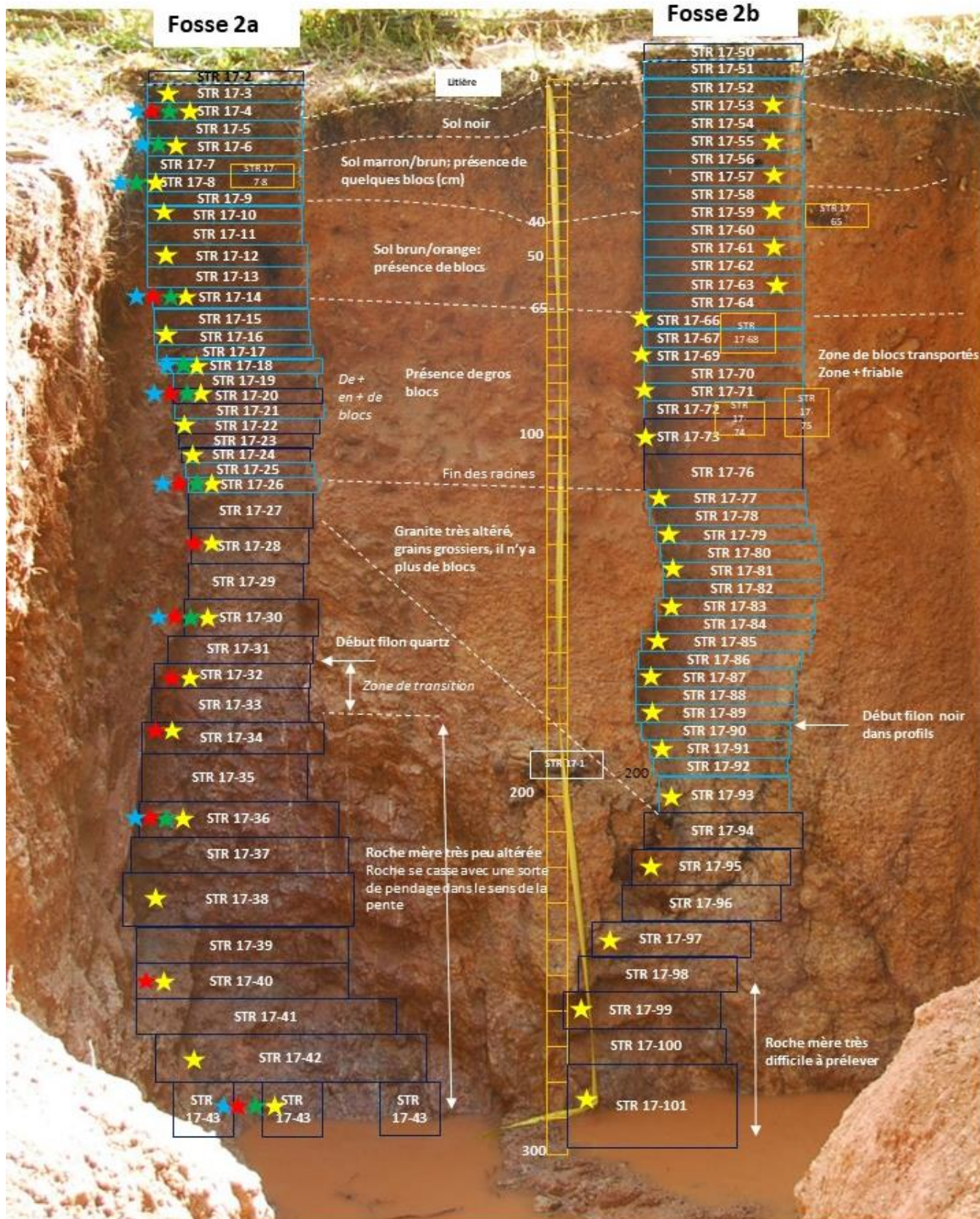


Figure 75: localisation des profils de sols (à gauche) et schéma de localisations des fosses (fosses 1 et 3 réalisées dans le cadre de la thèse de J.Ackerer et fosses 2 et 4 dans ce travail de thèse).

L'échantillonnage des profils de sols a consisté en la réalisation d'une colonne le long de la paroi perpendiculaire à la pente, et en amont de la fosse. Les échantillons sont prélevés du haut vers le bas, et font entre 5 cm (parties meubles superficielles) et 20 cm (parties dures profondes) d'épaisseur. Lorsque cela était possible, un échantillon de volume connu a été prélevé, avec un cylindre en acier, pour la mesure de la densité (représenté avec un encadré bleu clair sur les Figure 76 et Figure 77). Les échantillons sont pris en photo par le dessus afin de pouvoir estimer la proportion de blocs, informations nécessaires pour les estimations de densité (en particulier pour les échantillons dont le prélèvement au cylindre n'était pas possible).





**Légende:**

- ★ Analyse majeurs/traces (Fosses 2a: 22 éch.; Fosse 2b: 23éch.)
- ★ Analyse isotopique Sr-Nd (10éch.)
- ★ Analyse <sup>10</sup>Be (11 éch.)
- ★ Compteur gamma (7 éch.)

**Echantillonnage:**

- Ech. total avec mesure de densité cylindre
- Ech. total sans mesure de densité cylindre
- Blocs

Figure 76: Photo du mur amont de la fosse 2 et localisation des échantillons des profils 2a et 2b.



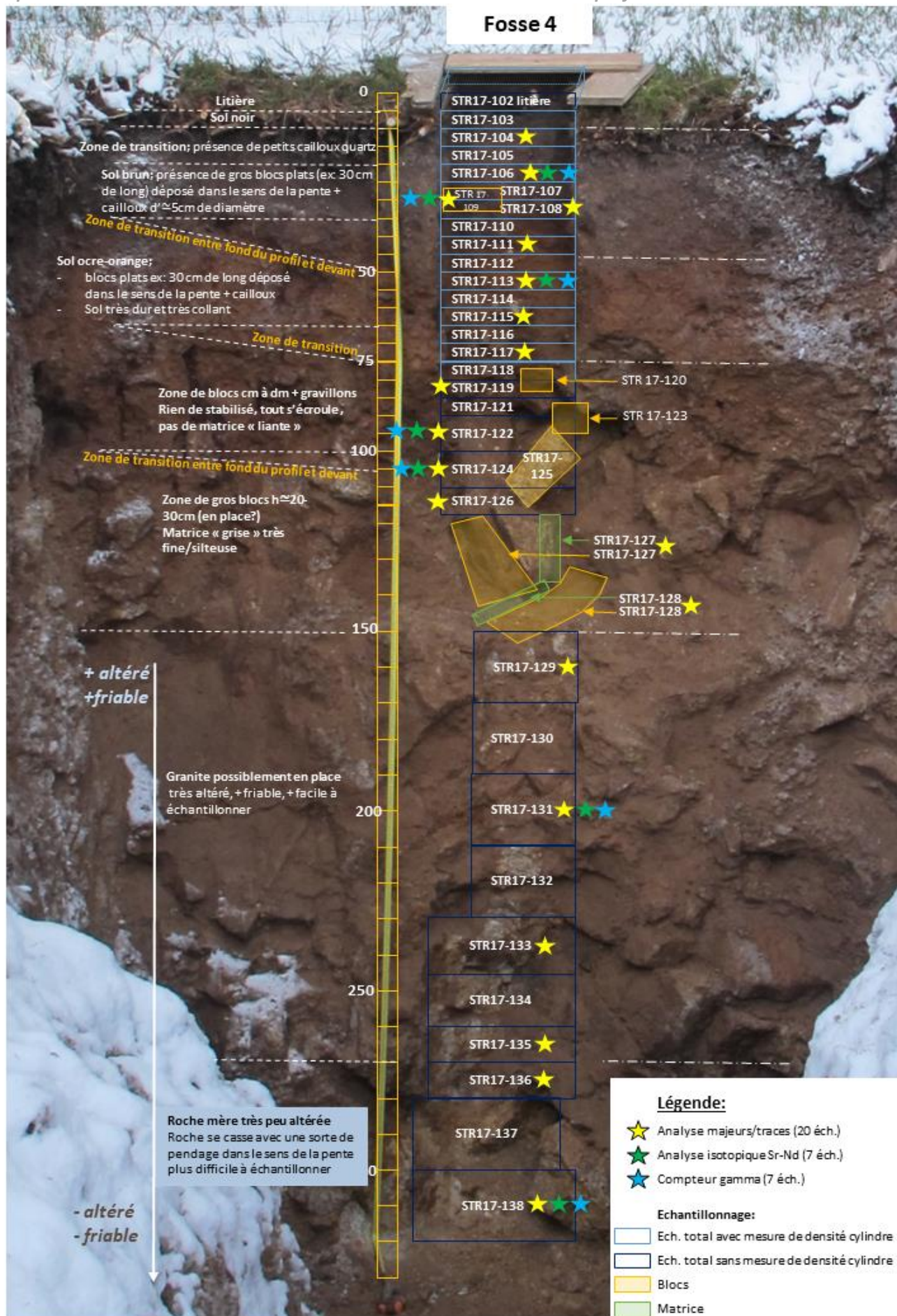


Figure 77: Photo du mur amont de la fosse 4 et localisation des échantillons du profil 4.

## 2.2. Préparation des échantillons

Une fois au laboratoire, les échantillons ont été séchés à l'étuve à 60 °C pendant 3 à 10 jours, pesés, puis stockés. En moyenne, un échantillon pesait une dizaine de kilos, le plus léger pesant 3,75 kg et le plus lourd pesant 29,85 kg.

Les échantillons pour les analyses isotopiques ont été choisis en fonction des résultats des analyses géochimiques (concentrations en éléments majeurs et traces). Pour ces dernières, il a été choisi d'analyser environ un échantillon sur deux.

Les échantillons choisis sont tout d'abord quartés à la main, permettant de garder une portion de ceux-ci représentatifs de l'échantillon initial. Pour les échantillons meubles, généralement correspondant aux échantillons où la mesure de densité est possible, le quartage a consisté à séparer les échantillons en deux parties égales et homogènes. Une partie de ceux-ci sera stockée, l'autre partie étant utilisée pour les analyses. Pour les échantillons constitués de blocs, il a été choisi de garder un bloc témoin représentatif, d'environ 10 x 10 cm. Le reste de l'échantillon est utilisé pour les analyses. Une fois les photos des échantillons réalisés, ainsi qu'une description macroscopique de ceux-ci, les fractions biologiques (racines, bout de bois, feuille morte, insecte, etc...) sont enlevées de la partie pour analyse, à l'aide d'une pince.

Une succession d'étapes de broyage/tamissage a ensuite permis d'atteindre des granulométries d'environ 1 mm, d'environ 250 µm et inférieur à 53 µm avec une broyeuse à mâchoire, à disques et à billes respectivement (une partie de ce dernier broyage a été réalisée avec les équipements de broyage de l'IPGS et du LHyGeS, une autre partie a été effectuée dans le laboratoire d'analyses des sols et des formations superficielles de l'EOST (LAS, <http://labsol.unistra.fr>) avec l'aide de Martine Trautmann) (Figure 78). Pour les blocs supérieurs à 7 cm environ, une étape préliminaire de concassage a été nécessaire (soit à l'aide d'une masse soit via une presse hydraulique). Afin que l'échantillon soit représentatif par rapport à l'échantillon initial, une masse minimale de celui-ci a été conservée à chaque étape, déterminée via l'abaque de Gy et al. (1976). De plus, afin de limiter les contaminations croisées entre les échantillons, tout le matériel a été nettoyé entre chaque échantillon selon les procédures habituellement réalisées au laboratoire.

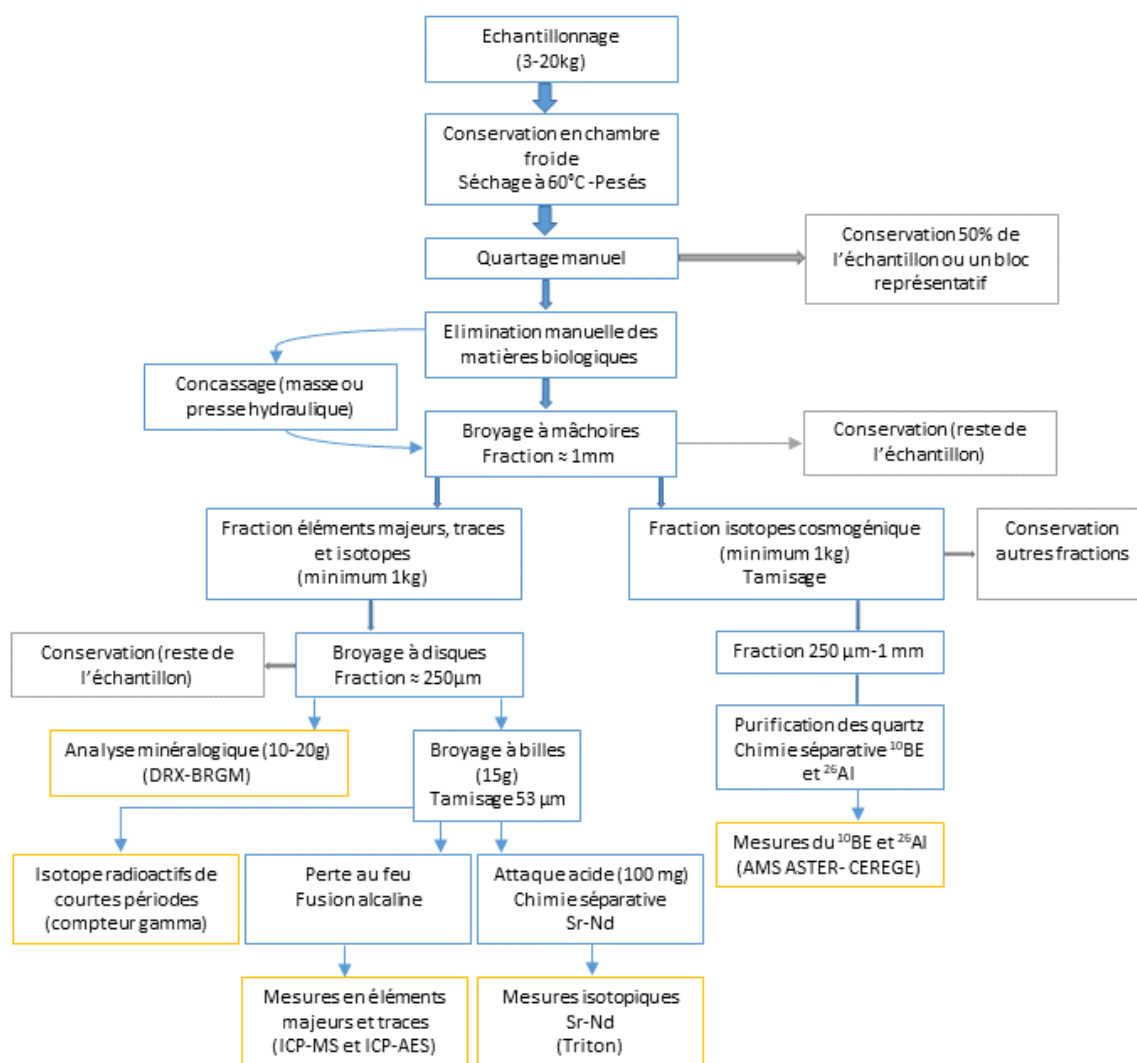


Figure 78: Protocole des méthodes et analyses appliquées aux échantillons des profils de sols (d'après J. Ackerer, 2017).

## 2.3. Méthodes analytiques

### 2.3.1. Eléments majeurs et traces

Les analyses des éléments majeurs et en traces sont réalisées sur les fractions broyées et tamisées inférieures à 53 µm. Une première étape de pertes au feu puis une fusion et une mise en solution sont nécessaires avant l'analyse. Pour cela, chaque échantillon (3 g) subit trois étapes de calcination : une première à 110°C pour évaporer l'eau interstitielle, une étape à 375°C pour brûler la matière organique (MO) et enfin deux étapes à 1000°C pour les carbonates et les minéraux hydratés par l'altération. Les échantillons sont pesés entre chacune des étapes, permettant d'obtenir des informations sur la teneur en MO et sur le degré d'altération de l'échantillon. Environ 100 mg de cette poudre calcinée sont ensuite broyées puis mélangées à 750 mg de tétraborate de lithium permettant la formation de billes de verre par fusion à 1000°C sous atmosphère d'argon. Enfin, l'échantillon est mis en solution à l'aide



d'une solution contenant du glycérol, de l'acide nitrique et de l'eau ultra-pure MilliQ pour analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS) ou optique (ICP-AES). La validité et la reproductibilité des mesures sont vérifiées par le passage dans chacune des séries de standards de roches (BEN, WSE, BR, GSN et DRN) et un blanc. Sur la totalité des séries, tous les blancs sont inférieurs aux limites de détection ou négligeables face aux concentrations mesurées dans les échantillons. Les incertitudes sont généralement de 5 % pour les éléments majeurs sauf pour le phosphore qui peut atteindre 15 % pour les valeurs basses. Les éléments en traces ont des incertitudes inférieures à 10 % lorsque l'on est loin des limites de détection de l'appareil.

### 2.3.2. Isotopes cosmogéniques ( $^{10}\text{Be}$ et $^{26}\text{Al}$ )

La purification et la séparation des isotopes cosmogéniques se font sur les fractions des échantillons (entre 160 et 220 g) compris entre 250  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Pour cela, les échantillons broyés à environ 1 mm sont tamisés pour séparer les granulométries supérieures à 1 mm, entre 0,5 et 1mm, entre 250 et 500  $\mu\text{m}$  et inférieurs à 250  $\mu\text{m}$ . Les analyses sont ensuite réalisées suivant le protocole habituellement appliqué au laboratoire de l'IPGS (Strasbourg) suivant une procédure décrite dans Kohl et Nishiizumi (1992). Pour cela, les échantillons (11 au total, Figure 76) subissent tout d'abord une étape d'extraction par lessivage avec de l'acide chlorhydrique (HCl) et quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur plaque chauffante, permettant d'éliminer les oxydes et la matière organique. Le quartz est ensuite purifié du  $^{10}\text{Be}$  atmosphérique par une succession de bain d'acides fluorhydrique (HF) et nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dilués (1 %), à 95 °C et passé aux ultrasons. Une fois la purification satisfaisante (vérification visuelle et analyse des concentrations en principaux éléments majeurs par ICP-AES, en particulier taux d'aluminium [ $^{27}\text{Al}$ ] < 100 ppm/g quartz), les grains de quartz sont dissous sur plaque chauffante à environ 150 °C avec un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique concentrée ainsi qu'une quantité de standard commercial de 0,5 mg de  $^9\text{Be}$  et 2 mg de  $^{27}\text{Al}$  (Scharlau). Pour nos échantillons, aucun  $^{27}\text{Al}$  n'a été ajouté car la concentration naturelle de cet élément était encore très importante. Une fois les acides évaporés, les résidus solides sont rincés via des bains d'aide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) pour éliminer les atomes de fluor. Une fois remis en solution d'acide chlorhydrique, à ce stade, une aliquote est préparée pour mesurer les concentrations en  $^{27}\text{Al}$  et  $^9\text{Be}$  à l'ICP-AES, nécessaire pour le calcul du nombre d'atomes de  $^{10}\text{Be}$  et de  $^{26}\text{Al}$  par gramme de quartz à partir des rapports isotopiques  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  et  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ . Les échantillons subissent ensuite une chimie séparative à l'HCl sur colonnes anioniques (résine Biorad AG1X8) puis cationiques (résine Biorad AG50WX8) permettant d'isoler le Be et l'Al. Afin de créer des précipités ( $\text{Be}(\text{OH})_2$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ ) une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) est ajoutée à l'échantillon préalablement évaporé puis re-dissous à l'HCl. Une fois le  $\text{NH}_4\text{OH}$  rincé par une succession de bains d'eau ultra-pure milliQ et de centrifugation, les échantillons sont transférés dans des creusets en quartz puis séchés à l'étuve à 70-100 °C jusqu'à évaporation totale de l'eau et enfin

chauffée au four à 750 °C pendant une heure. Cette étape permet de former des oxydes de béryllium (BeO) et d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les cristaux ainsi formés sont broyés puis mélangés à une poudre de niobium pour le BeO et d'argent pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui facilite l'ionisation dans le spectromètre. Ce mélange est ensuite compressé dans des cathodes en cuivre à l'aide d'une presse hydraulique, permettant d'obtenir un solide homogène. Enfin, les cathodes sont envoyées au laboratoire du CEREGE (Aix-en-Provence) pour analyse au spectromètre par accélération ASTER. Le laboratoire renvoie ensuite les résultats sous forme de rapports isotopiques <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be et <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al. Les échantillons sont mesurés trois fois. Les valeurs sont comprises entre 2,7 x 10<sup>-14</sup> et 1,6 x 10<sup>-13</sup> pour les rapports <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be et entre 1,4 x 10<sup>-14</sup> et 1,1 x 10<sup>-13</sup> pour les rapports <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al. Les blancs de procédures (depuis l'étape de dissolution du quartz) sont de 2,5 x 10<sup>-15</sup> pour le Be et inférieurs aux limites de détection (1,8 x 10<sup>-15</sup>) pour l'Al. Enfin, les incertitudes, comprenant les incertitudes de mesures, du standard et de la moyenne des mesures des étalons sont comprises entre 3 et 6 % pour le Be et entre 5 et 33 % pour l'Al.

#### 2.4. Méthode de calcul de la mobilité chimique et des variations de volume

Les concentrations en éléments majeurs associées aux densités des échantillons permettent d'estimer la mobilité des éléments le long des profils ainsi que les variations de volume qui sont associées au processus d'altération. La mobilité des éléments a largement été utilisée (par exemple Riebe et al, 2003 ; Dixon et al, 2012 ; Ackerer et al., 2016) pour obtenir des informations quant au processus d'altération et à la migration des éléments sur les quelques premiers mètres de profondeur. L'estimation du taux relatif de mobilité d'un élément i est calculée via l'approche classique de normalisation basée sur la présence d'un élément immobile j et est estimée par l'équation suivante (Brimhall et al., 1991):

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

Avec, C(i)échantillon la concentration de l'élément i dans l'échantillon considéré, C(i)roche mère la concentration de l'élément i dans l'échantillon de référence, C(j) échantillon la concentration en élément immobile dans l'échantillon considéré et C(j) roche mère la concentration en élément immobile dans l'échantillon de référence. Le paramètre de mobilité peut varier de -1 à l'infini. Un élément immobile aura un paramètre  $\tau$  égal à 0 alors qu'un gain ou une perte d'un élément aura un paramètre  $\tau$  positif ou négatif respectivement. Ces interprétations sont toutefois basées en considérant l'échantillon de référence comme étant l'échantillon le plus représentatif de la roche mère non altérée.

La variation de volume est relative à l'échantillon que l'on considère être le plus représentatif de la roche mère. Il est défini par (Riebe et al., 2003) :

$$\varepsilon = \left( \frac{C(j)_{\text{roche mère}} * d_{\text{roche mère}}}{C(j)_{\text{échantillon}} * d_{\text{échantillon}}} \right) - 1 \quad 2$$

Avec,  $d_{\text{roche mère}}$  la densité de l'échantillon que l'on considère être le plus représentatif de la roche mère et  $d_{\text{échantillon}}$  la densité de l'échantillon considéré. Une valeur supérieure ou inférieure à 0 du paramètre  $\varepsilon$  implique une expansion ou une compaction du système alors qu'une valeur égale à zéro indique un système isovolume.

En général, le titane (Ti) et le zirconium (Zr) sont tous deux considérés comme étant des éléments immobiles (Gangloff et al., 2014, Rihs et al., 2011 ; Ackerer et al., 2016), et sont donc communément utilisés pour les calculs des estimations de taux de mobilité et des variations de volumes présentés ci-dessous. La Figure 79 présente les variations de ces deux éléments dans les deux profils. Des variations similaires sont observées pour ces deux éléments le long des profils, indiquant que ces éléments évoluent de la même façon, à l'exception des blocs analysés (profil 4). D'une façon générale, les concentrations des deux éléments sont stables en profondeur jusqu'à environ 1,20 m, puis augmentent dans la partie supérieure (entre 15 et 120 cm). Ces variations peuvent traduire une hétérogénéité initiale des minéraux qui portent le Ti et le Zr dans les roches le long de ces profils. Le bloc analysé à environ 30 cm de profondeur dans le profil 4 confirme cette variation de minéralogie : les concentrations en Ti et Zr de cet échantillon sont bien plus faibles que celles observées sur les différents profils. Parmi ces deux éléments, le Ti a une précision analytique plus importante que celle du Zr (5 % contre 10 %), permettant d'obtenir des taux de mobilité plus précis. Cet argument, associé au fait que le Zr est principalement porté par les minéraux mineurs, favorise le choix de cet élément comme l'élément de référence immobile.

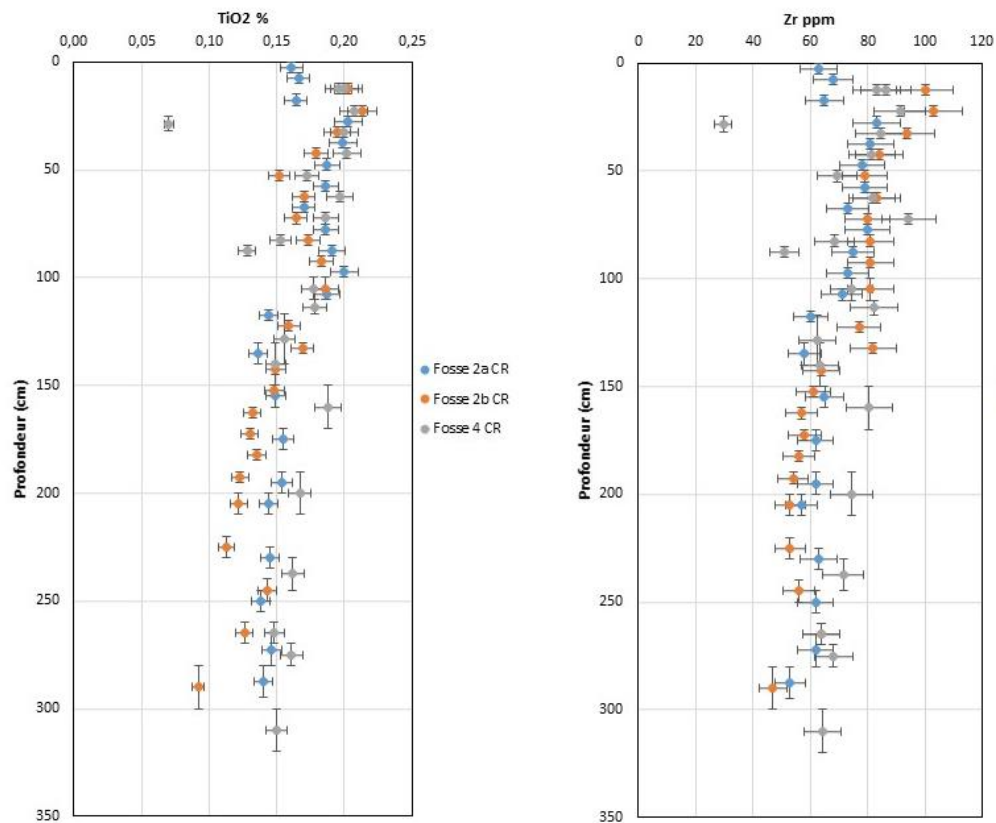


Figure 79: Variations des concentrations en Ti et en Zr dans les trois nouveaux profils analysés. Les barres d'erreurs sont estimées à 5 % pour les concentrations en Ti et de 10 % pour les concentrations en Zr. Les barres d'erreurs verticales représentent les profondeurs minimales et maximales de prélèvements.

### 3. Résultats et interprétations préliminaires

Cette partie présente les résultats et un début d'interprétation des données concernant les deux fosses. Pour ce faire, il a été choisi tout d'abord de présenter les deux fosses de manière séparées, puis de les comparer entre elles.

Un certain nombre de zones sont distinguées pour décrire ces profils, il est donc essentiel de bien les présenter. La partie superficielle de la zone critique entre la surface du sol et la roche mère en place non altérée est appelée « régolite ». Ainsi, le régolite englobe tous les composants tels que le sol, les horizons mobiles, les zones d'altération et les roches ou poussières provenant d'autres corps planétaires. Entre le sol et la roche mère, on distingue le « saprolithe ». Il s'agit d'une roche provenant de l'altération de la roche mère sous-jacente et est en place.

### 3.1. Description et interprétations préliminaires des profils 2a et 2b

#### 3.1.1. Description macroscopique et de terrain

À ce jour, aucune étude pédologique n'a été réalisée sur les profils échantillonnés en 2017. Toutefois, les observations macroscopiques des profils permettent d'avoir des informations quant à la structure des profils. Le profil 2 a des caractéristiques similaires au profil de la pente (fosse 3) présenté dans le travail de thèse de J. Ackerer (2017). En partant de la surface, on trouve tout d'abord un sol, jusqu'à environ 65 cm de profondeur. Sous la litière, le sol est noir sur environ 15 cm et est composé d'une grande quantité de racines. Entre 15 cm et environs 40 cm, le sol est marron à brun, et quelques cailloux de taille centimétrique sont visibles. Enfin, entre 40 et 65 cm environ, le sol est plutôt brun à orange. Dans ces deux derniers horizons, il a été possible de voir des blocs de taille plus importante, de l'ordre d'une dizaine de centimètres (blocs STR17-7-8 et STR17-65, Figure 76).

À partir de 65 cm et jusqu'à 110 cm, une zone de gros blocs centimétrique anguleux est mélangée à une matrice fine. Ceci suggère une zone de régolite mobile, où les blocs ont été transportés puis déposés sur une faible distance. Dans cette zone, les mesures de densité au cylindre ont été difficiles dues à la présence de ces blocs. En dessous de cette zone, une roche très altérée mais dont la texture est proche de la roche initiale suggère une zone d'altération de la roche mère en place. L'épaisseur de cet horizon est très variable au sein du même profil, avec une épaisseur d'environ 10 cm sur le profil 2a et de 95 cm voir jusqu'en bas du profil 2b (environ 300 cm). C'est à partir de cet horizon que les deux profils 2a et 2b montrent des caractéristiques différentes (Figure 80).

Enfin en profondeur on trouve la roche mère fracturée en place. Celle-ci a des caractéristiques macroscopiques très différentes entre la partie gauche et droite de la fosse. En effet, sur le profil 2a, des veines de quartz sont présentes, dès 160 cm et jusqu'en bas du profil. Ces veines peuvent provenir d'altération hydrothermale. La roche est très dure, particulièrement à partir de 180 cm, et se délite avec un clivage proche de celui de la pente. Sur le profil 2b, des veines noires

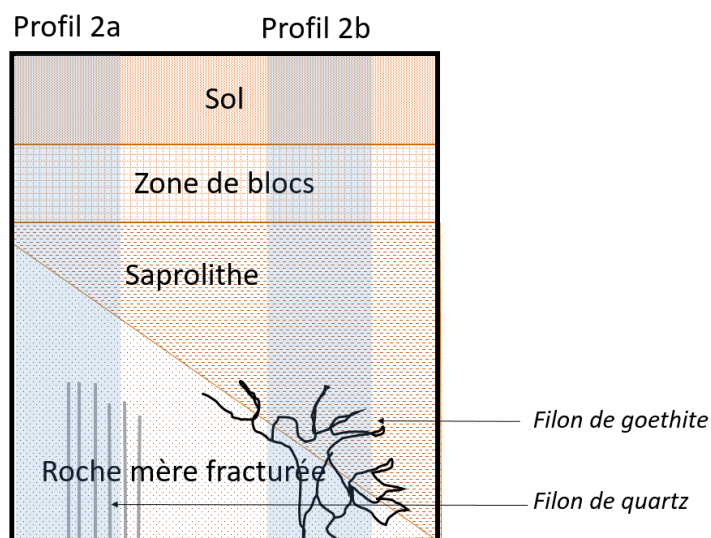


Figure 80: Représentation schématique des différents horizons de la fosse 2 et position des profils 2a et 2b d'après la description macroscopique.

de goethite peuvent indiquer des zones d'accumulation liée à la circulation d'eau. Ces veines sont visibles aussi bien dans la roche mère que dans la zone de saprolithe sus-jacente.

Une autre spécificité de cette fosse, en dehors de son aspect très variable d'un profil à l'autre, est la présence d'eau. En effet, le prélèvement de cette fosse a nécessité de vider l'eau via un pompage, toutes les demi-journées. Le niveau d'eau a atteint une profondeur à l'équilibre d'environ 2 m à partir de la surface du sol, à savoir la zone approximative du début de présence des filons de goethite.

Une telle variation au sein de la même fosse nous a conduits à prélever deux profils afin de discuter de la variabilité minéralogique et des processus d'altération qui affecte les sols sur de courtes distances. Le profil 2a présentant des caractéristiques plus proches des autres profils de la même pente, il est considéré comme le profil de référence.

### 3.1.2. Densité apparente, intégrée et variation volumique

Les densités apparentes des horizons échantillonnés sont estimées par la détermination de la proportion en bloc dans l'échantillon, par l'observation des photos de terrain et/ou des échantillons avant le quartage. Une densité de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  (densité moyenne du granite) est ensuite attribuée aux blocs, alors que la densité mesurée avec la méthode du cylindre est attribuée à la matrice. La densité intégrée depuis la surface prend en compte cette densité en fonction de la profondeur. La densité intégrée est utilisée pour la modélisation de la variation du taux de production des isotopes cosmogéniques avec la profondeur. Enfin les variations de volume, estimées via l'équation 2, permettent d'interpréter les densités en termes d'expansion ou dilatation des différents horizons.

#### 3.1.2.1. Profil 2a

Les densités apparentes estimées pour le profil 2a (sur la base des photos de terrains) ainsi que les densités intégrées sur la profondeur et les variations de volume sont données en Figure 81. Les densités apparentes montrent des valeurs proches de la valeur du granite sain en profondeur à partir de 140 cm. En surface, les valeurs sont inférieures à celle-ci, avec des faibles variations. Celles-ci sont principalement dues à l'hétérogénéité du milieu. Les zones à densités plus importantes mettent en évidence les zones de blocs (entre 50 et 100 cm environ). Les variations de volumes mettent en évidence une zone d'expansion entre la surface et 140 cm, puis une zone isovolumique. Cette dernière met en évidence la zone de granite en place, plus ou moins altérée (zone de saprolithe ou granite fracturée). En effet, entre 140 et 200 m, une petite variation de volume met en évidence une zone de dilatation de l'horizon.

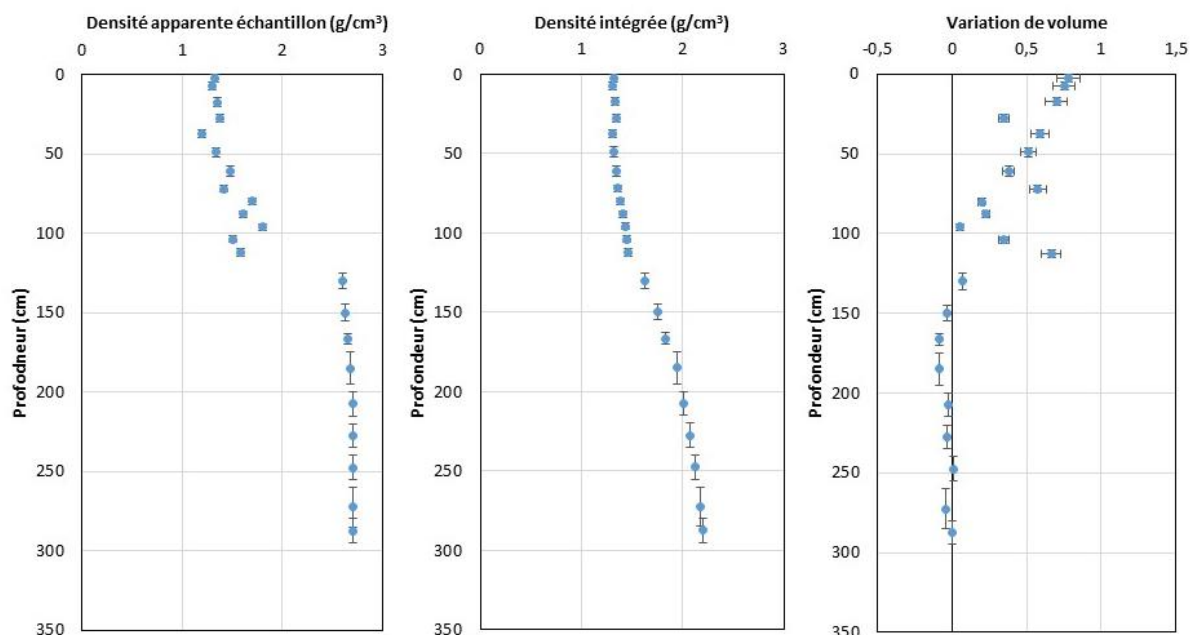


Figure 81: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimées par l'équation 2 du profil 2a. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés. Une erreur de 10 % est estimée pour le calcul de la variation de volume.

### 3.1.2.2. Profil 2b

Les densités apparentes estimées pour le profil 2b (sur la base des photos avant quartage) ainsi que les densités intégrées sur la profondeur et les variations de volume sont données en Figure 82. Les densités apparentes mettent en évidence une augmentation progressive de celles-ci en fonction de la profondeur. Entre 75 et 130 cm, l'augmentation est due à la zone de blocs mise en évidence dans la description macroscopique. Les variations de volumes pour ce profil ont été estimées par rapport à la roche la plus profonde du profil 2a, considérée comme la roche la moins altérée. Toutes les valeurs du profil sont supérieures à 0, indiquant une expansion du volume par rapport à la roche de référence. Les zones de blocs ont des valeurs qui tendent vers 0, indiquant que les blocs ont des densités similaires à la roche mère.

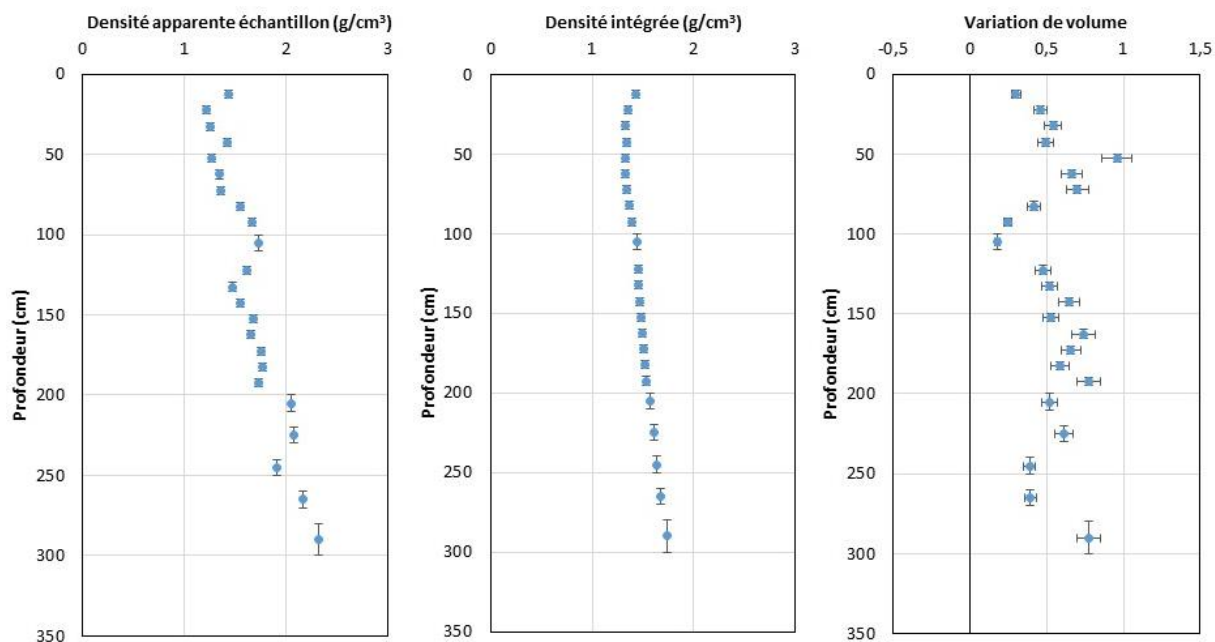


Figure 82: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimées par l'équation 2 du profil 2b. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés. Une erreur de 10 % est estimée pour le calcul de la variation de volume.

### 3.1.3. Minéralogie

La minéralogie quantitative des échantillons a été analysée par DRX au BRGM à Orléans sur une fraction broyée à environ 250  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont présentés dans la Figure 83. Les résultats montrent que le granite est composé essentiellement de quartz (entre 40 et 55 %), de feldspaths potassiques (entre 12 et 25 %), de plagioclase (entre 4 et 18 %) et de micas (biotite et muscovite) pouvant aussi être des illites (entre 6 et 27 %). De plus, les argiles telles que la smectite ou l'illite et/ou micas interstratifiés et la kaolinite sont bien représentés, composant entre 2 et 12 % des échantillons. Enfin, des minéraux tels que la tridymite, l'hématite ou l'apatite sont présents en traces.

Les argiles de type smectite et/ou illite/smectite interstratifiée sont principalement visibles sur les soixante premiers centimètres au détriment des micas (et plus faiblement des plagioclases), preuve d'une plus forte altération en surface. La stabilité des compositions minéralogiques entre 1,5 et 3 m de profondeur confirme qu'il s'agit de la roche mère, et que peu de processus d'altération affectent cette zone. Ceci est aussi confirmé par la proportion faible de minéraux d'altération telle que l'argile (kaolinite et smectite). Enfin, la zone de saprolithe montre des grandes variations en termes de minéralogie par rapport à la zone de sol et de roche mère. La zone entre 60 et 150 cm est marquée par une proportion d'illites et/ou micas plus importante. Plus spécifiquement, une zone entre 117 et 135 cm ayant des faibles compositions en plagioclase et plus d'argiles de type smectite et/ou illite/smectite interstratifiée met en évidence une zone d'altération de ces minéraux plus importante,



pouvant traduire une zone de circulation d'eau préférentielle, circulant sur le socle granitique faiblement altéré. La présence d'eau en continu dans cette fosse semble valider cette hypothèse.

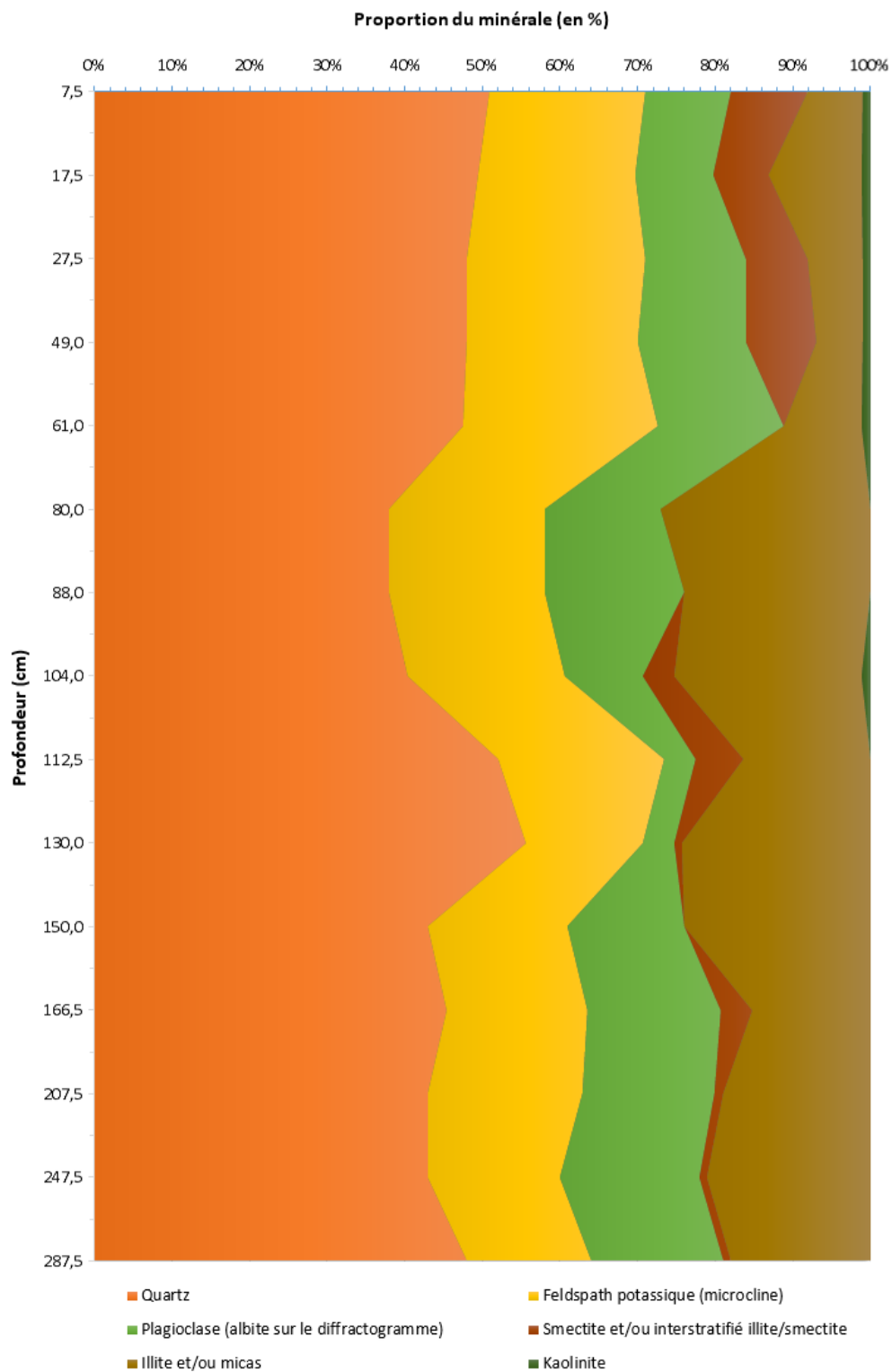


Figure 83: Minéralogie du profil 2a (données réalisées au BRGM, Orléans) (la profondeur n'est pas l'échelle).

#### 3.1.4. Pertes au feu et évolution des concentrations en éléments majeurs

La figure suivante présente les résultats des pertes au feu des différents échantillons analysés. Celles-ci, réalisées au préalable des fusions alcalines pour l'analyse en éléments majeurs et traces, donnent des informations sur la proportion d'eau interstitielle (perte à 110 °C), en matière organique (perte à 375 °C) et sur l'altération (présence de phases minérales altérées et hydratés) (perte à 1000 °C). Toutefois, les figures montrent que les pourcentages des pertes à 110 °C et à 375 °C ont des variations similaires tout au long du profil sauf sur la partie supérieure. Ceci laisse supposer que la perte au feu à 375 °C ne représente pas seulement la proportion en MO mais prend aussi en compte une autre composante, qui est le plus probablement le reste de l'eau résiduelle.

La proportion d'eau (perte à 110 °C et une partie de la perte à 375 °C) est globalement constante sur les deux profils (Figure 84). Quelques légères augmentations sont toutefois visibles autour de 120 cm et 200 cm, pouvant indiquer des zones préférentielles de circulation des eaux. Cette hypothèse paraît possible vu que le niveau d'eau à l'équilibre mesuré dans la fosse est de 200 cm. L'influence de la matière organique décroît depuis la surface (entre 8 et 1 %) jusqu'à 100 cm et 120 cm pour les profils 2a et 2b respectivement, limite après laquelle la présence de racines n'a plus été détectée visuellement (Figure 77).

Les pertes au feu à 1000 °C sont différentes sur les deux profils 2a et 2b. Le profil 2a a des valeurs proches de 1 % sur tout le profil, à l'exception de la zone entre 50 et 150 cm où les valeurs peuvent atteindre 2 % (maximum à 110 cm), indiquant une zone avec une influence plus importante des processus d'altération. Cette zone est aussi marquée par des valeurs plus importantes dans le profil 2b (maximum à 130 cm). D'après la minéralogie et les observations de terrain, il s'agit de la zone avec la proportion d'illites et/ou micas la plus importante, avec la présence de blocs probablement transportés. Plus en profondeur, les pertes au feu à 1000 °C du profil 2a décroît avec la profondeur, pour atteindre une valeur minimale de 0,5 %, traduisant une diminution du degré d'altération jusqu'à une roche faiblement altérée. Le profil 2b a des valeurs qui restent constantes (autour de 2 %) indiquant une zone de degré d'altération importante, similaire sur toute cette zone. Ainsi, cela traduit deux comportements d'altération différents sur les deux profils.

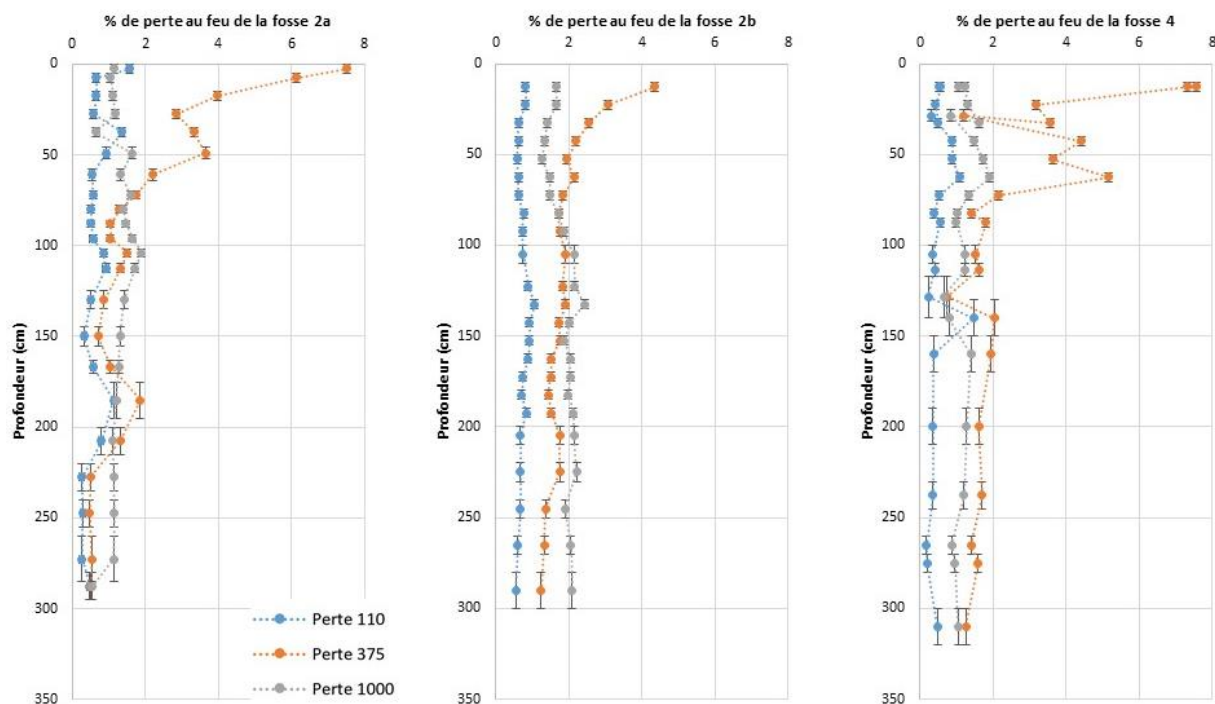


Figure 84: Résultats du pourcentage de masse perdu lors des pertes au feu des profils 2a, 2b et 4. Le pourcentage de la perte au feu à 110 °C est relatif à l'échantillon initial après passage à l'étuve. Le pourcentage de la perte au feu à 375 °C est relatif à l'échantillon sec, après la perte au feu à 110 °C. Enfin, le pourcentage de la perte au feu à 1000 °C est relatif à l'échantillon après la perte au feu à 375 °C.

Les variations des concentrations en éléments majeurs le long des différents profils sont présentées dans la Figure 85. Les gammes de concentrations sont dans les mêmes gammes que les valeurs analysées dans les profils réalisés au préalable par J. Ackerer (2017). Les profils 2a et 2b sont similaires sur les 115 premiers centimètres puis montrent de très grandes variations en termes de concentration. La description macroscopique a en effet montré des similarités sur cette zone superficielle, ce qui est confirmé par les données en éléments majeurs. Seules les concentrations en Ca, Na et P montrent de variations différentes entre les deux profils sur les 80 premiers centimètres, pouvant indiquer l'influence de différents processus affectant cette zone superficielle.

Plusieurs tendances semblent se démarquer dans la zone superficielle (0-115 cm). Sur les premiers 20-30 centimètres, les concentrations des différents éléments majeurs sont peu variables. Ensuite, les concentrations des différents éléments diminuent jusqu'à 80 cm (sauf Si et K qui augmentent) puis augmentent. Un changement peut aussi être mis en évidence autour de 50 cm de profondeur. La zone comprise entre 80 et 110 cm, montre des concentrations en Ca, Na et P importantes, proches de celles analysées au fond du profil. Cette zone correspond à la zone de blocs décrite dans la partie de description macroscopique. Les valeurs analysées peuvent donc traduire un degré d'altération moins important avec une minéralogie proche de la roche mère.

Après 115 cm, un changement brutal de concentration (en particulier pour le Ca, Na et P) affecte les deux profils, sur une épaisseur différente (environ 30 cm pour la fosse 2a et environ 130 cm pour le profil 2b) indiquant une zone avec moins de minéraux tels que l'apatite et l'albite. Ceci met en évidence une zone d'altération plus importante des minéraux les plus facilement altérables (cf séquence d'altération des minéraux établie par Goldich (1938) pouvant s'agir d'une zone de saprolithe, zone d'altération importante de la roche mère en place, comme proposé dans la partie macroscopique, ou une zone de régolite mobile avec des caractéristiques différentes de la partie plus superficielle.

Une autre spécificité du profil 2b est la forte augmentation en Fe à 225 cm (visible dès 200 cm), dès l'apparition dans le profil de la veine de goethite. Cette augmentation de Fe est aussi associée à une augmentation de certains éléments tel que le Mn, l'U, le Ba et le Sr (non représenté), éléments associés à la présence de minéraux secondaires tel que des sulfates ou des oxydes.

En bas du profil 2a, les concentrations des éléments majeurs sont peu variables. Plus précisément, les concentrations sont stables à partir de 150 cm pour le K et Fe, de 200 cm pour le Si, Al, Mg, Fe et 250 cm pour le Ca, Na et P. Ceci indique que la roche a la même minéralogie, comme vu dans la partie 3.1.3, avec une altération qui diminue avec la profondeur, favorisant des minéraux les plus facilement altérables à 150 cm par rapport à 300 cm. Ceci est cohérent avec la partie à partir de 110 cm, dont certains éléments évoluent graduellement avec la profondeur. Le profil 2b quant à lui, a des concentrations différentes sur le bas du profil par rapport au profil 2a, tout en étant proches de la partie entre 110 et 240 cm. Ceci peut être dû soit à une minéralogie de la roche mère différente, soit au fait que sur ce profil, la roche mère n'a pas été atteinte. Ce dernier scénario indiquerait qu'il s'agirait toujours de la zone de saprolithe altérée, ayant une densité plus importante. Cette hypothèse paraît plus probable au vu des hautes concentrations en fer visible en bas du profil, qui sont associées à la présence de minéraux secondaires.

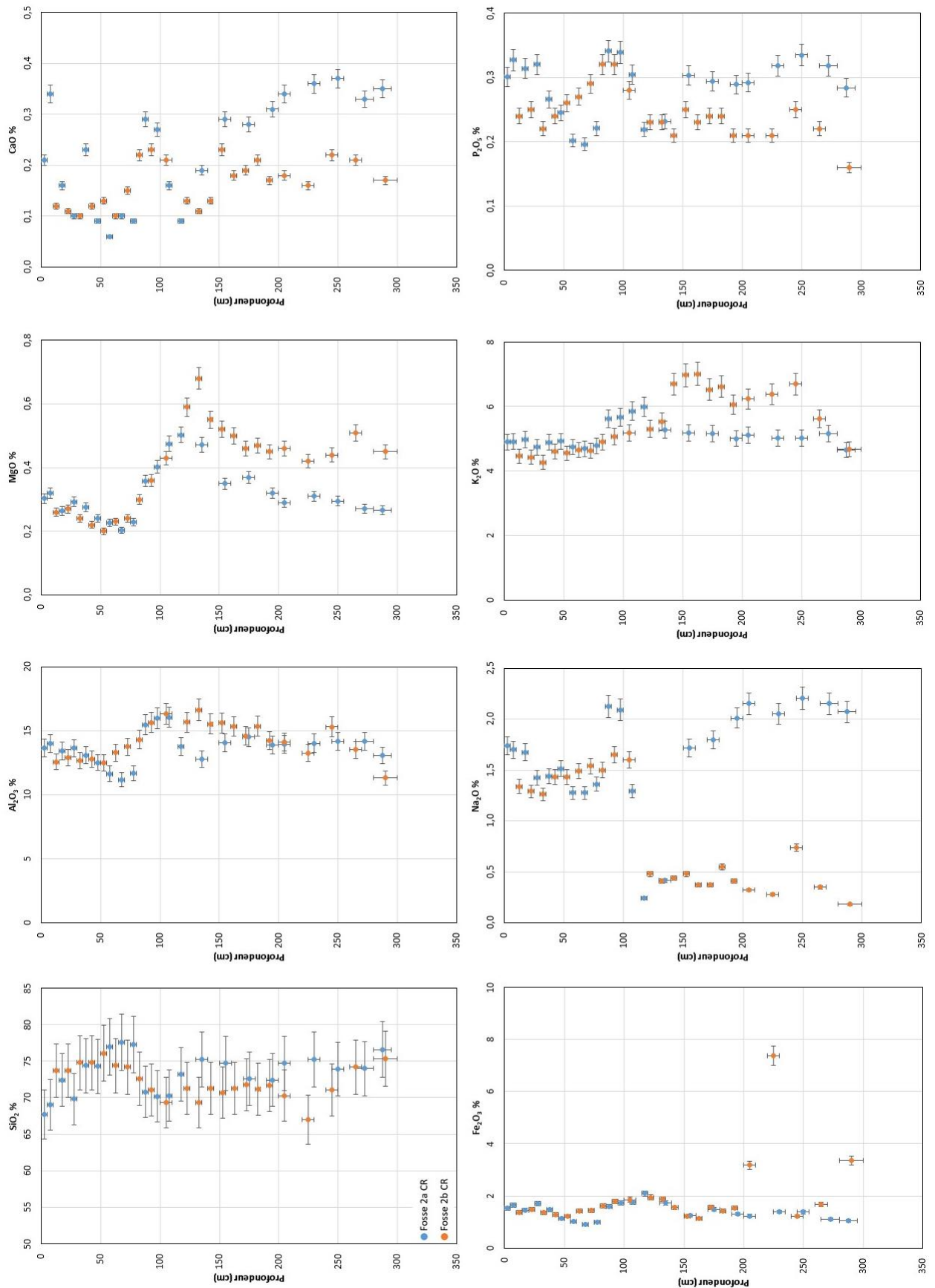


Figure 85 : Concentration des principaux éléments majeurs des profils 2a et 2b. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés, les erreurs horizontales sont de 5 %

Les graphiques représentant les taux de mobilités des principaux éléments majeurs, normalisés par la roche la plus profonde du profil 2a considérée comme la roche de référence, sont présentés en Figure 86. Les différents horizons présentés dans les parties précédentes sont mis en évidence dans ces figures par les variations des taux de mobilités des éléments. Le sol et la zone de blocs sont caractérisés par des valeurs inférieures à 0, indiquant une perte de ces éléments. Le Na et le Ca sont les éléments les plus appauvris, à l'opposé de Si et Al, comme déjà observé sur les profils de 2013. Les pertes de ces éléments ne sont pas associées à un gain de ces mêmes éléments en profondeur. Ceci semble donc indiquer que les pertes se sont évacuées de manière latérale et non verticale, via la circulation des eaux. La plupart des éléments tendent toutefois vers une valeur proche de 0 dans la zone de régolite la plus profonde, indiquant une zone avec une minéralogie proche du granite de référence. Ceci est cohérent avec la présence de gros blocs centimétriques dans cette zone.

La zone que l'on propose être le saprolithe (roche mère altérée en place) est caractérisée par une perte en Ca et Na, mais une immobilité des éléments Si et Al et un gain en K. Ces informations liées à la minéralogie du profil 2a, mettent en évidence une zone contenant moins de plagioclase (et plus spécifiquement d'albite) et moins de mica. À moindre mesure, la proportion du feldspath potassique semble aussi plus faible. D'après la séquence d'altération des minéraux établie par Goldich, les minéraux les plus facilement altérables sont ici les plus altérés, alors que les minéraux plus difficilement altérables tels que les feldspaths potassiques ou les quartz sont que très faiblement ou pas impactés. Ces informations, associées à une zone avec une présence plus importante d'argile de type smectite et/ou interstratifié illite/smectite, mettent en évidence une zone où l'altération des minéraux a commencé mais n'est pas totale. De plus, l'évolution du profil 2a met en évidence une continuité jusque dans le bas du profil, un schéma typique des profils d'altération d'une roche en place. Ainsi, le profil 2a est ensuite relativement stable à partir de 150 cm et totalement stable après 200 cm, indiquant le passage dans la roche mère fracturée, comme indiqué via les observations de terrain. Le bas du profil 2b quant à lui a les mêmes caractéristiques que la zone de saprolithe. Ceci indiquerait que la roche mère fracturée n'est pas atteinte, comme proposé plus haut par les concentrations en éléments majeurs.

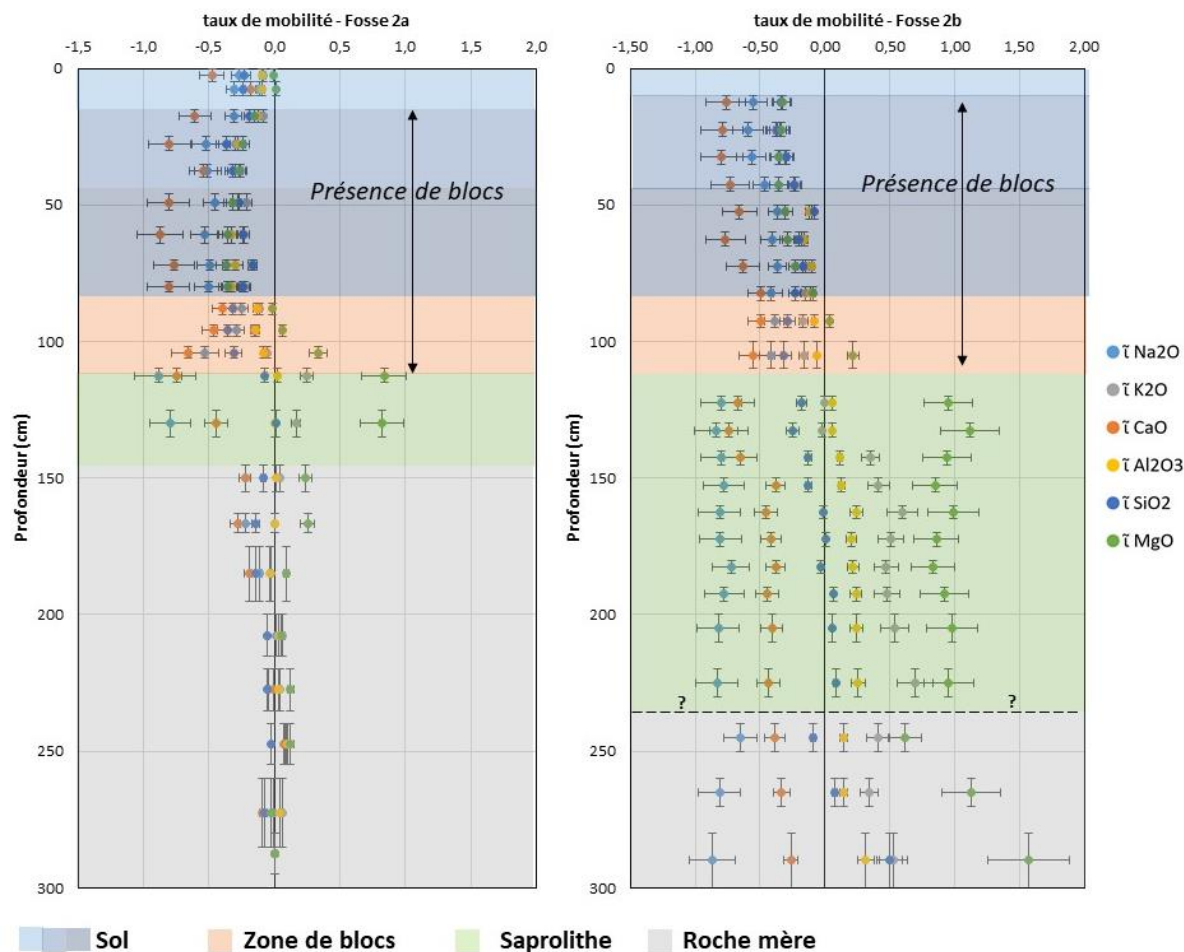


Figure 86: Coefficient de mobilité chimique des principaux éléments majeurs des profils 2a et 2b. Pour le calcul du taux de mobilité, la roche de référence utilisée est la roche la plus profonde du profil 2a. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 20 %. Les délimitations (sol, régolite, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs.

### 3.1.5. Isotopes cosmogéniques: $^{10}\text{Be}$ et $^{26}\text{Al}$

La concentration en isotopes cosmogéniques produits in situ accumulée dans le quartz est fonction de la durée d'exposition de ces minéraux au rayonnement cosmique et de la variation du taux de production d'isotopes cosmogéniques avec la profondeur (diminution exponentielle modulée par la densité intégrée). Ainsi, mesurer la concentration en isotopes cosmogéniques dans les différents horizons d'un sol permet de rendre compte de la stabilité du profil (âge, taux d'exhumation), de la mobilité des horizons, ou encore de variation de densités. Les concentrations en  $^{10}\text{Be}$  et  $^{26}\text{Al}$  ont été mesurées sur 11 échantillons du profil 2a et sont comparées aux profils 1 et 3 (Figure 87). Ainsi, à partir de cette comparaison entre profils et des interprétations réalisées grâce aux différents éléments présentés précédemment, il est possible de proposer une interprétation des données en termes de mise en place du profil et d'éventuelles mobilités de certains horizons.

Le choix des échantillons pour l'analyse des isotopes cosmogéniques s'est basé sur les résultats des éléments majeurs et des mesures de densité. Ces éléments ont permis de mettre en évidence les zones où la roche est en place, fraîche, fracturée ou altérée. De plus, les évolutions brutales des taux de mobilité des principaux éléments ont pu mettre en évidence des changements d'horizons. Sur la base de ces réflexions, les échantillons pour les isotopes cosmogéniques ont été choisis pour permettre d'encadrer les zones de changement d'horizon, afin de prendre en compte toutes les spécificités du profil.

Les résultats en  $^{10}\text{Be}$  in situ du profil 2a mettent en évidence une évolution quasiment exponentielle à partir de 80 cm jusqu'en bas du profil, avec des concentrations qui diminuent avec la profondeur. Un faible changement de pente est visible à partir de 2 m. Il est toutefois important de rappeler la difficulté d'échantillonner le profil 2a à partir d'environ 150 cm, pouvant créer un décalage en termes de profondeur. En effet, les échantillons se délitent selon un clivage subparallèle à celui de la pente, créant un décalage de 10 à 15 cm entre le front et l'arrière de l'horizon ciblé. Ce décalage est pris en compte dans les représentations graphiques, via les barres d'erreur verticales, traduisant les profondeurs minimales et maximales de position de l'échantillon. Vers la surface, les deux échantillons analysés ne se retrouvent pas sur cette courbe exponentielle, et en particulier l'échantillon à 60/70 cm, avec des concentrations en  $^{10}\text{Be}$  plus importantes. Par rapport aux deux autres profils analysés dans les études précédentes, la zone profonde (à partir de 250 cm) a des valeurs de concentration similaires. La zone entre 80 et 200 cm de profondeur du profil 2a a une courbure plus importante que celle du profil du sommet (profil 1) et moins importante que celui du profil de la pente (profil 3). De la même façon, les échantillons analysés sur ce nouveau profil ont des concentrations intermédiaires en  $^{10}\text{Be}$  par rapport aux deux autres profils sur cet horizon, visible aussi pour les échantillons plus près de la surface.

Les données de  $^{26}\text{Al}$  montrent une évolution linéaire entre 130 et 300 cm, avec des concentrations qui diminuent avec la profondeur. En surface, le profil est plus variable, avec une valeur maximale à environ 120 cm et une valeur minimale à environ 80 cm.

Les données ( $^{10}\text{Be}$  et  $^{26}\text{Al}$ ) de ce nouveau profil permettent de tester les hypothèses proposées sur la mise en place des deux autres profils, situés en amont (fosse du sommet) et en aval (fosse 3, de la pente). Tout d'abord, les valeurs similaires en termes de concentration de  $^{10}\text{Be}$  au fond du profil (entre 200 et 300 cm) suggèrent que l'exposition à long terme du granite en place est similaire pour les trois profils. Plus en surface, les données des isotopes cosmogéniques de la fosse 2a indiquent un changement de comportement, nécessitant une mobilité de cette zone. Comme pour le profil 3, le profil 2a a des concentrations plus importantes que le profil du sommet dans la zone de régolite. Cet



excès a été interprété dans le profil 3 comme étant dû à une zone de transport de régolite ayant, au préalable, subi une première exposition (Ackerer, 2017). Ce régolite proviendrait donc de la roche mère située plus en amont dans la pente, lors d'un événement érosif dont l'âge est estimé à 19 000 ans (Ackerer et al., 2016), entraînant son déplacement et dépôt le long de la pente. Ce scénario est compatible avec la zone de blocs mise en évidence entre 65 et 110 cm ainsi qu'avec les variations observées des éléments majeurs. La fosse 2 étant localisée entre le profil du sommet et de la pente, il apparaît aussi manifeste que les concentrations en  $^{10}\text{Be}$  soit intermédiaires aux deux profils. De plus, la variation continue dans le profil 2a pour le  $^{10}\text{Be}$  à partir de 80 cm peut signifier que cette partie est immobile depuis la stabilisation du profil d'altération.

Plus en surface, il a été mis en évidence dans le profil 3 des variations chaotiques dans le sol, expliquées par des processus de bioturbation et/ou mobilité récente du régolite. Dans le profil 2a, les deux points superficiels ne sont pas dans l'alignement des points plus profonds, traduisant une mobilité récente, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse proposée par J. Ackerer (2017). Toutefois, la validation de cette hypothèse nécessite de réaliser plus de points dans le profil 2a dans la partie superficielle.

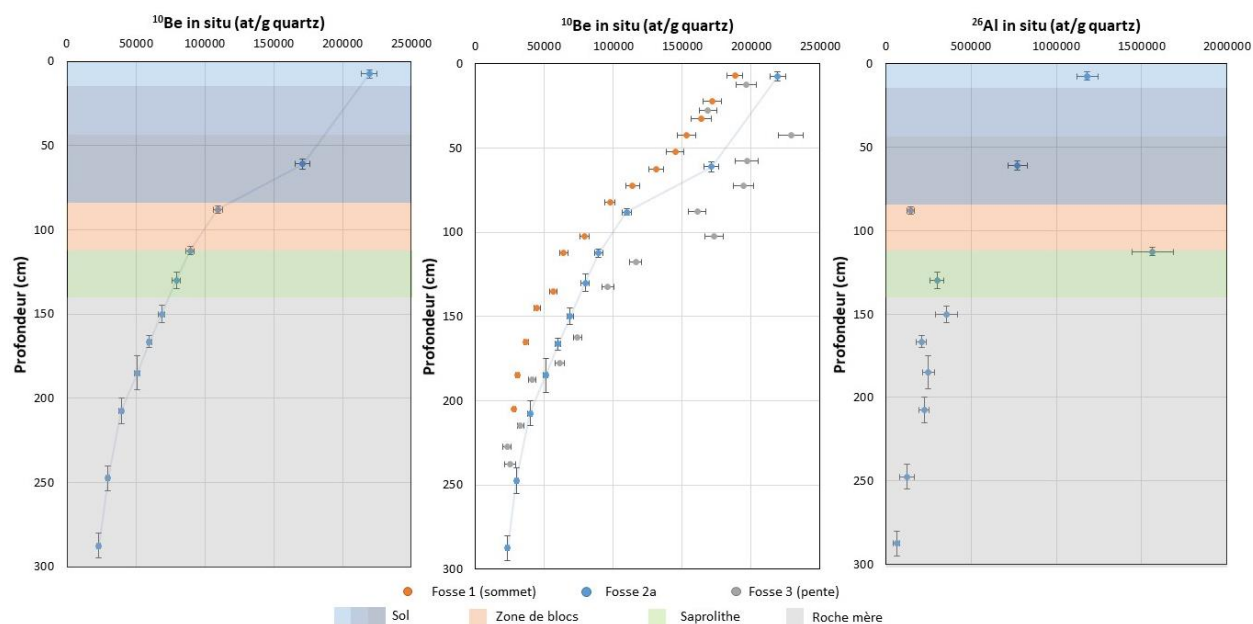


Figure 87: De gauche à droite : Variation des concentrations de  $^{10}\text{Be}$  in situ sur le profil 2a (à gauche), comparaison des trois profils 1, 2a et 3 de  $^{10}\text{Be}$  (au centre) et variation des concentrations de  $^{26}\text{Al}$  dans le profil 2a (à droite). Les délimitations (sol, régolite, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs.

## 3.2. Description et interprétations préliminaires du profil 4

### 3.2.1. Description macroscopique et de terrain

Le profil 4 a des caractéristiques similaires au profil 3 présenté dans le travail de thèse de J. Ackerer (2017). Un sol recouvre sur 75 cm une zone de blocs. Trois horizons sont visibles dans le sol : une première zone entre 5 et 15 cm où le sol est noir, une deuxième zone entre 15 et 35/50 cm<sup>1</sup> où le sol est brun, et enfin une zone où le sol est ocre-orange jusqu'à 65/80cm<sup>1</sup>. Des galets centimétriques sont visibles dans ces deux derniers horizons, suivant le même pendage que celui de la pente. La zone entre 80 et 150 cm comprend des blocs anguleux. Sur les vingt premiers centimètres de cet horizon, les blocs sont centimétriques à décimétriques dans une matrice grossière composée de gravillons plurimillimétriques. Cette zone est très instable, peu compactée, la matrice ne permettant pas de lier l'ensemble des éléments. Plus bas (entre 100/105<sup>1</sup> et 150 cm), l'horizon est composé de gros blocs de minimum 20 cm de haut, de profondeur variable (minimum 20 cm) mélangé à une matrice grise très fine/silteuse/collante. Enfin, à partir de 150 cm, le profil est composé de granite, vraisemblablement en place. Plus on descend dans le profil, moins la roche est friable. À partir de 270 cm, la roche est très peu altérée, se cassant avec un clivage préférentiel sub-parallèle à la pente.

### 3.2.2. Densité apparente, intégrée et variation volumique

Les densités et les variations volumiques du profil 4 sont présentées en Figure 88. Les densités apparentes augmentent avec la profondeur, pour atteindre la valeur maximale à partir de 250 cm. Cette augmentation est rapide entre la surface et 150 cm, puis faible entre 150 et 250 cm. Cette deuxième zone met en évidence la roche en place altérée. Les échantillons à forte densité correspondent aux blocs. Le profil de variation de volumes, estimée par rapport à l'échantillon le plus profond, est proche de celui de la fosse 2a. Il met en évidence une zone d'expansion de volume en surface, jusqu'à environ 1 m de profondeur, puis une zone importante isovolume (entre 1 et 3 m).

---

<sup>1</sup> Deux profondeurs sont données car entre la partie frontale et l'arrière du profil, une variation de profondeur est mesurée

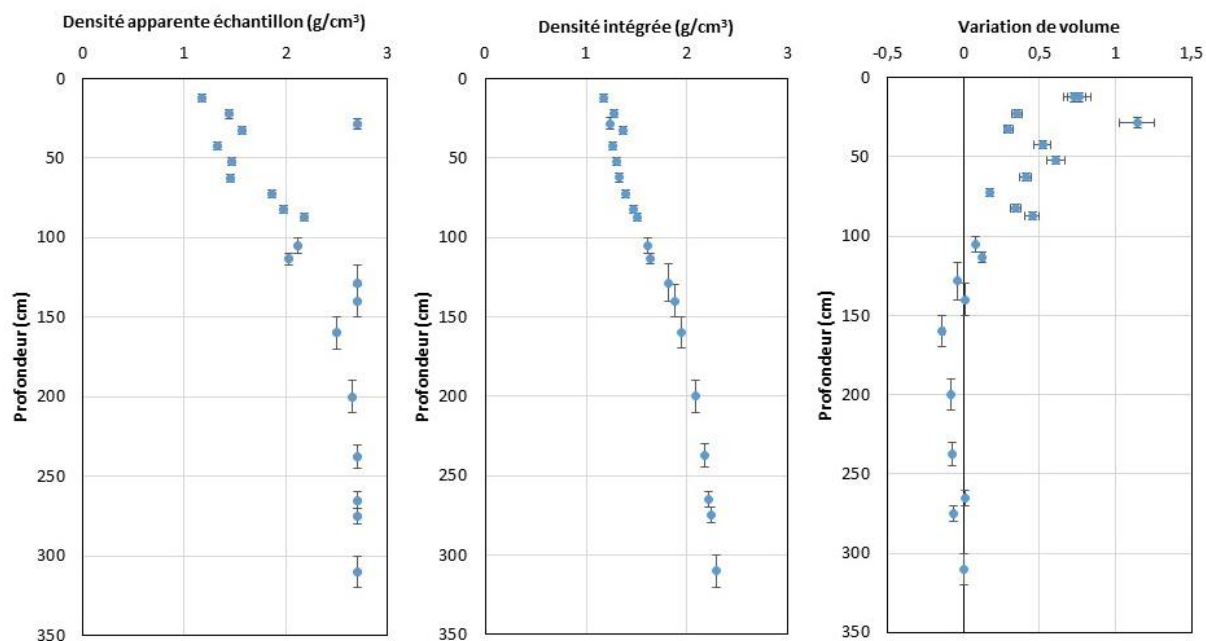


Figure 88: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimé par l'équation 2 du profil 4. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage. Une erreur de 10 % est estimée pour le calcul de la variation de volume.

### 3.2.3. Pertes au feu et évolution des concentrations en éléments majeurs

Les pertes au feu, réalisées au préalable des fusions alcalines pour l'analyse en éléments majeurs et traces, donnent des informations sur la proportion en matière organique et sur l'altération (présence de phases minérales altérées et hydratés). Comme précisé dans la partie 3.1.4, les pertes au feu à 110 et 375 °C évoluent de la même façon dans le profil, sauf dans la zone la plus superficielle (appelé ici le sol), laissant supposer que la perte au feu à 375 °C ne représente pas seulement la proportion en MO mais prend aussi en compte une autre composante, qui est le plus probablement le reste de l'eau résiduelle. La proportion d'eau (perte à 110 °C et perte à 375 °C) est globalement constante sur le profil (Figure 84). Seul un bloc à 140 cm de profondeur moyenne se démarque avec une quantité d'eau plus importante. La matière organique (perte à 375 °C) décroît depuis la surface jusqu'à 100 cm, atteignant une valeur constante jusqu'au fond du profil (à l'exception des zones de blocs). La perte au feu à 1 000 °C (ici représentée en pourcentage de perte par rapport à l'étape à 375 °C), traduit la proportion en carbonates ou en minéraux hydratés par l'altération. À partir de 150 cm, la perte au feu diminue avec la profondeur, pour atteindre une valeur stable de 1 % à partir de 250 cm. Ceci traduit une diminution du degré d'altération avec la profondeur. Entre 115 et 150 cm (zone de blocs de plusieurs dizaines de centimètres), la perte au feu est encore plus faible, pouvant indiquer que les blocs présents proviennent d'une roche moins altérée (de même pour le bloc à 30 cm de profondeur). Enfin, en surface, la perte au feu est plus importante (entre 1 et 2 %, maximum à 60 cm) traduisant des intensités d'altération plus importante.

Les variations des concentrations en éléments majeurs le long du profil sont présentées dans la Figure 90. Les concentrations sont dans les mêmes gammes de valeurs que celles analysées dans les autres profils. La plupart des éléments ont des concentrations qui ne varient pas entre 1 m de profondeur et le bas du profil, et en particulier pour les éléments Si, Al, K et P. Les concentrations en Mg et le Fe ne varient pas entre 1 m et 1,5 m de profondeur, puis entre 2,30 m et le bas du profil. Au niveau des profondeurs intermédiaires (entre 1,5 et 2,3 m), ces éléments ont des concentrations plus élevées. Enfin, le Ca et le Na se démarquent par des valeurs plus élevées entre 130 et 200 m. En surface, les concentrations de tous les éléments sont inférieures à la valeur moyenne du profil, puis augmentent avec la profondeur. Le maximum de concentrations (égales ou supérieures à la valeur moyenne du profil) est atteint à 50 cm pour le Ca, Na, K et P et à 60 cm pour l'Al, le Mg et le Fe, correspondant à la zone où le degré d'altération (perte au feu à 1 000 °C) est le plus important. Enfin, le bloc (40 cm de profondeur) se démarque du profil par des concentrations en Ca, Na et P plus importantes, une tendance similaire à celles observées entre 130 et 150 cm correspondant à la zone de gros blocs probablement transportés.

Ces variations sont aussi visibles sur le graphique représentant le taux de mobilité des principaux éléments majeurs, normalisé par la roche la plus profonde de ce même profil (Figure 89). Tous les éléments présentés ont des taux de mobilité inférieurs à 1 sur les 80 premiers centimètres indiquant une perte de ces éléments. Comme pour le profil 2, la perte de ces éléments en surface n'est pas associée à un gain de ces mêmes éléments en profondeur. Ceci peut donc indiquer que ces éléments se sont évacués de manière latérale et non verticale, via la circulation des eaux. La plupart des éléments tendent toutefois vers une valeur proche de 0 indiquant une zone avec une minéralogie proche du granite de référence. À partir de 1,5 m et jusqu'en bas du profil, les différents éléments ont des taux de mobilités nuls, indiquant que ces éléments sont immobiles. La roche a donc la même minéralogie que celle de l'échantillon le plus profond, avec un degré d'altération différent (qui se réduit avec la profondeur). Enfin entre 80 et 150 cm, les taux de mobilité sont proches de 0 sauf pour le Ca et le Na. Le gain en ces deux éléments peut être expliqué par une minéralogie différente ou un apport de ces éléments. Au vu de la description macroscopique indiquant la présence de gros blocs, il semble plus probable qu'il s'agisse de blocs transportés, et donc que la variation de ces éléments est plutôt due à une minéralogie différente.

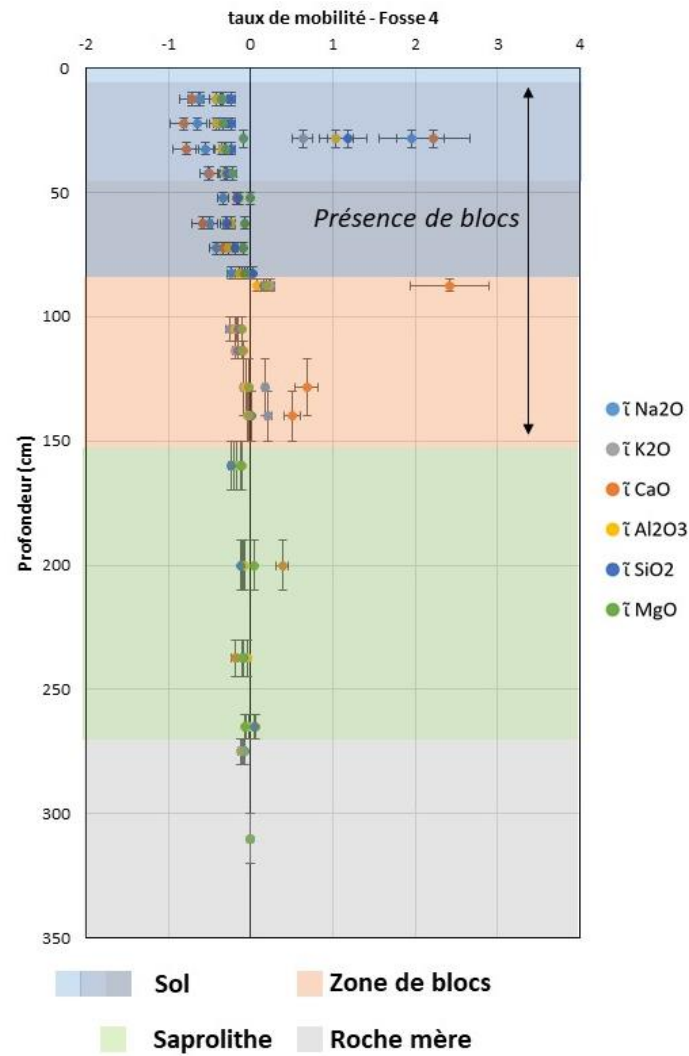


Figure 89: Coefficient de mobilité chimique des principaux éléments majeurs du profil 4. Pour le calcul du taux de mobilité, la roche de référence utilisée est la roche la plus profonde du profil. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés, les erreurs horizontales sont de 20 %. Les délimitations (sol, régolite, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques et des interprétations des éléments majeurs.

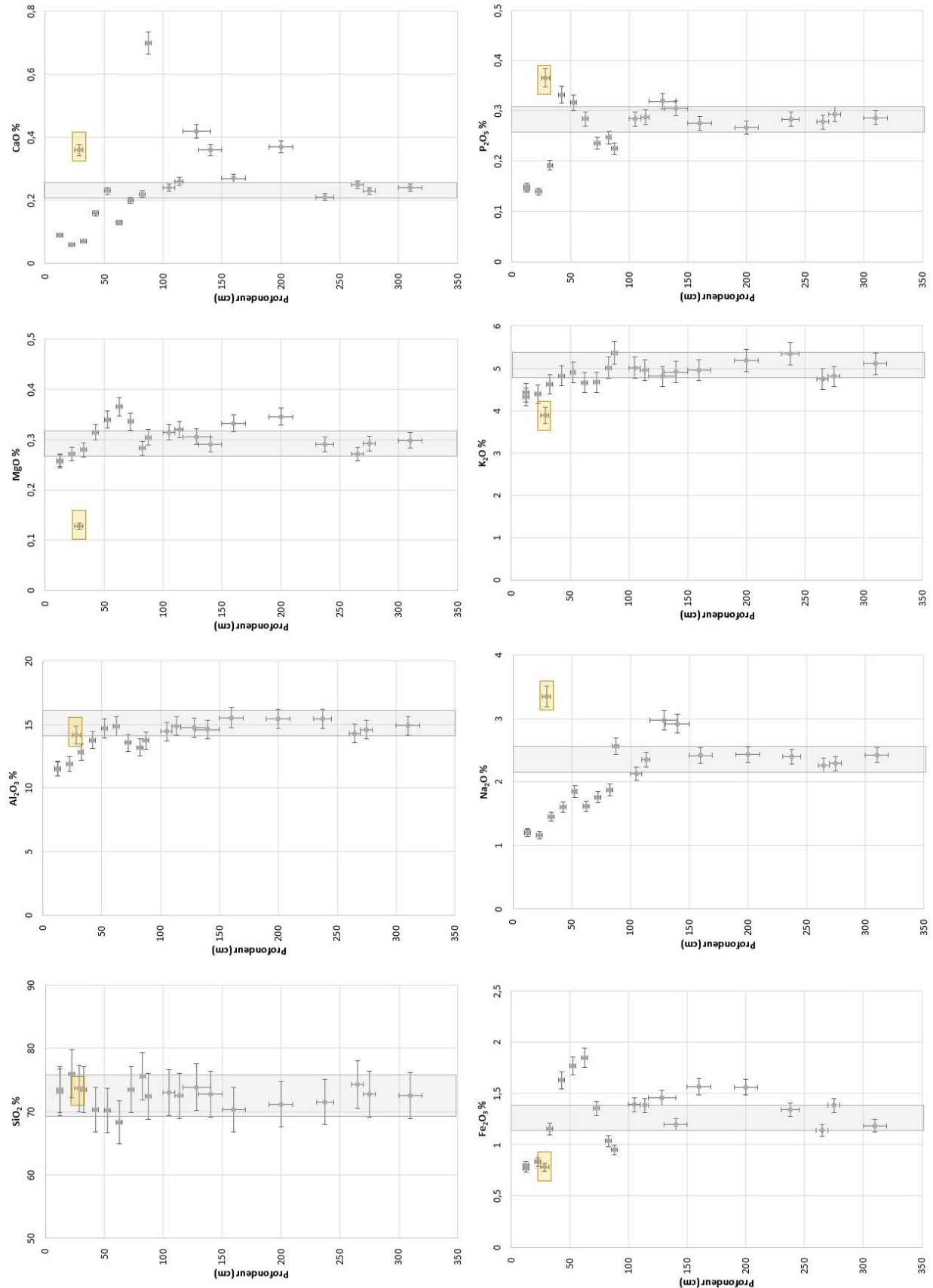


Figure 90: Concentration des principaux éléments majeurs du profil 4. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 5%. Les zones en grises correspondent aux valeurs moyennes des échantillons les plus profonds. L'échantillon encadré en jaune correspond à un bloc isolé.

### 3.3. Comparaison des profils le long de la pente

L'étude des profils d'altération met en évidence la complexité d'étudier ces processus dans un système naturel. En effet, sur quelques mètres de différence, les profils d'altérations peuvent avoir des caractéristiques très différentes (par exemple la comparaison des profils 2a et 2b, Figure 76, Figure 80, Figure 85 et Figure 86). De plus, l'étude de la composition du granite de la roche en place des différents profils montre des variations en termes de concentration de celle-ci, rendant difficile le choix de la roche mère de référence. Toutefois, les caractéristiques globales restent similaires, permettant de proposer un schéma d'interprétation de la mise en place des profils de sol et de la mobilité de la zone de régolite le long d'une pente.

La Figure 91 présente les résultats des taux de mobilités pour les différents profils réalisés le long de la pente. Afin de pouvoir les comparer, il a été choisi de normaliser tous les profils par rapport à la même roche de référence, à savoir l'échantillon le plus profond du profil 2a. En effet, cet échantillon a les caractéristiques de la roche la moins altérée (perte au feu à 1 000 °C la plus faible) et est l'un des échantillons le plus profond. Pour le calcul, le Ti est considéré comme l'élément immobile.

Les délimitations et les interprétations des différentes zones des profils sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs pour les profils 2 et 4, et des descriptions et interprétations de J. Ackerer (2017) pour les profils 1 et 3. Ces délimitations mettent en évidence une augmentation de la profondeur de la roche mère avec la pente (depuis 1 m de profondeur au sommet à 2,50 m dans le profil 4), liées à une augmentation avec la profondeur et le long de la pente de la zone de saprolithe, de régolite mobile et de sol. Cette roche mère (Fosse 1, Fosse 2a et Fosse 3) a les mêmes concentrations en  $^{10}\text{Be}$  (Figure 87) suggérant que l'exposition à long terme du granite en place est similaire pour les trois profils. Les fosses 2, 3 et 4 sont ensuite caractérisées par une zone de blocs (en orange sur les fosses 2a et 4, et zone de points sur la fosse 3). L'épaisseur de cette zone augmente avec la pente, et commence de plus en plus profondément (110 cm fosse 2a et 150 cm fosse 4). Cette zone a été interprétée, via les isotopes cosmogéniques, comme étant une zone de régolite mobile qui, depuis une phase d'instabilité il y a environ 20 000 ans, s'est progressivement immobilisée. En surface, un sol s'est développé sur tous les profils, d'une épaisseur variable, mais généralement plus importante le long de la pente. Les observations macroscopiques et chimiques ont mis en évidence différents horizons, que l'on retrouve le long de la pente. La présence de quelques blocs dans le sol, associée aux résultats en  $^{10}\text{Be}$ , témoigne de la mobilité partielle de cette zone, via, par exemple, des processus de bioturbation et/ou de glissement du régolite le long de la pente.

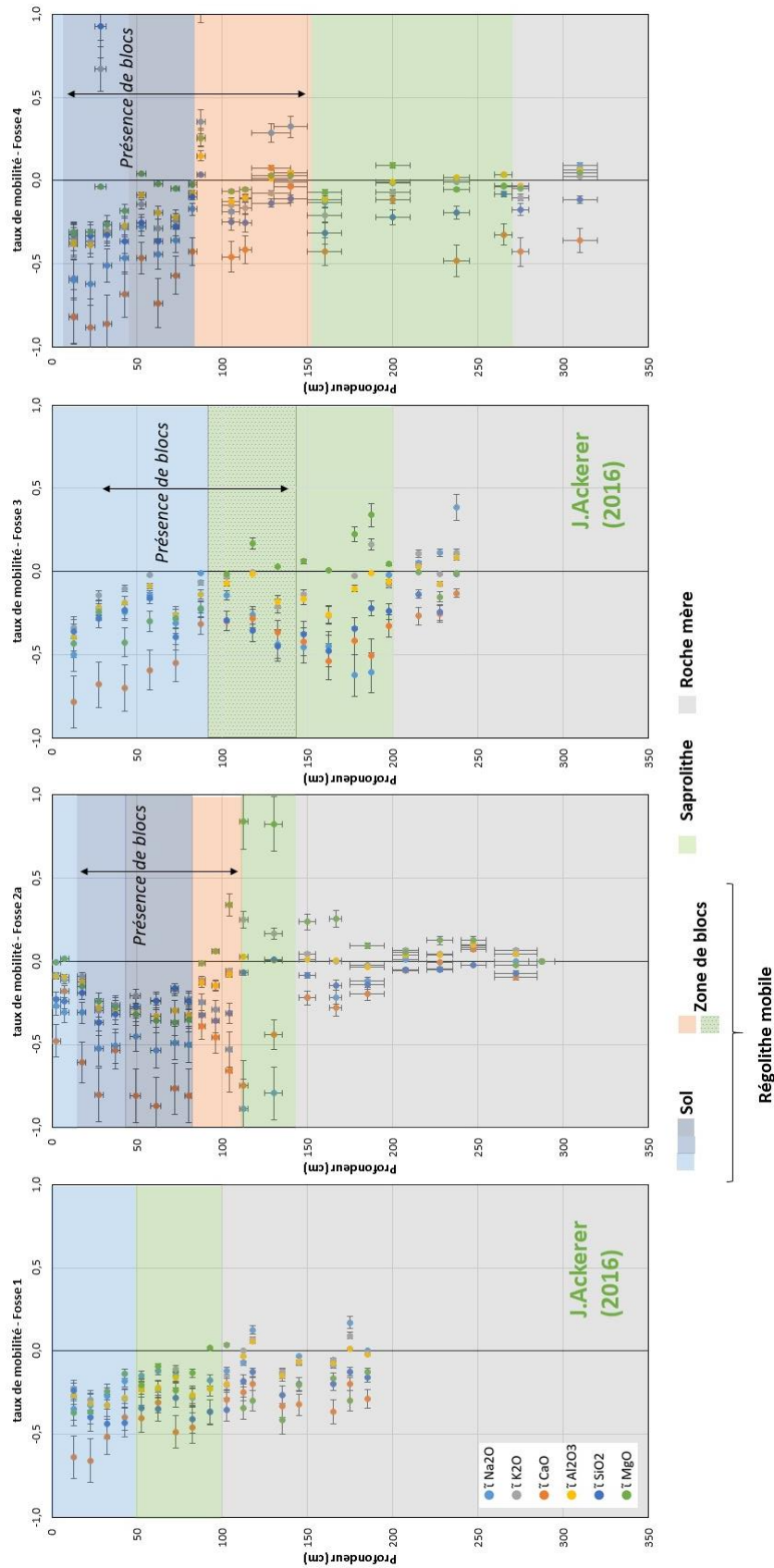


Figure 91: Taux de mobilité des principaux éléments majeurs normalisé au Ti de l'échantillon le plus profond de la fosse 2a. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 20 %. Les délimitations (sol, régolithe, saprolithe et roche mère) des fosses 2a et 4 sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs. Les délimitations des fosses 1 et 4 proviennent des interprétations de J. Ackerer (2017).



## 4. Bibliographie

- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R. & Négrel, P. (2016). Regolith evolution on the millennial timescale from combined U–Th–Ra isotopes and in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, pp.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,  $^{10}\text{Be}$  in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT). Financement : cofinancement BRGM et région Alsace. Directeurs de Thèse : F. Chabaux (LHyGeS) et Ph. Négrel (BRGM))
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M. B., Pili, E. & Hubert, A. (2009). Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology*, 258(3-4), 275-287.
- Brimhall, G. H., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G. & Warin, O. (1991). Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51(1-4), 51-91.
- Chabaux, F., Riotte, J., & Dequincey, O. (2003). U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 52(1), 533-576.
- Chabaux, F., Bourdon, B., & Riotte, J. (2008). U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, 13, 49-104.
- Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., Roupert, R.D.C. & Brantley, S. L. (2011). Determination of chemical weathering rates from U series nuclides in soils and weathering profiles: Principles, applications and limitations. *Applied Geochemistry*, 26, S20-S23.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L. & Brantley, S. L. (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 73-95.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., & Leprun, J. C. (2002). Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  disequilibria. *Geochimica et cosmochimica acta*, 66(7), 1197-1210.
- Dixon, J. L., Hartshorn, A. S., Heimsath, A. M., DiBiase, R. A., & Whipple, K. X. (2012). Chemical weathering response to tectonic forcing: A soils perspective from the San Gabriel Mountains, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 323, 40-49.
- Dosseto, A., Turner, S. P., & Chappell, J. (2008). The evolution of weathering profiles through time: new insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), 359-371.
- Gangloff, S., Stille, P., Pierret, M. C., Weber, T., & Chabaux, F. (2014). Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130, 21-41.
- Goldich, S. S. (1938). A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58.

Gy, P.M. (1976). The sampling of particulate materials—A general theory. *International Journal of Mineral Processing*, 3(4), pp.289-312

Kohl, C. P., and Nishiizumi, K. (1992). Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ-produced cosmogenic nuclides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9), 3583-3587.

Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L. & Brantley, S. (2010). Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2), 211-225.

Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Granet, M., Sak, P. B., Gaillardet, J., Lebedeva, M. & Brantley, S. L. (2012). The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80, 92-107.

Riebe, C. S., Kirchner, J. W., & Finkel, R. C. (2003). Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4411-4427.

Rihs, S., Prunier, J., Thien, B., Lemarchand, D., Pierret, M. C. & Chabaux, F. (2011). Using short-lived nuclides of the U-and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23), 7707-7724.

Willenbring, J. K., and von Blanckenburg, F. (2010). Meteoric cosmogenic Beryllium-10 adsorbed to river sediment and soil: Applications for Earth-surface dynamics. *Earth-Science Reviews*, 98(1-2), 105-122.



## Table des figures

Figure 1: Représentation schématique de la Zone Critique, depuis le sommet de la canopée jusqu'au fond de l'aquifère (Giardino et Houser, 2015) .....	6
Figure 2: Traceurs isotopiques et chimiques utilisés pour estimer l'âge des eaux souterraines (D'après P.K. Aggarwal, 2013).....	8
Figure 3: Schéma des séries radioactives de $^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$ et $^{234}\text{U}$ (Bosia, 2016) .....	11
Figure 4: Représentation schématique de la dislocation et de l'éjection de $^{234}\text{Th}$ depuis un grain sphérique, avec en cas 1 le déplacement directement dans le fluide ou en cas 2 le déplacement dans le minéral et lessivage préférentiel de l' $^{234}\text{U}$ d'après Bosia, 2016). Le minéral s'appauvrit en $^{234}\text{U}$ alors que le fluide s'enrichit en $^{234}\text{U}$ (rapport d'activité en rouge dans la figure). .....	13
Figure 5: Evolution atmosphérique des concentrations en CFC-11, CFC-12, CFC-113 et $\text{SF}_6$ ( $\times 100$ ) depuis 1940 à 2018 (données disponibles sur le site de l'USGS, <a href="https://www.usgs.gov/">https://www.usgs.gov/</a> consulté en 2019)..	15
Figure 6: Concentration en CFC-12 en fonction du CFC-113 (en haut) et CFC-11 en fonction du $\text{SF}_6$ (en bas) en pptv. La courbe noire représente les concentrations atmosphériques au cours du temps. Les deux autres courbes sont des exemples de modèle applicable en fonction de la dynamique du système. ....	16
Figure 7: Schémas et équations principales des « Lumped Parameter Model » (LPM) utilisés pour l'interprétation des données de CFCs- $\text{SF}_6$ (Modifié d'après Jurgens et al., 2012). ....	18
Figure 8: Schéma de situation où l'échantillon est un mélange binaire (Jurgens et al., 2012) .....	19
Figure 9: Facteur de correction des CFCs et du $\text{SF}_6$ en fonction de l'excès d'air (Darling et al., 2012). 21	
Figure 10: Activité du $^{14}\text{C}$ (pmc) dans l'atmosphère depuis 50 000 ans (Jurgens, B.C et al., 2012) .....	24
Figure 11: Lien des concentrations en Ar-Ne (en haut) et Ar- $\text{N}_2$ (en bas) avec les températures de recharge et l'excès d'air des échantillons d'eaux. La droite à excès d'air de zéro a été calculée en fonction de la loi de Henry en équilibre avec l'atmosphère pour différentes températures. Le lien Ar-Ne et Ar- $\text{N}_2$ avec l'EA a été estimé par ajout dans une solution d'excès d'air (Heaton and Vogel, 1981). ....	27
Figure 12: Schéma de l'effet de fractionnement en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ des eaux de pluie et dans les nuages (d'après <a href="http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html">http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html</a> consulté en décembre 2019) .....	28
Figure 13: Processus pouvant influencer naturellement les compositions du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ dans les eaux (Clarck et Fritz, 1997) .....	29
Figure 14: Vue depuis le "site de l'antenne". Crédits: M.-C. Pierret .....	47
Figure 15: A droite, source Cs1 et à gauche collecteur de sources (dans l'ordre: Cs1, Cs2, Cs3 et Cs4) .....	49
Figure 16: Cartes du bassin versant du Strengbach avec la localisation des points de prélèvements principaux et les forages et piézomètres (a), la topographique (OHGE) (b), l'occupation du sol (thèse J.Negrel ; 2019) (c) et la carte géologique (OHGE) (d). ....	51
Figure 17: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F1b avec (de gauche à droite) : une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en $\text{m}^2$ ) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg). ....	57
Figure 18: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F6 avec (de gauche à droite) : le scanner optique amplifié (diagraphie TERRATEC), une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en $\text{m}^2$ ) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg).....	58

Figure 19: Représentation des données disponibles sur les carottes du forage F5 avec (de gauche à droite) : le scanner optique amplifié (diagraphie TERRATEC), une coupe simplifiée de la carotte (d'après le rapport de Catherine Lerouge, BRGM Orléans), la composition chimique et la fraction massique cumulée (en pourcentage) (Données réalisées au BRGM Orléans), la porosité (en pourcentage) et la perméabilité (en m <sup>2</sup> ) (Données réalisées à l'EOST, Strasbourg).....	59
Figure 20: Mesure des vitesses de circulation des eaux le long du forage F6 par l'utilisation d'un débitmètre. Les crépines, inexistantes durant le profil, y sont représentées à titre indicatif.....	60
Figure 21: Diagraphie du forage F6 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	64
Figure 22: Diagraphie du forage F6 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	65
Figure 23: Diagraphie du forage F7 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	66
Figure 24: Schéma conceptuel du fonctionnement hydrodynamique du forage F7 et du piézomètre Pz7. Les niveaux piézométriques sont ceux de la campagne du 27/10/16 .....	66
Figure 25: Diagraphie du forage F7 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	67
Figure 26: Diagraphie du forage F8 en statique (avant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	67
Figure 27: Diagraphie du forage F8 en dynamique (pendant pompage). En rouge, zone où le tube est fermé. ....	68
Figure 28: Profils de conductivité des forages F6, F7 et F8 et du piézomètre Pz7 depuis 2015.....	69
Figure 29: Evolution du profil de conductivité du forage F1b, pour trois différentes périodes. Il semble que l'augmentation de conductivité se fasse en surface, puis se propage dans le profil. Entre le 11/06/15 et le 16/06/15 un pompage a été réalisé, permettant de nettoyer le forage. ....	70
Figure 30: Evolution du profil de conductivité du forage F5 avec influence de pompage (pompe entre 45 et 48m de profondeur).....	72
Figure 31: Profils de conductivité des forages F1a et F5 et des piézomètres Pz3 et Pz5 depuis 2015. Seul le profil F1a présente des valeurs depuis 2014, permettant de mettre en évidence les conductivités chargées au fond du forage.....	73
Figure 32: Coupe schématique des forages du versant Sud reprenant les informations les plus importantes sur les forages. Les zones de prélèvements y sont représentées .....	76
Figure 33: Coupe schématique des forages du versant Nord reprenant les informations les plus importantes sur les forages. Les zones de prélèvements y sont représentées .....	77
Figure 34: Période de prélèvements des eaux de forages du bassin versant du Strengbach (2015-2018). Les précipitations, le débit du ruisseau à l'exutoire et le niveau piézométrique du forage F5 y sont représentés.....	85
Figure 35: Matériel de prélèvement pour les prélèvements classiques ainsi que pour les CFCs et SF <sub>6</sub> , le <sup>14</sup> C et les gaz dissous (Crédit photo F. Gal).....	88
Figure 36: Mode de prélèvement des CFCs et SF <sub>6</sub> dans des ampoules en acier (à gauche) et des gaz dissous dans des bouteilles en verre (à droite) (Crédit photos C. Ranchoux à gauche, F. Gal à droite).....	89
Figure 37: Photos du système de prélèvement de fond avec à gauche le préleveur de fond (bouteille en inox) et à droite l'installation du système avec la bouteille en inox et le système de mise en pression à l'aide d'une bouteille d'azote (crédit J.Ackerer).....	91
Figure 38: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogas) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F6. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).....	92

Figure 39: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogas) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F7. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).....	93
Figure 40: Comparaison de deux méthodes de prélèvement (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogas) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F8. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (meq/L).....	93
Figure 41: Comparaison de deux méthodes de prélèvements (en pompage et en prélèvement de fond/Fluidogas) via l'analyse des principaux éléments majeurs ; cas du forage F5 et le Pz5. Les concentrations sont données en mmol/L, excepté l'alcalinité (méq/L). ....	94
Figure 42 : Exemple du matériel nécessaire après filtration d'une campagne d'échantillonnage .....	96
Figure 43: Résultats du test de rendement permettant d'adapter le protocole de co-précipitation au néodyme, avec a) la proportion de Nd dans le culot (bleu) et le surnageant (rouge) par rapport à l'échantillon évaporé et b) la proportion des éléments traces dans le culot analysé pour chacun des tests. ....	100
Figure 44: Résultats des rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des échantillons tripliqués pour validation de la méthode de co-précipitation. Les échantillons contiennent tous environ 30ng de néodymes, sauf le Cs2 co-précipité 11L qui contient environ 250ng. La barre d'erreur correspond à $2\text{ SE}+0.5*10^{-5}$ .....	101
Figure 45 : (a) Site presentation of the Strengbach catchment on a topographic map with springs (light blue), piezometers (dark blue) and deep borehole (orange) and schematic cross-section of the borehole characteristic in (b) the southern slope and (c) northern slope. The depth of the borehole and piezometer samples are highlighting. ....	120
Figure 46: Precipitation (dark line), stream discharge (light blue line) and F5 borehole piezometric level (red line) from 2015 to 2019. The boreholes, piezometers and springs water sampling period are highlighted (dark point) as well as CFCs-SF <sub>6</sub> sampling period (yellow point). ....	121
Figure 47: Piper's diagram of all water samples with (a) cations and (b) anions.....	125
Figure 48: Conductivity vs pH plot of Strengbach water samples.....	127
Figure 49: Evolution of conductivity profile of F5 borehole by influence of long pumping with (a) the profile before the pumping, (b) the profile after pumping (around 5 hours), (c) the profile coming back to equilibrium and (d) the optical scanner of the walls of the borehole. ....	129
Figure 50: Evolution of F1b conductivity profile with depths during tree different hydrological period. ....	131
Figure 51: Plots of waters samples with (a) Ca vs Mg, (b) Cl vs NPOC, (c) Si vs Na, (d) K vs Na and (e) SO <sub>4</sub> vs NO <sub>3</sub> concentrations (mmol/l and ppm C).....	134
Figure 52: (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio vs 1/Sr (ppm) and (b) $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratio vs 1/U (ppm) of Strengbach water samples. As an example, mixing lines of F5 borehole are represented with the full line corresponding to May 2015 sampling period, dashed lines for December 2015 and dotted lines for November 2016.....	140
Figure 53: Plot of $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of water samples. Previous analyzed minerals (Aubert et al., 2001; 2002, Bosia com.Pers) are represented as well as the Apatite-Plagioclase mixing line with measured concentration (yellow) and Sr or Nd deficit in minerals. The apatite signature is $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd} = 0.5123$ , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7112$ , [Nd] = 430 ppm and [Sr] = 752ppm. The plagioclase is: $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd} = 0.5121$ ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7365$ , [Nd] = 1 ppm and [Sr] = 16 ppm. The full grey line corresponds to a deficit of Nd in apatite ([Nd] = 4 ppm) and the dotted grey line a deficit of Sr in plagioclase ([Sr] = 0.1 ppm). The percentages of apatite admixture to a plagioclase end-member are also given.....	152
Figure 54: Plot of (a) $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs Mn concentration (ppb) and (b) $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs SF <sub>6</sub> concentration (pptv) .....	154

Figure 55: Saturation Index (SI) of (a) quartz, (b) albite, (c) feldspath, (d) Muscovite, (e) biotite, (f) montmorillonite, (g) dolomite and (h) illites of the averages values of springs, piezometers and deep borehole waters from the Strengbach catchment.....	156
Figure 56: Plot of (a) CFC-11 vs CFC-113, (b) CFC-12 vs CFC-113 and (c) CFC-11 vs SF <sub>6</sub> of springs, piezometers and boreholes water from the Strengbach catchment. The Piston Flow model (PFM), the Exponential Mixing Model (EMM) and the Binary Mixing Model (BMM) are also represented. The date of the recharge is indicated on the PFM curve, as well as the residence time on the EMM. The BMM curves consider a mixing between actual water (2018) and old groundwater (older than 80 years).	158
Figure 57: Plot of CFC-113 (pptv) vs Si (mmol/l) of springs and piezometers waters.....	160
Figure 58: The average, the minimal and the maximal value of the proportion of actual waters in F5, F6, F7 and F8 boreholes waters. The italic number corresponds to the number of samples used for this estimation.....	162
Figure 59: Conductivity profile of the northern slope with (a) F6 borehole, (b) F7 borehole, (c) F8 borehole and (d) Pz7 piezometer.....	170
Figure 60: Conductivity profile of the southern slope with (a) F1a borehole, (b) F5 borehole, (c) Pz3 piezometer and (d) Pz5 piezometer.....	171
Figure 61: Plot of the water data in Si/Mg vs Na/Mg elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.....	172
Figure 62: Plot of the water data in K/Na vs Mg/Na elementary ratio diagrams, with boreholes and piezometers materials used for their construction and the leaching of these materials.....	173
Figure 63: Temporal evolution of the concentration of cations (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) and dissolves silica (H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ) for the different springs from 1990 to 2016. ....	174
Figure 64: (a) <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr vs discharge and (b) ( <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U) vs discharge diagram of springs for the Strengbach catchments.....	175
Figure 65: (a) site presentation of the Strengbach catchment on a topographic map with springs (dark blue), piezometers (light blue) and deep borehole (orange) and (b) schematic cross-section of the borehole on the southern slope and (c) northern slope. The localization of the borehole and piezometer samples are highlighted.....	200
Figure 66: (a) Ar-Ne and (b) Ar-N <sub>2</sub> plot of Strengbach water samples. The excess air and temperature chart is from Heaton and Vogel (1981). The dark full line is the theoretical line of water concentrations in equilibrium with the atmosphere for an altitude of 1150m. ....	203
Figure 67: δD-δ <sup>18</sup> O plot of Strengbach water samples. The grey zone corresponds to the confidence interval of the LMWL (Local Meteoric Water Line) establish by B. Ladouche (1997).The δ <sup>18</sup> O mean rain value was reported from Viville et al. (2006) and the δD is deduce by reporting the δ <sup>18</sup> O value on the LMWL line and taking the confidence interval into account.....	207
Figure 68: Plot of (a) CFC-11 vs <sup>14</sup> C, (b) CFC-12 vs <sup>14</sup> C, (c) CFC-11 vs δ <sup>13</sup> C and (d) CFC-12 vs δ <sup>13</sup> C.....	208
Figure 69: Plot of δ <sup>13</sup> C-1/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (a) total and (b) in zoom, (c) δ <sup>13</sup> C - <sup>14</sup> C and <sup>14</sup> C - 1/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (d) total and (e) in zoom in Strengbach water samples. <sup>14</sup> C and δ <sup>13</sup> C composition of soil gas CO <sub>2</sub> (A) are taken from Han and Plummer (2016) and Mariotti (1991) respectively and oxidation of organic matters is from Bohlke and Denvers (1995). Carbon composition of dissolved soil CO <sub>2</sub> (A') and HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (B) are calculated with the <sup>13</sup> C fractionation factor of dissolved CO <sub>2</sub> with respect to gaseous CO <sub>2</sub> for A' and <sup>13</sup> C fractionation factor of gaseous CO <sub>2</sub> with respect to HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> for B (see Han and Plummer, 2016 and refs for more information). C and D are two end-member of carbon composition of carbonate, based on δ <sup>13</sup> C - 1/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> trend for boreholes water. ....	214
Figure 70: <sup>14</sup> C residence time estimation (years) for Strengbach water samples for the different models and different hypotheses of carbon composition of carbonates minerals from Table 29. The uncorrected age correspond to the case of young carbonate formation ( <sup>14</sup> C =100 pMC). Pearson's Model (Pearson and Hanshaw, 1970) takes into account carbonate dissolution and soil gas CO <sub>2</sub>	

dissolution, Evans' model (Evans et al., 1979) adds the water-rock interaction (carbon exchange) and the F & G model (Fontes and Garnier, 1979) adds CO <sub>2</sub> gas-aqueous exchange and Ca/Na cation exchange.....	216
Figure 71: <sup>4</sup> He residence time estimation (years) for Strengbach water samples for different porosity (0.6, 2.6 and 6%) and for two sampling periods (2016 and 2018). .....	222
Figure 72: Comparison between NGT (a) and <sup>14</sup> C uncorrected residence time (b) with δ <sup>18</sup> O. The temperature is estimated by the Unfractionated Excess Air Model (UA model), applied to the Ar and Ne concentration only. The δ <sup>18</sup> O values of 2018 samples were applied to noble gas temperature obtain for 2016 samples. The uncertainties are σ <sub>NGT</sub> = 2.5 °C and σ <sub>δ<sup>18</sup>O</sub> = 0.1‰. The linear correlation was obtained without the F8 borehole sample (NGT = 10.1 °C and δ <sup>18</sup> O = -9.8 ‰).....	223
Figure 73: Plot of <sup>4</sup> He – <sup>14</sup> C residence time estimation, with (a) <sup>14</sup> C uncorrected residence time , (b) the mean <sup>14</sup> C residence time estimated using δ <sup>13</sup> C of carbonates = 0 ‰ and (c) the mean <sup>14</sup> C residence time estimated using δ <sup>13</sup> C of carbonates = -5 ‰. The <sup>14</sup> C uncertainties arise from the difference between the results of the different models. The <sup>4</sup> He vertical error bar represents the residence time estimation for 6% and 0.6% of porosity. The full dark line corresponds to the (1:1) line and the dashed line the residence time trend of groundwater samples, without considering the F6 borehole.....	225
Figure 74: (a) Location of the ABCD cross-section in the Strengbach catchment, (b) schematic representation of the general trend of water circulation in the cross-section and (c) magnification of the flow around the fractures. The evolution of colors highlights the increase in residence times. The location and direction of fractures are schematic, only the depth of the fractures in the boreholes are representative due to the observation from cores or from camera logging. ....	227
Figure 75: localisation des profils de sols (à gauche) et schéma de localisations des fosses (fosses 1 et 3 réalisées dans le cadre de la thèse de J.Ackerer et fosses 2 et 4 dans ce travail de thèse).....	249
Figure 76: Photo du mur amont de la fosse 2 et localisation des échantillons des profils 2a et 2b...	250
Figure 77: Photo du mur amont de la fosse 4 et localisation des échantillons du profil 4. ....	251
Figure 78: Protocole des méthodes et analyses appliquées aux échantillons des profils de sols (d'après J. Ackerer, 2017).....	253
Figure 79: Variations des concentrations en Ti et en Zr dans les trois nouveaux profils analysés. Les barres d'erreurs sont estimées à 5% pour les concentrations en Ti et de 10% pour les concentrations en Zr. Les barres d'erreurs verticales représentent les profondeurs minimales et maximales de prélèvements.....	257
Figure 80: Représentation schématique des différents horizons de la fosse 2 et position des profils 2a et 2b d'après la description macroscopique. ....	258
Figure 81: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimées par l'équation 2 du profil 2a. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés. Une erreur de 10% est estimée pour le calcul de la variation de volume.....	260
Figure 82: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimées par l'équation 2 du profil 2b. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés. Une erreur de 10% est estimée pour le calcul de la variation de volume.....	261
Figure 83: Minéralogie du profil 2a (données réalisées au BRGM, Orléans) (la profondeur n'est pas l'échelle). ....	262
Figure 84: Résultats du pourcentage de masse perdu lors des pertes au feu des profils 2a, 2b et 4. Le pourcentage de la perte au feu à 110°C est relatif à l'échantillon initial après passage à l'étuve. Le pourcentage de la perte au feu à 375°C est relatif à l'échantillon sec, après la perte au feu à 110°C. Enfin, le pourcentage de la perte au feu à 1000°C est relatif à l'échantillon après la perte au feu à 375°C. ....	264



Figure 85 : Concentration des principaux éléments majeurs des profils 2a et 2b. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés, les erreurs horizontales sont de 5% .....	266
Figure 86: Coefficient de mobilité chimique des principaux éléments majeurs des profils 2a et 2b. Pour le calcul du taux de mobilité, la roche de référence utilisée est la roche la plus profonde du profil 2a. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 20%. Les délimitations (sol, régolithe, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs. ....	268
Figure 87: De gauche à droite : Variation des concentrations de $^{10}\text{Be}$ in situ sur le profil 2a (à gauche), comparaison des trois profils 1, 2a et 3 de $^{10}\text{Be}$ (au centre) et variation des concentrations de $^{26}\text{Al}$ dans le profil 2a (à droite). Les délimitations (sol, régolithe, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs.	270
Figure 88: De gauche à droite : densité apparente estimée pour chaque échantillon, la densité intégrée par rapport à la profondeur de l'échantillon et les variations de volume estimé par l'équation 2 du profil 4. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage. Une erreur de 10% est estimée pour le calcul de la variation de volume.....	272
Figure 89: Coefficient de mobilité chimique des principaux éléments majeurs du profil 4. Pour le calcul du taux de mobilité, la roche de référence utilisée est la roche la plus profonde du profil. Les erreurs verticales correspondent aux horizons échantillonnés, les erreurs horizontales sont de 20%. Les délimitations (sol, régolithe, saprolithe et roche mère) sont proposées à partir des observations macroscopiques et des interprétations des éléments majeurs. ....	274
Figure 90: Concentration des principaux éléments majeurs du profil 4. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 5%. Les zones en grises correspondent aux valeurs moyennes des échantillons les plus profonds. L'échantillon encadré en jaune correspond à un bloc isolé. ....	275
Figure 91: Taux de mobilité des principaux éléments majeurs normalisé au Ti de l'échantillon le plus profond de la fosse 2a. Les erreurs verticales correspondent aux zones d'échantillonnage, les erreurs horizontales sont de 20%. Les délimitations (sol, régolithe, saprolithe et roche mère) des fosses 2a et 4 sont proposées à partir des observations macroscopiques, de la minéralogie et des interprétations des éléments majeurs. Les délimitations des fosses 1 et 4 proviennent des interprétations de J. Ackerer (2017). ....	277

## Table des tableaux

Tableau 1: Présentation succincte des principaux processus géochimiques pris en compte par les modèles de datation de $^{14}\text{C}$ les plus fréquemment utilisés (source : Plummer et Glynn, 2013) .....	25
Tableau 2: Zones de crépine des différents forages du versant nord.....	53
Tableau 3: Mesures de débit des forages en dynamique (en l/s) .....	61
Tableau 4: Niveaux piézométriques minimal (m), maximal (m) et intervalle de battements (m) des différents forages et piézomètres. Ces niveaux sont donnés par rapport au niveau du sol. ....	62
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des échantillons des eaux de sources et ruisseaux. En gris les échantillons prélevés à la date associée. L'étoile (*) correspond aux échantillons analysés en plus des paramètres classiques (éléments majeurs et en races) en isotopie du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et pour l'activité de l'uranium ( $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ). La deuxième étoile (**) correspond en plus à l'analyse du rapport isotopique du néodyme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . ....	86
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des échantillons des eaux de forages et de piézomètres, avec A.p. le prélèvement avant influence de pompage et ap.p. l'échantillonnage après un long pompage (supérieur à 1h). En gris les échantillons prélevés à la date associée, le chiffre étant la profondeur d'échantillonnage. L'étoile (*) correspond aux échantillons analysés en plus des paramètres classiques (éléments majeurs et en traces) en isotopie du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et pour l'activité de l'uranium ( $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ). La deuxième étoile (**) correspond en plus à l'analyse du rapport isotopique du néodyme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . ....	87
Tableau 7: Résultats des principaux éléments majeurs prélevés par pompage (P) et par prélèvement de fond (F) lors de la campagne d'avril 2018. ....	95
Tableau 8: Récapitulatif des manipulations pour les tests de rendement de la méthode de co-précipitation .....	99
Tableau 9: Etape de défériorification par chimie séparative .....	102
Tableau 10: Protocole de la chimie séparative du strontium et du néodyme.....	103
Tableau 11: Protocole de la chimie séparative de l'uranium. ....	104
Tableau 12: Isotopic ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and isotopic activity ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) of boreholes, piezometers and springs waters used in this study, as well as Sr, Nd and U concentration (ppb).....	137
Tableau 13: CFC-SF <sub>6</sub> gas concentration measure for this study in the water sample (pmol/l) and convert to the atmospheric mixing ratio (pptv).....	143
Tableau 14: Average of waters concentration for springs, piezometers and boreholes used for the index saturation test. ....	150
Tableau 15: Index saturation of the main minerals for the different water signature highlight in this study. ....	151
Tableau 16: Estimation of the minimum water velocity based on the sampling depths and the residence time estimation from EMM model. ....	161
Tableau 17: CFC-SF <sub>6</sub> gas concentration measured previously (2006-2007) in the Strengbach catchment in the water sample (pmol/l) and convert to the atmospheric mixing ratio (pptv). ....	176
Tableau 18: pH, conductivity, alkalinity and main cations of boreholes waters used in the study....	177
Tableau 19: pH, conductivity, alkalinity and main cations of piezometers waters used in the study.	180
Tableau 20: pH, conductivity, alkalinity and main cations of springs waters used in the study.....	182
Tableau 21: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of boreholes waters. ....	183
Tableau 22: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of piezometers waters.....	186
Tableau 23: Main anion, Si, NPOC and traces element (Al, Mn and Ba) used in the study of springs waters.....	188

Tableau 24: Chemical composition of materials used for borehole protection (in % of oxides) and chemical composition of the leaching from these materials (mg/L). .....	190
Tableau 25: Noble gas concentration (Ne, Ar and N <sub>2</sub> ). .....	191
Tableau 26: Groundwater dissolved gas concentrations from studied boreholes and piezometers from November 2016 and April 2018 as well as Noble Gas Temperature (NTG) and Excess air (EA) estimations from Heaton and Vogel chart (1981).....	205
Tableau 27: pH and alkalinity values, carbon species and <sup>4</sup> C, δ <sup>13</sup> C hydrogen and oxygen isotopic composition in groundwaters from the Strengbach catchment.....	209
Tableau 28: Estimation of the <sup>14</sup> C value of the old end-member base on CFCs concentrations. ....	212
Tableau 29: <sup>14</sup> C and <sup>4</sup> He residence time estimation. <sup>14</sup> C residence time was estimated using Diagramme software for <sup>14</sup> C <sub>soil</sub> =100 pMC, δ <sup>13</sup> C <sub>soil</sub> =-26‰ and <sup>14</sup> C <sub>carbonate</sub> = 0 pCM. The δ <sup>13</sup> C <sub>carbonate</sub> of 0 ‰ and -5 ‰ were used (see text for more information). <sup>4</sup> He residence time was estimated using porosity of 0.59 %, 2.6% and 6% corresponding to the minimum, the average and the maximum porosity measured in the cores from the Strengbach catchment. ....	217
Tableau 30: Parameters used for the estimation of the <sup>4</sup> He production rate. ....	221



**Coralie RANCHOUX**

## **Caractérisation géochimique et datation des circulations d'eaux profondes dans la zone critique : cas du bassin versant du Strengbach.**

### **Résumé**

Le travail de thèse porte sur la caractérisation géochimique et la détermination des temps de résidence des eaux circulant dans la partie profonde du substratum du bassin versant du Strengbach. Le travail s'appuie sur l'étude comparée des variations chimiques, isotopiques ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) et des géochronomètres des eaux (CFC-SF<sub>6</sub>,  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$ ) d'échantillons de sources, de piézomètres (15 m de profondeur) et de forages profonds.

Les résultats mettent en évidence deux types d'eaux, avec des eaux peu chargées en surface (eaux de sources et de piézomètres) et des eaux plus chargées en profondeur, au regard des principales fractures. L'origine de ces différences a été discutée en termes de variation des temps de résidence et d'un point de vue des interactions eaux-roches. Cette étude a montré qu'un facteur important expliquant ces différences est le temps de résidence des eaux, avec des eaux récentes dans le système superficiel et des eaux anciennes (sup. à 1000 ans) dans le système profond. L'analyse isotopique a montré que les signatures Sr-Nd des différentes masses d'eaux peuvent, au premier ordre, s'expliquer par la dissolution des pôles phosphates-plagioclase-biotite classiquement utilisés sur le bassin. La variation entre les différentes eaux profondes suggère des interactions avec des minéraux secondaires spécifiques pour chacune des eaux.

**Mots-clés :** Bassin versant du Strengbach, eaux souterraines, datation des eaux aux CFCs,  $^{14}\text{C}$  et  $^4\text{He}$ , interactions eaux-roches, isotopes du Strontium et du Néodyme

### **Abstract**

The PhD thesis concerns the geochemical characterization and the determination of the residence times of the water circulating in the deep part of the substratum of the Strengbach catchment. The work is based on the comparative study of chemical, isotopic variations ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ) and water geochronometers (CFC-SF<sub>6</sub>,  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$ ) of samples from spring, piezometers (15 m deep) and deep boreholes.

The results highlight two types of water, with lower cationic loads for surface waters (spring and piezometer water) than deep water, sampled in front of the main fractures. The origin of these differences has been discussed in terms of variation in residence times and from a point of view of water-rock interactions. This study has shown that an important factor explaining these differences is the residence time of waters, with recent waters in the surface system and old waters (more than 1000 years) in the deep system. The isotopic analysis has shown that the Sr-Nd signatures of the different water can, at first order, be explained by the dissolution of the phosphate-plagioclase-biotite end-members conventionally used on the catchment. The variation between the different deep waters suggests interactions with specific secondary minerals for each of the waters.

**Key words:** Strengbach catchment; groundwater; dating water (CFCs,  $^{14}\text{C}$  and  $^4\text{He}$ ); water-rock interactions; Strontium and Neodymium isotopes