

ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg
(UMR 7517)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg
Mention: Géochimie isotopique



*Contribution à l'étude
du cycle géochimique
du Bore*

Damien CIVIDINI

Soutenue publiquement le 08 juillet 2009

JURY

Mr. Damien LEMARCHAND	Encadrant principal
Mr. François CHABAUX	Directeur de thèse
Mr. Jérôme GAILLARDET	Rapporteur Externe
Mr. Marc CHAUSSIDON	Rapporteur Externe
Mr. Peter STILLE	Rapporteur Interne
Mr. Thomas NÄGLER	Examinateur

ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg
(UMR 7517)

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg
Mention: Géochimie isotopique



*Contribution à l'étude
du cycle géochimique
du Bore*

Damien CIVIDINI

Soutenue publiquement le 08 juillet 2009

JURY

Mr. Damien LEMARCHAND	Encadrant principal
Mr. François CHABAUX	Directeur de thèse
Mr. Jérôme GAILLARDET	Rapporteur Externe
Mr. Marc CHAUSSIDON	Rapporteur Externe
Mr. Peter STILLE	Rapporteur Interne
Mr. Thomas NÄGLER	Examinateur

A mon père et à ma grand-mère.

A ma mère.

S'il est délicat de faire un bilan scientifique de quatre années de travail, il n'est pas plus aisé de faire le point sur un doctorat d'un point de vue personnel. La plus grande découverte qu'il m'ait été donné de faire dans ce cadre est qu'une thèse est avant tout un parcours initiatique parsemé de remises en question, d'optimisme excitant, de durs échecs et de rencontres réellement enrichissantes. Quatre années qui sont passées très, très vite et qui resteront un élément essentiel de ma construction professionnelle et personnelle.

Cette opportunité, j'ai eu la chance de l'avoir grâce à mes directeurs de thèse.

François Chabaux s'est réellement investi au cours de ces années, m'a guidé, conseillé, est intervenu quand il sentait que je traversais des périodes difficiles, et j'espère avoir été à la hauteur de ce qu'il espérait de ce projet. Je l'en remercie avec une très grande sincérité.

Je dois avouer être fier d'avoir eu la place privilégiée de « premier thésard » de Damien Lemarchand. Travailler avec lui fut en tout point un plaisir. Il a su me diriger, m'aider, m'encourager dans les moments de doute, me parler avec sincérité et passion. Au-delà de son excellent encadrement scientifique, il faut souligner sa personnalité et son humour second degré génialement déstabilisant, j'espère donc qu'il ne m'en voudra pas d'employer à son égard le mot amitié qui me vient naturellement à l'heure de ce bilan.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers M. Peter Stille, dont la sage connaissance scientifique est un atout considérable pour tout le personnel du laboratoire.

Je remercie également MM. Gaillardet, Chaussidon et Nägler d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de ce jury de thèse. Leurs critiques constructives sont un précieux atout et un point de vue extérieur indispensable afin de prendre aujourd'hui le recul nécessaire sur ce travail.

Durant cette thèse, j'ai eu le plaisir de croiser la route de nombreuses personnes, en particulier mon « coloc' » Jonathan Prunier, un collaborateur drôle et précieux, parti sous les cieux plus cléments du sud et à qui je souhaite tout le bonheur qu'on peut espérer à quelqu'un d'aussi bien que lui.

J'ai eu l'agréable occasion de rencontrer Eric Pelt déjà à l'époque de mon stage de maîtrise que j'avais déjà effectué à l'ex-CGS, et j'espère bien qu'on gardera contact à l'avenir (c'est quand que tu m'apprends le skate et que je t'apprends la guitare, finalement ?). Marie-Laure Bagard, pilier sacré à juste titre des thésards du LHyGeS a su me supporter et me soutenir pendant tout ce temps, et je sais que ce n'est pas toujours facile, je l'en remercie donc avec une réelle tendresse. Merci également à Estelle Blaes, dont la douceur et la gentillesse deviennent vite addictives (mais pourquoi diable devrait-on lutter ?) ; aux derniers arrivés à

l'heure où j'écris ces lignes, Florence Guégen et Florian Cobert, bretons et fiers de l'être, tour à tour indispensables fêtards et oreilles attentives, bonne route à vous ; Alexandre Voinot, qui débute sa thèse au moment où je finis la mienne, une amitié de plus dans ma vie à mettre au compte du LHyGeS ; Emmanuel Lemarchand, de passage pour son post-doc au CGS, dont le départ a sérieusement entamé mon moral et la régularité des apéros de fin de journée, qui a heureusement été ré-augmenté grâce aux thésards précédemment nommés; Thierry Perrone, je sais que mon départ n'entamera en rien notre relation amicale, je suis heureux de vous avoir rencontrés toi et Marie (et votre chat Patate !) ; René Boutin, pour son aide et sa patience, il est un des seuls à savoir à quel point le bore est un élément difficilement domptable, merci pour ta grande gentillesse, à nous deux on l'aura eu cet élément ! ; Bernard Kiefel, dont j'imagine la retraite à son image : calme et agréable sans oublier d'être surprenante et drôle ; Sophie Gangloff pour son aide scientifique et sa douce personnalité ; Sophie Rihs et Marie-Claire Pierret, soutien constant tant professionnel que psychologique ; Daniel Million, également à la retraite maintenant mais dont le bon souvenir est encore très vif au LHyGeS ; et pourquoi pas Snuffy, mon chat, tout premier auditeur captivé ou non (il reste discret à ce sujet) de mes répêts de cours magistraux et de ma soutenance dans mon salon...

Les deux dernières années de cette thèse en particulier n'auraient vraiment pas été les mêmes sans Sylvain Benarioumlil. Une indispensable aide lors de ma découverte du bassin versant du Strengbach, un compagnon génial à l'heure de la fête et un ami parfait dans les moments durs (« Euuuhhh, je suis perdu dans Nancy, tu me cherches ?? »), et ce n'est que le début poulet, *en fin de compte c'est clair ce sera fatal*. Merci pour tout.

Mes amis Jean-Michel, Jérémie et Jérémy ont su être là, m'écouter me plaindre et/ou m'emballer sans fin selon les périodes, tenter de comprendre poliment mes interminables tentatives de vulgarisation scientifique de mon travail, mais surtout aidé à garder l'esprit sain à coups de longues discussions et de fêtes non moins mouvementées.

A ce titre, l'apparition dans ma vie de 3 musiciens furieux et mon intégration dans leurs expériences sur scène, sur la route, en répèt ou dans les bars s'est avérée être une des meilleures choses qui me soient arrivées ces dernières années. *Sick and Proud, United we stand !*. Au passage, merci encore à ceux qui ont osé faire le déplacement lors de nos concerts, je suis conscient de l'ouverture d'esprit dont vous avez fait preuve et j'en reste très touché !

Je clos ce long texte en remerciant ma famille. Le soutien indéfectible de mon père et de ma grand-mère est un trésor inépuisable, et prouve qu'une famille peu nombreuse regorge autant d'amour que d'autres plus élargies. Merci à Fabienne dont les mails, pensées et phrases

sont riches en énergie positive. Mes oncles, tantes et cousines ont su malgré la distance avoir les mots qu'il fallait pour m'aider.

Je ne sais encore ce que me prépare l'avenir, mais il est certain que toutes les personnes citées ici m'ont permis de me construire un solide passé professionnel et personnel qui m'aura rendu plus fort et confiant.

Oui, rien que ça...

Quand je disais que c'était un parcours initiatique...

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale

1. LE BORE : PRESENTATION GENERALE.....	3
2. CHIMIE DU BORE EN SOLUTION.....	5
3. LES GRANDS RESERVOIRS TERRESTRES.....	7
3.1. L'ATMOSPHERE	8
3.2. LA CROUTE CONTINENTALE	9
3.3. L'OCEAN.....	10
4. LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH.....	11
4.1. PRESENTATION DU SITE.....	11
4.2. ECHANTILLONNAGE.....	14
4.2.1. <i>Eaux naturelles</i>	14
4.2.2. <i>Les sols</i>	14
4.2.3. <i>Végétation</i>	16
4.3. ÉTUDES RECENTES.....	17
REFERENCES.....	19

Chapitre 2 :

Techniques Analytiques

1. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN BORE.....	25
1.1. LES DIFFERENTES METHODES	25
1.2. L'ICP-MS QUADRIPOLAIRE.....	32
1.2.1. Principe de l'ICP-MS	32
1.2.2. Techniques de mesure par ICP-MS	33
1.2.3. Le problème de la contamination	34
1.2.4. Protocole d'analyse adapté pour l'analyse du bore	36
2. DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU BORE	38
2.1. SPECTROMETRIE DE MASSE : PRESENTATION GENERALE	39
2.2. DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU BORE PAR THERMO-IONISATION.....	40
3. SEPARATION ET PURIFICATION CHIMIQUE DU BORE.....	47
3.1. LA RESINE AMBERLITE IRA 743	47
3.2. PROTOCOLE.....	51
4. REPRODUCTIBILITE DE LA MESURE DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU STANDARD NIST SRM 951 APRES PASSAGE SUR LA RESINE AMBERLITE IRA743.....	54
5. EXTRACTION DU BORE D'ECHANTILLONS SOLIDES PAR FUSION ALCALINE	55
5.1. PROTOCOLE.....	55
5.2. RENDEMENTS ET REPRODUCTIBILITE DE LA PROCEDURE D'EXTRACTION/PURIFICATION DES ECHANTILLONS SOLIDES	56
6. ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS DANS LES SOLUTIONS.....	60
7. DEVELOPPEMENT DE LA DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU BORE PAR THERMO-IONISATION NEGATIVE	61
7.1. PROTOCOLE.....	62
7.2. PREPARATION, DEPOT ET INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON	63

7.3. L'EVAPORATION TOTALE	65
7.3.1. Principe et méthode	65
7.3.2. Résultats	67
7.3.3. Le cas des échantillons de l'aquifère du Wyodak-Anderson Coal Bed (WACB)	72
7.4. COMBINAISONS AVEC LES MASSES 44 ET 45	72
7.4.1. Principe et méthode	72
7.4.2. Caractéristique de l'interférence	73
7.4.3. Discrimination de masse	75
7.4.4. Résultats et discussion	76
7.5. RESOLUTION NUMERIQUE	82
7.6. CONCLUSIONS	85
8. CONCLUSIONS GENERALES	86
REFERENCES	87

Chapitre 3 :

Le cycle géochimique du bore dans un écosystème forestier

Mise en évidence du double contrôle biologique et lithologique

(en révision pour publication dans *Geochimica Cosmochimica Acta*)

1. INTRODUCTION	95
2. SITE AND SAMPLES	97
2.1. SITE DESCRIPTION	97
2.2. SOIL PROPERTIES	99
2.3. GEOCHEMICAL CYCLES	99
2.4. SAMPLING	100

3. METHODS	100
3.1. MAJOR ELEMENTS CONCENTRATIONS IN WATER SAMPLES	100
3.2. BORON CONCENTRATIONS IN SOLUTIONS	101
3.3. BORON ISOTOPIC COMPOSITIONS	101
3.3.1. Procedure for water samples	101
3.3.2. Procedure for vegetation and soil samples	102
3.3.3. Determination of isotopic compositions	103
4. RESULTS	104
4.1. RAINFALL AND THROUGHFALLS	104
4.2. VEGETATION SAMPLES AND LITTERFALL	105
4.3. SOIL SOLUTIONS	106
4.4. SPRINGS AND STREAMLET	108
5. DISCUSSION	110
5.1. THE B GEOCHEMICAL CYCLE AT THE WATERSHED SCALE	110
5.1.1. B atmospheric inputs	110
5.1.2. B geochemical controls at the watershed scale	112
5.2. THE B GEOCHEMICAL BEHAVIOR AT THE SOIL/PLANT SCALE	114
5.2.1. B adsorption by plants	114
5.2.2. Trends in B soil profiles	115
5.2.3. Model of B cycle at the soil/plant scale	117
6. CONCLUSIONS.....	122
7. REFERENCES.....	124

Chapitre 4 :
Apports des isotopes du bore dans l'étude
de profils d'altération

1. INTRODUCTION	133
2. SAMPLES AND SAMPLING SITE	134
3. METHODS	139
3.1. ALKALI FUSION	139
3.2. BORON CONCENTRATIONS	139
3.3. ISOTOPIC COMPOSITIONS	140
4. RESULTS	140
4.1. TOTAL FINE EARTH	140
4.2. GRANULOMETRIC FRACTIONS	142
5. DISCUSSION	144
5.1. BORON MOBILITY IN THE SOIL PROFILES	144
5.2. STUDY OF THE GRANULOMETRIC FRACTIONS OF THE PP AND HP SOIL PROFILES	148
5.3.1. PRECIPITATION/DISSOLUTION MODEL	153
5.3.2. APPLICATION OF THE MODEL TO THE PP AND HP PROFILES	154
5.4. LINK BETWEEN SOIL PROFILES AND SOIL SOLUTIONS	156
6. CONCLUSIONS.....	158
REFERENCES.....	160

Chapitre 5 :
Géochimie du bore dans l'aquifère
du Wyodak-Anderson Coal Bed

1. INTRODUCTION	165
2. SITE D'ETUDE.....	166
2.1. CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES	166
2.2. CARACTERISTIQUES HYDROLOGIQUES	167
3. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	168
4. RESULTATS.....	169
4.1. CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS.....	171
4.2. EQUILIBRES DES CARBONATES.	172
4.3. CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU STRONTIUM.....	172
4.4. CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU BORE.....	173
5. DISCUSSION	174
5.1. IDENTIFICATIONS DES REACTIONS CHIMIQUES.....	174
5.2. MODELE DE TRANSPORT-REACTION.....	176
5.3. LES BILANS	180
5.4. APPORTS DE LA GEOCHIMIE DU BORE DANS L'ETUDE DES INTERACTIONS EAU-ROCHE.....	182
5.4.1. <i>Equilibre des carbonates</i>	185
5.4.2. <i>La complexation du bore</i>	189
5.4.3. <i>Le rôle de la méthanogénèse</i>	196
5.5. EXTRAPOLATION AUX AUTRES AQUIFERES.....	196
6. CONCLUSIONS.....	198
REFERENCES.....	200

Conclusion générale et perspectives 205

Annexes 215


~~~~~

# Introduction

## Générale

~~~~~


Ce mémoire présente les informations obtenues sur le cycle géochimique du bore et l'application de son système isotopique à l'étude des processus naturels tels que l'altération des sols (chapitre 4), le rôle joué par la végétation et l'impact de ces mécanismes sur la composition chimique des eaux de surface (chapitre 2) et souterraines (chapitre 5).

Le but de chapitre est tout d'abord de présenter les caractéristiques géochimiques globales du bore qui justifient son utilisation et son potentiel dans ces problématiques. Il sera ensuite fait un tour d'horizon succinct de ses signatures dans les principaux réservoirs terrestres. Enfin, une partie sera consacrée à la présentation du site d'étude qui a servi pour 2 chapitres de ce mémoire, le bassin versant du Strengbach (Vosges, Alsace).

1. Le bore : Présentation générale

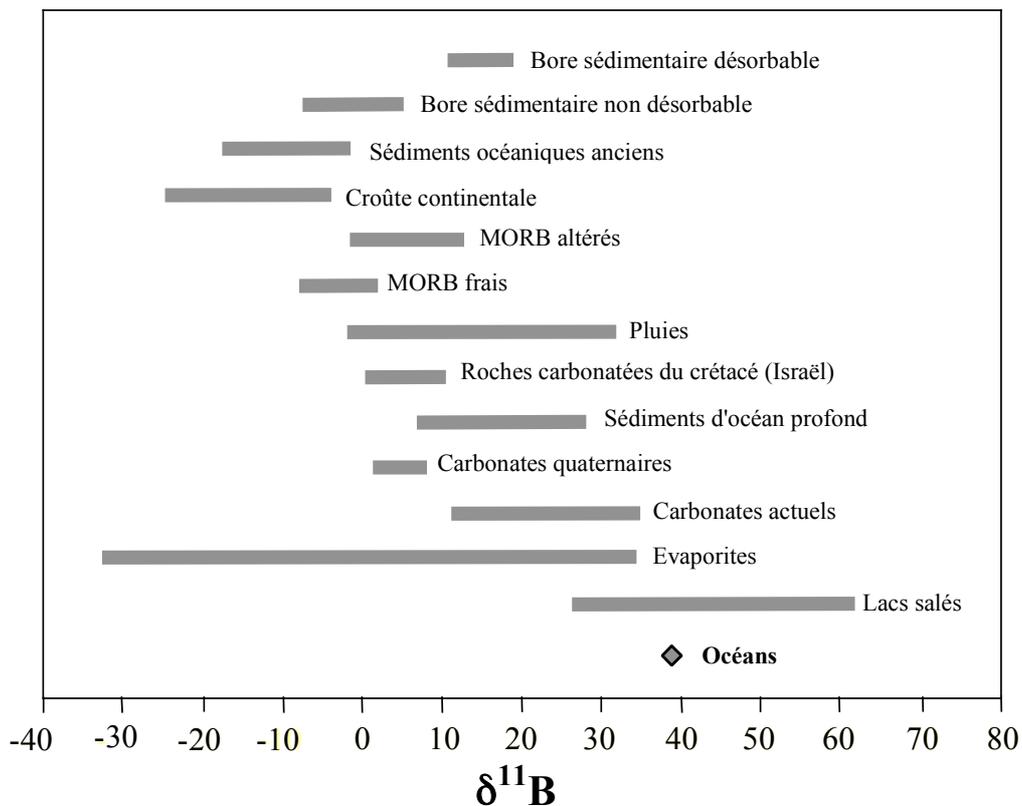
Cet élément a été découvert en 1808 par Sir Humphry Davy en Angleterre et indépendamment par Gay-Lussac et Thenard en France, puis a été clairement identifié comme élément chimique en 1824 par Jöns Jacob Berzélius. Cependant, les composés du bore sont connus et utilisés depuis des milliers d'années, que ce soit par exemple par les Chinois depuis -300 ans (glaise de borax) ou les Romains pour la fabrication de verre (procédé toujours d'actualité, le pyrex étant principalement composé de borosilicates). Le mot lui-même puise des racines lointaines dans l'arabe (buraq) et le persan (burah) signifiant "brillant". De nos jours, le bore est utilisé dans la fabrication de savons, lessives ou pesticides. Il est également un nutriment essentiel à la végétation et présente la particularité de ne permettre qu'une marge très étroite pour les végétaux entre une teneur déficiente et une teneur létale (à haute dose le bore peut-être toxique). Cette propriété en a fait un champ d'investigations intensives dans le domaine de l'agriculture et la fabrication d'engrais.

Le bore est l'élément chimique de numéro atomique 5 et se situe dans la classification des éléments de Mendeleïev dans le groupe des métalloïdes (groupe IIIb). Sa configuration électronique est de $1s^2 2s^2 2p^1$, ce qui lui confère une orbitale vide. Les composés du bore se comportent donc en général comme des acides de Lewis, c'est-à-dire possédant une grande affinité avec les éléments riches en électrons permettant de combler cette lacune. Dans la nature c'est principalement l'oxygène qui remplit ce rôle pour former la molécule BO_2 stable.

C'est un élément trivalent qui possède un seul état redox +III et qui n'est donc pas sensible aux réactions d'oxydo-réduction ni à l'état redox du système.

Il présente 2 isotopes stables, le ^{11}B et le ^{10}B . Les abondances respectives de ces deux isotopes étant de 80 et 20%, le bore possède une masse pondérée de 10.81. Quatre autres isotopes radioactifs ont été identifiés (^8B , ^9B , ^{12}B et ^{13}B) mais leur courte durée de vie rend leur abondance quasi-nulle. Dans la nature, le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ du bore varie de 3,9 et 4,3. Pour une meilleure lisibilité des grandes variations de ce rapport isotopique dans la nature, ce dernier est classiquement exprimé comme sa déviation par rapport à la valeur du rapport isotopique du standard NIST SRM 951 donnée par l'équation :

$$\delta^{11}\text{B} = \left[\frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right] * 10^3$$



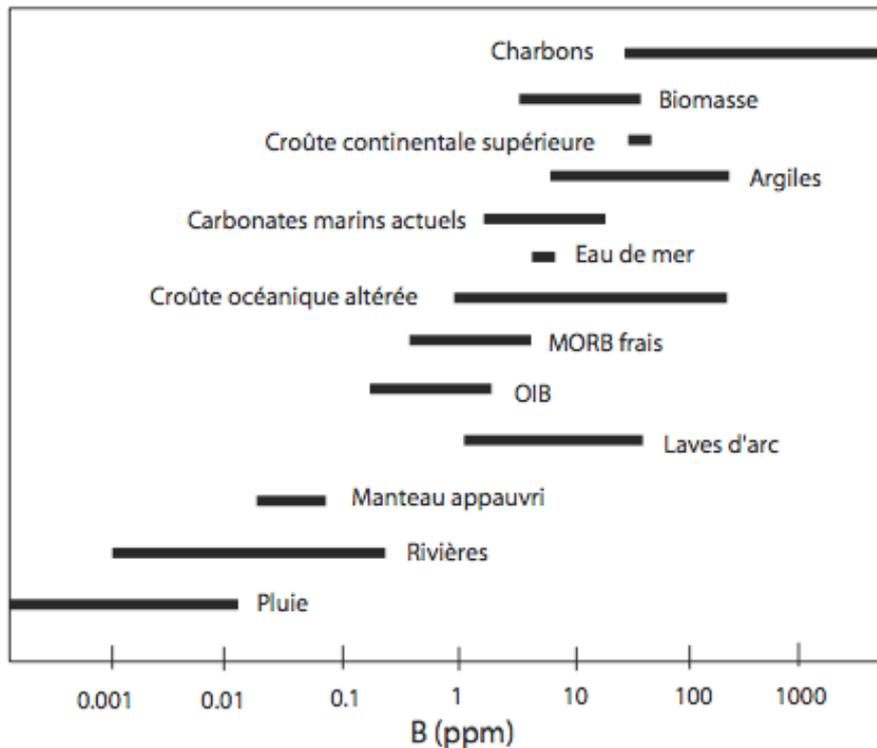


Fig. 1: Gamme de variations des compositions isotopiques et concentrations du bore de divers matériaux naturels.

La Fig.1 décrit les variations naturelles en concentration et composition isotopique du bore d'une grande variété d'échantillon et milieu naturel. Celles-ci mettent en évidence les forts fractionnements et teneurs qui peuvent être observés d'un réservoir à un autre, soulignant le fort potentiel du bore comme traceur géochimique. Malgré certaines teneurs de l'ordre de plusieurs % dans certains minéraux spécifiques, le bore est en général relativement peu abondant comparés aux éléments de masses similaires comme le carbone, l'azote, l'oxygène.

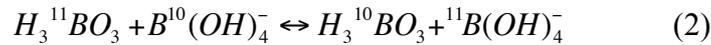
2. Chimie du bore en solution

En solution aqueuse, le bore forme un couple acide faible-base faible, l'acide borique et l'ion borate. La constante de dissociation de l'équilibre (1) régissant la proportion de deux formes dans un milieu infiniment dilué à 25°C est de $5,89 \cdot 10^{-10}$, soit un pKa de 9,23. Cette

constante dépend de la salinité, de la température et de la pression, et vaut 8.83 dans l'eau de mer.



La différence de structure entre l'acide borique trigonal et l'ion borate tétraédrique implique une répartition différente de l'un et l'autre isotope selon la molécule. Ce fractionnement entre les 2 espèces se traduit par l'équilibre (2) suivant :



dont la constante d'équilibre α est :

$$\alpha_{IV-III} = \frac{H_3^{10}BO_3 * ^{11}B(OH)_4^-}{H_3^{11}BO_3 * B^{10}(OH)_4^-} = \frac{\left(\frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{B(OH)_4^-}}{\left(\frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{H_3BO_3}} \quad (3)$$

La constante de cet équilibre a fait l'objet de nombreuses recherches et débats. La valeur qui a été la plus utilisée est 0.981 donnée par Kakihana et al. (1977). Par la suite, une gamme plus large de variations de cette constante a été proposée, variant de 0,970 à 0,983 selon les auteurs (Pagani *et al.*, 2005; Zeebe, 2005; Byrne *et al.*, 2006; Klochko *et al.*, 2006). Quelles que soient les valeurs calculées et les méthodes mises en œuvre (calculs thermodynamiques ou protocoles expérimentaux), elles sont cependant toutes systématiquement inférieures à 1, indiquant un enrichissement relatif de l'ion borate en ^{10}B par rapport à l'acide borique, qui est pour sa part enrichi en ^{11}B . S'appuyant sur la valeur de Kakihana et al., ce fractionnement entre les deux espèces est estimé à -19,2‰ :

$$\Delta_{IV-III} = \left(\delta^{11}B \right)_{B(OH)_4^-} - \left(\delta^{11}B \right)_{H_3BO_3} = 1000 \ln(\alpha_{IV-III}) = -19,2\text{‰} \quad (4)$$

Le pKa du couple acide-base du bore étant proche de la variation de pH des solutions naturelles (en particulier l'eau de mer), les deux formes coexistent dans la plupart des milieux aqueux. Cette propriété alliée au système isotopique caractéristique du couple a valu au bore d'être intensivement étudié pour l'utiliser en tant que potentiel paléo pH-mètre. En effet, à des variations du pH marin correspondent des proportions des formes acide et basique différentes. Ces molécules n'ayant pas la même affinité pour le ^{10}B et ^{11}B , leur signature isotopique

respective s'en voit également modifiée. L'hypothèse faite que la précipitation des carbonates marins n'incorpore que l'ion borate, la lecture du rapport isotopique de ces phases minérales anciennes traduisent donc indirectement une lecture du pH marin à l'époque où elles se sont formées. Si cette hypothèse a depuis fait l'objet de nombreux débats, entre autres à propos de la valeur de la constante d'équilibre isotopique entre l'acide borique et l'ion borate qui a connu de nouvelles avancées expérimentales (Zeebe, 2005; Klochko *et al.*, 2006), la sensibilité au pH des formes aqueuses du bore et leur différenciation isotopique reste une propriété indiscutable et potentiellement riche en exploitations scientifiques. Le chapitre 5 de ce mémoire en particulier discute l'apport de cette caractéristique du bore dans l'étude du fonctionnement d'un aquifère.

Plusieurs études ont montré que lors d'interactions eau-roche, la phase solide s'enrichit systématiquement en isotope léger par rapport à la solution à l'équilibre (Palmer *et al.*, 1987; Hemming and Hanson, 1992; Sanyal *et al.*, 2000; Lemarchand *et al.*, 2005; Karahan *et al.*, 2006; Lemarchand *et al.*, 2007), ce qui est contradictoire avec les fractionnements classiquement observés décrivant que lors d'une précipitation c'est généralement l'isotope le plus lourd qui est préférentiellement incorporé dans le solide. Cette particularité du comportement des isotopes du bore expérimentalement confirmée découle de la plus grande réactivité de l'ion borate pour les sites de surface ou les phases précipitées par rapport à l'acide borique. Les fractionnements isotopiques du bore sont donc en général plus liés à sa spéciation en solution qu'à la différence relative de masse entre ses isotopes comme c'est le cas pour les autres éléments légers. Une adsorption ou une précipitation se traduit donc par un enrichissement en isotope léger du solide et en isotope lourd de la solution résultante. Nous verrons que cette propriété est indispensable à la compréhension du cycle géochimique du bore dans les milieux naturels.

3. Les grands réservoirs terrestres

Le bore est inclus dans un cycle impliquant l'atmosphère, l'océan, la biosphère, la croûte terrestre et les enveloppes profondes. Faisons le choix ici de décrire le cycle du bore en partant de l'atmosphère, puis de suivre son transport dans les différents réservoirs en y détaillant les apports et puits connus de chacun.

3.1. L'atmosphère

Comparée aux réservoirs océaniques et continentaux, l'atmosphère représente une infime partie du bore total de notre planète : $11\text{-}31 \cdot 10^7$ kg (Fogg and Duce, 1985; Park and Schlesinger, 2002; Chetelat, 2005; Chetelat *et al.*, 2009). Il y est présent en trace sous forme d'acide borique à l'état particulaire et gazeux (respectivement 10 et 90 %), à des concentrations variant de quelques ng/m^3 à plusieurs centaines. Peu d'études ont porté sur le cycle atmosphérique du bore, les pionniers dans le domaine étant Nishimura et Tanaka (1972) et Fogg et Duce (1985). Il s'agit pourtant d'une composante indispensable dans l'étude du bore, puisque c'est à l'interface océan/atmosphère qu'ont lieu d'importants échanges.

La majeure partie (80 %) du bore atmosphérique provient de l'évaporation de l'eau de mer (bore gazeux), des aérosols marins (bore particulaire) et de la combustion de la biomasse (15 %). Il a été observé que les précipitations perdent en bore avec l'éloignement des côtes, et que cette concentration est liée aux teneurs en Na et Cl, confirmant une origine marine majeure du bore atmosphérique. Les aérosols biogènes, le volcanisme constituent d'autres sources de bore fournissant une quantité du bore à l'atmosphère plus faible (Anderson *et al.*, 1994). Les activités anthropiques liées à l'industrie peuvent être localement importantes (Chetelat *et al.*, 2009). Les compositions isotopiques sont elles-mêmes très variables, allant du pôle marin (+30-40 ‰) au pôle continental (-10 ‰). Chetelat et al. (2005) ont mesuré de hautes compositions isotopiques du bore dans les eaux de pluie de Guyane française (+30.5 ‰ à +45 ‰), résultant d'un mélange entre un pôle marin enrichi en ^{11}B et un pôle biogénique, probablement la combustion de la biomasse et l'activité agricole. La signature isotopique du bore des précipitations urbaines de Paris se sont également avérés de bons traceurs à la fois des sources océaniques et des sources anthropiques telles que l'incinération des déchets et la combustion de carburants fossiles (Chetelat *et al.*, 2009). L'étude de la concentration en bore de lichens utilisés comme traceurs des dépôts atmosphériques a permis de mettre en évidence l'apport de bore atmosphérique dont le dégazage de sels marins est la source principale (Rose *et al.*, 2000a). Les variations des compositions isotopiques du bore des eaux de pluies est également la conséquence des nombreux fractionnements ayant lieu leur des transitions de

phases eau de mer/vapeur et pluie/vapeur qui appauvrissent la phase gazeuse en ^{11}B par rapport à la source marine (Rose-Koga *et al.*, 2006).

Le bore est soustrait de l'atmosphère par trois puits : les dépôts humides, les dépôts secs et les échanges gazeux avec l'océan. 75 % des dépôts humides (pluies, neige) retourne le bore à l'océan, et le reste sous forme de pluies continentales en général faiblement concentrées. Les dépôts secs transportent le bore principalement sous forme particulaire et le retournent à l'océan. Les échanges gazeux se font à travers un équilibre thermodynamique traduit par la constante de Henry mais les flux mis en jeu sont mal connus.

3.2. La croûte continentale

La croûte continentale est avec l'océan et ses sédiments le plus gros réservoir de bore. Elle contient plus d'un tiers du bore total de la Terre (Leeman and Sisson, 1996), soit $2,3 \cdot 10^{17}$ kg. Ceci indique une forte extraction du bore mantellique et une faible restitution dans les enveloppes profondes par subduction. En moyenne, la concentration en bore de la croûte continentale est de 10 ppm (Wedepohl, 1995) et sa composition isotopique de -7 ‰ (Chaussidon and Albarède, 1992). Cette dernière est très proche de celle estimée pour le manteau (-10 ‰), indiquant donc que l'extraction du bore des enveloppes profondes aux couches superficielles se fait sans fractionnement majeur ou de façon très massive. En revanche, les enveloppes les plus superficielles présentent de fortes disparités dans leur composition isotopique. La raison de l'hétérogénéité des compositions isotopiques observées dans les sols s'explique par les différents processus d'altération : le bore se concentre préférentiellement dans certains minéraux secondaires comme les argiles (de 50 à 250 ppm), les tourmalines (jusqu'à 10 000 ppm, cf. Fig.1) et les minéraux issus d'évaporation d'eau salée (les évaporites atteignent des concentrations de plusieurs milliers de ppm). Cette incorporation du bore dans les phases solides se faisant dans des proportions variées selon des facteurs tels que le pH (qui contrôle sa spéciation et donc sa réactivité) ou le rapport eau/roche, la composition isotopique qui en résulte et son écart avec celle de la solution de départ présente une grande disparité. Ainsi, si 99 % du bore de la phase liquide précipite dans les minéraux secondaires, ceux-ci auront un $\delta^{11}\text{B}$ identique à celui du flux initial. En revanche, si la phase solide n'incorpore que 1% de ce bore, elle le fera avec une affinité

supérieure pour le ^{10}B que pour le ^{11}B , et présentera une signature isotopique typiquement de 30 ‰ inférieure à celle initiale.

Sur le continent, les dépôts secs et humides se mélangent aux apports liés à la végétation (pluvioléssivats) et forment la source principale de bore à l'échelle sol/plante (environ 1.10^{14} kg/an). Cette contribution de la végétation au flux de bore dissous arrivant à la surface des sols a très peu été étudiée dans la littérature mais va s'avérer d'une grande importance dans le cadre de cette étude. De plus, la minéralisation de la matière organique (chutes de litières, sécrétion racinaire d'acides organiques) crée elle aussi un cycle interne à cette échelle impliquant fortement le bore. Les concentrations du bore dans les pluies varient de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de ppb dans de plus rares cas (Martens and Harriss, 1976; Spivack, 1986; Xiao *et al.*, 1992; Rose-Koga *et al.*, 2006). Nous détaillerons le cas particulier des pluvioléssivats dans le chapitre 3. Selon le lieu géographique, les apports anthropiques liés aux industries (fabrication de verre, de détergents, de fertilisants) peuvent également s'avérer importants. L'altération apporte quant à elle environ $0.2.10^{14}$ kg/an de bore au système (Park and Schlesinger, 2002)

À cette échelle, les principaux puits de bore sont l'érosion continentale associée au transport par les rivières et les aérosols solides (érosion mécanique). Beaucoup d'études ont porté sur les flux de bore transporté de la croûte continentale vers l'océan par les rivières (Harriss, 1969; Seyfried *et al.*, 1984; Rose *et al.*, 2000b; Lemarchand *et al.*, 2002; Chetelat *et al.*, 2008). Cependant, la connaissance des processus d'altération exacts existant à l'échelle du profil de sol, et donc le détail des interactions eau/roche régissant le flux et la signature isotopique du bore entraîné par les rivières a été peu étudié (Spivack *et al.*, 1987). Cette étude vise donc aussi à obtenir de nouvelles informations concernant les mécanismes et l'impact de l'altération sur la géochimie du bore de l'échelle sol à celle du bassin versant (chapitre 4).

3.3. L'océan

L'océan a la particularité d'avoir une concentration et une composition isotopique en bore homogène sur l'ensemble du Globe, respectivement 4.5 ppm et +39,5 ‰. Le long temps de résidence du bore dans les océans est 15-20 millions d'années, c'est-à-dire 4 ordres de grandeur supérieur au temps de mélange des eaux océaniques de 1500 ans, donnant ainsi une première réponse concernant cette remarquable stabilité du bore marin.

À l'échelle de l'océan, les principales sources de bore sont les rivières, l'hydrothermalisme et l'expulsion de fluides au sommet des prismes d'accrétion. Les rivières totalisent l'apport conjoint de l'érosion continentale et des flux atmosphériques secs et humides qui ne doivent pas être négligés (Park and Schlesinger, 2002). Lemarchand et al. (2002) estiment cet apport de bore à 38.10^{10} gB/an, avec une composition isotopique moyenne de +10 ‰.

Les puits de bore y sont principalement l'adsorption et la coprécipitation du bore dans les phases minérales néoformées, particulièrement les carbonates et les phases argiles, liées à l'altération de la croûte océanique et l'adsorption sur les sédiments apportés par les fleuves (Lemarchand et al, 2002). Comme brièvement décrit plus haut, ces processus d'incorporation du bore se traduisent par un piégeage préférentiel du ^{10}B (à cause de la réactivité supérieure de l'ion borate enrichi en ^{10}B), et donc par une augmentation relative de son $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer. Ce processus explique la valeur élevée de la composition isotopique des océans. Les autres puits de bore à cette échelle sont la subduction, les pertes par aérosols marins à la crête des vagues. Ce dernier puits constitue la source principale de bore à l'atmosphère, reprenant ainsi le cycle du bore là où nous l'avions commencé.

4. Le bassin versant du Strengbach

4.1. Présentation du site

Ce site d'étude a été l'objet de deux chapitres de ce mémoire du fait des nombreux travaux déjà réalisés sur son fonctionnement chimique, biologique et géologique. Situé dans le massif vosgien dans le nord-est de la France près de la commune d'Aubure dans le Bas-Rhin, il a tout d'abord été le lieu d'investigations d'études hydrologiques, puis a servi à la compréhension des effets qu'entraîne l'acidification des pluies sur les écosystèmes naturels, tel l'appauvrissement des sols en cations et le consécutif dépérissement forestier. Depuis 1986, un suivi continu des propriétés et évolutions géologiques, chimiques et hydrologiques du bassin versant a été mis en place, l'intégrant en 1996 aux programmes de recherche de

l'Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg. En 2007, il a été labellisé par l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) et le CNRS.

Ce bassin versant possède une superficie de 80 ha et est orienté d'ouest en est d'amont en aval. Son altitude est comprise entre 883 m à l'exutoire du Strengbach et 1146m au sommet, avec des pentes très marquées d'une moyenne de 15°. Le climat y est de type océanique montagnard, avec une température moyenne annuelle de 6°C. Les précipitations totalisent en général sur une année une hauteur de 1400mm et sont globalement plus importantes sur le versant nord que sur le versant sud.

Le substratum est principalement composé d'un granite du Brézouard appauvri en cations majeurs tels que le magnésium et le calcium. Les minéraux primaires majeurs sont le quartz (36%), les plagioclases (33%), les feldspaths potassiques (22%), la biotite (6%) et la muscovite (3%). Des minéraux secondaires tels que l'apatite ou le zircon sont également présents en traces. D'intenses épisodes hydrothermaux, en particulier sur le versant nord, ont entraîné la disparition quasi-totale de la biotite et la transformation des feldspaths, albite et muscovite en illite et quartz. Ces événements hydrothermaux ont également engendré la formation de micas blancs, hématite et du quartz dans certaines veines du granite, diminuant ainsi sa porosité. Dans une proportion moindre, un affleurement de gneiss se situe au sommet du bassin versant, d'une composition de 34% de quartz, 27% de micas blancs, 18% de chlorite, 15% d'albite et 3% de feldspaths potassiques. Des traces d'hématite, apatite et leucoxène sont également observées.

Un troisième substratum est localisé sporadiquement sur le versant nord en la présence d'un microgranite à aplite, dont la composition générale est similaire à celle du granite du Brézouard à l'exception d'une teneur plus faible en albite.

Les sols développés sur ce substratum se divisent en deux types globalement répartis selon les versants : un sol podzolique sur le versant sud et un sol brun acide sur le versant nord. L'épaisseur de ces sols varie en général de 0.3 à 3.5 m, bien que des transitions sols/arène granitique profonde de 9 m ont été observées sur le versant nord. Cette diversité de profondeurs des profils d'altération s'explique par l'ancienne présence d'un glacier sur le versant nord dont le déplacement a induit une altération physique plus forte que sur le versant sud qui a bénéficié de la protection d'une épaisse couche de neige. De manière générale, ces sols présentent une forte acidité consécutive aux apports atmosphériques acides qui ont progressivement remplacé les cations majeurs par des protons.

Le bassin versant du Strengbach est recouvert de végétation à 95 %, le reste de la superficie étant composée des chemins et clairières. Ce couvert végétal est composé de deux

essences : épicéas de Norvège (*Piceas abies L.*) et hêtres (*Fagus sylvatica L.*). La répartition de ces deux espèces d'arbres suit elle aussi l'orientation du bassin versant : si les épicéas occupent l'ensemble du bassin versant nord, les hêtres eux se localisent entièrement sur le versant sud. Le jaunissement des aiguilles d'épicéas est observable encore aujourd'hui bien que dans des proportions moins importantes que pendant la décennie précédente, et une augmentation du pH des eaux drainant le bassin versant a été observé suite à la diminution des émissions de gaz acides depuis la mise en place de lois de préservation de l'environnement des années 90.

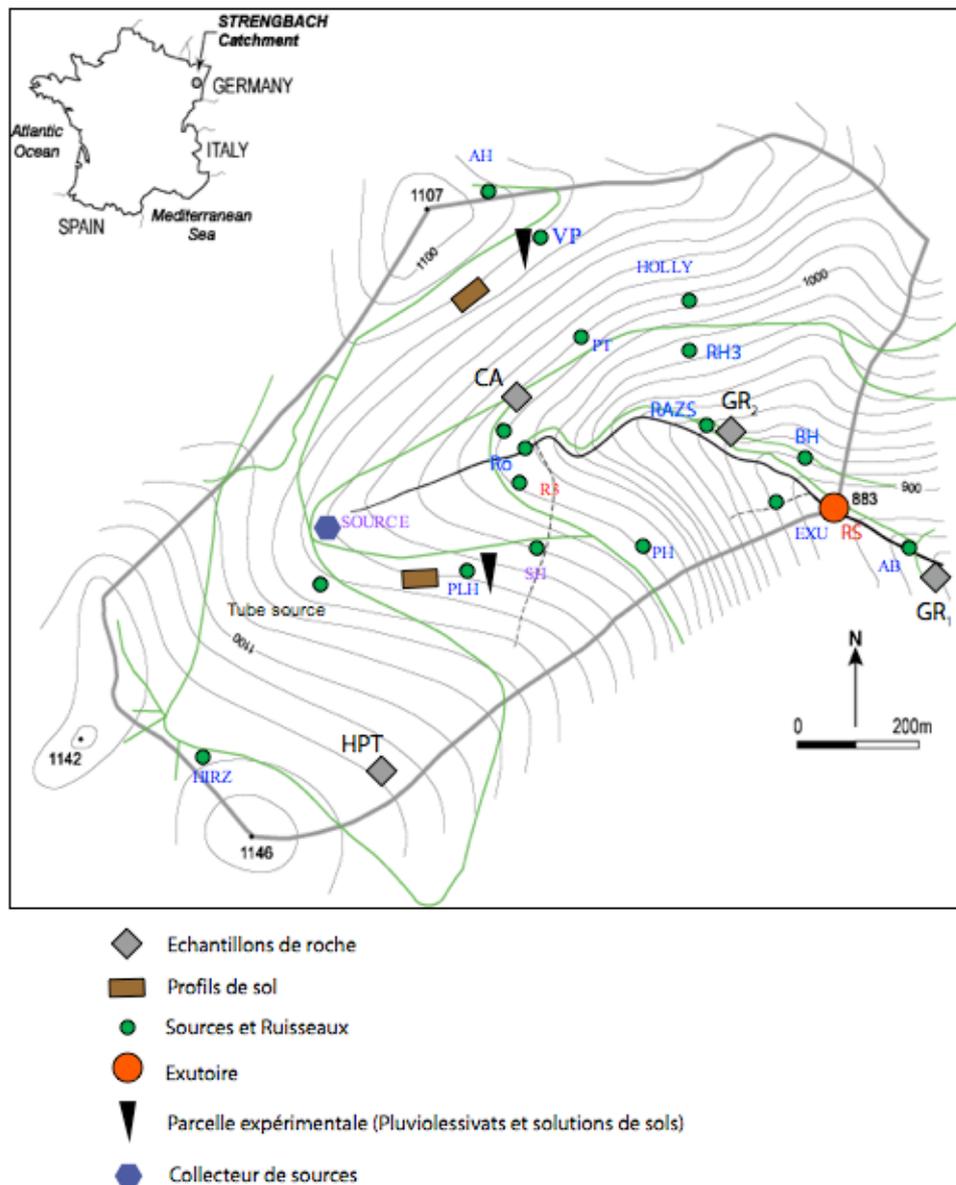


Fig. 2: Carte du bassin versant du Strengbach et des prélèvements présentés dans ce mémoire.

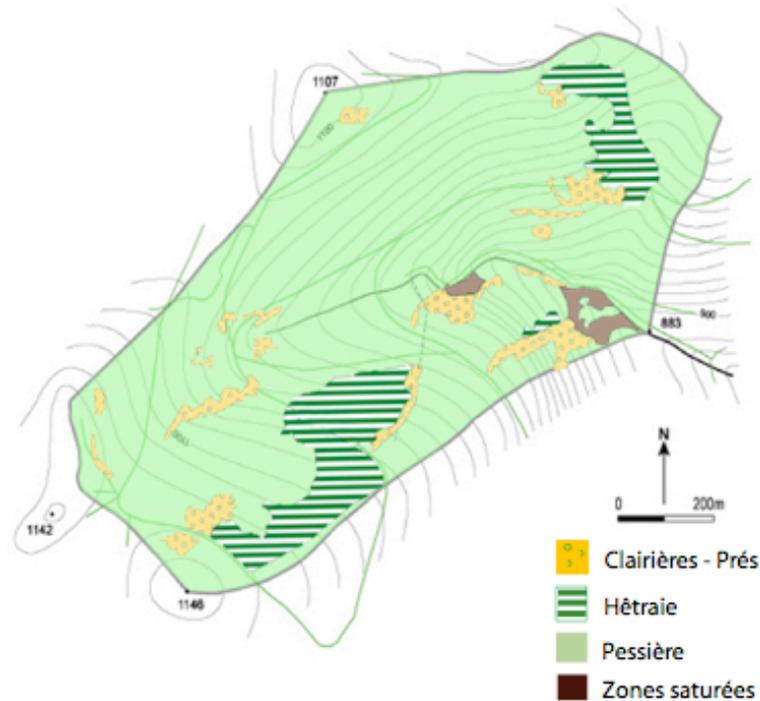


Fig. 3: Cartographie des peuplements du bassin versant du Strengbach.

4.2. Echantillonnage

4.2.1. Eaux naturelles

Cette étude s'est basée sur l'analyse d'échantillons d'eaux naturelles prélevés toutes les 6 semaines dans la période comprise entre 2004 et 2006. Ces campagnes ont été mises en place dans un double objectif : un archivage régulier permettant l'enregistrement en routine de l'évolution géochimique en éléments majeurs et caractéristiques physicochimiques des eaux du bassin versant du Strengbach et la caractérisation des cycles biogéochimiques d'éléments stables ou radiogéniques (traces ou majeurs) afin d'en découvrir les secrets et informations qu'ils recèlent en vue d'améliorer notre compréhension générale des systèmes naturels.

Le but de l'échantillonnage effectué dans le cadre de cette thèse sur le cycle géochimique du bore a été de pouvoir tracer les variations en concentrations et compositions isotopiques de cet élément des pluies jusqu'à l'exutoire. La mise en place de parcelles et instrumentations expérimentales sur le bassin versant du Strengbach permet un suivi précis de ce parcours hydrologique (Fig.2).

Les pluies sont prélevées à l'aide de pluviomètres répartis sur tout le bassin versant, en particulier au sommet (PA), à l'exutoire du Strengbach (PB) et au milieu du site (PS et PH). Comme démontré dans le chapitre 3, des problèmes de contamination des eaux de pluies peuvent apparaître pour les éléments s'avérant très concentrés dans les pluviollessivats si un couvert végétal se situe trop près des pluviomètres. Cette contamination a été observée pour des éléments tels que Ca, K, et B. Les pluviollessivats sont prélevés sous épicéas sur le versant nord (PL5) et sous hêtres sur le versant sud (PLH). Les premiers sont échantillonnés grâce à des larges gouttières (0.08 m^2) placées près des troncs à une hauteur d'environ 2 m du sol. Celles-ci sont connectées par des tuyaux à des grands bidons enfouis dans le sol où les eaux de pluies alourdies en éléments et matière organique issus du lessivage des branches et aiguilles sont collectées dans des sacs en plastique. Sous hêtres, une série de plusieurs grands bidons sont répartis sous les arbres où les pluviollessivats sont directement récoltés. Les solutions de sol (eaux gravitaires) sont collectées à l'aide de plaques lysimétriques (0.135 m^2) enfouies dans le sol à différentes profondeurs et reliées par des tuyaux à des bidons munis de sacs plastiques. Sous épicéas, les profondeurs disponibles sont 5, 10, 30 et 60 cm (respectivement F-5, F-10, F-30 et F-60) et 10 et 70 cm sous hêtres (respectivement E4 et E5). Le but est ensuite d'échantillonner en aval une source ou un ruisseau représentatifs de l'eau drainant chacune des parcelles de hêtres et d'épicéas où les pluviollessivats et les solutions de sols ont été collectés. Dans le premier cas, la source SH a été choisie, une source superficielle jaillissant quelques dizaines de mètres en contrebas le long de la ligne de plus forte pente par rapport à la zone de collecte des solutions de sol. La source RH3 quant à elle se situe plus loin en aval de la parcelle expérimentale d'épicéas et apparaît comme la source drainant principalement cette partie du versant qui nous intéresse selon les courbes topographiques qui la caractérisent. La commune d'Aubure permet au laboratoire l'accès à un collecteur de sources destinée à l'alimentation en eau potable. Ce collecteur regroupe 4 sources différentes en profondeur (plusieurs dizaines de mètres) drainant la partie sud-ouest et nord-ouest du site. Celles-ci s'y mélangent pour former la source CR qui a été analysée dans cette étude. Dans la continuité de ce point du versant bassin naît le Strengbach (Ro), qui continue son chemin en aval en accumulant l'apport d'autres sources du versant nord telles que ARG et BH. L'évolution de la signature géochimique de l'eau de cette rivière est également échantillonnée au point RAZS où un seuil est mis en place afin d'en relever le débit. À l'approche de l'exutoire se situe une clairière succédant à une importante cassure de pente engendrant une forte saturation de son sol. Dans cette zone saturée affleure une source également échantillonnée dans le cadre de cette étude (RUZS). Enfin, l'exutoire du bassin versant

nommé RS où un seuil mécanique relève automatiquement les variations de débit (variant de quelques litres à parfois plusieurs centaines de litres par seconde) clôt ce parcours hydrologique.

Tous ces échantillons ont été prélevés dans des bouteilles en polyéthylène de 250 mL préalablement lavés dans des bains d'HCl pendant 24 heures puis rincés deux fois à l'eau milli-Q pour l'analyse des concentrations en éléments majeurs et en bore. Les aliquotes destinées à la mesure de rapports isotopiques n'ont pas été acidifiées à l'HCl pour des raisons d'incompatibilité avec le protocole de séparation et purification spécifique du bore (cf. chapitre 2).

Les résultats et interprétations de cette étude sont présentés dans le chapitre 3 sous forme d'un papier scientifique soumis à GCA.

4,2,2, Les sols

Les échantillons de sols présentés dans cette étude proviennent de deux profils du bassin versant du Strengbach qui ont été réalisés au début des années 90 (El Gh'mari, 1995; Fichter *et al.*, 1998a; Fichter *et al.*, 1998b). Le premier profil nommé PP (Plaques Profondes) est situé à quelques dizaines de mètres de la parcelle expérimentale sous épicéas décrite précédemment. C'est un sol brun acide développé sur une roche-mère très hydrothermalisée. En revanche, le profil HP (Hêtraie Plaques) s'est développé sur un substratum peu hydrothermalisé sur le versant sud, à quelques mètres de la parcelle expérimentale sous hêtres, et présente les caractéristiques d'un sol ocre podzolique. La série d'échantillons analysée et présentée dans le chapitre 4 regroupe à la fois la terre fine (grains inférieurs à 2mm) en une dizaine de points de la surface jusqu'à 2 mètres de profondeur et les fractions granulométriques (argile, limon fin, limon grossier, sable fin, sable grossier) pour 3 horizons de chaque profil.

4,2,3, Végétation

Les feuilles de hêtres et aiguilles d'épicéas présentés ici ont été prélevées lors d'une campagne effectuée en juillet 2004. Ces échantillons de végétation ont été lavés à l'eau milli-

Q puis séchés à 60°C avant d'être stockés dans des sacs en polyéthylène. Les arbres sélectionnés pour ce prélèvement sont situés sur chacune des parcelles expérimentales.

4,2,4, Roche mère

L'analyse d'une roche non altérée sur le bassin versant du Strengbach est un des problèmes majeurs du site car elle n'affleure que très rarement et présente logiquement des signes d'altération lorsque c'est le cas. Deux échantillons de granite ont été prélevés dans le cadre de la thèse de Jonathan Prunier en 2004. Le premier, GR₁, est localisé dans une ancienne petite carrière proche du bassin versant et GR₂ a été prélevé sur un affleurement de granite situé près de l'exutoire du Strengbach.

4.3. Études récentes

De nombreux travaux ont décrit très précisément l'ensemble des caractéristiques physiques et chimiques de ce bassin versant (Probst *et al.*, 1990; Viville *et al.*, 1993; El Gh'mari, 1995; Fichter *et al.*, 1998a; Fichter *et al.*, 1998b; Probst *et al.*, 2000; Aubert, 2001; Ladouche *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2004; Goddérés *et al.*, 2006; Prunier, 2008) dont voici les principaux éléments.

Plusieurs systèmes isotopiques ont permis de mieux comprendre le fonctionnement biogéochimiques et hydrologiques du Bassin versant du Strengbach. Les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ combinés aux signatures des éléments majeurs et traces ont mis en évidence deux principaux pôles régissant la géochimie des eaux du bassin versant en lien avec le régime hydrologique : une source d'eaux profondes durant l'année dominée par de bas débits et une source d'eaux de surfaces lors des événements ponctuels de hauts débits (Riotte and Chabaux, 1999). Prunier (2008) a testé l'apport des systèmes U-Th-Ra et Sr alliés aux éléments majeurs à la compréhension de ces processus et souligne le rôle prépondérant joué par les réactions de précipitation/dissolution des minéraux secondaires, le cycle de la végétation et la présence de colloïdes sur la dynamique des éléments majeurs et traces et l'évolution de la signature

chimique des eaux observées sur ce site depuis 20 ans. D'autres études portant sur les éléments traces, en particulier sur les Terres Rares, ont apportés de nombreuses informations sur les sources atmosphériques et lithologiques contrôlant leur signature dans les eaux superficielles et profondes (Aubert *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2002; Stille *et al.*, 2009).

Le cycle des isotopes du Calcium a fait l'objet de plusieurs études (Schmitt *et al.*, 2003; Schmitt and Stille, 2005). Elles ont permis de mettre en évidence la sensibilité de cet élément vis-à-vis des processus d'altération et des fractionnements chimiques qu'imposent les cycles biologiques. De faibles fractionnements sont observés à l'échelle du bassin versant. L'apport de Ca atmosphérique, qui joue un rôle très important dans la neutralisation de sols du bassin versant fortement acides (Probst *et al.*, 1990), est un mélange entre poussières atmosphériques et sécrétion végétale (Schmitt and Stille, 2005). Le double contrôle minéral et biologique sur le cycle du Ca a été décrit à l'échelle du bassin versant et a révélé une contribution majeure des sources lithologiques en période sèche et une contribution croissante du réservoir biologique en période de hauts débits (Cenki-Tok *et al.*, 2009). Nous verrons dans ce mémoire que ces processus interagissent tous deux également sur le cycle géochimique du bore (chapitre 3).

Le couplage d'un modèle d'altération des sols (WITCH) et d'un modèle du cycle de l'eau et du carbone dans les écosystèmes forestiers (ASPECTS) a permis avec une bonne précision de prévoir l'évolution de la composition chimique des eaux du bassin versant du Strengbach. En particulier, ce modèle implique un rôle important de la précipitation de minéraux argileux amorphes solubles et de la dissolution de l'apatite présente en trace contrôlant le flux de Ca.

L'étude des signatures géochimiques des éléments majeurs/traces et de systèmes isotopiques particuliers a donc pu apporter de précieuses sur les mécanismes géochimiques et biologiques agissant conjointement et dont les signaux respectifs sont ainsi brouillés.

C'est dans ce cadre que le potentiel du bore est présenté dans ce mémoire. Les forts fractionnements observés d'un réservoir à un autre, sa chimie en solution très particulière et sa présence dans de nombreux compartiments naturels (en particulier son incorporation dans le recyclage de la végétation) en font un bon candidat comme traceur biogéochimique.

Références

- Anderson, D. L., Kitto, M. E., Mccarthy, L., and Zoller, W. H., 1994. Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmospheric Environment* **28**, 1401-1410.
- Aubert, D., 2001. Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matière en milieu silicaté: traçage par le strontium et les terres rares. Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg*.
- Aubert, D., Probst, A., and Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry* **19**, 899-916.
- Aubert, D., Stille, P., and Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 387-406.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-Lafaye, F., Pourcelot, L., and Del Nero, M., 2002. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3339-3350.
- Byrne, R. H., Yao, W., Klochko, K., Tossell, J. A., and Kaufman, A. J., 2006. Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium $10\text{B}(\text{OH})_3 + 11\text{B}(\text{OH})_4^- = 11\text{B}(\text{OH})_3 + 10\text{B}(\text{OH})_4^-$ in aqueous solution. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **53**, 684-688.
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A. D., Pierret, M. C., Viville, D., Bagard, M. L., and Stille, P., 2009. The impact of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 2215-2228.
- Chaussidon, M. and Albarède, F., 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters* **108**, 229-241.
- Chetelat, B., 2005. Contribution à l'étude isotopique du cycle externe du bore. *PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg*.
- Chetelat, B., Gaillardet, J., and Freydier, R., 2009. Use of B isotopes as a tracer of anthropogenic emissions in the atmosphere of Paris, France. *Applied Geochemistry* **24**, 810-820.
- Chetelat, B., Liu, C. Q., Zhao, Z. Q., Wang, Q. L., Li, S. L., Li, J., and Wang, B. L., 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 4254-4277.
- El Gh'mari, A., 1995. Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (Bassin versant du Strengbach, Vosges, France): mécanismes, bilans et modélisations. *PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg*.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Jacques, R., 1998a. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* **82**, 295-314.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Ranger, J., 1998b. Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Geoderma* **82**, 315-340.
- Fogg, T. R. and Duce, R. A., 1985. Boron in the troposphere: distribution and fluxes. *J. Geophys. Res.* **90**, 16.

- Goddéris, Y., François, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1128-1147.
- Harriss, R. C., 1969. Boron regulation in the oceans. *Nature* **223**, 2.
- Hemming, N. G. and Hanson, G. N., 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmo chim. Acta.* **56**, 537.
- Karahan, S., Yurdakoá, M. R. V., Seki, Y., and Yurdakoá, K., 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science* **293**, 36-42.
- Klochko, K., Kaufman, A. J., Yao, W., Byrne, R. H., and Tossell, J. A., 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **248**, 276-285.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baquè, D., Loubet, M., Probst, J. L., and Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology* **242**, 255-274.
- Leeman, W. P. and Sisson, V. B., 1996. 199Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes.6. *Mineral. Soc. Amer.* **33**, 13.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, and Allègre, C. J., 2002. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chemical Geology* **190**, 123-140.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3519-3533.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2007. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 277-296.
- Martens, C. S. and Harriss, R. C., 1976. Boron in coastal north Florida rainfall. *J. geophys. Res.* **81**, 5.
- Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A., and Gaillardet, J., 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 953-961.
- Palmer, M. R., Spivack, A. J., and Edmond, J. M., 1987. Temperature and pH control over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 5.
- Park, H. and Schlesinger, W. H., 2002. Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochem. Cycles* **16**.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., and Fritz, B., 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *Journal of Hydrology* **116**, 101-124.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., and Mcnutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* **170**, 203-219.
- 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). *PhD, Thesis, Université de Strasbourg*.
- Riotte, J. and Chabaux, F., 1999. (234U/238U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1263-1275.

- Rose, E. F., Carignan, J., and Chaussidon, M., 2000a. Transfer of atmospheric boron from the oceans to the continents: An investigation using precipitation waters and epiphytic lichens. *Geochem. Geophys. Geosys.* **1**, 15.
- Rose, E. F., Chaussidon, M., and France-Lanord, C., 2000b. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 397-408.
- Rose-Koga, E. F., Sheppard, S. M. F., Chaussidon, M., and Carignan, J., 2006. Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1603-1615.
- Sanyal, A., Nugent, M., Reeder, R. J., and Bijma, J., 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1551-1555.
- Schmitt, A.-D., Chabaux, F., and Stille, P., 2003. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 503-518.
- Schmitt, A.-D. and Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3463-3468.
- Seyfried, W. E., Jr., Janecky, D. R., and Mottl, M. J., 1984. Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 13.
- Spivack, A. J., 1986. Boron isotope Geochemistry. *Ph. D Dissertation, Massachusetts Institut of Technology/Woods Hole Oceanographic Institut.*
- Spivack, A. J., Palmer, M. R., and Edmond, J. M., 1987. The sedimentary cycle of boron. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 11.
- Stille, P., Pierret, M. C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L., and 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). *Chem. Geol.* **264**, 14.
- Viville, D., Biron, P., Granier, A., Dambrine, E., and Probst, A., 1993. Interception in a mountainous declining spruce stand in the Strengbach catchment (Vosges, France). *Journal of Hydrology* **144**, 273-282.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 16.
- Xiao, Y., Sun, D., Wang, Y., Qi, H., and Jin, L., 1992. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam lake, Qinhai, China. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**, 8.
- Zeebe, R. E., 2005. Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)₃ and B(OH)₄. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2753-2766.

Chapitre 2 :

Techniques

Analytiques

1. Détermination de la concentration en bore

1.1. Les différentes méthodes

La concentration du bore dans les eaux naturelles peut rencontrer de larges variations. Dans la nature, la teneur en bore varie de 10^{-4} µg/L dans les pluies à 10^4 µg/L dans certains aquifères profonds ou dans les eaux en contact avec des évaporites. De manière générale, les phases solides sont enrichies en bore par rapport à la phase liquide de trois ordres de grandeur. Les techniques et protocoles de détermination des concentrations en bore vont donc être différents suivant la nature de l'échantillon étudié.

Le LHyGeS dispose d'un spectromètre de masse, d'un chromatographe ionique, d'un colorimètre et d'un ICP-MS quadripolaire. L'ensemble des 4 principales possibilités de mesure de la concentration en B est donc à notre disposition. Dans un premier temps, nous rappelons brièvement le principe ainsi que les avantages et inconvénients de ces différentes techniques puis nous développerons plus en détail la procédure par ICP-MS que nous avons choisie et développée dans le cadre de ce travail de thèse.

- Dilution isotopique

Cette technique offre de loin la meilleure précision sur les mesures de concentration parmi toutes celles existantes (inférieure à 0.5 %) et permet en outre de quantifier de très faibles teneurs en B (de l'ordre de quelques ng). Son principe est de faire un mélange homogène entre une masse connue de l'échantillon à analyser avec une solution enrichie en ^{10}B (appelée « spike ») dont le rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=0.0547$ est connu très précisément et est très éloigné des rapports isotopiques habituellement observés dans les échantillons naturels (de 3.8 à 4.3). Il suffit alors de mesurer le rapport isotopique du mélange pour déterminer par bilan de masse la quantité de bore apporté par l'échantillon suivant la relation:

$$m_{\text{éch.}}^{\text{B}} = [\text{B}]_{\text{sp.}} \cdot V_{\text{sp.}} \cdot \frac{{}^{11}\text{M} \cdot R_{\text{éch.}} + {}^{10}\text{M}}{{}^{11}\text{M} \cdot R_{\text{sp.}} + {}^{10}\text{M}} \cdot \frac{R_{\text{mes.}} - R_{\text{sp.}}}{R_{\text{éch.}} - R_{\text{mes.}}}$$

où éch. représente l'échantillon, sp le spike, R le rapport isotopique, ^{11}M et ^{10}M les masses respectives de Bore 11 et Bore 10.

Cette équation permettant de calculer la masse de B apportée par l'échantillon (et donc sa concentration) fait intervenir le rapport isotopique du B dans l'échantillon, qui est généralement inconnu. Cependant, l'écart entre celui-ci et celui du spike est tellement grand que les variations naturelles de sa valeur n'induisent que des erreurs négligeables sur la détermination de la concentration, et ne nécessite donc pas d'être connu précisément. La valeur de la concentration pourra néanmoins être affinée ultérieurement si le rapport isotopique de l'échantillon est mesuré.

L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle fait appel à une mesure par spectrométrie de masse (TIMS) qui nécessite un protocole de purification du B à l'aide d'une résine spécifique (voir protocole de purification du bore). Cette méthode est donc relativement longue et coûteuse.

- IBA (Ion Beam Analysis)

Cette technique permet une détermination de la signature isotopique du bore *in situ*. Cette mesure peut se réaliser sur des poudres d'échantillons de quelques mg ou sur des minéraux d'une taille $>20\mu\text{m}$ sur une coupe pétrographique. Habituellement utilisée sur des éléments de masse supérieure à celle du Fluor, elle peut cependant être appliquée à des éléments plus légers comme le Lithium ou le Bore. La méthode la plus employée consiste à envoyer un faisceau de protons sur l'échantillon afin de créer des réactions (p,α) qui ont lieu lors de l'interaction entre les particules incidentes et les atomes constitutifs du matériau étudié. La concentration est déterminée en fonction du nombre de particules α émises par proton atteignant la surface de l'échantillon. Cette technique présente un seuil de détection de $10\ \mu\text{g/L}$, ce qui peut s'avérer critique pour certains solides naturels. Plus de détails peuvent être trouvés dans les travaux de (Moncoffre, 1992; Raisanen, 1992; Demortier, 1995; Trompetter *et al.*, 1999).

- Colorimétrie

Lors du dosage du bore par colorimétrie, le bore apporté par l'échantillon forme un complexe coloré avec une solution d'azométhine-H. La coloration de celui-ci se traduit par une absorbance maximale qui est mesurée à une longueur d'onde de 420 nm. Cette absorbance est proportionnelle à la concentration en complexe B-azométhine en solution, et

donc directement à celle du bore apporté par l'échantillon selon la loi de Beer-Lambert . Les avantages de cette méthode sont l'absence de traitement chimique préalable et la rapidité de mesure. Sa faible sensibilité ne permet cependant pas de mesurer des échantillons de concentrations en bore inférieures à 10^{-1} µg/L et n'est donc pas applicable directement à la grande majorité des eaux naturelles. Pour pallier à ce problème de sensibilité, il faudrait procéder à une étape de concentration de la solution ce qui diminuerait sérieusement l'avantage de la méthode apporté par son gain de temps (voir protocole de purification du bore).

- Chromatographie ionique

Principe

Le LHyGeS dispose d'un chromatographe DIONEX ICS-3000. Bien que la chromatographie ionique ne soit pas la technique d'analyse qui ait servi dans le cadre de ce travail, une attention et un temps conséquents ont été consacrés au développement de l'analyse de concentration en bore des solutions naturelles par cette méthode. Cette partie décrit donc le fonctionnement spécifique de l'ICS-3000 pour le bore et les avancées réalisées.

Une analyse par chromatographie ionique se déroule en deux étapes : une phase de pré-concentration suivie de l'analyse proprement dite.

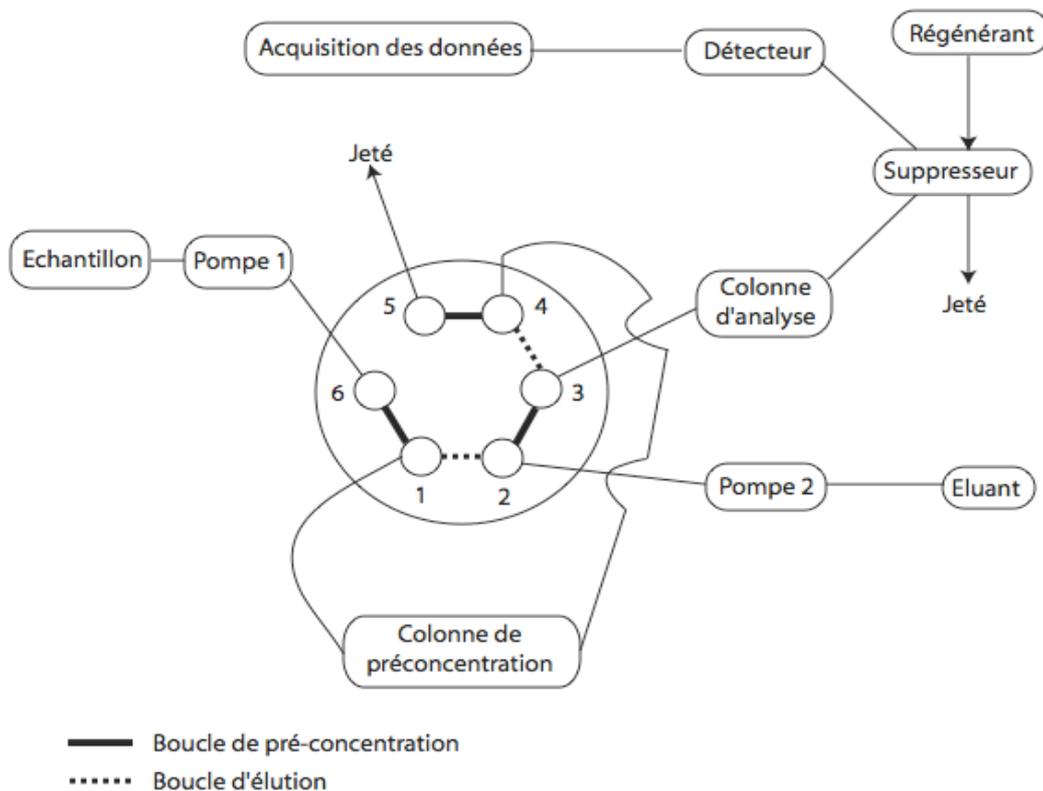
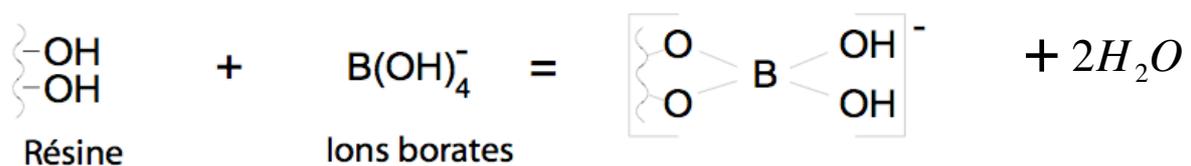


Fig. 1: Schéma de fonctionnement du chromatographe ICS-3000.

a. Pré-concentration

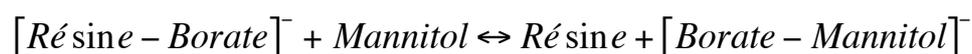
Le schéma de la Fig.1 résume le principe de la mesure du bore par chromatographie ionique sur un DIONEX ICS-3000. Dans un premier temps, la boucle de pré-concentration est activée et la solution à analyser est prélevée dans le système puis acheminée dans la colonne de pré-concentration. Cette colonne TBC-1 de IONPAC[®] d'une dimension de 3x35 mm est composée d'une résine spécifique du bore sur laquelle sont greffés des groupements polyalcools, de la même manière que la résine Amberlite IRA 743 utilisée dans cette étude pour la séparation et purification du bore de solutions naturelles (voir partie 3.). La colonne de pré-concentration fixe donc exclusivement le bore comme décrit par l'équation-bilan 1. La solution contenant le reste des éléments est évacuée et jetée. Cette phase de pré-concentration permet donc l'analyse de solutions qui sont initialement très diluées (cas des eaux de pluie par exemple).



Eq. 1

b. Elution et analyse

La boucle d'élution est ensuite activée, et un éluant composé de mannitol et d'acide méthane sulfonique (de concentrations respectives 60 mM et 2,5 mM) est injecté à travers la colonne pour en désorber le bore sous forme d'un anion borate-mannitol. La colonne ICE IONPAC[®] (9x250 mm) en analyse la concentration par conductivité avec une limite de détection de l'ordre du ng/L.

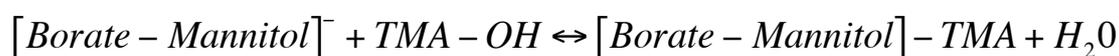


c. Suppression

Le supprimeur Anion MicroMembrane[™] (AMMS[®]-ICE II) réduit le bruit de fond de conductivité de l'éluant par ajout d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium. La nécessité de ce supprimeur provient du fait que le couple acide/base méthane sulfonique possède un pKa de 4, indiquant que la forme basique est présente en solution lors de l'analyse (pH 4-5). Cette forme anionique peut donc mener à une surévaluation de la conductivité et de la concentration en ions borates de la solution. La double fonctionnalité du régénérant permet également de former un sel avec les anions borate-mannitol comme schématisé dans l'équation-bilan 2 les rendant ainsi détectables par le conductimètre. Le bruit de fond de conductivité de l'éluant est classiquement d'environ 230 µS.



Eq. 2



Eq. 3

Mise au point de la méthode

Il a tout d'abord été nécessaire d'adapter le protocole proposé par Dionex. En effet, les premiers essais suivant les concentrations d'éluants indiquées par le constructeur (3 mM de MSA / 60 mM de Mannitol) n'ont pas permis d'obtenir un signal visible dans les solutions de standards d'acide borique de l'ordre du µg/L. Les différents essais ont permis d'obtenir des

pics d'élution du bore pour des concentrations de l'ordre de 4,5 mM de MSA et 90 mM de Mannitol.

Les premières calibrations effectuées couvrent une gamme de concentration allant de 1 à 5 µg/L, afin de se rapprocher des concentrations des eaux naturelles du bassin du Strengbach, en particulier l'exutoire RS (voir Introduction Générale) qui nous a servi pour tester la reproductibilité de la méthode sur échantillon naturel. Le premier problème rencontré a été de constater que le volume d'échantillon prélevé en théorie par la pompe externe ne correspond pas au volume réel. Il y a donc déjà ici une mauvaise estimation de la concentration mesurée in fine. À titre d'exemple, les essais répétés indiquent que pour un pompage à 8 mL/min pendant 12.5 min la masse de solution effectivement prélevée est de 90.4 ± 1.4 g au lieu des 100 g attendus.

La masse exacte de solution prélevée a donc été systématiquement mesurée afin de contourner cette erreur « machine ». La mesure répétée de l'exutoire RS du Strengbach prélevé le 12/06/06 a indiqué une bonne reproductibilité de la mesure de concentration (2.70 ± 0.08 µg/L, soit une erreur relative d'environ 3 %).

Afin de vérifier l'exactitude de ces mesures répétées sur échantillons naturels, des essais de mesure de concentrations par ajouts dosés ont été effectués. Le but de cette méthode est d'analyser successivement le même échantillon naturel avec un ajout d'une quantité de standard de bore connue croissante d'un échantillon à l'autre. Ceci permet de mettre en évidence un potentiel effet de matrice dû à la présence d'autres éléments et de matière organique dans les eaux naturelles. Cet effet de matrice a pour effet de perturber le signal mesuré et de mener à une mauvaise estimation de la concentration de l'élément étudié lorsque la matrice est trop chargée (solutions de sol et pluviolessivats par exemple). Deux difficultés se sont révélées :

- Avec 2 méthodes différentes d'ajouts dosés (différentes gammes de concentration) et pour un même débit de pompage, les résultats divergent.

- Avec une même méthode d'ajouts dosés à 2 débits différents, les résultats divergent également.

Ce problème de la dépendance du débit de pompage s'est avérée problématique. La Fig.2 illustre ce manque de reproductibilité d'une méthode à l'autre et leur dépendance avec le débit de pompage.

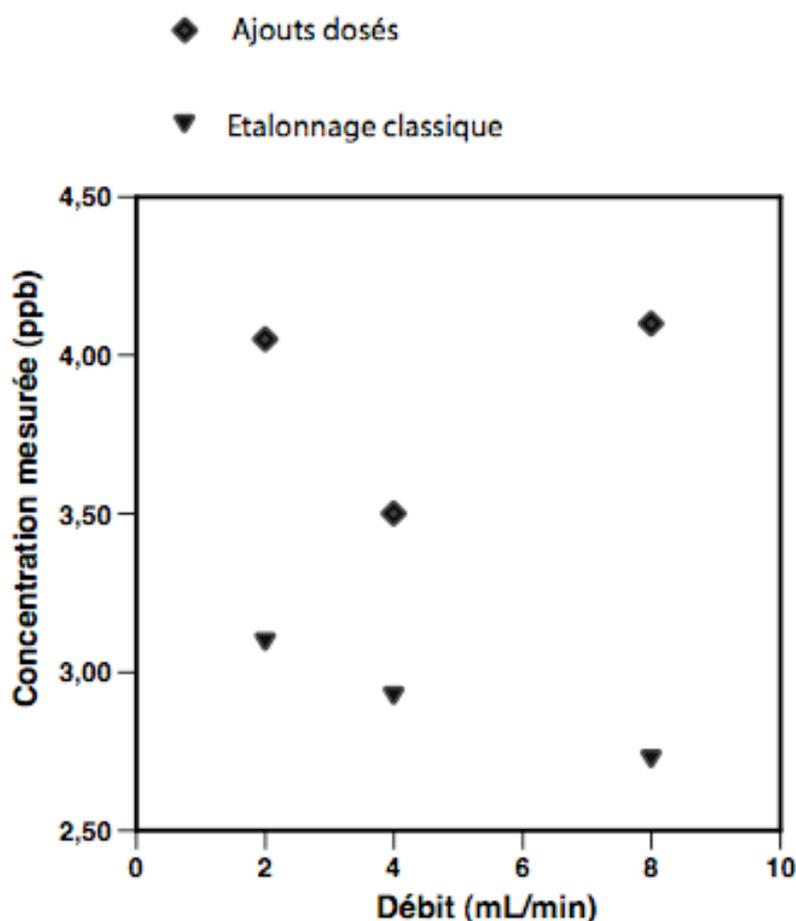


Fig. 2 : Dépendance avec le débit de pompage des méthodes par ajouts dosés et par étalonnage classique lors de la mesure de concentration en bore par chromatographie ionique.

Les contraintes imposées par la méthode par ajouts dosés limitent le nombre d'échantillons mesurés lors d'une journée (4*25 minutes pour une concentration finale) et la nécessité de peser le volume prélevé pour chaque analyse.

Enfin, une dernière difficulté s'est ajoutée. La Fig.3 présente une mesure classique de la concentration en bore par chromatographie ionique. L'aire délimitée par le pic d'élution est déterminée graphiquement par l'utilisateur grâce au logiciel qui le traduit en concentration. Il apparaît cependant que le pic d'élution de bore se situe dans une zone du spectre où le signal n'est pas stable : la conductivité augmente d'environ 1 μ S entre 6.5 et 7.5 min, ce qui rend la délimitation de l'aire attribuée au bore délicate et induit là aussi une erreur sur le calcul de la concentration in fine (Fig. 3).

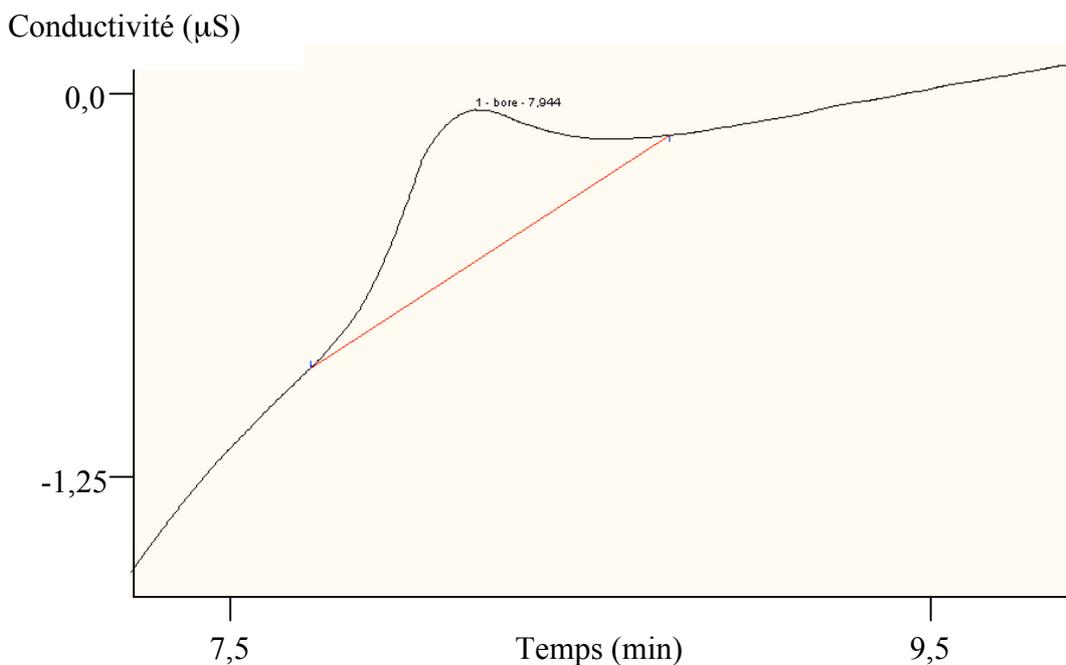


Fig.3 : Exemple d'intégration de pic d'élution du bore par chromatographie ionique.

Ce développement a donc démontré que, dans l'état actuel, la chromatographie ionique n'est pas une méthode adaptée au dosage du Bore des échantillons d'eaux naturelles. La matrice interfère avec l'analyse car les résultats obtenus divergent selon la méthode utilisée. La reproductibilité est également peu satisfaisante. Enfin, le débit de la pompe externe influe sur le résultat final. Lors de ce développement, les tests de mesures de concentration en B par ICP-MS quadripolaire donnèrent des résultats prometteurs en terme de précision et gain de temps. Il a donc été décidé de s'intéresser à cette autre technique dans le cadre de cette thèse. Il est à noter que le protocole proposé par Dionex est à la base préconisé dans le cas de mesures de concentrations de volumes d'eau utilisées dans l'industrie informatique, et qui n'ont donc pas d'effet de matrice contrairement aux eaux naturelles.

1.2. ICP-MS quadripolaire

1.2.1. Principe de l'ICP-MS

Le principe de cette méthode est d'introduire l'échantillon liquide dans l'appareil sous forme de très fines gouttes qui sont ionisées dans une torche à plasma d'argon, cassant ainsi toutes liaisons moléculaires et formant un nuage d'ions élémentaires. L'ICP (Inductively

Coupled Plasma) est associé à un spectromètre de masse quadripolaire (Q-MS) de sorte à ce que les ions formés soient ensuite déviés par un champ magnétique selon leur rapport masse/charge. Le faisceau est enfin collecté sur des cages de Faraday et amplifié par un multiplicateur d'électrons comptabilisant le nombre de coups reçus par élément, ici le ^{10}B et le ^{11}B . L'intensité du signal reçu correspondant aux masses 10 et 11 est proportionnelle à la concentration en B dans la solution ionisée, ce qui permet une analyse rapide de l'échantillon. L'ICP-MS permet de déterminer en moyenne 30 concentrations par jour et la faible dépendance de la matrice sur l'intensité du signal permet de faire des analyses sans traitement chimique préalable dans le cas d'eaux naturelles. La bonne sensibilité de la mesure permet de ne consommer qu'un faible volume d'échantillon (de l'ordre de 3 à 5 mL). Les promesses de rapidité et de facilité d'analyse nous ont poussé à investir du temps dans le développement d'une méthode fiable et précise de détermination du bore par ICP-MS. Pour cela, il a fallu résoudre des problèmes d'effets de mémoire liés aux passages successifs de solutions contenant du bore en quantité parfois importante ainsi que d'évaluer la justesse et la précision de notre protocole.

1.2.2. Techniques de mesure par ICP-MS

Plusieurs techniques peuvent être envisagées pour une mesure de concentration d'un élément par ICP-MS. Nous rappelons ici les deux méthodes les plus utilisées : le « bracketing » et la calibration.

Le « bracketing »

Dans cette méthode, chaque mesure d'un échantillon est encadrée par la mesure d'un standard dont la concentration est très précisément connue. Le but de cette méthode est de contourner le problème que posent les effets de matrice. En effet, le signal d'un élément donné peut être inhibé à cause des interactions entre les différents autres ions du plasma contenus dans l'échantillon de départ. La mesure répétée d'un standard au temps $t-1$ et au temps $t+1$ par rapport au moment de l'analyse de l'échantillon permet de quantifier cette potentielle variation d'intensité de plasma, et donc de l'extrapoler au temps t intermédiaire.

La calibration

Cette méthode est différente du « bracketing ». Ici, une session d'analyse débute par la mesure d'une série d'au moins 5 standards de concentrations croissantes réalisées très précisément. La droite de calibration décrit l'évolution du signal mesuré par chaque standard en fonction de leur concentration. Pour un échantillon donné, la valeur du nombre de coups mesurés correspond à une valeur de concentration donnée par :

$$[B] = (\text{Signal mesuré}) / a$$

où a est le coefficient directeur de la droite de calibration.

Pour contourner le problème d'effets de matrice, particulièrement importants lors de mesures de lessivats de fusion alcaline, une solution de standard interne est continuellement passée dans le système en même temps que les échantillons. La valeur du nombre de coups de standard interne mesurée lors du passage d'une eau ultrapure ($0.18 \Omega\text{m}$) est prise comme valeur d'une mesure sans effet de matrice. Une variation de cette valeur lors du passage d'un échantillon (en général inférieure à la valeur de référence) traduit un effet de matrice qui inhibe le signal mesuré. Dans ce cas, la valeur mesurée est corrigée par la formule :

$$B_{\text{corrigé}} = \frac{B_t}{Std_t} * Std_0$$

où t est le temps de mesure de l'échantillon et o le signal du standard interne de référence.

1.2.3. Le problème de la contamination

L'analyse en routine de la composition chimique de roches au LHyGeS fait appel à une technique de mise en solution des échantillons par fusion alcaline introduisant du métaborate de lithium en quantité importante. Lors de l'analyse de concentrations à l'ICP-MS, cette méthode entraîne une inévitable contamination de l'ensemble du système en bore et en lithium et rend ainsi toute analyse de ces deux éléments particulièrement délicate, a fortiori pour des solutions faiblement concentrées comme les pluies. La première difficulté a donc été d'améliorer la sensibilité du système qui était au départ trop critique (plusieurs $\mu\text{g/L}$ de bruit de fond).

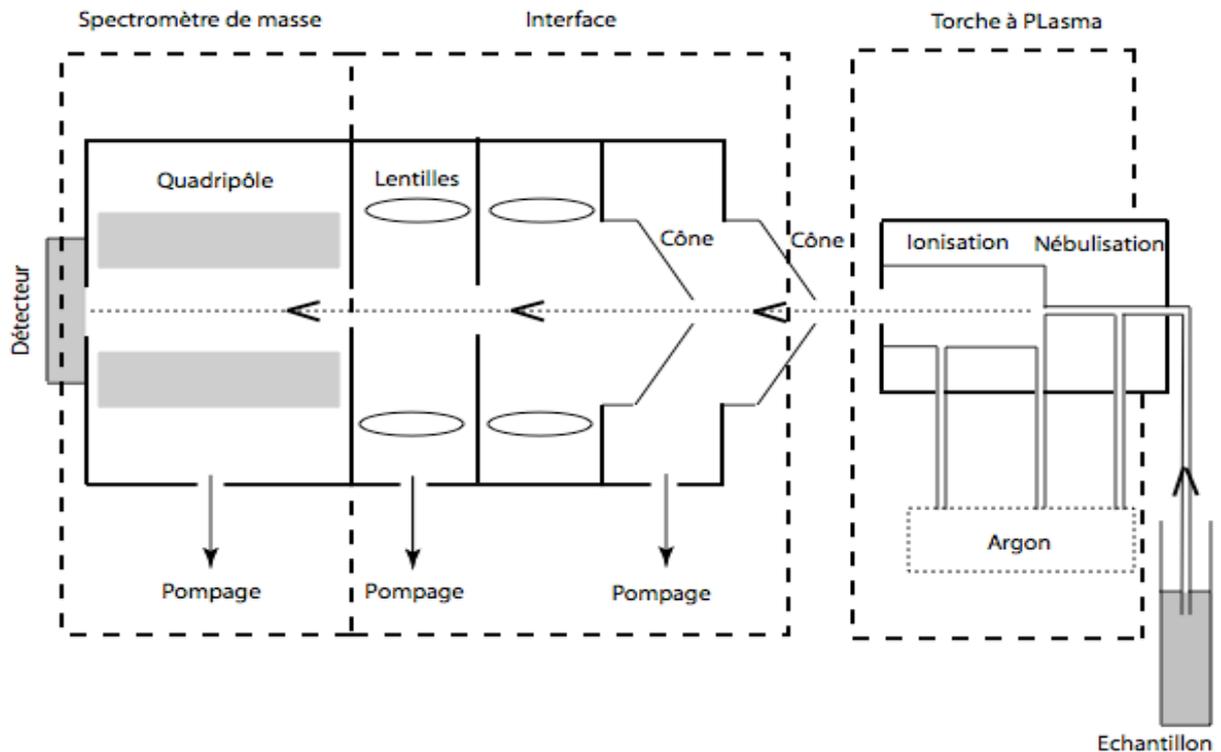


Fig.4: Schéma conceptuel de l'ICP-MS quadripolaire.

La Fig.4 rappelle les différentes parties qui composent un ICP-MS quadripolaire. Les capillaires, fins tubes en plastique permettant l'acheminement de l'échantillon vers la chambre de nébulisation sont autant de surface pouvant avoir adsorbé ou retenu du bore résiduel critique lors d'une mesure. Les cônes sont également des pièces poreuses et donc d'une grande surface spécifique potentiellement contaminante. Il a été observé que le bruit de fond est fortement diminué si ces pièces sont changées par d'autres consacrées uniquement à l'analyse de solutions faiblement concentrée et n'ayant pas servies pour l'analyse de roches.

La nature du nébuliseur s'est avérée également un élément critique dans cette recherche d'optimisation de la sensibilité de l'ICP-MS. Il est avant tout indispensable qu'il soit fabriqué à partir de quartz et non de pyrex. Le pyrex étant composé de boro-silicates, il peut rejeter de fortes quantités de bore lors des analyses. Il a été observé qu'un nébuliseur en pyrex augmente le bruit de fond d'un facteur 10 comparé à un nébuliseur en quartz.

L'ensemble des capillaires et des cônes sont donc changés la veille ou en début de journées d'analyses par d'autres exclusivement réservés pour le bore ou d'autres solutions faiblement concentrées.

De manière générale, des pièces contaminées en bore résiduel peuvent être lavées par des bains ultrasons dans une solution de mannitol à pH basique (e.g. par ajout d'une solution de NH_3 , cf 1.2.4.).

Malgré ces précautions, la remise en route de l'appareil en début de journée induit systématiquement un bruit de fond élevé (100 000 cps en moyenne). Le système est donc laissé en fonctionnement continu pendant plusieurs heures avec une solution de rinçage composée de mannitol et de NH_3 (respectivement 0.1 M et 25 % en masse). Le mannitol étant un fort complexant du bore en milieu basique comme l'est la résine Amberlite IRA 743 (cf. 3.1.), il permet de décrocher la majeure partie du bore en trace restée adsorbé à la surface des parois du système après passage d'échantillons. Deux à trois heures sont généralement nécessaires pour que le blanc retrouve des valeurs suffisamment basses (entre 10 000 et 20 000 cps) par rapport aux concentrations mesurées.

1.2.4. Protocole d'analyse adapté pour l'analyse du bore

- Le standard interne

Le ^9Be (classiquement utilisé comme standard interne) étant présent en quantité non négligeable dans les lessivats de cakes de fusion, il peut interférer sur l'estimation de la quantité de ^{10}B et ^{11}B de rapport masse/charge très proche et ne peut donc être utilisé comme standard interne. C'est l'In qui est donc utilisé ici comme standard interne pour corriger la variation d'intensité du plasma selon l'échantillon. Une solution d'In est donc passée continuellement dans le système au cours d'une journée d'analyse en même temps que les « blancs », standards et échantillons. Le nombre de coups mesurés est en moyenne de l'ordre de 300 000 cps.

- Variation du bruit de fond

Une session d'analyse peut donc être débutée lorsque le bruit de fond n'excède pas 30 000 cps si l'on veut atteindre une sensibilité inférieure à 1 $\mu\text{g/L}$. Cette valeur de « blanc » doit être retranchée au signal mesuré pour chaque échantillon et standard. Cependant, il a été observé que cette contamination en bore n'est pas stable et diminue continuellement au cours d'une journée d'analyse (Fig. 5). Afin de la prendre en compte, on procède pour chaque échantillon en 3 étapes :

1. passage dans le système de la solution de mannitol et de NH_3
2. temps t-1 : mesure du bruit de fond (passage d'eau ultra-pure)
3. temps t : analyse de l'échantillon

La contribution du blanc au signal de l'échantillon au temps t de l'analyse est extrapolée à partir des valeurs du blanc aux temps t-1 et t+1 précédant et succédant à l'analyse de l'échantillon, puis retranchée à l'intensité du signal de celui-ci.

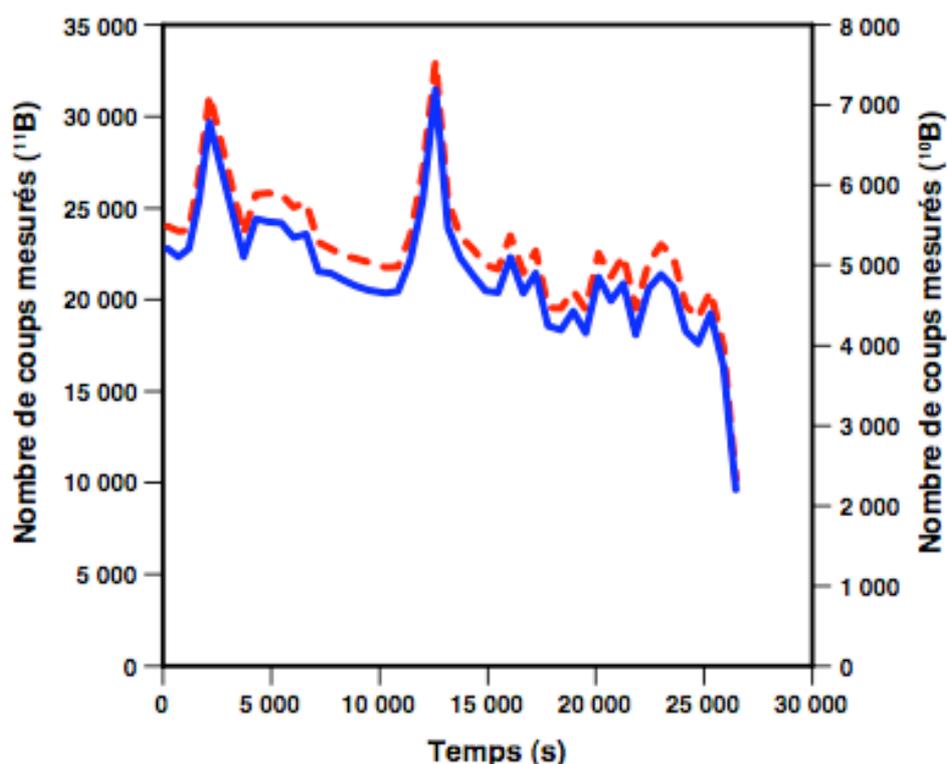


Fig. 5 : Evolution du signal du bruit de fond aux masse 10 (pointillés) et 11 (ligne continue) au cours d'une journée d'analyse à l'ICP-MS.

- La calibration

L'analyse répétée d'une solution standard de bore représentée estime la reproductibilité interne du protocole à 5-10 %. La calibration se fait à partir de solution diluée préparée avec de l'eau milli-Q et de l'acide borique NormaPur. La gamme d'étalonnage utilisée dans cette étude des concentrations couvre 0.5 à 20 ppb (voir Fig. 6). On peut observer la diminution progressive du nombre de coups d'une calibration à l'autre (par exemple de 400 000 à 350 000 cps pour le standard à 20 ppb) consécutive à la baisse de signal du blanc décrite précédemment. La calibration est répétée tous les 12 échantillons.

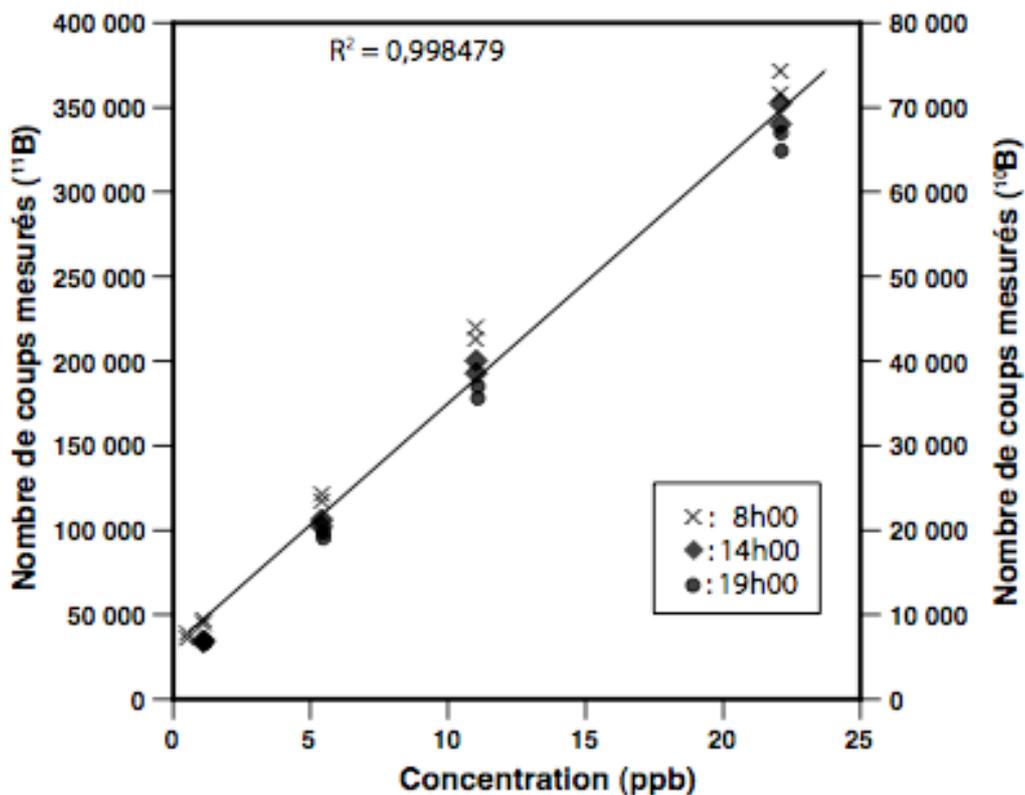


Fig. 6: Exemple de droite de calibration réalisée lors de la mesure de concentration en bore par ICP-MS. La diminution de la contribution du bruit de fond au cours d'une journée est observable.

- Cas particulier des fusions alcalines

Dans le cas des solutions issues de fusions alcalines, il a été observé lors d'une mesure une contribution du ^{12}C sur le pic du ^{11}B . En effet, la forte teneur en C des solutions issues de fusions alcalines provenant du fondant K_2CO_3 provoque une interférence isobarique du signal mesuré à la masse 12 sur celui de la masse 11, rendant la mesure de concentration en B à partir du ^{11}B surestimée et instable. Il a donc été choisi de prendre en compte uniquement la valeur donnée par le signal ^{10}B plutôt que le signal ^{11}B lors de mesures de lessivats de fusion alcaline.

2. Détermination du rapport isotopique du bore

Dans un premier temps, il sera fait un rappel des différentes techniques de mesure du rapport isotopique du bore, puis sera développé celle qui a été choisie dans le cadre de cette étude. La Fig.7 résume les caractéristiques de ces différentes méthodes (d'après Foster et al, 2007).

2.1. Spectrométrie de masse : Présentation générale

- MC-ICPMS

La technique de mesure de concentration par ICP-MS fait appel à l'utilisation d'un spectromètre de masse intégré au système. Il sépare les ions selon leur rapport masse/charge, et permet donc ainsi de déterminer les proportions relatives de chaque isotope d'un élément pour un volume d'échantillon donné. Dans le cas du bore, il s'agit donc de mesurer le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. Cette technique est peu utilisée sur un Q-ICPMS en raison de son manque de précision. En effet, les variations d'intensité du plasma lors d'un cycle de mesure, s'il n'a pas de forte incidence lors une mesure de concentration, s'avère critique pour la mesure d'un rapport isotopique.

Les tests effectués sur une solution standard ont montré qu'une précision maximale de 10-20 % seulement est atteinte sur le rapport isotopique, ce qui est évidemment très largement insuffisant pour étudier des variations naturelles du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (de l'ordre de 0,1 à 5 % maximum).

En revanche, le LHyGeS vient d'acquérir un NEPTUNE qui permet, par une méthode de « bracketing », d'atteindre une précision similaire à celle d'un spectromètre de masse tel que le VG Sector. Un développement des techniques de mesure des concentrations et rapports isotopiques avec ce système est prometteur et sera donc primordial à l'avenir.

- SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

Cette technique permet de mesurer in situ le rapport isotopique du bore dans les échantillons solides. L'échantillon en suspension est séché sur une plaque de verre, de métal ou de graphite, sur laquelle une couche d'or est déposée et séchée. Le principe est ensuite d'envoyer un faisceau d'ions primaires et d'analyser les ions secondaires émis par le matériau étudié à l'aide d'une spectrométrie de masse. Des applications de cette méthode sont détaillées dans (Deloule *et al.*, 1992) et (Chaussidon and Robert, 1998). L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de préparation ou séparation chimique préalable hormis les lames minces.

- N-TIMS

Le LHyGeS dispose d'un Triton Finnegan qui offre la possibilité de mesurer le rapport isotopique du bore par thermo-ionisation négative. Dans ce cas, le rapport se mesure grâce aux ions $^{11}\text{BO}_2^- / ^{10}\text{BO}_2^-$. Un chapitre indépendant est consacré à cette technique de mesure et les développements qu'elle a impliqués, ainsi que le travail effectué pour la mise en place d'une méthode particulière de la thermo-ionisation négative : l'évaporation totale. Si les avancées présentées dans ce chapitre ont permis d'en améliorer grandement la sensibilité, celle-ci n'est cependant pas suffisante pour la mesure de fractionnements isotopiques inférieurs à 6-7 ‰. C'est pour ces raisons de précision et de temps qu'une méthode plus robuste et déjà éprouvée au LHyGeS sur un spectromètre VG Sector a été choisie pour l'analyse des échantillons qui ont servi dans cette étude. C'est cette méthode qui sera décrite dans la partie suivante.

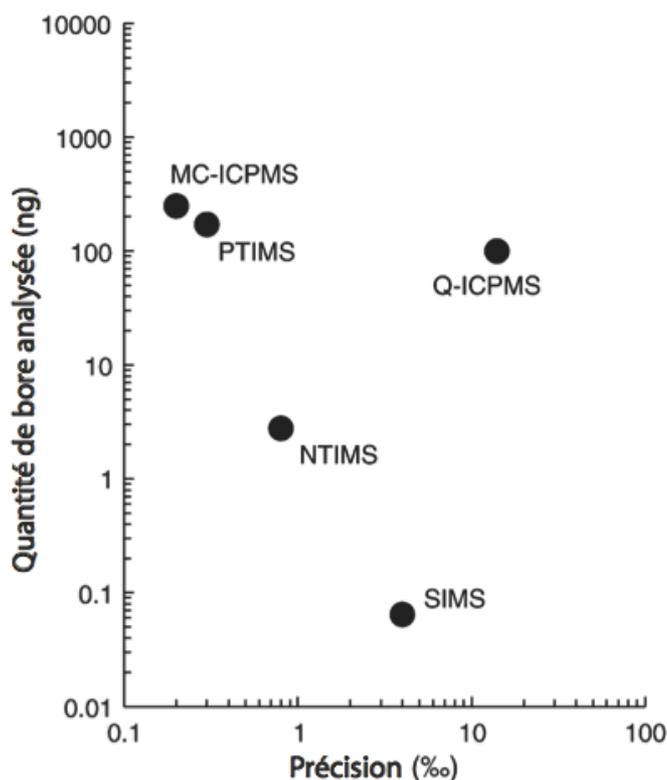


Fig.7: Quantité de bore nécessaire à l'analyse de son rapport isotopique en fonction de la précision obtenue sur cette mesure pour les principales techniques d'analyses actuelles. D'après Foster et al. (2006).

2.2. Détermination du rapport isotopique du bore par thermo-ionisation

- Le dépôt

Après évaporation des 40 μL obtenus après séparation et purification de l'échantillon (voir partie 3), le résidu cristallisé d'acide borique est repris à l'aide d'une solution composée de 1 μL d'acide chlorhydrique 0.1 N, 1 μL de solution de mannitol ($\approx 8,5$ mg/g) et 1 μL de solution de CsOH ($\approx 4,5$ mg/g). Le dépôt se fait sur des filaments de tungstène préalablement dégazés, sur lesquels vient d'être déposé 1 μL de suspension de graphite dans l'éthanol (à une intensité de 0.8 A). Pendant que cette couche de graphite est encore humide, on ajoute progressivement à une intensité de 1 A les 3 μL de solution contenant les cristaux d'acide borique dissous. La durée totale du dépôt est d'environ 5 min, auxquelles sont ajoutées 10 minutes de séchage, toujours à 1 A. La qualité du dépôt est importante afin d'assurer une bonne stabilité de l'analyse au spectromètre par la suite. La couche déposée doit être répartie sur le filament de façon homogène et doit présenter un aspect uniforme. Pour faciliter cette opération, il est préférable que le dépôt soit fait sur des filaments ayant été dégazés et remis en contact avec l'atmosphère depuis quelque temps (4-5 jours). En effet, il a été observé que dans ce cas-là la goutte déposée adhère bien mieux au ruban, sans s'étaler sur les côtés. Si la durée d'exposition à l'air est trop courte, la procédure de dépôt présente un fort risque d'écoulement de la solution sur la face inférieure du filament ou bien le long du pied de celui-ci ayant pour une effet un manque de stabilité de l'intensité du faisceau d'ions obtenus et une dégradation de la précision de mesure. Dans ce cas, le dépôt puis l'évaporation jusqu'à sec de 1 μL d'eau bi-distillée améliore significativement la qualité du dépôt. Il est également important que cette phase de dépôt soit suivie de l'introduction dans le spectromètre dans des délais brefs car il a été remarqué à différentes reprises au cours d'études précédentes (Lemarchand 2001) qu'un long délai entre le dépôt et l'analyse était souvent à l'origine d'une dégradation de la qualité de la mesure. Parmi les hypothèses possibles, il a été envisagé une contamination par contact avec l'atmosphère (sous forme gazeuse ou micro-particulaire) ou une sublimation du bore directement depuis le dépôt cristallisé. Dans le cadre de cette étude, les dépôts ont toujours été immédiatement suivis par l'introduction dans le spectromètre de masse par précaution.

- Introduction de l'échantillon

Lors de l'introduction, la partie « source » du spectromètre est isolée du reste de l'appareil qui doit rester sous vide (10^{-7} Torr). De fréquentes analyses en Sr et Pb sources d'impuretés solides étant également réalisées sur le VG Sector, la fente source est nettoyée à

l'aide d'un coton-tige imbibé d'acide nitrique puis séchée avec de l'acétone. Le vide de la source est réalisé tout d'abord par une pompe primaire pendant 10 minutes, optimisé par le remplissage d'un réservoir en contact avec la source avec de l'azote liquide pendant 10 minutes. La pompe ionique crée ensuite un vide secondaire de 10^{-7} Torr au bout d'environ 4 heures, mais une nuit complète est généralement laissée au système pour obtenir un vide optimal.

- Procédure de chauffage

Cette étape consiste à augmenter progressivement la température du filament sur lequel a été déposé l'échantillon. Cette procédure est réalisée automatiquement par le système en 3 étapes :

- chauffage de 0 à 1 A par pas de 0.001 A en l'espace de 5 min.
- chauffage de 1 à 1.5 A par pas de 0.001 A en 5 min.
- chauffage de 1.5 à 2 A par pas de 0.001 A en 5 min.

La durée totale de chauffage est donc de 15 minutes jusqu'à 2 A. En général, aucun signal n'est détectable à cette intensité de filament. Cependant, quelques exceptions ont été observées, en particulier lors de mesures d'échantillons issus de fusions alcalines, lors desquelles un signal de plusieurs centaines de mV sur le multiplicateur d'électrons a été constaté sans avoir augmenté l'intensité du filament au-delà de 2A. Il est par ailleurs pratique de ne pas ré-initialiser la focalisation de l'échantillon précédent avant que la procédure de chauffage de l'échantillon suivant ne soit achevée. En effet, il peut arriver que la focalisation ayant servi à l'acquisition d'un échantillon soit valide également pour l'échantillon suivant, ce qui permet dans ce cas un gain de temps non négligeable sur la phase de réglage pré-acquisition.

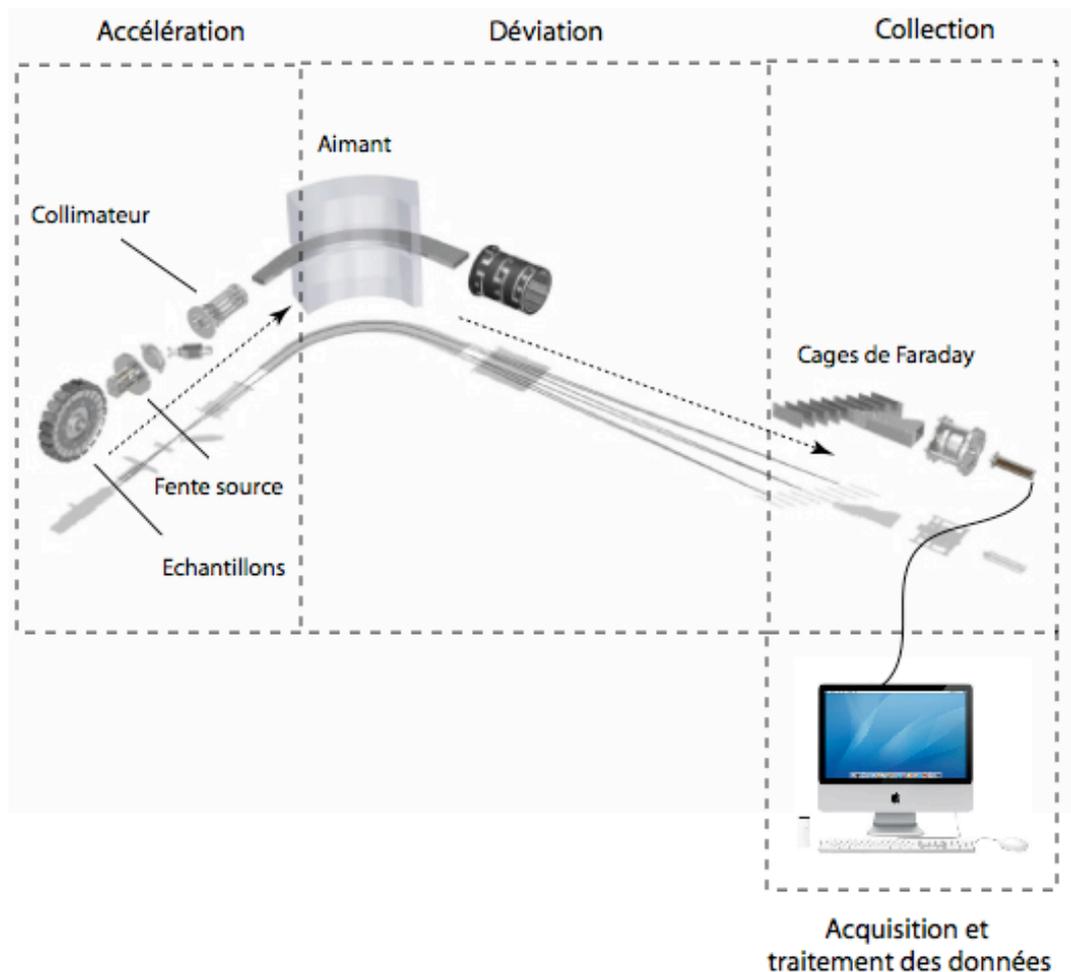


Fig.8 : Schéma général d'un spectromètre de masse.

- Le bruit de fond

Le bruit de fond étant en moyenne de l'ordre de 7-8 mV (Fig. 9), il est nécessaire d'avoir atteint un signal sur la masse 309 de 90-100 mV minimum avant de débiter la procédure d'acquisition proprement dite. L'intensité du filament se situe alors classiquement entre 2 et 2.3 A ce qui correspond à une température proche de 950 °C. Le bruit de fond est quant à lui mesuré à la masse 228.5. Il présente une remarquable stabilité au cours d'une analyse, comme décrit par la Fig.9. Sa contribution est automatiquement retranchée au signal des masses 308 et 309 (cf. paragraphe suivant). L'intensité ou la variabilité du bruit de fond est indépendante de la nature de l'échantillon mesuré (standards, solutions naturelles, fusions alcalines,...).

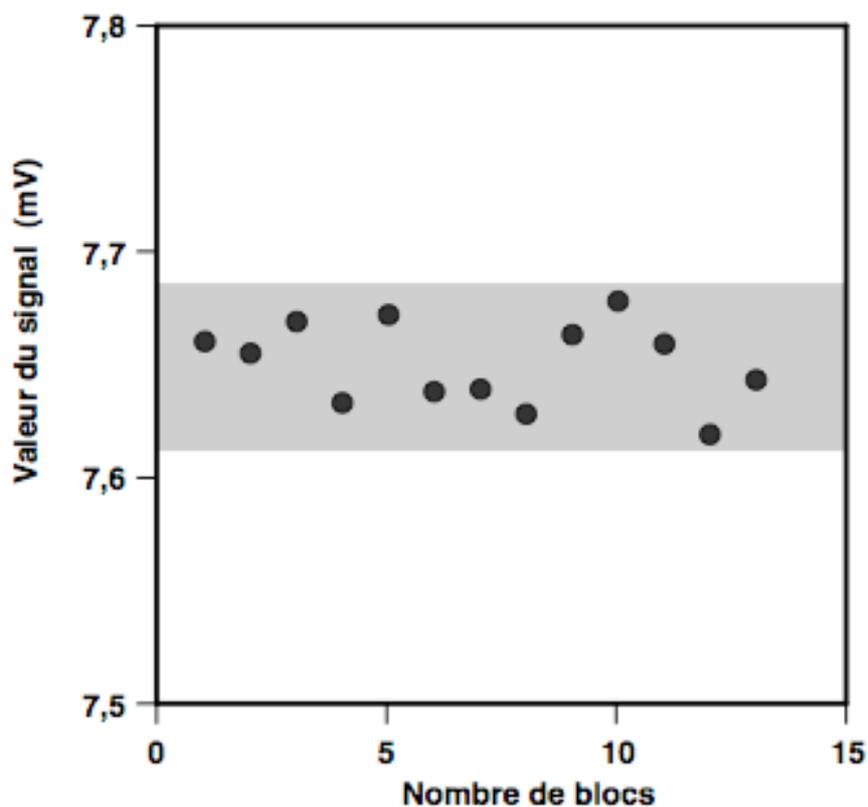


Fig.9 : Evolution typique de la valeur du signal du bruit de fond électronique.

L'écart-type n'excède pas 0,037 mV.

- Acquisition du rapport isotopique

La détermination du rapport isotopique du bore se fait par mesure du rapport entre les ions $\text{Cs}_2^{11}\text{BO}_2^+$ et $\text{Cs}_2^{10}\text{BO}_2^+$, dont les masses respectives sont 309 et 308. Le VG Sector ne permet pas la mesure de masses si élevées avec la tension d'accélération fixée de façon standard à 10 kV. Afin de contourner ce problème, nous avons diminué cette tension à 6 kV, ce qui fait correspondre les masses 308 et 309 aux masses 229.2 et 230, respectivement.

Après la procédure de chauffage, on observe en général de premiers signaux aux masses 301 et 303 (soit 225 et 227 dans notre cas) sur le multiplicateur d'électrons Daly situé en position centrale. Ces ions correspondant aux isotopes du chlore provenant de l'acide chlorhydrique ajouté lors de la reprise du résidu (ions $\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ et $\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$). Le filament est ensuite chauffé par pas légers de quelques mA et est focalisé régulièrement afin de détecter le plus tôt possible l'émission des ions correspondant aux masses 308 et 309. Lorsque l'intensité du signal à la masse 309 excède 6 V, le multiplicateur d'électrons sature, et l'analyse se poursuit donc sur la cage de Faraday H2 (High 2, correspondant au détecteur pour masses « hautes ») où l'on retrouve les isotopes aux masses 230 et 229.2.

Le choix de faire l'analyse uniquement sur la cage H2 a été initialement justifiée par le fait que les ions analysés ont des masses très élevées et que les échantillons peuvent potentiellement endommager cette partie du système. L'analyse d'autres éléments pourrait donc potentiellement en être affectée. Durant ce travail, toutes les déterminations de rapport isotopique du bore ont donc été réalisées sur H2. Après 3 ans, plus de 200 analyses ont été effectuées. Afin de tester leur impact sur la cage de Faraday H2, des mesures de standard de Sr habituellement réalisées sur le détecteur central ont été faites sur H2, et aucun manque de sensibilité ou perte de gain n'a été observé lors de ces tests, ce qui indique qu'il n'y a pas de contre-indication à analyser les isotopes du bore sur d'autres détecteurs du VG Sector comme du Triton Finnigan.

L'acquisition proprement dite se fait par blocs de 10 cycles. Chaque cycle mesure successivement le bruit de fond à la masse 228.5, le $\text{Cs}_2^{10}\text{BO}_2^+$ à la masse 229.2 et le $\text{Cs}_2^{11}\text{BO}_2^+$ à la masse 230. Chaque premier cycle de chaque bloc est précédé d'une étape de focalisation du signal et de recentrage des pics. En moyenne, 12 à 15 blocs sont nécessaires pour acquérir une mesure précise, c'est-à-dire avec une erreur interne inférieure à 0.015 %. La durée totale d'acquisition à partir du premier bloc est d'environ 90-120 minutes. Il a été observé que les mesures de rapports isotopiques d'échantillons issus de fusion alcaline offre une meilleure stabilité du signal que lors d'analyses d'eaux naturelles. La Fig.10 représente une mesure typique de 250 ng de B du standard NIST SRM 951.

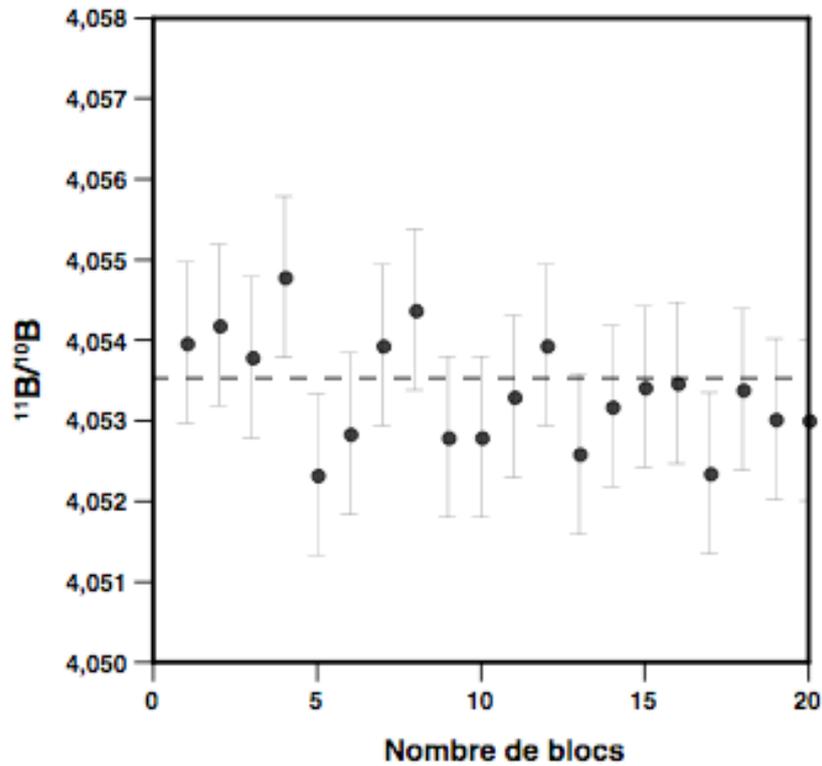


Fig.10: Evolution du rapport isotopique du bore en fonction du nombre de blocs lors de la mesure du standard NIST SRM 951. La ligne discontinue indique la moyenne.

- Reproductibilité de la mesure du rapport isotopique en dépôt direct

Avant chaque session de mesure du rapport isotopique d'échantillons par P-TIMS sur le VG Sector du LHyGeS, le rapport isotopique de 250 ng de standard NIST SRM 951 déposés directement sur un filament de tungstène est mesuré afin de vérifier le parfait fonctionnement du spectromètre avant analyse d'une composition isotopique inconnue. La valeur moyenne du rapport isotopique du NIST SRM 951 dépôt direct est $4,0534 \pm 0,00145$ ($\pm 2\sigma$; $n=31$), ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature et la valeur certifiée (Xiao et al., 1988 ; Leeman et al., 1991 ; Lemarchand et al., 2002).

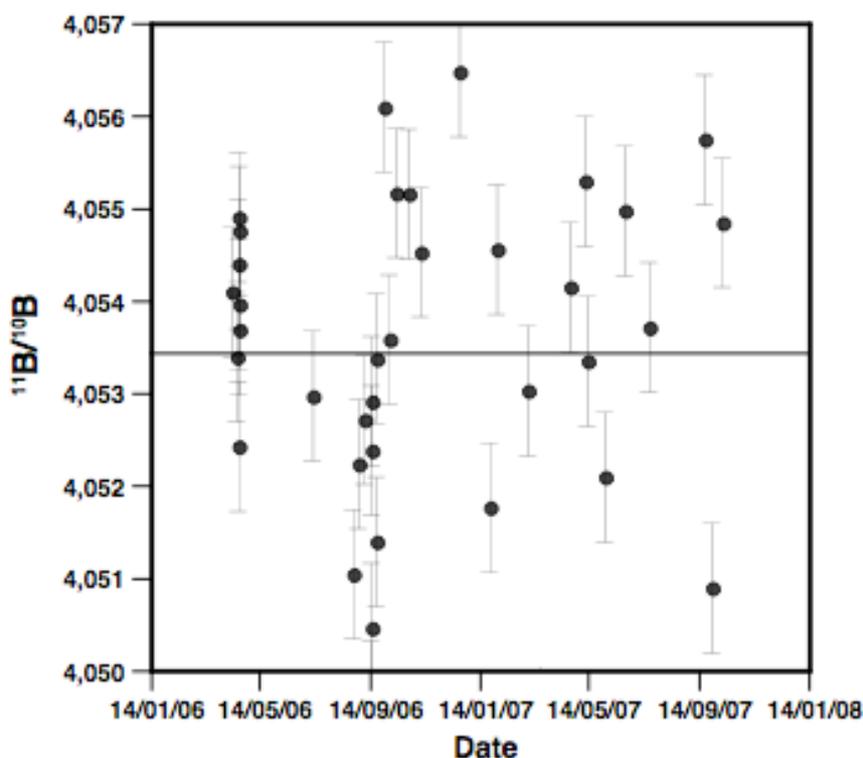


Fig. 11: Reproductibilité du protocole de séparation/purification pour le standard NIST SRM 951 en dépôt direct.

3. Séparation et purification chimique du bore

3.1. La résine Amberlite IRA 743

Les eaux naturelles contiennent une grande variété d'éléments, en particulier des alcalins et alcalino-terreux sources de complication lors d'analyses au spectromètre de masse car ils peuvent se substituer au Cs dans la molécule Cs_2BO_2^+ et donc diminuer le signal tout en créant des ions de composition isotopique en B différente. Il est donc nécessaire d'obtenir une solution d'acide borique pure avant dépôt et analyse. Les résines échangeuses d'ions ont été largement utilisées et développées de manière à purifier et séparer certains éléments des autres à des rendements proches de 100% sans fractionnement. La résine Amberlite IRA 743 a été fabriquée dans ce but pour le bore au début des années 60 pour répondre à une double exigence industrielle. La première a été de purifier le bore pour son utilisation comme capteur

de neutrons dans les centrales nucléaires et la seconde pour l'agronomie où le bore joue un rôle important dans le développement des plantes dont la fenêtre entre carence et toxicité est très étroite. Le résultat de ces recherches a été l'élaboration d'une résine présentant une telle affinité pour le bore que son utilisation en a rapidement été spécifique (Fig. 12).

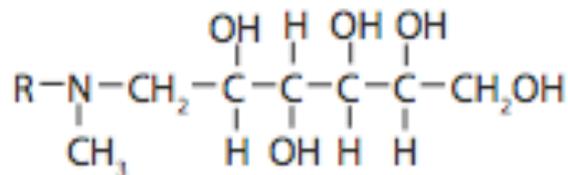


Fig.12 : Représentation schématique de la résine Amberlite IRA 743.

R représente le squelette polystyrène.

Elle est constituée d'un squelette de polystyrène sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels amine tertiaire N-méthylglucamine- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_5$. Les groupements amine tertiaire sont des acides faibles de $\text{pK}_a \approx 7$. Ceci implique que la résine se comporte comme un échangeur d'anion à des pH inférieurs à 7. A des $\text{pH} \geq 7$, la résine pourra complexer le bore selon la réaction :

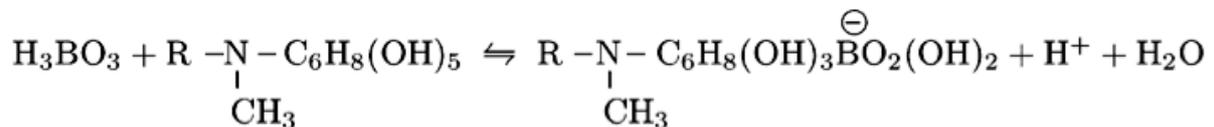


Fig.13: Réaction d'adsorption du bore sur la résine Amberlite IRA 743.

D'après Lemarchand et al. (2002).

Si on regarde en détail le mécanisme de cette réaction, c'est en fait l'ion borate qui est fixé sur les sites hydroxylés selon la réaction selon le schéma de la Fig.14.

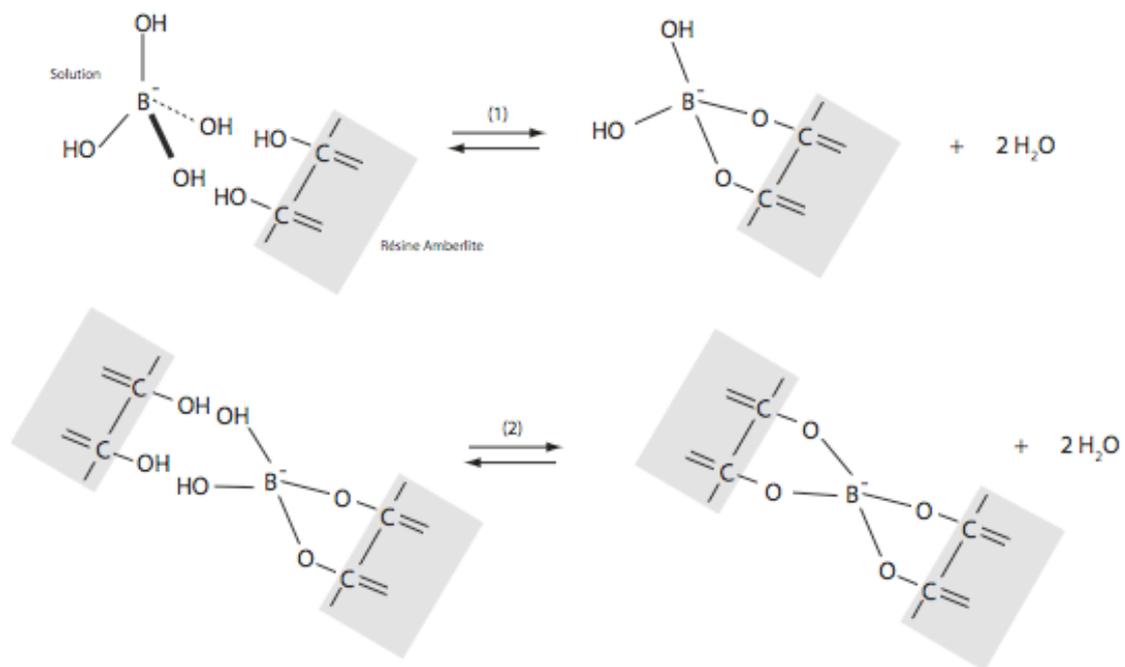


Fig.14: Etapes détaillées de la réaction d'adsorption du bore sur la résine Amberlite IRA 743.

Les réactions (1) et (2) mettent en évidence que seul l'ion borate est fixé sur la résine. Cela implique que la réaction d'adsorption va déplacer l'équilibre (3) entre l'ion borate et l'acide borique vers la droite et va donc libérer des protons en solution. En pratique, il est effectivement observé une légère baisse lors de la purification et séparation du bore d'échantillons naturels sur la résine Amberlite IRA 743.

A $pH < 7$, la résine devient échangeuse d'anions et va désorber le bore. Ce sont donc les groupements hydroxyles qui régissent l'adsorption/désorption du bore dans ce mécanisme. Les fonctions amines donne également un caractère échangeur d'anions, mais dans le cas de la chimie du bore elle est probablement source de difficultés analytiques : elle peut potentiellement complexer la matière organique et rendre la résine moins efficace.

La garantie d'obtenir une solution d'acide borique pure et non fractionnée par rapport à l'échantillon initial exige un rendement de 100 %. Lemarchand et al. (2002) ont publié une étude concernant l'efficacité et les précautions indispensables à son utilisation. Les variations du K_d de la résine en fonction du pH est présenté dans la Fig.15 a. et b.

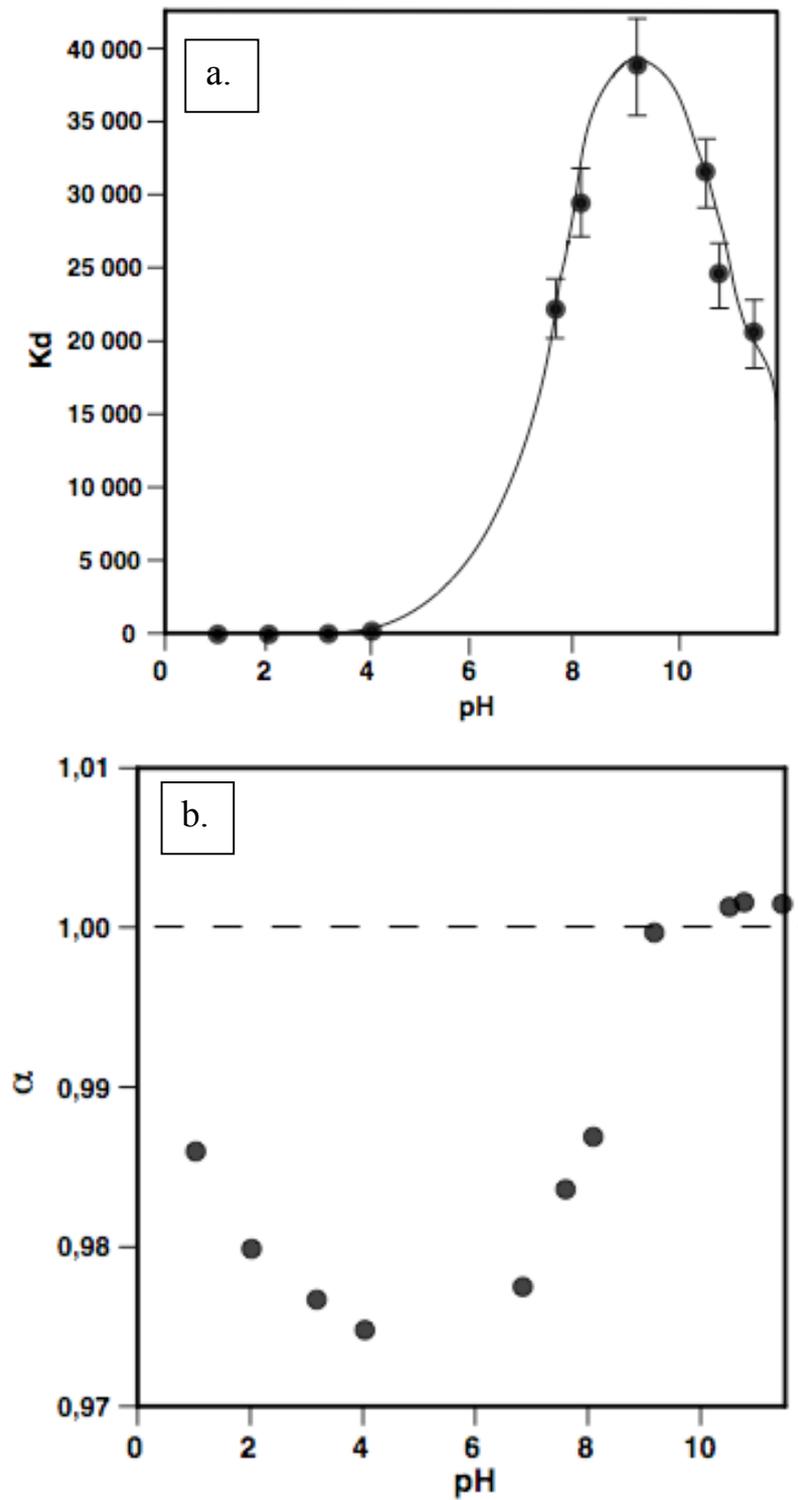


Fig.15 : Propriétés de la résine Amberlite IRA 743 : a. Variation en fonction du pH du coefficient de partition (K_d) entre le bore fixé sur la résine et le bore restant en solution ; b. Variation en fonction du pH du coefficient de fractionnement α entre la résine et le bore à l'équilibre en solution.

Il apparaît ici que la valeur du pH nécessaire à une séparation optimale doit être située entre 7 et 9. Le fractionnement entre le bore fixé et le bore restant en solution en cas de perte (rendement < 100 %) est lui aussi fortement lié au pH et reste une propriété sensible dans la gamme de pH utilisée dans ce protocole.

Cette méthode de séparation est donc une technique robuste de séparation et purification du bore mais reste très délicate, en particulier à cause de la nécessité d'un rendement de 100 % et de la potentielle présence de matière organique provenant de la dégradation naturelle de la résine Amberlite IRA 743. De plus, comme présenté dans le paragraphe suivant, il a été nécessaire d'adapter le protocole classique de séparation du bore de solutions naturelles pour celles issues de fusion alcaline.

3.2. Protocole

Les réactifs nécessaires sont l'eau Milli-Q (conductivité inférieure à 0.18 mΩ), l'acide chlorhydrique bi-distillé, une solution de NaOH (0.5 M, préalablement purifiée par un passage sur la résine Amberlite IRA 743) et de NaCl (0.6 M, ajustée à un pH de 8 avec la soude purifiée). Le type de protocole dépend de la nature de l'échantillon. Pour une eau naturelle, il nécessite 3 colonnes successives d'Amberlite IRA 743 de volume 50, 10 et 3 µl dont le double but est de concentrer l'échantillon et de le purifier. Dans le cas de solutions de lavages de cake de fusion alcaline, le protocole est différent et exige une étape de séparation sur résine cationique supplémentaire. Les tableaux 1 et 2 détaillent les différentes étapes de ces deux protocoles.

Etape	Réactif	Volume (μL)
<i>Amberlite 50 μL</i>		
Conditionnement	H ₂ O	5 x 100
Introduction	7 \leq pH \leq 9	\leq 500 mL à pH=8
Lavage	H ₂ O	2 x 100
	NaCl 0.6 M pH 8	2 x 100
	H ₂ O	2 x 100
Elution	HCl 0.1 M	5x 100
Ajustement du pH	NaOH 0.5 M	\approx 100
<i>Amberlite 10 μL</i>		
Conditionnement	H ₂ O	2 x 100
Introduction	7 \leq pH \leq 9	600
Lavage	H ₂ O	50
	NaCl 0.6 M pH 8	50
	H ₂ O	2 x 50
Elution	HCl 0.1 M	2 x 50
Ajustement du pH	NaOH 0.5 M	\approx 20
<i>Amberlite 3 μL</i>		
Conditionnement	H ₂ O	2 x 20
Introduction	7 \leq pH \leq 9	120
Lavage	H ₂ O	2 x 20
Elution	HCl 0.2 M	2 x 20

Tab. 1 : Protocole de séparation/purification du bore sur Amberlite IRA 743 pour des solutions naturelles.

Etape	Réactif	Volume (μl)
<i>Amberlite 10 μL</i>		
Conditionnement	NaOH pH = 10.5	2 x 100
Introduction	pH > 10	500 à 1000
Lavage	H ₂ O	1 x 50
	NaCl 0.6 M pH 8	1 x 50
	H ₂ O	2 x 50
Elution	HCl 0.5 M	1 x 50
	HCl 0.1 M	1 x 100
<i>AG 50W-X8 100 μL</i>		
Conditionnement	HCl 0.1 M	5 x 100
Introduction	pH 1	150
Lavage	HCl 0.1 M	6 x 50
Ajustement du pH	NaOH 0.5 M	≈ 60
<i>Amberlite 10 μL</i>		
Conditionnement	H ₂ O	2 x 100
Introduction	7 ≤ pH ≤ 9	≈ 360
Lavage	H ₂ O	1 x 50
	NaCl 0.6 M pH 8	1 x 50
	H ₂ O	2 x 50
Elution	HCl 0.5 M	1 x 50
	HCl 0.1 M	1 x 100
Ajustement du pH	NaOH 0.5 M	≈ 60
<i>Amberlite 3 μL</i>		
Conditionnement	H ₂ O	2 x 20
Introduction	7 ≤ pH ≤ 9	120
Lavage	H ₂ O	2 x 20
Elution	HCl 0.5 M	1 x 20
	HCl 0.1 M	1 x 20

Tab. 2: Protocole de séparation/purification du bore sur Amberlite IRA 743 pour des solutions issues de fusion alcaline au K₂CO₃.

4. Reproductibilité de la mesure du rapport isotopique du standard NIST SRM 951 après passage sur la résine Amberlite IRA 743

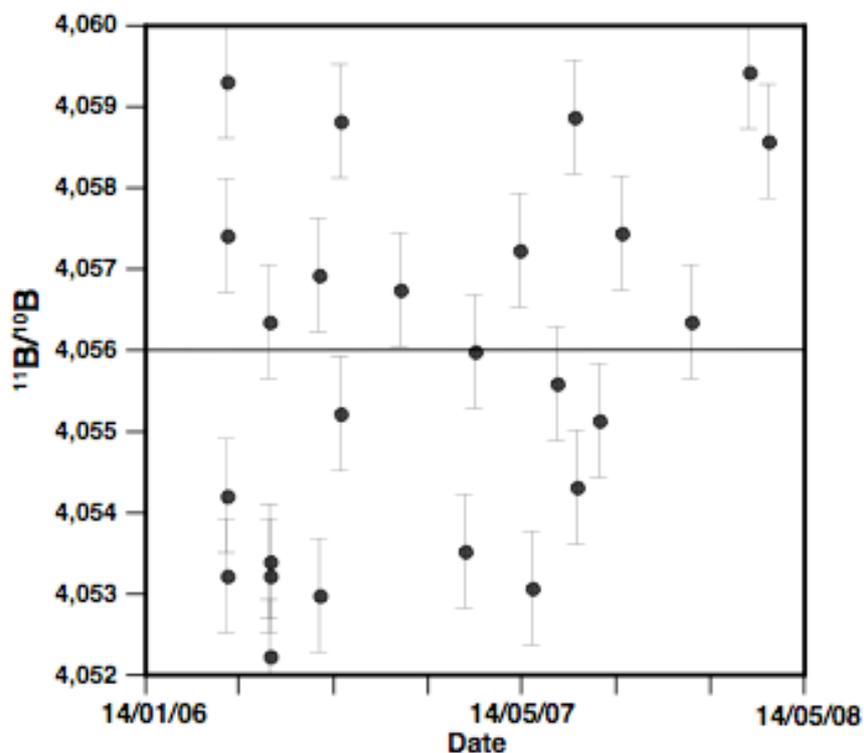


Fig.16: Reproductibilité de la mesure du standard NIST SRM 951 après passage sur résine Amberlite IRA 743.

Afin de tester la reproductibilité de la procédure de séparation/purification sur Amberlite IRA 743 décrite dans la partie précédente, plusieurs mesures de rapport isotopique par P-TIMS ont été effectuées après passage de 250 ng du standard NIST SRM 951 sur l'ensemble du protocole adapté pour le bore des eaux naturelles. Le rapport isotopique moyen mesuré est de $4,0554 \pm 0,0027$ ($\pm 2\sigma$; $n=22$, Fig.16). C'est cette valeur qui servira de référence pour l'ensemble des rapports isotopiques mesurés dans les échantillons.

Il est à noter que cette valeur est 0.5 % plus haute que la moyenne obtenue pour le même standard en dépôt direct cf. partie 2.2.). L'ensemble du protocole de séparation/purification du bore sur résine Amberlite IRA 743 implique un rendement de 100 %, car une perte de la quantité initiale de bore de la séparation induit obligatoirement un fractionnement. Cependant, un rendement parfait de 100% n'est pas réalisable. Il est donc possible qu'une perte de quelques % du bore initial, en l'occurrence de bore ^{10}B , soit à l'origine de cette différence.

5. Extraction du bore d'échantillons solides par fusion alcaline

5. 1. Protocole

L'analyse du bore dans les phases solides nécessite la mise en solution du bore qu'elles contiennent. Pour la plupart des éléments, la dissolution des phases solides se fait par attaque de mélanges d'acides (HCl, HF, HNO₃, HClO) et/ou par l'eau oxygénée en cas de présence de matière organique. Cette méthode entraîne de dégagements gazeux sources d'importantes pertes de bore dues à sa volatilisation (en particulier H₃BO₃) qui peut s'accompagner de forts fractionnements (Ishikawa and Nakamura, 1990; Xioa *et al.*, 1997).

Nous avons donc opté pour la fusion alcaline au K₂CO₃. Tonarini *et al.* (1997) ont observé lors de l'utilisation de cette méthode des rendements parfois inférieurs à 90% mais sans fractionnements isotopiques. Musashi *et al.* (1989) ont testé plusieurs types de fondants et de rapports échantillon/fondant et ont aboutis aux mêmes conclusions. Chetelat *et al.* (2005) ont modifié le protocole de Tonarini *et al.* (1997) pour aboutir à des rendements proches de 99.9 % avec une très bonne reproductibilité du rapport isotopique mesuré ($\pm 0,5 \text{ ‰}$). C'est ce protocole qui nous avons repris et qui est présenté ici.

-Fusion et lavage

Les échantillons analysés lors de cette étude ont des teneurs élevées en bore allant de 10 à 200 ppm. Le choix de la quantité initiale d'échantillon détermine le volume de solution qui sera ultérieurement utilisé lors de l'étape de purification sur résine. Il s'est avéré que pour des volumes supérieurs à 1 mL, la forte charge en différents éléments des lessivats de résidus de fusion entraîne des problèmes d'écoulement et de colmatage au sommet des colonnes. Nous avons testé l'ensemble du protocole fusion/séparation sur résine pour différentes quantités d'échantillon initiales, et une moyenne de 50 mg d'échantillon permet d'introduire sur colonne entre 0.3 et 0.8 mL qui ne pose aucun problème lors de l'étape d'introduction.

Nous utilisons un rapport rapport fondant/échantillon de 5/1 ; il faut donc en général 250 mg de K₂CO₃ pour 50 mg d'échantillon. La poudre d'échantillon et le fondant sont mélangés et broyés dans un mortier en agate, puis transférés dans un creuset en Pt, lequel est placé dans un four à 950°C pendant 15 minutes. A la sortie du four, le résidu est repris dans 2 à 3 mL d'eau et laissé à température ambiante pendant une dizaine de minutes pour s'assurer que l'ensemble du solide a été repris. La suspension solide est transférée dans un Savillex en

téflon de 10 mL et placée sur une plaque à 60°C jusqu'à évaporation à sec (environ une journée). Le résidu sec est repris dans 1 mL d'eau, transféré dans un tube à centrifugation et placé dans un bac à ultrasons chauffés à 65 °C pendant 30 minutes. L'ensemble est centrifugé et le surnageant est récupéré dans un Savillex de 10 mL. Les phases d'ultrasons et de centrifugation sont répétées deux nouvelles fois avec 1 mL d'eau. On obtient donc au final entre 5 et 6 mL de solution basique. La répétition de ces étapes de lavage des résidus de fusion alcaline a pour but d'extraire le maximum du bore contenu dans la phase solide. Chetelat et al. (2005) calculèrent qu'en théorie 99 % du bore est récupéré en solution au bout du troisième lavage selon l'équation :

$$\eta = x_1 / (1 + x_1) + [1 / (1 + x_1)] * \sum x / (1 + x)^i$$

où η est le rendement de la procédure d'extraction, $x_1 = (\text{masse de bore passée en solution}) / (\text{masse de précipité} * \text{coefficient de partage entre liquide et solide})$ et i le $i^{\text{ème}}$ lavage. En pratique, ils mesurèrent que 96 à 99 % du bore total initialement présent en solution est effectivement extrait du solide vers le liquide. Les mesures de concentration par ICP-MS au LHyGeS de la phase solide obtenue après cette procédure d'extraction ont montré qu'il n'y reste effectivement pas de bore en quantités détectables.

5.2. Rendements et reproductibilité de la procédure d'extraction/purification des échantillons solides

Le niveau de contamination en Bore a été mesuré plusieurs fois pour l'ensemble de la procédure de mise en solution de roche par fusion alcaline. Cela intègre les 250 mg de K_2CO_3 , la fusion a proprement parlé dans le four la procédure de lavages successifs du résidu de fusion et la mesure de concentration par ICP-MS. La contamination totale se situe entre 10 et 60 ng ($n=9$), ce qui compte pour environ 5 % du bore total apporté par les échantillons. Cette proportion reste faible et nous n'avons pas appliqué de correction systématique qui prenne en compte cette contamination.

Afin de tester la reproductibilité de la procédure de fusion alcaline suivie du protocole de séparation et purification sur résine, nous avons utilisé le standard de roche JB-2 (concentration certifiée : 30 ppm) ainsi que le standard de feuilles de vignes SRM-1515 (concentration certifiée : 28 ppm). Comme évoqué précédemment, la fusion à haute température s'accompagne de dégagement gazeux entraînant potentiellement une perte de bore. La mesure répétée de ces standards indique un rendement reproductible de $75,5 \pm 4 \%$.

Nous constatons donc effectivement une perte systématique de bore mais qui semble être assez reproductible. Les mesures de concentration en bore seront donc systématiquement corrigées en multipliant par 1,245 pour prendre en compte ce rendement incomplet. Cette correction génère une erreur systématique qui n'est pas négligeable mais qu'il nous est impossible d'améliorer dans l'état actuel de développement de la méthode. La Fig.17 représente la reproductibilité des analyses répétées des concentrations de divers échantillons issus de fusions alcalines (standards JB-2, SRM 1515, échantillons de terre fine du bassin du Strengbach et fractions granulométriques). Celle-ci est estimée inférieure à 10%.

Standard	Rendement de la procédure de fusion alcaline (%)
JB-2	73
	82
	82
	72
	79
	70
	77
SRM-1515	71
	75
	74
	75
Moyenne	75,5 (±4)

Tab.3: Rendement de la procédure d'extraction du bore par fusion alcaline au K_2CO_3 pour le standard de roche JB-2 et le standard de végétation SRM-1515.

Contamination	B (ng)
1	13,7
2	28,1
3	45,9
4	50,4
5	35,3
6	50
7	54
8	59,6
9	55,3
Moyenne	44

Tab.. 4: Mesures de la contamination en bore de protocole d'extraction du bore par fusion alcaline.

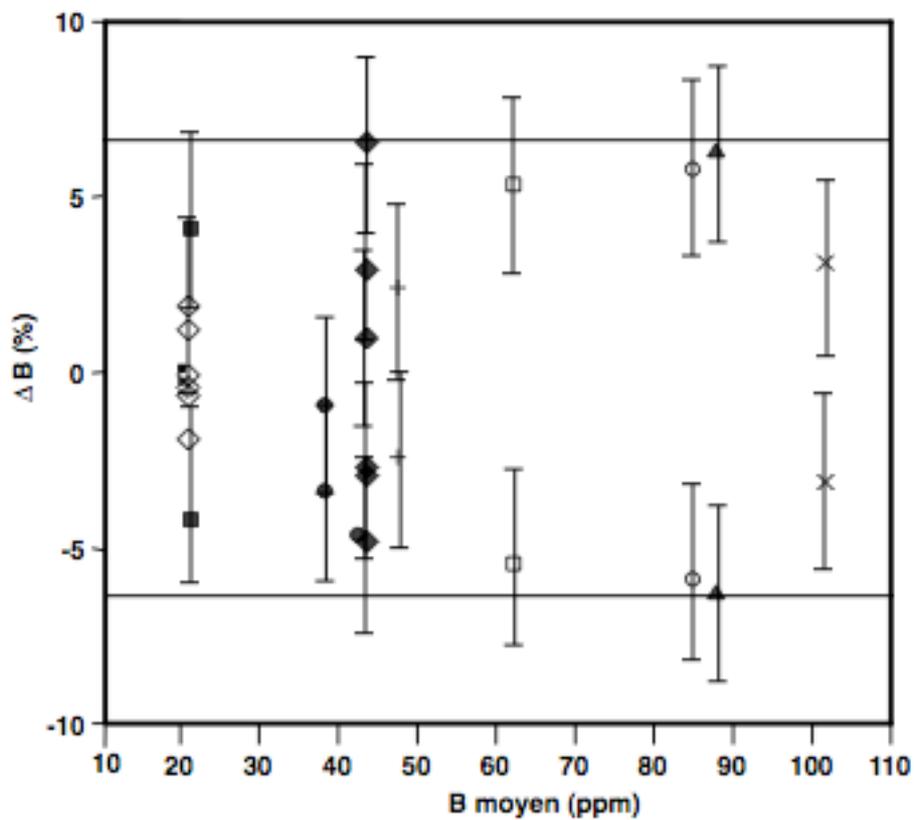


Fig.17: Reproductibilité de la mesure de concentration en bore d'échantillons solides issus de fusion alcaline au K_2CO_3 .

Le protocole de séparation/purification n'est pas le même pour des échantillons solides que pour des eaux naturelles. Il implique une fusion, des lavages et des étapes différentes de purifications sur résines. De plus, il a été démontré précédemment que ladite fusion entraîne une perte conséquente de bore, pouvant potentiellement fractionner l'échantillon restant dans le creuset et entraîner un biais. Nous avons donc analysé plusieurs fois un standard de roche JB-2 (basalte tholéitique), dont le rapport isotopique a été présenté à plusieurs reprises dans la littérature (Nakamura *et al.*, 1992; Tonarini *et al.*, 1997). La composition moyenne mesurée est de 6,71 ‰ (± 0.7 , 2s ; n=8 ; cf. Tab.5) qui est très similaire aux valeurs publiées (Nakamura *et al.*, 1992; Tonarini *et al.*, 1997). Ces résultats démontrent que la perte de bore causée par la fusion alcaline n'entraîne aucun fractionnement isotopique notable, ce qui peut s'expliquer par la très haute température à laquelle se fait fusion (950 °C), diminuant presque complètement les fractionnements observés entre le bore évaporé et le bore restant dans le creuset. Ces fractionnements s'avèrent en revanche très conséquents à basses températures, ce qui explique dans notre protocole l'arrêt immédiat des étapes d'évaporation à l'instant où le résidu est sec.

JB-2	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
1	6,21
2	8,03
3	6,61
4	5,85
5	6,66
6	6,24
7	6,71
8	7,40

Tab.5: Mesures du rapport isotopique du standard de roche JB-2 après passage par le protocole de séparation/purification.

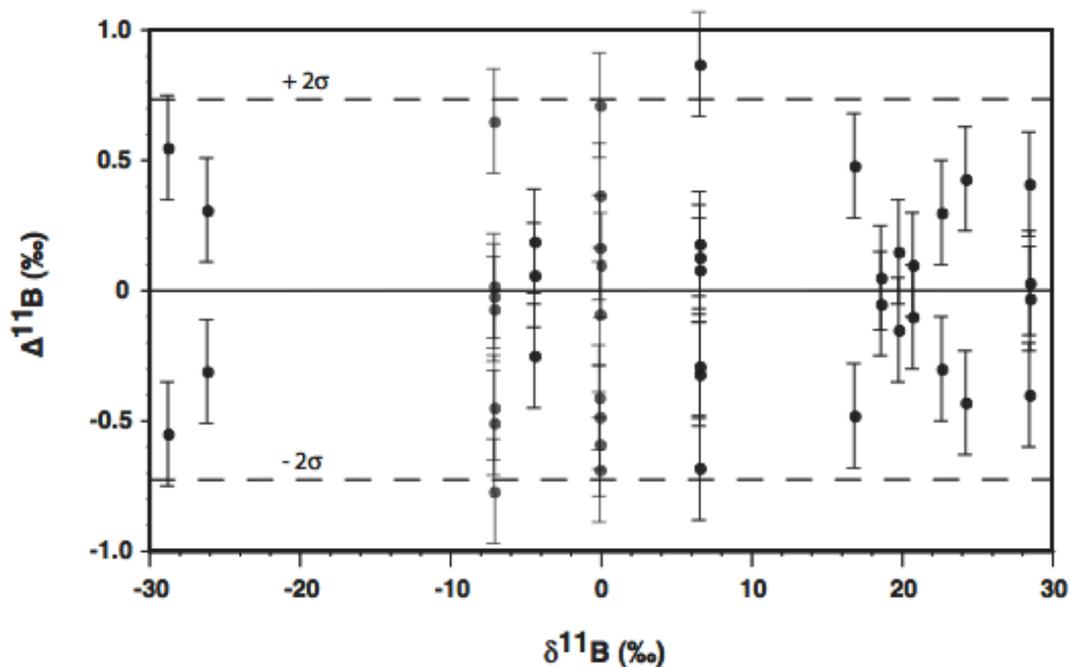


Fig.18 : Reproductibilité de la mesure du rapport isotopique du bore sur échantillons issus de fusion alcaline au K_2CO_3 en fonction de la composition isotopique des échantillons. Ce graphique montre que la reproductibilité de la mesure ne dépend pas de la nature de l'échantillon.

6. Analyses des éléments majeurs dans les solutions

Le laboratoire de Chimie des Eaux du Centre de Géochimie de la Surface permet de mesurer un grand nombre de caractéristiques chimiques comme l'alcalinité, le pH, le COD, éléments majeurs, éléments traces. La partie suivante ne se focalisera que sur la description des méthodes ayant permis de déterminer les données qui ont servi dans le cadre de cette étude.

Le pH

Le pH est mesuré au Centre de Géochimie de la Surface avec un pH-mètre Meterlab® PHM210, sur lequel l'étalonnage se fait avec deux solutions tampons SCOTT dont le pH est certifié à 4,00 et 7,00 à 25°C avec une précision de $\pm 0,02$. Chaque mesure est réalisée deux à trois fois. La mesure gardée est leur valeur pondérée. L'incertitude est estimée à 1%.

Le carbone organique dissous

Le COD est déterminé par combustion catalytique à 680°C sur un analyseur de Carbone Shimadzu TOC 5000A. La mesure présentée est la valeur pondérée de deux à trois mesures consécutives. La limite de détection est de l'ordre de 0,1ppm et l'incertitude de 5%.

Les cations majeurs

Les concentrations en ions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (Hitachi Z-8200). Les interférences (phosphates, sulfates, Aluminium, Silice,...) sont contournés par l'utilisation d'1 ml de solution de lanthane (à 5% dans l'HCl) pour 10ml d'échantillon.

L'acide orthosilicique et l'ammonium

Les concentrations en H₄SiO₄ et NH₄⁺ sont déterminés par colorimétrie sur un Technicon Autoanalyser II pour des longueurs d'onde de 660 nm (bleu). Pour ce premier, on forme un complexe avec le molybdate d'ammonium et le fer ferreux. Pour l'ammonium, il s'agit d'un complexe avec du salicylate de chlore. La limite de détection est de 0,001mmol/l et l'incertitude de 5%.

Les anions majeurs

Les concentrations en ions Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ et PO₄³⁻ sont déterminées par chromatographie ionique sur un Dionex 4000i équipé d'une colonne de résine anionique AS11. Le gradient de NaOH utilisé pour l'élution des anions est de 0,5 à 38 mmol/l. La limite de détection est de 0,001ml/l et l'incertitude de 5%.

7. Développement de la détermination du rapport isotopique du bore par thermo-ionisation négative

7.1. Introduction

La première partie de ce travail de thèse a consisté à développer les techniques de mesure de rapport isotopique du bore par thermo-ionisation négative au LHyGeS. De nombreux travaux recensent des mesures des isotopes du bore par thermo-ionisation sous la forme d'ions négatifs BO_2^- parmi lesquels figurent des contributions majeures dans notre compréhension des variations passées du pH des océans (Duchateau and De Bièvre, 1983; Heumann and Zeininger, 1985; Vengosh *et al.*, 1989; Leeman and P.J., 1991; Barth, 1997; Barth, 1998a; Barth, 1998b; Pearson and Palmer, 2000; Hönisch and Hemming, 2004; Kasemann *et al.*, 2005). Cette méthode est particulièrement efficace dans le sens où elle présente un très grand rendement d'ionisation et donc nécessite très peu d'échantillon. Cependant, elle a le gros désavantage de présenter une très forte discrimination de masse durant l'analyse qu'il n'est pas possible de corriger de façon interne, et d'être de plus affectée par une interférence isobare (CNO^-) à la masse correspondant au ^{10}B si des traces de matière organique figurent sur le filament. Pour contourner ces difficultés, deux études ont été publiées ces dernières années et présentent des approches différentes. La première a consisté à analyser la masse 45 (principalement composée de l'ion $^{11}\text{B}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^-$) et donc de mesurer le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ à travers le rapport des masses 45/43. Cette approche repose sur l'idée d'ajouter artificiellement des isotopes au bore et tenter de corriger la discrimination de masse en fixant une valeur *a priori* pour le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Shen and You, 2003). Cette méthode nécessite une procédure de dépôt très particulière qui est en réalité peu reproductible et pas applicable de façon satisfaisante à l'analyse en routine des isotopes du bore. La seconde approche consiste en l'évaporation totale de façon à collecter la totalité des ions émis et donc de reconstruire en fin de mesure la composition isotopique de l'échantillon (Foster *et al.*, 2006). Cette dernière méthode a été appliquée sur des échantillons de carbonate et semble donner des résultats très satisfaisants pour des masses de bore de l'ordre de quelques centaines de pg de bore. Cependant, à l'heure actuelle aucun de ces développements ne permet de s'affranchir de l'interférence isobare, ce qui rend impossible la mesure de bore à partir de solution naturelle et délicate la mesure après purification chimique sur la résine Amberlite 743, qui se dégrade légèrement avec le temps et à la lumière en produisant des composés organiques.

Le LHyGeS dispose d'un Triton Thermo Finnigan, sur lequel les isotopes du bore peuvent être analysés par thermo-ionisation négative (ions $^{10}\text{BO}_2^-$ et $^{11}\text{BO}_2^-$); il nous a donc

semblé intéressant de tester les différentes approches décrites dans la littérature. L'ambition était double : nous voulions analyser des solutions de sol et avons donc un intérêt évident à tenter de réduire au maximum la masse d'échantillon nécessaire pour une analyse d'une part, et simplifier la procédure et réduire le temps d'analyse en vue d'un suivi temporel de nombreux échantillons d'autre part. Dans cette optique, les deux approches proposées dans la littérature ont été explorées en tentant de les adapter à l'étude d'échantillons contenant des traces de matière organique.

Dans un premier temps, nous avons testé la méthode par évaporation totale en tentant de déterminer les caractéristiques d'une interférence isobare liée à la présence matière organique. Dans un deuxième temps, nous avons tenté de confronter la mesure des masses 42 et 43 à celles correspondant aux combinaisons avec les isotopes de l'oxygène 44 et 45. Dans les deux cas, la préparation de l'échantillon et son dépôt ont subi la même procédure qui est présentée dans ce qui suit.

7.2. Préparation, dépôt et introduction de l'échantillon

Nous détaillons ici les différents tests effectués afin d'établir un protocole reproductible de mesures d'eaux naturelles par évaporation totale. Plusieurs types de dépôts ont été envisagés dans le cadre de ce développement. L'analyse de foraminifères possède l'avantage d'être sa propre matrice (CaCl_2) sans avoir à ajouter un activateur supplémentaire. La nature de nos échantillons étant différente ici et surtout très diluée, il a d'abord été nécessaire de mettre au point une méthode de dépôt sur le filament qui garantisse le plus fort rendement d'ionisation et le moins de discrimination de masse possibles. Le choix des activateurs a demandé de nombreux tests, parmi lesquels CaCl_2 , NaCl , KCl , Na_2CO_3 et de l'eau de mer purifiée (après passage sur colonne d'Amberlite IRA 743). L'efficacité de ces activateurs ainsi que leurs contaminations ont été estimées par des mesures répétées de 50 pg de bore provenant de la solution standard NIST SRM 951 ainsi que de l'eau de mer non purifiée déposés sur ces activateurs. La première phase du développement a consisté à obtenir un signal suffisamment stable et durable pour arriver à l'épuisement complet du bore présent initialement sur le filament.

Le KCl et le Na_2CO_3 se sont avérés inutilisables, aucun signal exploitable n'étant observé quelle que soit la température du filament qui est atteinte. Le NaCl , quant à lui, permet d'obtenir un signal mesurable mais à un niveau de contamination extrêmement élevé

allant jusqu'à 12 000 cps, bien au-delà des valeurs de contamination acceptables pour de si petites quantités de bore à analyser. Même purifiée à partir de la résine Amberlite, les niveaux de contamination induits par l'utilisation de l'eau de mer restent trop élevés. C'est pourquoi il a été testé de purifier ces activateurs par passage dans un dégazeur avant le dépôt de l'échantillon. Cette idée est venue de l'observation faite qu'après une mesure par évaporation totale, une grande quantité d'activateur est encore présente sur le filament. L'évaporation totale consommant tout le bore présent initialement sur l'échantillon, le résidu solide restant sur le filament est donc ce qu'il reste de l'activateur initial dépourvu de traces de bore.

Une fois la matrice d'eau de mer déposée, les filaments sont donc dégazés selon un protocole légèrement différent de celui utilisé pour le dégazage « standard », et quelques microlitres d'échantillon sont déposés sur ces activateurs une fois la procédure de purification par dégazage terminée. Cette technique ne permet cependant pas de réduire de manière satisfaisante la quantité de bore que contient l'eau de mer purifiée.

Il s'est avéré que le seul activateur permettant d'obtenir un signal satisfaisant en qualité et en durée est un mélange de KCl et d'eau de mer purifiée. Cette dernière étant présente en quantité moindre que si elle était l'unique activateur, ce mélange présente une contamination acceptable pour la mesure de quelques dizaines de pg de Bore. De même façon que la thermo-ionisation positive, un ajout de mannitol à l'activateur apporte une stabilité non négligeable au signal. Ces nombreux essais ont donc permis de mettre en place le protocole complet suivant.

Un volume d'échantillon naturel contenant 150 pg de bore (quelques dizaines de μl) est mélangé avec 20 μl d'une solution de KCl, mannitol et eau de mer purifiée diluée (de concentrations respectives 250 ng/mL, 2 $\mu\text{L/mL}$ et 600 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$). L'ensemble est évaporé en système clos à 60°C dans un Evapoclean® et immédiatement retiré de la plaque chauffante une fois le résidu sec afin d'éviter toute évaporation de bore. Ce risque de perte est cependant grandement diminué par la présence de mannitol en solution, ce qui rend cette étape beaucoup moins critique que lors de la phase de microsublimation décrite dans la partie analytique (Chapitre 2). Le résidu sec est récupéré avec 2 μL de d'eau ultra pure puis l'ensemble est déposé sur un filament de Re zone-refined préalablement dégazé.

Il est donc à noter que l'échantillon n'a pas subi de purification chimique et que l'ensemble de la préparation de l'échantillon a duré environ les 90 minutes nécessaires à la préparation du mélange B+activateur et à son évaporation.

Le spectromètre de masse Thermo Finnigan Triton est utilisé en mode « négatif » qui inverse le champ magnétique et la tension d'accélération (fixée à 10 kV). Tout d'abord, l'inversion de la tension d'accélération par rapport au mode « positif » fait que les électrons émis lors du chauffage du filament sont accélérés vers la fente qui fait la jonction entre la source et le tube du spectromètre. Les électrons ainsi émis sont très énergétiques et risquent d'endommager physiquement la fente s'ils devaient l'atteindre. Un petit aimant fourni par les fabricants du spectromètre de masse est alors placé entre les plaques de focalisation pour dévier la trajectoire des électrons. Cependant, il s'est avéré que l'aimant proposé ainsi que son support produisaient un champ magnétique dans la source suffisamment fort pour dévier également les ions BO_2^- et donc produire un tri des ions dans le faisceau qui a eu pour conséquence de rendre le rapport isotopique mesuré très sensible à la focalisation. Une rehausse de l'aimant de 8 mm a résolu le problème.

7.3. L'évaporation totale

7.3.1. Principe et méthode

Le principe de l'évaporation totale est simple, il consiste à chauffer le filament sur lequel est déposé l'échantillon, de conserver le signal à son minimum (typiquement 10 mV) le temps de procéder à la focalisation du faisceau d'ions et au centrage des pics et enfin de démarrer l'acquisition. Le courant du filament est ensuite ajusté de sorte à atteindre un signal cible (souvent fixé à 10 V) puis de laisser l'échantillon s'épuiser en bore. Le rapport isotopique évolue continuellement au cours de la mesure à cause de la discrimination de masse. La Fig.19 représente l'évolution idéale du signal et de son rapport isotopique au cours de la mesure d'une solution de standard. Un avantage majeur est que très peu de bore est nécessaire pour cette analyse, environ 100 pg, ce qui est 1000 fois inférieur à la quantité nécessaire pour une analyse par PTIMS (voir chapitre 2 de ce mémoire). À l'inverse, une quantité trop importante de bore analysé conduirait à un temps d'analyse très long pour attendre l'épuisement complet du signal. Le défaut de cette qualité est qu'une si faible quantité de bore analysé interdit toute procédure de purification chimique qui entrainerait un niveau de contamination incompatible avec la détermination de rapports isotopiques justes.

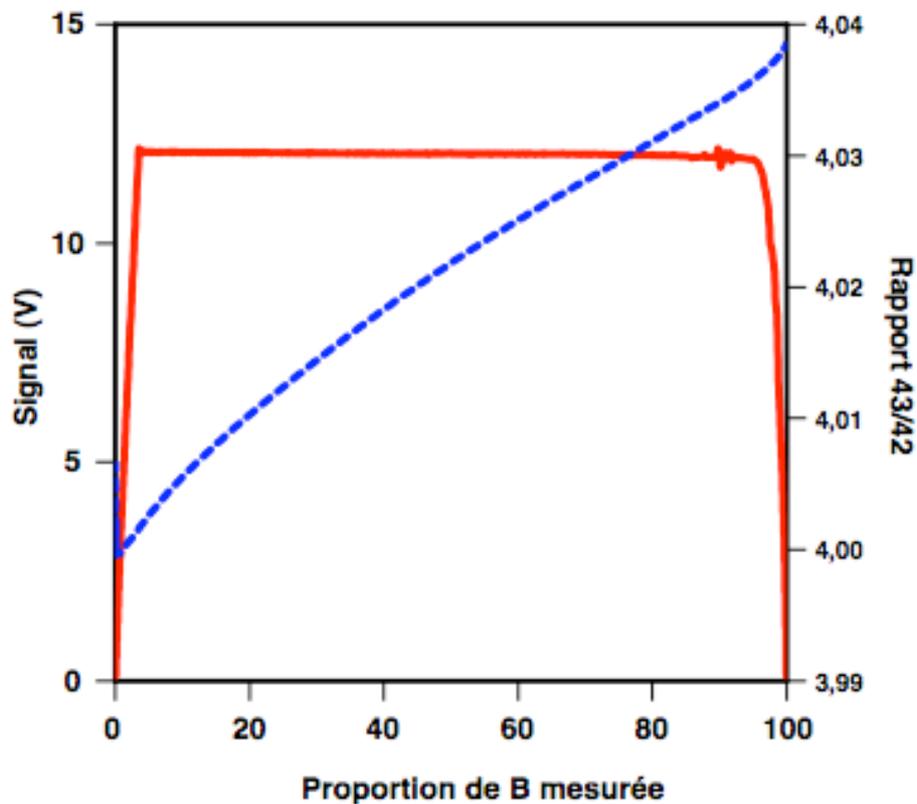


Fig. 19: Evolution idéale d'une mesure de rapport isotopique du standard NIST SRM 951 par évaporation totale. La courbe en trait continu décrit l'évolution du signal analysé exprimé en volt. La courbe en pointillés représente l'évolution du rapport isotopique cumulé. On observe que les ions légers sont émis au début de mesure, ce qui se traduit par une augmentation progressive du rapport isotopique mesuré en fonction de la fraction de bore restant sur le filament.

L'évaporation totale nécessite de mesurer l'intégralité des signaux correspondant au ^{10}B (masse 42) et ceux au ^{11}B (masse 43). Le filament est donc tout d'abord chauffé par pas légers afin de détecter les premiers signaux à la masse 43 sur le multiplicateur d'électron (SEM). Quand le signal excède la valeur de 10 000 cps, la mesure se poursuit avec les cages de Faraday et l'acquisition est immédiatement débutée.

Par cette méthode, la quantité de bore perdue le temps de la focalisation et dont le rapport isotopique n'aura pas été mesuré est infime comparée à celle effectivement intégrée au cours de la mesure à venir. Elle n'a donc pas d'incidence sur la valeur finale.

Le logiciel de pilotage du spectromètre de masse fourni par Finnigan permet d'adapter la tension du filament selon l'intensité du signal enregistré. Celle-ci est fixée à un maximum

de 10 V, et la température d'ionisation est donc automatiquement augmentée ou diminuée de sorte que toute variation du flux d'ions provenant de la source soit compensée. Classiquement, le signal diminue au cours d'une mesure à cause de l'épuisement progressif de la quantité de bore présente sur le filament.

7.3.2. Résultats

Les mesures ont été faites sur 3 types d'échantillons : le standard NIST SRM 951, l'eau de mer et une eau de rivière collectée à l'exutoire du bassin versant du Strengbach prélevé le 03/03/06. Nous avons donc ici trois échantillons très différents du point de vue de leur matrice chimique et de leur rapport isotopique en B.

La Fig.20 présente ces résultats en terme de variation ($\Delta^{11}\text{B}$) des rapports isotopiques mesurés autour de la moyenne des échantillons d'un même type. Une dispersion de 6 ‰ ($\pm 2\sigma$) peut se produire d'une mesure à l'autre quelle que soit la nature de l'échantillon. Gardant ce résultat, il faudrait analyser environ 30 fois chaque échantillon afin d'aboutir une précision statistique satisfaisante, ce qui n'apparaît donc pas comme une solution viable. Ce résultat donne donc à cette technique une reproductibilité largement insuffisante si l'on veut étudier les fractionnements isotopiques du bore dans des systèmes naturels. Nous sommes ici loin de la reproductibilité présentée par l'analyse directe des carbonates par évaporation totale ($\pm 0,7$ ‰) sans qu'il n'apparaisse de différence évidente dans le protocole de mesure au delà de la nature de l'activateur. Rappelons que pour notre cas, l'ajout de CaCl_2 sur le filament n'a pas été concluant.

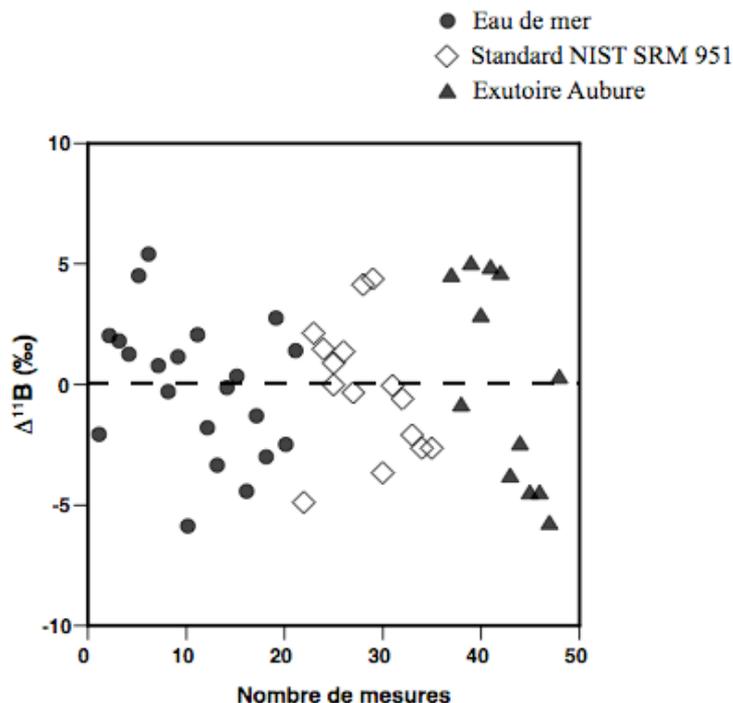


Fig.20: Reproductibilité des mesures de rapports isotopiques réalisés par la méthode d'évaporation totale NTIMS.

Pour la grande majorité des mesures que nous avons effectuées, l'évolution du rapport isotopique au cours de la mesure n'a pas suivi le cas idéal présenté dans la Fig. 19, mais elles ont plutôt montré une nette tendance à la décroissance du rapport isotopique vers la fin de la mesure (voir la Fig. 21). Cette décroissance nous a suggéré la présence d'une contamination organique provenant de l'échantillon ou du spectromètre de masse lui même. Cette contamination se traduirait alors par la formation d'ions CNO^- dont la masse 42 interfère avec la mesure du ^{10}B . Cette interférence est classiquement décrite dans la littérature citée en introduction de ce chapitre. Afin de tester cette hypothèse, nous avons ajouté de l'acide nitrique sur le filament au moment du dépôt ce qui a pour conséquence d'augmenter la quantité d'azote sur le filament et donc de faciliter d'autant la formation de composés CNO. Le résultat est illustré dans la Fig. 21d, et montre une très nette décroissance avec le temps du rapport des masses 43/42. À noter également la baisse très significative du rapport isotopique mesuré par rapport à la mesure de standard réalisée en l'absence d'acide nitrique (Fig. 21a).

Ce résultat va dans le sens d'une interférence sur la masse 42 de plus en plus marquée à mesure que le réservoir de bore sur le filament s'épuise. À ce stade, nous pouvons donc observer la présence de cette interférence. Nous avons alors décidé d'aller un peu plus loin dans la tentative de quantification et donc de correction de cette interférence.

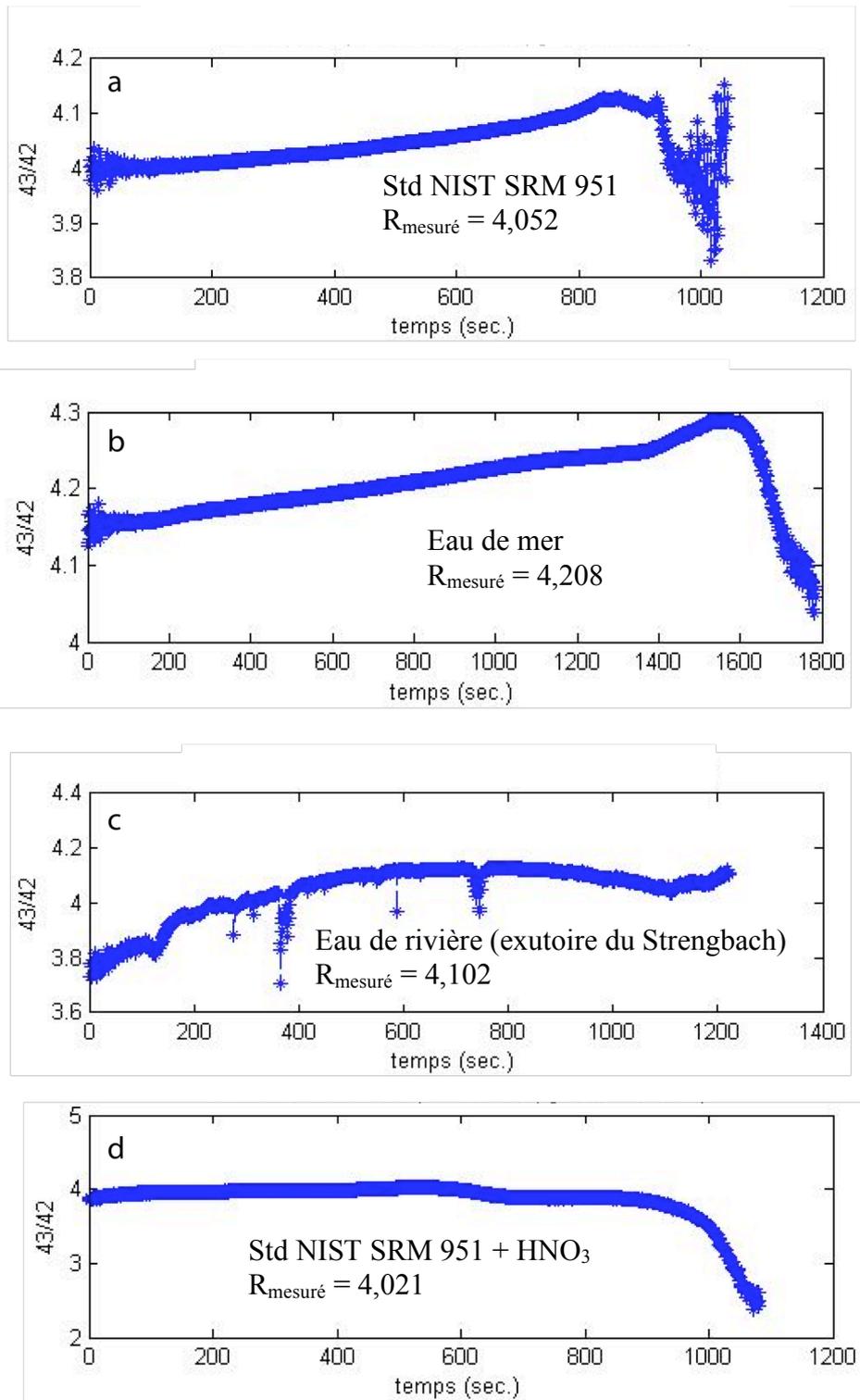


Fig.21: Évolution au cours du temps de la mesure du rapport des masses 43/42 à partir d'une solution de standard NIST SRM 951 (a), d'eau de mer (b), de rivière (c) et de standard mélangé à de l'acide nitrique (d). Par comparaison avec la situation idéale représentée dans la Fig. 1 il est observé une tendance à la diminution du rapport des masses 43/42 vers la fin de la mesure qui est interprétée comme l'augmentation relative de l'interfère insobare à la masse 42 par rapport au signal émis par les isotopes du bore (masses 42 et 43)

Pour cela, nous avons systématiquement comparé la courbe décrite par l'évolution du rapport isotopique tel que mesuré à partir de nos échantillon naturels à la courbe idéale décrite dans la Fig. 19. Nous avons fait l'hypothèse que l'interférence organique était négligeable en début de mesure et qu'elle augmentait progressivement avec le temps et avec l'augmentation de température du filament au cours de la mesure. Nous avons alors apporté un soin très particulier à la reproductibilité de la procédure de dépôt puis de chauffage en début de mesure. Nous avons alors rédigé un programme dont le but était de définir les déviations de la mesure en cours par rapport au cas idéal. La sortie graphique de ce programme est proposée dans la Fig. 22 et montre qu'une interférence de quelques mV en forme de cloche est calculée en fin de mesure. L'intensité du signal ainsi calculé est retranché au reste de la mesure afin d'obtenir un rapport que nous supposons être celui du bore. Cette méthode a été appliquée sur de nombreux échantillons de composition isotopique connue (NIST SRM 951 et eau de mer) ainsi que sur un échantillon d'eau de rivière naturelle (exutoire du Strengbach).

Les résultats de ces mesures répétées montrent que dans la très grande majorité des cas, le calcul met en évidence l'existence d'une déviation significative par rapport à une forme idéale. Malheureusement, le rapport isotopique mesuré après correction s'est avéré d'une pauvre reproductibilité et de valeurs qui semblaient être trop basses de façon systématique. Il est à noter que pour les échantillons de composition isotopique connue, cette méthode n'a jamais fourni de valeur supérieure à la valeur vraie.

Nous concluons donc que cette approche n'est pas satisfaisante et que la raison provient certainement d'une détermination incorrecte de l'interférence qui a toutes les chances d'être présente dès le début de la mesure. D'autre part, rien dans cette méthode ne permet d'appréhender l'évolution « instrumentale » du rapport isotopique. Nous avons donc rapidement abandonné cette approche.

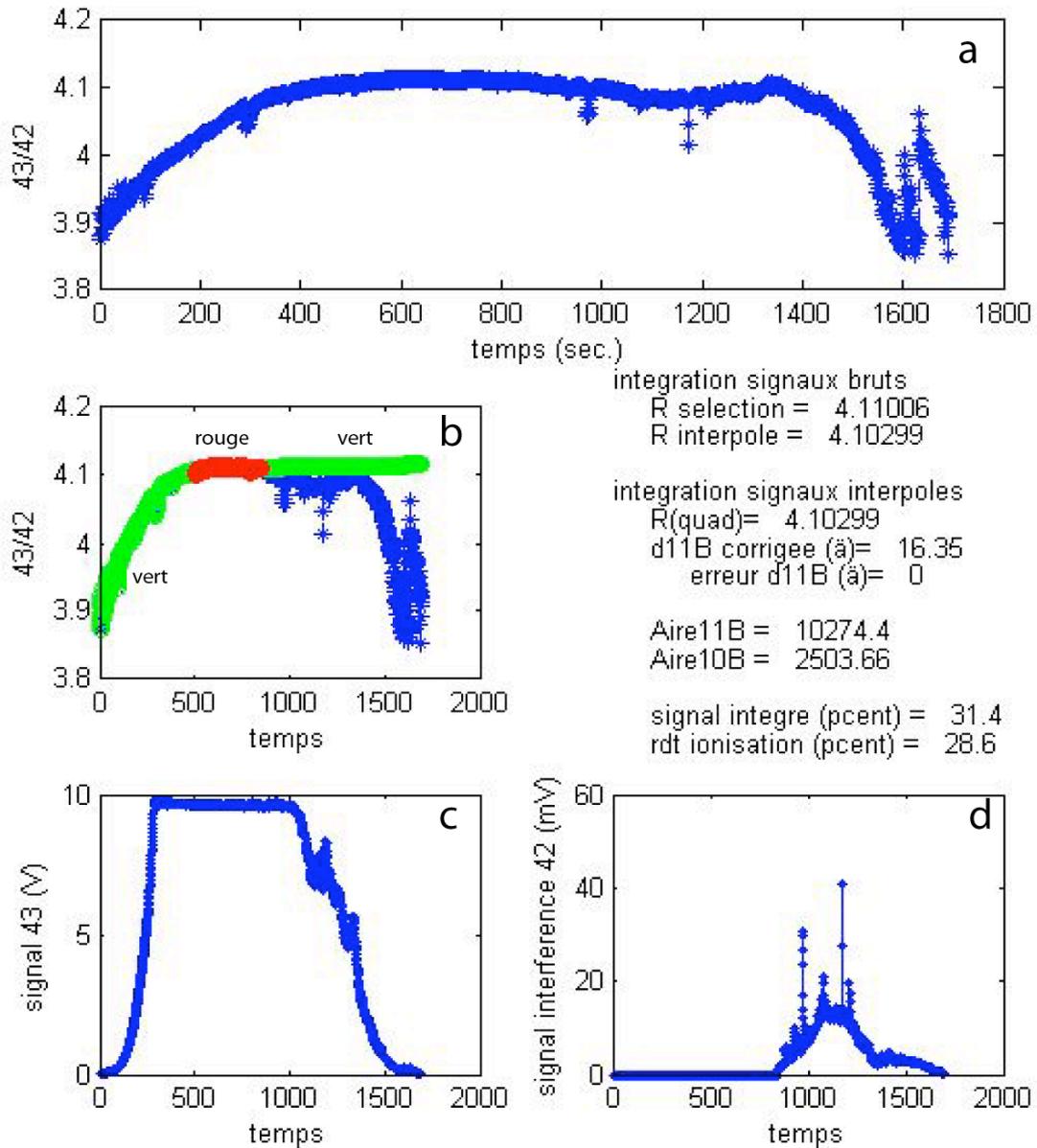


Fig.22: Sortie graphique du programme de traitement des données obtenues par le spectromètre de masse pour un échantillon de rivière collectée à l'exutoire du Strengbach. a) évolution dans le temps du rapport des signaux enregistrés aux masses 43 et 42. b) sélection des mesures (en rouge) qui servent à la définition du comportement idéal (en vert). c) enregistrement du signal à la masse 43. d) calcul de la déviation par rapport au cas idéal.

7.3.3. Le cas des échantillons de l'aquifère du Wyodak-Anderson Coal Bed (WACB).

Malgré les problèmes de manque de reproductibilité que présente la méthode d'évaporation totale, particulièrement affectée par l'interférence isobare (contamination organique) comme décrit précédemment et dans la suite de ce chapitre, un type particulier d'échantillons a permis d'en faire l'analyse avec une reproductibilité satisfaisante et donc d'acquérir des données exploitables. L'explication de cette observation réside dans le fait qu'il s'agit d'échantillons d'eau provenant d'aquifères profonds extrêmement enrichis en bore (environ 100 ppb, cf. Chapitre 5). De plus, la nature de ces eaux profondes en font des échantillons peu enrichis en composés organiques. Le ratio B / interférence organique est donc très élevé comparé à des échantillons tels que l'exutoire du bassin versant du Strengbach ou des solutions de sol, rendant ce problème de reproductibilité grandement amoindri. Le Tab.6 recense les données acquises sur les eaux du WACB par évaporation totale ainsi que leur reproductibilité. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit qu'il s'agit ici d'un cas particulier d'échantillons et que les problèmes de mesures restent majeurs dans les autres cas rencontrés.

Echantillon	Distance (km)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)			Moyenne	$2\sigma/(\sqrt{n})$
		#1	#2	#3		
S1	0	7,21	3,31	3,4	4,6	2,57
W1	10	23,4	24,9	-	24,1	1,50
W2	22	20,39	-	-	20,4	-
W3	30	21,9	24	-	23	2,10
W4	48	12,86	17,4	-	15,13	4,54
W5	53	12,78	13,98	15,22	14	1,41
W6	76	19,04	-	-	19,04	-
W7	98	20,88	19,8	20,16	20,3	0,64
W8	101	23,3	17,19	18,8	19,8	3,66
W9	102	26,9	-	-	26,9	-

Tab.6: Compositions isotopiques, duplicatas, moyennes et écarts-type (n étant le nombre de duplicatas) des échantillons du WACB mesurés par évaporation totale. L'exploitation de ces données est présentée dans le chapitre 5.

7.4. Combinaison avec les masses 44 et 45

7.4.1. Principe et méthode

La détermination du rapport des signaux collectés aux masses 43 et 42 résulte, nous l'avons dit, de la combinaison des effets de la discrimination de masse et de l'interférence

isobare. Pour quantifier chacun des deux phénomènes et espérer aboutir au rapport isotopique “vrai” du bore contenu dans l’échantillon étudié, il faut donc pouvoir déterminer à la fois la contribution de l’un et l’autre. Pour cela, nous avons analysé toutes les masses correspondant aux combinaisons des isotopes formant les ions BO_2^- et CNO^- . Les masses 43 et 42 sont mesurées avec des cages de Faraday, les masses 44 et 45, quant à elles, sont mesurées à l’aide du multiplicateur d’électrons (SEM) placé en position axiale. Comme le spectromètre de masse du laboratoire ne contient qu’un seul SEM, les deux séquences suivantes sont donc nécessaires:

	H4	H3	H2	H1	SEM	L1	L2	L3	L4
Séquence 1					44	43			
Séquence 2					45		42		

L’ensemble de la procédure de dépôt et d’introduction de l’échantillon est identique à la méthode d’évaporation totale présentée précédemment. La différence réside au moment du chauffage du filament et au début de l’acquisition qui commence lorsqu’un signal 2V est obtenu à la masse 43. L’acquisition est effectuée sur plusieurs centaines de cycles, environ 200 cycles idéalement.

7.4.2. Caractérisation de l’interférence

Pour aller plus loin dans l’étude de l’interférence isobare il nous est apparu nécessaire de faire intervenir les combinaisons isotopiques des différents composés présents sur le filament et susceptibles de produire un signal aux masses du bore.

Le Tab.7 recense l’ensemble des ions mesurés aux masses 42, 43, 44 et 45. L’abondance naturelle de chaque isotope X dans l’espèce Y (notée ici Ab_X^Y) est utilisée de façon à calculer l’abondance statistique des différents ions :

$$Ab_{11B^{16}O_2}^{BO_2} = Ab_{11B}^{BO_2} \cdot \left(Ab_{16O}^{BO_2} \right)^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$Ab_{11B^{18}O^{16}O}^{BO_2} = 2 \cdot Ab_{11B}^{BO_2} \cdot Ab_{18O}^{BO_2} \cdot Ab_{16O}^{BO_2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Masse	42	43	44	45
Ions	$^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2$ 0,198	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2$ 0,797	$^{10}\text{B}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ $7,56 \cdot 10^{-4}$	$^{11}\text{B}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 0,003
		$^{10}\text{B}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ $1,49 \cdot 10^{-4}$	$^{11}\text{B}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ $6 \cdot 10^{-4}$	$^{10}\text{B}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ $2,84 \cdot 10^{-6}$
	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 0,983	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ 0,00037	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ 0,00188	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ $6,88 \cdot 10^{-6}$
		$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 0,0036	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ $1,35 \cdot 10^{-6}$	$^{13}\text{C}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ $1,52 \cdot 10^{-8}$
		$^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 0,0109	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ $4,14 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 7 : Abondance relative des espèces aux différentes masses mesurées. Les espèces encadrées sont celles dont l'abondance est susceptible d'être détectable par NTIMS.

Certains ions comme $^{13}\text{C}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ ayant des abondances naturelles relatives extrêmement faibles ($2 \cdot 10^8$ fois moins abondantes que l'espèce $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$), leur probabilité d'être une source d'interférence isobare est donc quasiment nulle d'autant plus que l'émission d'ions CNO^- reste également très faible devant celle des ions BO_2^- . Au regard du Tab. 2, nous pouvons donc clairement identifier que :

- La masse 42 est sujette à un problème potentiel créé par cette interférence ;
- La masse 43 ne semble pas susceptible d'être perturbée au-delà de la contribution de ^{17}O qui est déjà corrigée de façon systématique ;
- La masse 44 est une combinaison équiprobable des deux isotopes du B mais est également la seule masse, autre que 42, sur laquelle l'émission d'ions CNO^- puisse avoir une influence sur le signal enregistré ;
- La masse 45 correspond exclusivement à l'ion $^{11}\text{B}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Ainsi on obtient le schéma simplifié suivant :

$$\frac{s43}{s42} = \frac{{}^{11}\text{B}}{{}^{10}\text{B} + \text{int}_{42}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{s45}{s43} = 2 \times \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad \text{duquel on peut déduire : } \frac{{}^{17}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{s45}{s44} = \frac{2 \cdot {}^{11}\text{B} \cdot \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}}{2 \cdot \left({}^{10}\text{B} \cdot \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} + {}^{11}\text{B} \cdot \frac{{}^{17}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right) + \text{int}_{44}} \quad (\text{Eq. 7})$$

avec :

$$\text{int}_{44} = \frac{Ab_{18\text{O}}^{\text{CNO}}}{Ab_{16\text{O}}^{\text{CNO}}} \cdot \text{int}_{42} \quad (\text{Eq. 8})$$

où s42, s43, s44 et s45 sont les signaux reçus respectivement aux masses 42, 43, 44 et 45 ; int₄₂ et int₄₄ sont la contribution des ions CNO⁻ aux 42 et 44 respectivement. Compte tenu de la faible contribution relative des ions CNO⁻, l'approximation supplémentaire est faite que sa composition isotopique est constante au cours de la mesure et d'un échantillon à l'autre. Le choix des rapports 43/42, 45/43 et 45/44 a été fait de sorte à tenter d'isoler au maximum chacune des origines des signaux afin de mieux les déterminer.

7.4.3. Discrimination de masse

La discrimination de masse résulte d'un rendement d'ionisation différent entre deux molécules possédant plusieurs isotopes. Au début de l'analyse, les ions de plus faible masse isotopique sont préférentiellement ionisés, enrichissant par bilan en isotope lourd le réservoir de cet élément sur le filament. À mesure que l'acquisition progresse, le rapport isotopique mesuré montre donc un enrichissement progressif en isotopes lourds.

De façon très classique, l'évolution d'un rapport des isotopes X/Y au cours d'une mesure par TIMS est décrite par une loi exponentielle de la forme :

$$\left. \frac{X}{Y} \right|_{\text{vrai}} = \left. \frac{X}{Y} \right|_{\text{mesuré}} \cdot \left(\frac{mX}{mY} \right)^{\beta} \quad (\text{Eq. 9})$$

où mX et mY désignent respectivement les masses molaires des isotopes X et Y , et où β est le facteur exponentiel qui varie au cours de la mesure. Nous pouvons alors déduire de façon théorique une courbe qui décrit avec une assez bonne précision l'évolution d'un rapport isotopique de masses données au cours d'une mesure.

L'idée est ici de suivre l'évolution du rapport des masses 45/43 qui décrit uniquement l'évolution des isotopes de l'oxygène, d'en déduire une valeur de β pour chaque cycle ou bloc mesuré en supposant une valeur connue ou arbitraire du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Cette valeur est alors celle qui caractérise l'évolution de la mesure au temps correspondant à l'enregistrement du cycle ou du bloc et que l'on peut appliquer au rapport du bore pour en déterminer le rapport « vrai ».

7.4.4. Résultats et discussion

La Fig. 23 montre l'évolution conjointe des rapports des signaux enregistrés aux masses 45/43 et 43/42 pour un échantillon d'eau de mer contenant 50 pg de B. Cette figure montre très clairement que la corrélation entre ces deux rapports de signaux est très proche d'une discrimination de masse de type exponentielle. La courbe théorique est construite autour de la valeur moyenne des deux rapports. Il reste évidemment à fixer ou à déterminer par une autre manière la composition isotopique de l'oxygène (ici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ correspondant au rapport des masses 45/43).

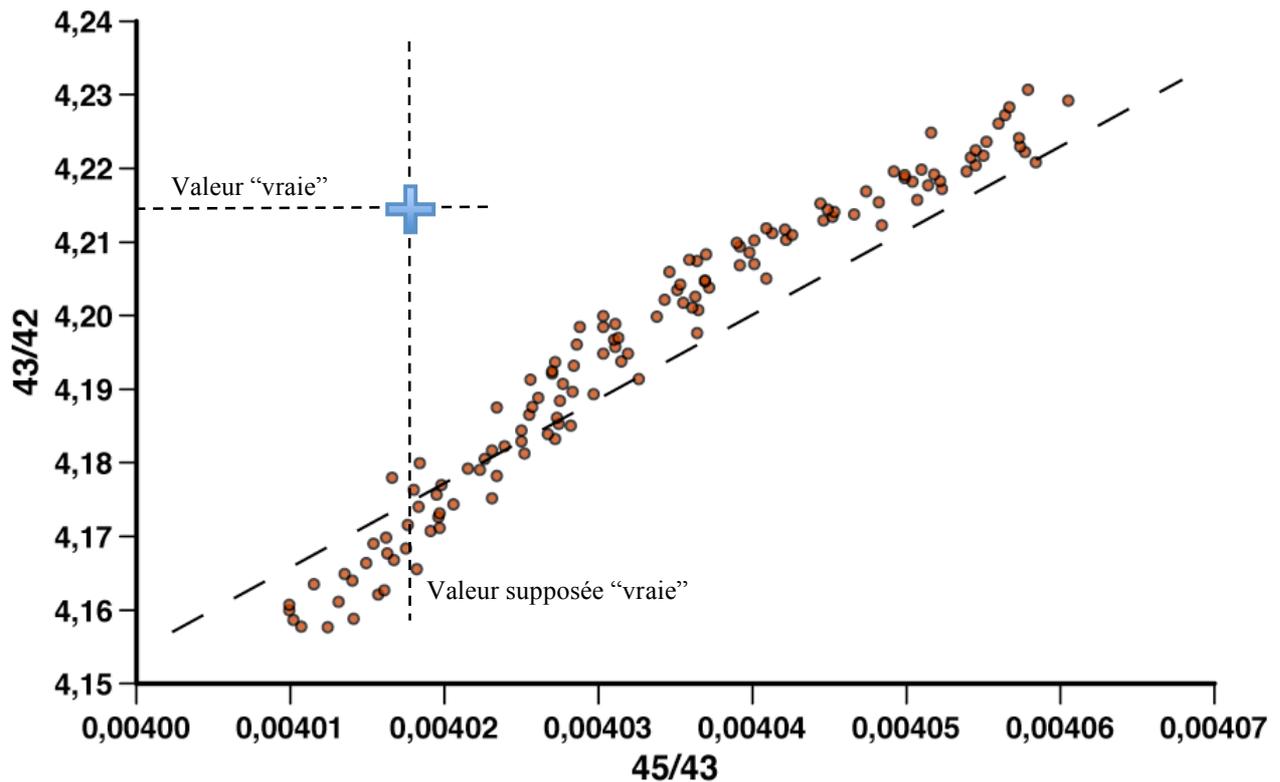


Fig. 23: Évolution comparée des rapports des signaux enregistrés aux masses 45/43 et 43/42 pour tous les cycles d'une mesure de 50 pg d'eau de mer déposée suivant la procédure décrite précédemment. La droite pointillée représente la discrimination de masse théorique qui passe par la moyenne des rapports mesurés. Il est à noter que la courbe décrite par les mesures des cycles n'intercepte pas la valeur supposée « vraie » de l'échantillon représentée par la croix.

Afin de mettre plus en évidence graphiquement l'interférence isobare, nous allons par la suite représenter le rapport 43/42 en fonction du rapport 45/44. La Fig. 24 représente l'ensemble des cycles mesurés pour une solution standard. La droite de discrimination de masse est représentée avec une incertitude de $\pm 1\%$ pour montrer le niveau de précision à atteindre. Nous avons également tracé la droite théorique qui montre le résultat d'une interférence, celle-ci affectant à la fois les masses 42 et 44. Nous observons très clairement dans ce cas que l'ensemble des cycles est très proche de la droite de discrimination de masse, bien que certains aient tendance à dériver vers de valeurs isotopiques basses qui suggèrent fortement la présence d'une interférence. D'une manière générale, les mesures réalisées à partir de solution standard montre relativement peu de signe d'interférence sur ce genre de diagramme.

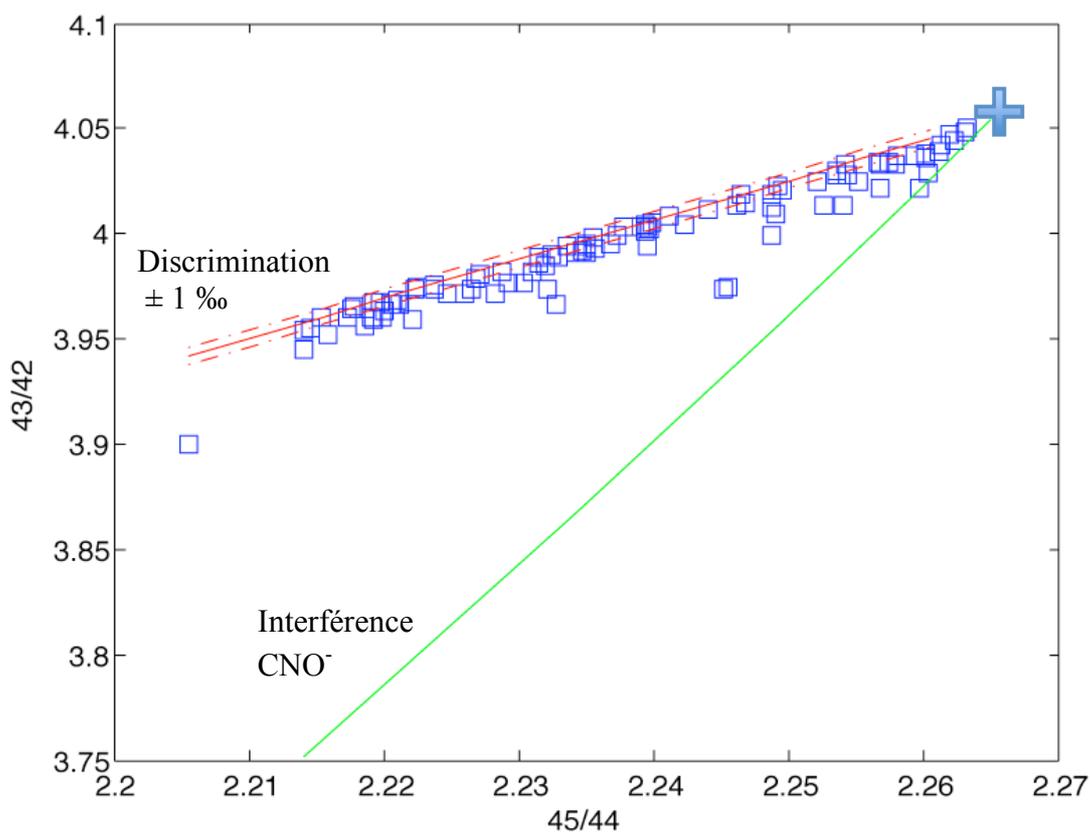


Fig. 24: Évolution comparée des rapports des signaux enregistrés aux masses 45/43 et 43/42 pour une solution standard NIST SRM 951. La croix représente la valeur vraie de la solution standard. La droite représentant l'interférence a été calculée théoriquement en ajoutant une valeur croissante pour celle-ci en respectant les abondances isotopiques des différents isotopes qui la compose.

Pour le cas des échantillons d'eau de rivière, les représentations graphiques ont généralement montré des comportements significativement différents, où les rapports mesurés étaient généralement plus proches de la droite théorique définie pour l'interférence. La Fig.25 en illustre un exemple à partir d'une eau collectée à l'exutoire du Strengbach. Les droites de discrimination et d'interférence ont été placées arbitrairement car la composition isotopique du bore dans l'échantillon n'est pas connue. Il faut donc ici ne comparer que les pentes de ces droites. Nous observons généralement pour les échantillons d'eau naturelle que les cycles ou blocs s'alignent fréquemment plus proche de la droite de discrimination que ne le font les mesures de la solution standard. Ceci suggère qu'une faible quantité de composés organiques peut suffire à affecter de façon significative les mesures isotopiques par TIMS et que la source

organique provient majoritairement de l'échantillon plutôt que de la source du spectromètre de masse à travers d'éventuelles remontées de graisse provenant du système de pompage.

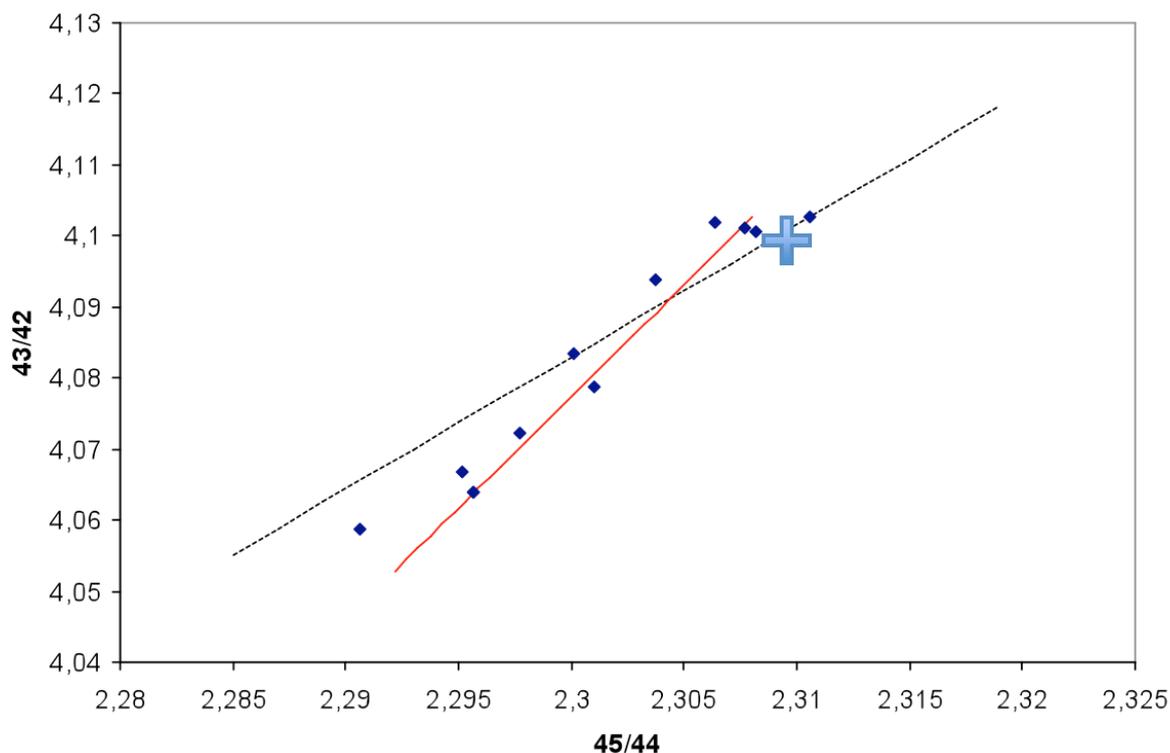


Fig. 25 : Évolution comparée des rapports des signaux enregistrés aux masses 45/43 et 43/42 pour un échantillon d'eau de rivière. La valeur « vraie » est représentée par la croix suivant sa valeur $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ mesurée ultérieurement par P-TIMS. La position des droites est arbitraire, seule leur pente est significative.

Enfin, dans le but de tester l'influence d'une interférence dans ce genre de diagramme, nous avons réalisé des mesures isotopiques en ajoutant des quantités croissantes d' HNO_3 sur le filament en complément de la solution standard. Les résultats sont illustrés dans la Fig. 26 et suffisamment concluants pour admettre la nature et le contrôle réels de l'interférence isobare sur les signaux enregistrés par le spectromètre de masse.

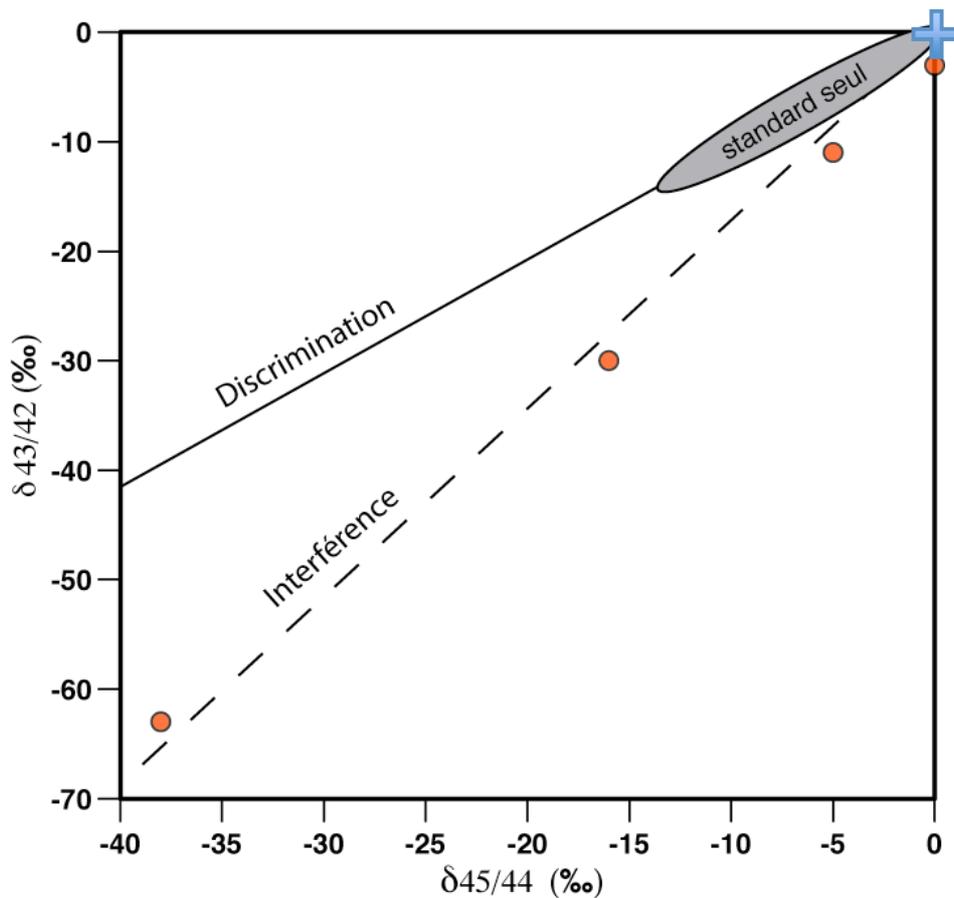


Fig. 26 : Évolution comparée des rapports des signaux enregistrés aux masses 45/43 et 43/42 (exprimés en unité ‰) pour des solutions de standard NIST SRM 951 auxquelles sont ajoutées des quantités croissantes de HNO_3 afin de mimer la présence de composés organiques CNO. La valeur vraie est représentée par la croix. Le champ des valeurs obtenues pour des solutions de standards analysées seule est représenté par la zone grisée. La concordance entre les données obtenues et la courbe théorique qui décrit l'interférence indique un contrôle fort de celle-ci sur les résultats issus du spectromètre de masse.

Les résultats de ce travail d'identification des ions qui composent les faisceaux pour chacune des masses a permis de mettre clairement en évidence la nature, la forme et le biais que cause la présence de composés organiques sur le filament. Cette méthode de mesure est très rapide car elle ne fait pas appel à une procédure de purification préalable et l'intensité des signaux émis favorisant une bonne statistique de comptage, elle permet l'analyse d'un grand nombre d'échantillons par jour. Nous avons donc réalisé une étude statistique des résultats afin d'évaluer la cohérence de l'ensemble des mesures, quelle que soit la nature de l'échantillon. La Fig. 27 représente l'ensemble des mesures effectuées sur la solution standard NIST SRM 951, une eau de rivière collectée à l'exutoire du Strengbach et une eau de mer.

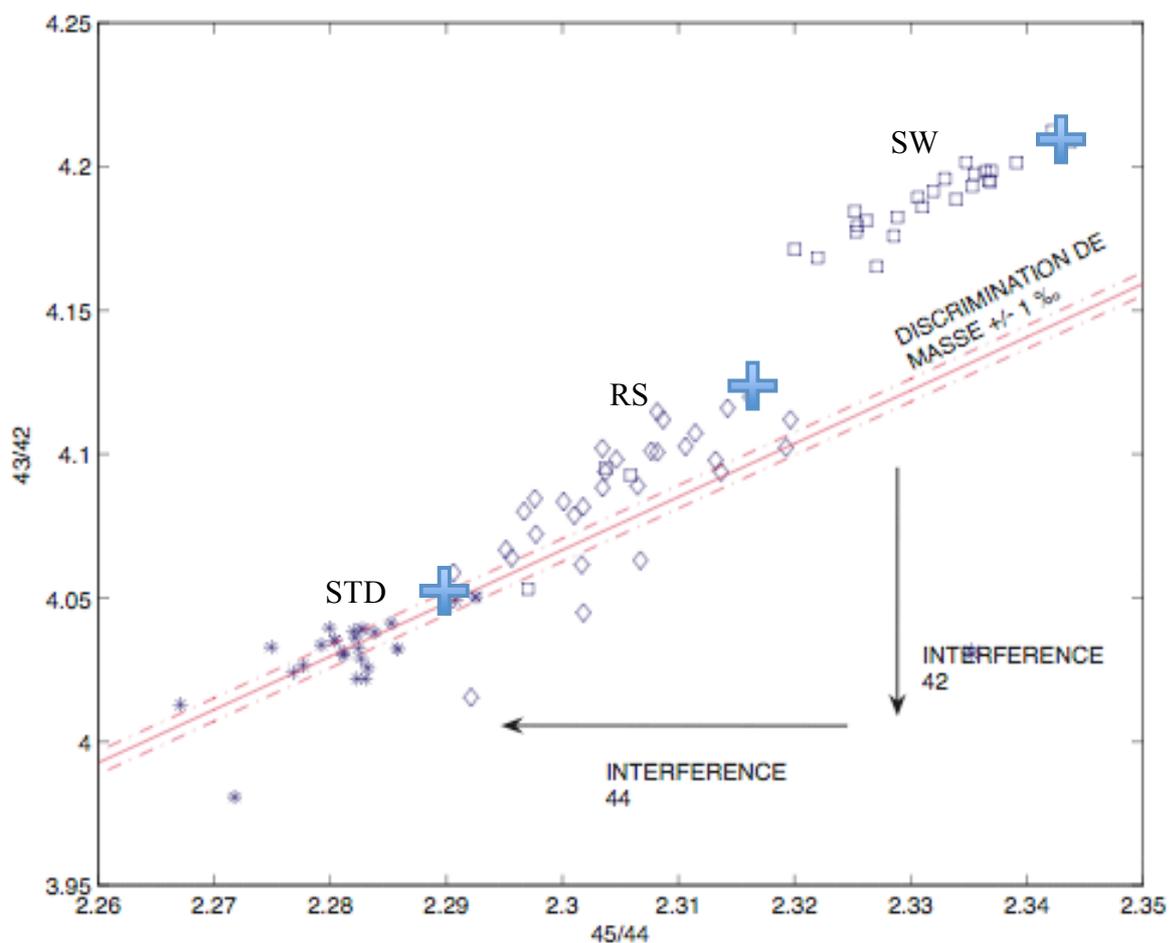


Fig. 27 : Comparaison des mesures effectuées sur une solution standard NIST SRM 951 (STD), une eau de rivière collectée à l'exutoire du Strengbach (RS) et une eau de mer (SW). Les résultats sont représentés sous forme de la moyenne des rapports pour chaque mesure ce qui moyenne donc également la discrimination de masse et l'interférence. Les croix représentent les mesures $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ réalisées par P-TIMS.

Nous observons très clairement que les valeurs absolues des rapports d'un même échantillon ne sont pas reproductibles mais qu'une cohérence générale apparaît entre les rapports de masse 43/42 et 45/44. Nous observons également qu'à l'instar des cycles d'une même mesure, la tendance globale définie par l'ensemble des acquisitions dévie significativement de la pente définie par la droite de discrimination de masse. L'observation d'un décalage entre la discrimination de masse théorique et celle empirique a également été faite dans une publication très récente qui a tenté la même approche (Shen and You, 2003) sans en expliquer la nature (voir Fig. 28).

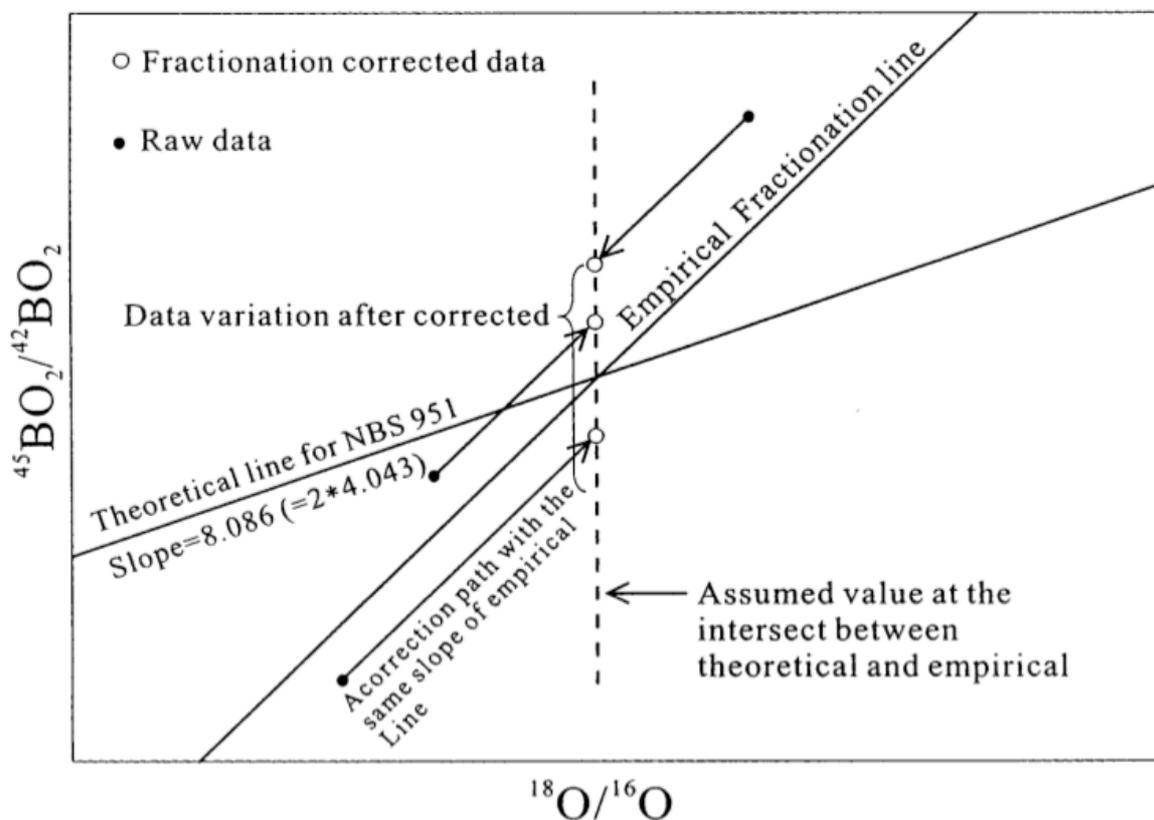


Fig. 28 : Evolution des rapports isotopiques du bore et de l'oxygène dans l'espèce BO_2 (figure tirée de Shen and You, 2003).

Nous en concluons donc que l'interférence isobare est certainement présente dans la quasi-totalité des mesures réalisées par N-TIMS, si ce n'est toutes. Au-delà de la discrimination de masse qui favorise l'ionisation des ions légers, ceci pourrait expliquer en partie les rapports isotopiques déterminés par N-TIMS qui sont toujours très inférieures aux valeurs certifiées, y compris pour les mesures par évaporation totale.

7.5. Résolution numérique

En utilisant les signaux enregistrés aux masses 42, 43, 44 et 45, nous disposons de 3 rapports isotopiques pouvant nous aider à résoudre numériquement le problème posé par la discrimination de masse et l'interférence isobare. Ceci nous conduit donc à la détermination d'un maximum de 3 rapports isotopiques indépendants et donc nous oblige à simplifier le problème à un maximum de trois inconnues parmi les suivantes :

- Le rapport isotopique « vrai » de l'échantillon (l'inconnue que nous souhaitons déterminer, in fine) ;
- Les contributions de l'interférence isobare aux masses 42 et 44 ;
- Les facteurs exponentiels β_1 et β_2 qui décrivent respectivement l'évolution au cours de la mesure des rapports isotopiques des espèces BO_2^- et CNO^- .
- Les rapports isotopiques de l'oxygène, du carbone et de l'azote présents sur le filament.

Des tests de sensibilité ont montré que les inconnues qui se rapportent exclusivement à l'interférence isobare, à savoir les compositions isotopiques du carbone et de l'azote ainsi que le facteur exponentiel β_2 , ont une très faible influence sur les résultats obtenus. Ils sont donc négligés. Dans une première approche, nous considérerons également que le rapport isotopique « vrai » de l'oxygène dans tous les échantillons est connu et constant $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0,00201$.

À partir de ces simplifications et d'après les équations qui définissent la composition des signaux mesurés (Eq. 3) et la discrimination de masse (Eq. 7), nous arrivons au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} s_{42} = \frac{s_{43}}{R_{vrai}} \cdot \left(\frac{43}{42}\right)^{\beta_1} + \text{int}_{42} \\ s_{44} = 2 \cdot \frac{s_{43}}{R_{vrai}} \cdot \frac{Ab_{^{18}\text{O}}^{BO_2}}{Ab_{^{16}\text{O}}^{BO_2}} \left(\frac{44}{43}\right)^{\beta_1} + 2 \cdot \frac{Ab_{^{17}\text{O}}^{BO_2}}{Ab_{^{16}\text{O}}^{BO_2}} \cdot s_{43} + \text{int}_{42} \cdot \frac{Ab_{^{18}\text{O}}^{BO_2}}{Ab_{^{16}\text{O}}^{BO_2}} \\ s_{45} = 2 \cdot s_{43} \cdot \left.\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right|_{vrai} \cdot \left(\frac{43}{42}\right)^{-\beta_1} \end{cases} \quad (\text{Eq. 10})$$

où s_X définit le signal mesuré à la masse X après correction par le spectromètre du bruit de fond électronique et de la dérive dans le temps entre les deux séquences de mesure, R_{vrai} représente le rapport isotopique vrai $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de l'échantillon et int_{42} représente l'interférence isobare à la masse 42.

Ce système est résolu pour les trois inconnues R_{vrai} , β_1 et int_{42} . Ces équations n'étant pas linéaires, le système est résolu numériquement à l'aide des scripts issus de la « boîte à outils d'optimisation » qui est elle-même fournie par le logiciel commercial Matlab®. Les résultats pour une solution standard sont représentés dans la Fig. 29. Ils montrent que le calcul a conduit à une augmentation du rapport isotopique qui correspond à la soustraction due à l'interférence d'une fraction du signal de la masse 42. Cependant, nous constatons que le traitement numérique n'a pas conduit à une amélioration significative de la dispersion des données ni même à la détermination d'un rapport isotopique compatible avec la valeur certifiée. La très nette anti-corrélation entre les données mesurées et celles calculées montre une sur-correction du modèle d'autant plus prononcée que les valeurs sont initialement éloignées de la valeur certifiée.

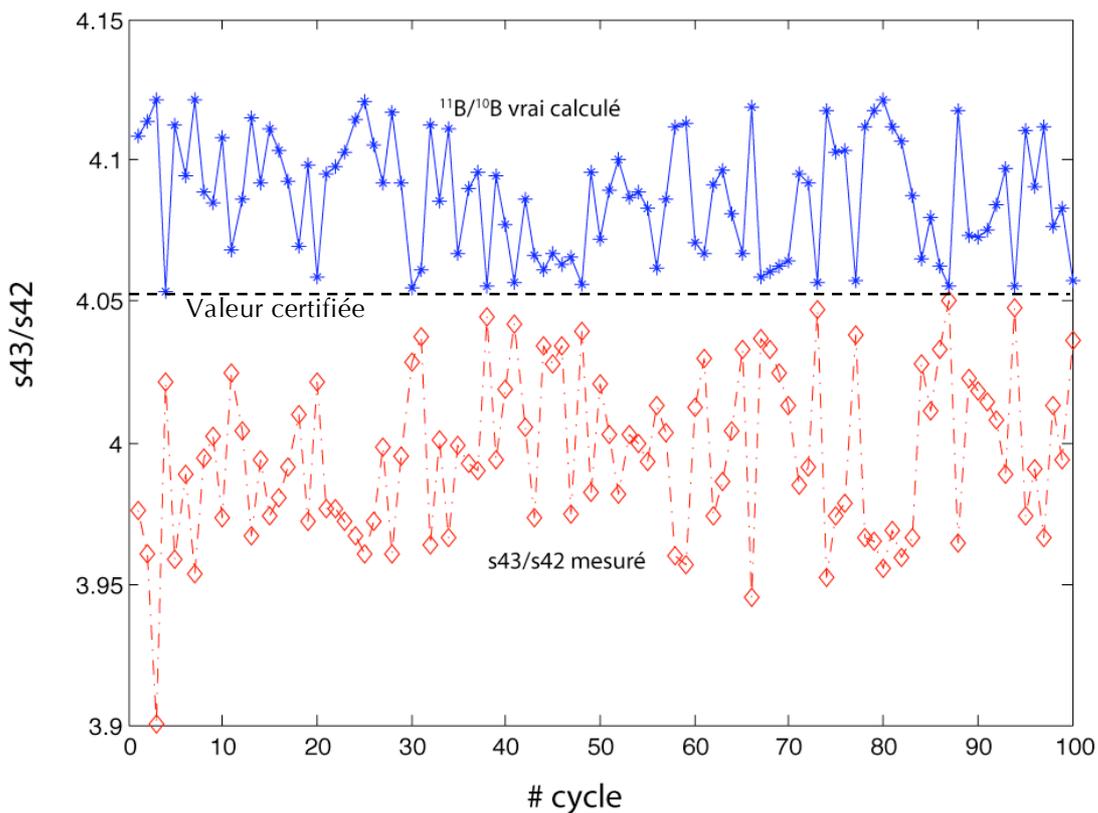


Fig. 29 : Mesures du rapport des signaux enregistrés aux masses 43 et 42 pour une solution de standard NIST SRM 951 et calcul du rapport isotopique « vrai » $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de la solution

Il est donc évident que la façon dont le système est décrit numériquement ne conduit pas à une correction satisfaisante des mesures.

Parmi les causes possibles, nous pouvons suspecter des simplifications erronées, en particulier :

- de considérer constant le rapport isotopique de l'oxygène présent sur le filament. Ceci peut s'avérer critique, plus que pour le carbone et l'azote, car l'oxygène intervient à la fois dans BO_2^- et dans CNO^- ;
- de supposer que le bore et l'oxygène se comportent de la même manière sur le filament, en d'autres termes, de considérer un facteur exponentiel unique pour l'espèce BO_2^- .

Si tel était le cas, nous introduisons une inconnue supplémentaire, ce qui conduit à nouveau à un système sous-contraint. En procédant à des tests de sensibilité sur le rôle joué par une variation d'un échantillon à l'autre des isotopes de l'oxygène, nous observons que cela a un effet sur le résultat final mais que cela ne semble pourtant pas expliquer l'amplitude des écarts observés. Enfin, nous avons testé d'introduire une discrimination différenciée pour le bore et l'oxygène par une méthode de Monte-Carlo qui nous permet de tester un ensemble de solutions parmi une gamme prédéfinie et de tester quelle serait la solution plus probable. Cette méthode permet dans certains cas de résoudre des problèmes sous-contraints. Le but était de tester les résultats en termes de dispersion des valeurs calculées. Plus les valeurs corrigées sont regroupées autour d'une valeur donnée et plus la correction a de chance, statistiquement parlant, de correspondre à la valeur vraie. Malheureusement, cette approche n'a pas convergé vers des valeurs réalistes, peut être en partie à cause de la non-linéarité du système qui le rend très sensible aux fluctuations de mesure qui ne sont ni de la discrimination de masse ni de l'interférence.

7.6. Conclusions

L'ensemble de ce travail a occupé les 6 premiers mois de cette thèse, l'évidence que le bore dans les échantillons d'eau naturelle ne se ferait pas rapidement par cette approche nous a conduit à nous tourner vers une méthode plus consommatrice en temps et en volume d'échantillon, la thermo-ionisation d'ions Cs_2BO_2^+ .

Ce travail a cependant permis de mettre clairement en évidence la participation d'une interférence isobare à la masse 42. La connaissance de son existence n'est pas nouvelle, elle a

même été suspectée très tôt dans l'histoire de l'analyse des isotopes du bore par N-TIMS, mais n'a jamais été à notre connaissance caractérisée dans le détail. Nos résultats suggèrent que cette interférence est certainement présente dans quasiment toutes les mesures effectuées par NTIMS, y compris des échantillons qui ne sont pas susceptibles de présenter des traces de composés organique comme la solution standard NIST SRM 951. Ceci peut alors expliquer au-delà de la discrimination de masse le manque de reproductibilité et la difficulté récurrente que présente cette méthode.

La correction conjointe de la discrimination de masse et de l'interférence par une méthode numérique n'a pas aboutit à des valeurs exploitables. Les raisons possibles sont une trop grande simplification du problème pour ne faire apparaître que 3 inconnues ou peut être également une description théorique erronée du couplage entre la discrimination de masse et l'interférence isobare.

8. Conclusions générales

Au cours du travail présenté dans ce mémoire, un temps conséquent a été consacré au développement des techniques analytiques particulières nécessaires à l'étude des concentrations et compositions isotopiques dans divers matériaux.

- Le développement de la mesure de la concentration par chromatographie ionique présente encore des difficultés et imprécisions rendant cette technique inadaptée pour l'analyse bore pour le moment.

- La mesure de concentration par ICP-MS quadripolaire a en revanche permis l'acquisition de nombreuses données sans traitement chimique préalable, ce qui apporte un gain de temps non négligeable. L'adaptation d'un protocole spécifique au bore a été nécessaire afin d'éviter les contaminations d'échantillons riches en bore ou traité au tétraborate de lithium. Des précautions supplémentaires sont à mettre en œuvre pour le cas de mesures de lessivats de fusion alcaline.

- La mise en routine et l'acquisition d'une solide base de données ont été effectuées pour la mesure des isotopes du bore par thermo-ionisation positive.

Références

- Barth, S., 1997. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* **143**, 255-261.
- Barth, S., 1998a. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations of dissolved boron in a freshwater-seawater mixing plume (Elbe Estuary, North Sea). *Marine Chemistry* **62**, 1-14.
- Barth, S., 1998b. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research* **32**, 685-690.
- Chaussidon, M. and Robert, F., 1998. $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 577-589.
- Chetelat, B., 2005. Contribution à l'étude isotopique du cycle externe du bore. *PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg.*
- Deloule, E., Chaussidon, M., and Alleÿ, P., 1992. Instrumental limitations for isotope measurements with a Cameca ims-3f ion microprobe: Example of H, B, S and Sr. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* **101**, 187-192.
- Demortier, G., 1995. *Nucl. Instr. and Meth.* **B 104**.
- Duchateau, N. L. and De Bièvre, P., 1983. Boron isotopic measurements by thermal ionization mass spectrometry using the negative BO_2^- ion. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **54**, 289-297.
- Foster, G. L., Ni, Y., Haley, B., and Elliott, T., 2006. Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS. *Chem. Geol.* **230**, 161-174.
- Heumann, K. G. and Zeininger, H., 1985. Boron trace determination in metals and alloys by isotope dilution mass spectrometry with negative thermal ionization. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **67**, 237-252.
- Hönisch, B. and Hemming, N. G., 2004. Ground-truthing the boron isotope — paleo pH proxy in planktonic foraminifera shells: partial dissolution and shell size effects. *Paleoceanography* **19**
- Ishikawa, T. and Nakamura, E., 1990. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex. *Anal. Chem.* **62**, 5.
- Kasemann, S. A., Hawkesworth, C. J., Prave, A. R., Fallick, A. E., and Pearson, P. N., 2005. Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth and Planetary Science Letter.*
- Leeman, W. P. V., R.D.Bearly, E.S. and P.J., P., 1991. Precise boron isotopic analyses of aqueous samples ion exchange extraction and mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 8.
- Moncoffre, N., 1992. *Nucl. Instr. and Meth.* **B 66**.
- Musashi, M., Oi, T., Osaka, T., and Kakihana, H., 1992. Extraction of boron from GSI rock reference sample and determination of their boron isotopic ratios. *Anal. Chim. Acta* **231**, 4.
- Nakamura, E., Ishikawa, T., Birck, J. L., and Allègre, C. J., 1992. Precise boron isotopic analysis of natural rocks samples using a boron-mannitol complex. *Chem. Geology* **94**, 12.
- Pearson, P. N. and Palmer, M. R., 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *nature* **406**, 695-699.
- Raisanen, J., 1992. *Nucl. Instr. and Meth.* **B 66**.

- Shen, J. J.-S. and You, C.-F., 2003. A 10-fold improvement in the precision of boron isotopic analysis by negative thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **75**, 1972-1977.
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W. P., 1997. Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chemical Geology* **142**, 129-137.
- Trompeter, W. J., Reyes, A. G., Vickridge, I. C., and Markwitz, A., 1999. Lithium and boron distributions in geological samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **158**, 568-574.
- Vengosh, A., Chivas, A. R., and Mcculloch, M. T., 1989. Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* **79**, 333-343.
- Xiao, Y. K., Vocke, R. D., and Swihart, G. H., 1997. Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution. *Anal. Chem.* **69**, 5.

Chapitre 3 :

Le cycle géochimique
du bore dans un
écosystème forestier

Mise en évidence du double
contrôle biologique et
lithologique

From biogenic to lithogenic control of the B geochemical cycle in a forested watershed (Strengbach, Vosges)

Cividini D., D. Lemarchand*, R. Boutin, M-C. Pierret, F. Chabaux

Laboratoire de Géochimie isotopique et de Chimie de l'Environnement
Centre de Géochimie de la Surface, UMR 7517,
1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

(Article soumis à GCA, en cours de révision)

*Corresponding author: lemarcha@illite.u-strasbg.fr

Abstract

There is a fast growing interest in understanding the coupling between mineralogical and biological processes responsible for the migration of element through continental ecosystems. This issue has fundamental impacts at the soil/plant scale because it can explain the tight controls between minerals and plants and at the watershed scale because it gives a direct access to the water quality. In the present study, we provide an extended investigation of the bio-geochemical cycle of boron, which is an element known to be suitable for investigation of the water/rock interactions and for which we can also speculate a great sensitivity to biological cycling. To test these hypotheses, we have conducted spatial and temporal analyses of [B] and B isotopes ($\delta^{11}\text{B}$) in solutions collected at the small forest watershed (Strengbach basin, Vosges France). We then provide new data on the hydro-bio-geochemical continuum from rainwaters down to the outlet of the basin with systematic analyses of throughfalls, soil solutions, springs and brooks all over the watershed. To complete this study on water crossing the watershed, we provide analyses of some rock, bulk soil and vegetation samples. The first rising conclusion is that the B geochemical cycle in a forest ecosystem is first controlled by the vegetation cycle with a marked isotopic signature (+30 to +45 ‰). Each year the amount of B being involved in the vegetation cycle is about 5 times greater than the amount of B being exported out of the watershed. It comes than the B distribution in the first meter in soil is controlled by the vegetation activity. Because the B isotopic signature of vegetation and minerals in soil are very distinct, we can calculate by isotopic budget the respective part of B originating from biological and mineralogical reaction. This calculation leads to a good correlation between the amount of B derived from mineral dissolution and that one resulting from the vegetation activity. This result clearly supports the concept that a coupled behavior exists between mineral weathering and plant development.

At the outlet of the basin, no clear seasonal oscillation is observed, meaning that the river water is in contact with a B pool large enough to buffer the vegetation activity observed in the soil top layers. Moreover, the shift toward lower $\delta^{11}\text{B}$ values in the main stream compared to deep soil solutions indicates an increased contribution of water/rock interaction at the watershed scale. This allows calculating that the amount of B released by rock/groundwater interaction equals the amount of B being released by the mineral dissolution in soil.

1. Introduction

Applied and fundamental researches on biogeochemistry, soil sciences, or branches of ecology in forest ecosystems have in common to focus on reactions and fluxes of matter and energy at the interface between minerals, water and living organisms. One of the central questions being how the mineralogical and biological compartments evolve steadily, it is important to understand in detail the controls and feedbacks between weathering reactions and living organisms (either the micro-organisms or higher plants). Ultimately, this asks the question of the element origins and transfer in forest ecosystems and how these latter adapt to changes of the environmental conditions (climate, pollution, harvest policy, ...).

Many works have recognized the positive effect of the presence of plants and micro-organisms such as mycorrhizas and bacteria on weathering rates (e.g. read for recent reviews: (Calvaruso *et al.*, 2006 ; Balogh-Brunstad *et al.*, 2008; Uroz *et al.*, in press). Briefly, the activity of roots and associated micro-organisms leads to the acidification of their nearby environment (namely, the “rhizosphere”) through exudation of protons, organic acids and to the production of organic ligands that promote the establishment of conditions favorable to the dissolution of surrounding minerals. It is then important for geochemical modeling to determine in what extent and by which mechanisms the presence of living organisms is able to generate or regulate matter fluxes across forest ecosystem compartments. However, distinguishing the respective part of the mineral weathering (termed “lithogenic” flux) and the biology cycle (termed “biogenic” flux) in the element transfer remains up to now a tricky task at both the soil and the watershed scale.

On the basis of major element analyses, a recent attempt at distinguishing lithogenic from biogenic processes has been conducted by (White *et al.*, 2006) but, according to the authors, the success of their approach has to be attributed to the favorable characteristics of the site and in particular to the fact that the soil layers where lithological and biological processes occur are spatially isolated. In most of the cases, element fluxes resulting from the weathering reactions and the biological cycling combine, making their respective contribution much more difficult to decipher. Then, the development of specific approaches based on the study of elements being unambiguously sensitive to mineral- and biology-derived reactions is necessary.

Amongst elements having promising bio-geochemical properties, many studies have been conducted on the biogeochemical cycle of silica because of its obvious presence in soil

minerals and its implication in the plant growth (Alexandre et al., 1997). In particular, it has been reported that the biological cycle of Si sustains the neoformation of Si-containing minerals such as kaolinite in tropical soil (Lucas, 2001). A modeling approach in temperate forest ecosystem has recently emphasized the large contribution of the vegetation in the Si cycle by calculating that no more than 55% of the Si-cycle is controlled by the weathering of primary minerals (Gérard et al., 2008). In addition, an extended study of Si isotopes in a soil chronosequence in Hawaii has demonstrated that rock weathering, clay mineral neosynthesis and vegetation cycling produce isotopically distinct Si fluxes to soil waters that can help unraveling the soil processes (Ziegler et al., 2005). In the meantime, Ca isotopes have received a similar growing interest. Data have proven that light Ca isotopes are preferentially absorbed by plants from soil waters. (Schmitt and Stille, 2005; Wiegand et al., 2005 ; Perakis et al., 2006 ; Page et al., 2008; Cenki-Tok et al., 2009). However, the very narrow range of Ca isotopic compositions observed in nature (only a few permil units) makes often difficult the interpretations in terms of characterization of sources and processes in action (Page et al., 2008). Fe, Cu and Zn data also clearly demonstrate that rivers waters carry dissolved loads isotopically shifted from the parent rock that can be explained by water/rock interactions and/or biology-mediated reactions (Weiss et al., 2005 ; Thompson et al., 2007 ; Viers et al., 2007 ; Vance et al., 2008). All these studies point out that non-traditional stable isotopes and modeling approaches have the potential to be used as tracers of bio-geochemical reactions and pathways.

Boron presents chemical properties that, a priori, well meet the conditions for tracing bio-geochemical reactions. In particular, it is present in moderate to high concentrations in silicate rocks in which it substitutes with Si and Al (Grew, 1996); it is very sensitive to water/rock interactions during which it is partitioned between solid and liquid phases and undergoes a very large isotopic fractionation (e.g. (Schwarcz et al., 1969; Palmer et al., 1987; Spivack and Edmond, 1987; Rose et al., 2000b; Williams et al., 2001 ; Lemarchand et al., 2005)); it is a essential nutrient for plants in which it participates in the cell wall construction and is essential for nitrogen fixation (see (Blevins and Lukaszewki, 1998) for a review). For many decades, boron has been extensively studied for agricultural purposes because of its very narrow range of concentration between deficiency and toxicity in cultivated soils and most of the works have described symptoms of B-related physiological disorders (e.g. (Dell and Huang, 1997; Nable, 1997). Many models on B distribution and reactivity in soils are proposed in literature that emphasize its ability to trace weathering reactions (e.g. (Goldberg, 1997 ; Corwin *et al.*, 1999; Goldberg and Su, 2007)). However, very little is known on the B

bio-geochemical cycle integrating soil weathering reactions and vegetation cycling. The sparse studies have focused on the distribution of B in soils and plants separately: Spivack *et al.* (1987) demonstrated a remarkable constancy with depth of B isotopes in analyzed bulk tropical soil layers similar to the parent rock, suggesting that no significant isotopic fractionation occurs during bulk soil weathering; much latter, Rose *et al.* (2000) proposed that the large range of B isotopes in Himalayan rivers reveals various conditions of silicate weathering; Wieser *et al.* (2001) analyzed B isotopes in coffee beans and found significant isotope abundance variations attributed to the influence of local sources rather than intrinsic biological effects.

In the present work, we present an extended study of the B geochemical cycle in a temperate forest ecosystem (Strengbach, Vosges) from atmospheric inputs to the main stream, via throughfalls, soil solutions, springs and brooks. This site is particularly suitable for such an investigation because it has already been extensively studied and because it presents variations in mineralogy and vegetation cover that can help isolating fundamental geochemical parameters. We discuss the potential of boron isotopes to identify and quantify the reactions responsible for its transfer across geochemical reservoirs in the Strengbach forest watershed. We made a particular effort in the spatial and temporal survey of the B isotopes variations at both the soil/plant and the watershed scales and we propose a simplified scheme of the B bio-geochemical cycle in this forest ecosystem.

2. Site and sampling

2.1. Site description

The Strengbach catchment is located in Northeastern France in the Vosges Mountains, (Fig. 1). The basin is instrumented and monitored since 1986 and we now benefit of the a two decades monitoring of climatic and hydrological records as well as of recurrent campaigns of extended sampling (more information are available on the website: <http://ohge.u-strasbg.fr>). Therefore, many studies have already been conducted in this basin that now provide a strong understanding of hydrological and geochemical processes (e.g. (Viville *et al.*, 1993; Fichter *et al.*, 1998a; Amiotte-Suchet *et al.*, 1999 ; Idir *et al.*, 1999; Riotte and Chabaux, 1999; Thomas *et al.*, 1999 ; Probst *et al.*, 2000a; Ladouche *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2002; Moncoulon *et al.*, 2004 ; Goddéris *et al.*, 2006; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Stille *et al.*, 2009).

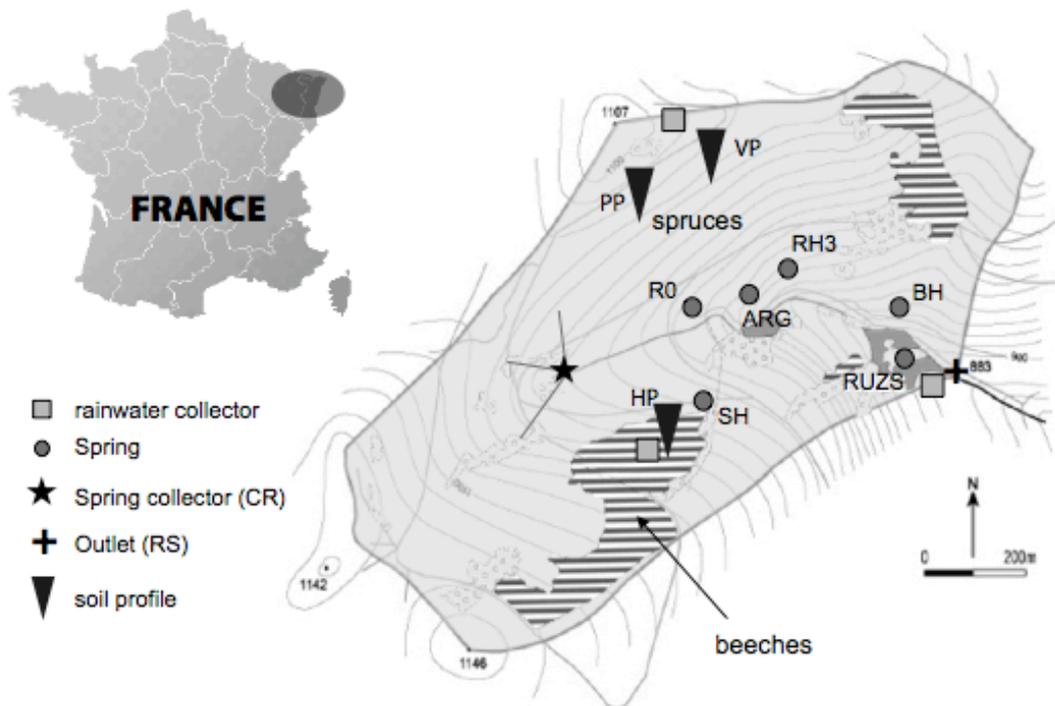


Fig. 1. Map of the Strengbach catchment and sampling locations.

The watershed covers 80 ha at altitudes ranging from 883 to 1146 m. Forest covers 95% of the catchment and is almost exclusively composed by spruces and beech trees (80 and 20 % of the basin, respectively). The climatic conditions are temperate with a monthly average temperature comprised between -2 and 14°C and the annual precipitation is well distributed through the year and ranges from 1100 to 1600 mm (mean value at 1350 mm). Mean runoff is close to 850 mm/yr, which corresponds to a mean annual discharge of 21.5 L/s (Ladouche *et al.*, 2001) and references therein). Snow usually covers the watershed from December to March/April. Hydrograph separations using isotopic and geochemical evidences demonstrate variable contributions of sub-surface and deep-water reservoirs to the stream flow (Ladouche *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2002). The bedrock is mainly composed by coarse-grained base-poor Hercynian leucogranite (the Brézouard granite, aged of 315 ± 7 Ma, (Bonhomme, 1967) and has undergone an increasing grade of hydrothermal alteration (183.9 ± 4 Ma ago) from the South-facing to the North-facing slopes (El Gh'mari, 1995). The hydrothermal alteration has caused the transformation of albite, K-feldspar and muscovite into fine-grained illite and quartz. Biotite has disappeared correlatively to the degree of alteration. Quartz, hematite and white mica have precipitated in veins. Subsequently, the MgO content of the rock has slightly increased, especially in illite while the CaO content has decreased with respect to the unaltered Brézouard granite. A band of gneiss is in contact with the granite at the Northern top edge of the watershed.

2.2. Soil properties

Two soil types are mainly present in the watershed: brown acidic soils, dystrochrept, have developed on the South-facing slope where the granite has undergone the more intense hydrothermal alteration and ochreous podzolic soils, Haplorthod, have developed on the North facing slope on gently hydrothermally altered granite. Smectite is present in all horizons of both soil types and has been proven to originate from pedogenesis (Fichter *et al.*, 1998b). On average, soils are 80-100 cm deep and overlay a saprolite, which that can reach 10 m depth in places. Three soil profiles (named VP, PP and HP, see fig 1 for exact location) have been studied in detail (Fichter *et al.*, 1998a; Fichter *et al.*, 1998c; Aubert *et al.*, 2001). VP and PP profiles are similar. They belong to the brown acidic series (South facing slope) and are covered by 90-years-old spruces. Biotite has disappeared and smectite is abundant. Soil solutions are acidic as a result of root exudation and poor buffering capacity (pH values range from 3.7 on surface horizon to 4.6 at 60 cm depth). HP belongs to the ochreous podzolic series and is covered by 150 years-old beech trees. Trace of biotite are still present and smectite is half less abundant than in the PP profile. pH values are a bit less acidic by 0.5 pH unit than in the PP profile.

2.3. Geochemical cycles

Atmospheric depositions of cations are rather low in the Strengbach catchment (especially for Ca and Mg, (Dambrine *et al.*, 1995) and acid rains have caused a drastic depletion of base-cations in the uppermost soil layers. Despite the low inputs, atmospheric deposits have been demonstrated to be a major source of elements. It was first estimated that 50% Ca at the outlet have an atmospheric origin (Probst *et al.*, 2000b) and latter refined to 50% in the leachable pool in soils but much less (ca. 15 %) at the outlet (Stille *et al.*, 2006a; Stille *et al.*, 2006b; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Stille *et al.*, 2009). Element budget at the watershed scale demonstrates that it does not behave at steady state (Probst *et al.*, 2000b). Isotopic and modeling approaches indicate that i) plagioclase, K-feldspar, and trace element like apatite are the main sources of elements and even control the Ca budget (Probst *et al.*, 2000a ; Aubert *et al.*, 2001 ; Goddéris *et al.*, 2006); ii) deep-waters significantly contribute to the weathering budget in the watershed (Riotte and Chabaux, 1999) ; iii) soluble secondary phases such as Fe-oxyhydroxide and phosphates (rhabdophane) are highly reactive in the uppermost soil layer linked to the litter decomposition (Stille *et al.*, 2009); iv) smectite

precipitates in deep soil horizon and dissolves near surface (Goddéris *et al.*, 2006) and finally v) vegetation cycles imprint specific geochemical tracers that can be used as proxy of the mineral/biology interactions (Schmitt *et al.*, 2003 ; Stille *et al.*, 2006a; Cenki-Tok *et al.*, 2009)

2.4. Sampling

For this study, water samples have been collected every six weeks for 4 years (may 2003 – jan 2007) along the hydrological pathway: from atmospheric wet inputs to the outlet of the main stream. The selected samples for this study are the following (see Fig. 1 for location):

- rainfalls (PA, PB, PS, PH);
- throughfalls at the spruces parcel (PL5) and at the beech trees parcel (PLH);
- zero-tension teflon lysimeter plates collect soil solutions at -5, -10, -30 and -60 cm (named F-5, F-10, F-30 and F-60, respectively) close to the VP soil profile (brown acidic soil and spruces) and -10 and -70cm (named E4 and E5, respectively) close to the HP profile (ochreous podzolic soil, beech trees);
- the spring gathering waters drained off the spruce parcell (RH3) and the spring collected just a few tenth of meters down to the beeches parcell (SH)
- the springs collector (CR) gathering deep waters (collecting pipes 20-30 m below the surface)
- outlet of the watershed (RS)
- all the springs and brooks found in the watershed have been sampled at a single date (9/28/2004) to provide a spatial distribution (RAZS, RUZS, SG, ARG, BH, R0)

In complement, granite samples with distinct grade of hydrothermal alteration, some isolated minerals from soils, spruce needles and beech leaves have also been analyzed.

3. Methods

3.1. Major elements concentrations in water samples

Water samples are collected in acid washed polyethylene Nalgene® bottles and filtered through 0.45 µm ester/acetate Millipore® filters. Subsamples destined to cations and B analyses were stored in acidic conditions using bi-distilled HCl and stored in cold and dark

room. Subsamples destined to anions analyses were stored with no additional treatment and rapidly analyzed.

Concentrations of cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were measured by atomic adsorption spectrometry using a Perkin Elmer 430 spectrometer. Concentrations of anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and PO_4^- were measured by ionic chromatography on a Dionex ICS-2000. Dissolved organic carbon concentration is measured on a carbon analyzer Shimadzu TOC 5000A. Analytical reproducibility is 5 % or better and the detection limit is 0.1 ppm.

3.2. Boron concentrations in solutions

B concentrations are determined by Q-ICP-MS on a Thermo XSeries II. Because the contamination level and the memory effects are crucial issues for this technique, we adopted the following sequence to minimize those effects: before each sample, a mannitol-ammoniac rinsing solution (mannitol: 0.25 % wt; NH_3 25%) was passed through the whole ionization system to minimize persistent trace of boron from previous samples. The contamination level for individual sample analysis is then interpolated by bracketing with ultrapure water analyses and subtracted from the measured sample's beam determination of the B intensity. The concentration by ICP-MS requires 3-5 mL of sample filtered at 0.45 μm without any preliminary chemical treatment. The analytical reproducibility on the concentration is obtained by repeated analyses of a standard solution and samples and is about 5 % ($\pm 2\sigma$) for concentration level higher than 0.3 ppb.

3.3. Boron isotopic compositions

3.3.1. Procedure for water samples

The isotopic determination using a thermal ionization mass spectrometer requires a chemical purification of B in order to i) avoid the load of alkaline and alkaline-earth elements on the filament that would compete with Cs to form Cs_2BO_2^+ ions and shift the measured isotopic ratio and ii) remove, or at least significantly reduce, the load of organic compounds coming with the samples and from the breakdown of the resin itself. Briefly, 25 to 200 mL of sample solution are necessary to separate 250 ng of B. For liquid samples, the pH is adjusted to 7-9 with B-free NaOH solution (previously purified using the Amberlite IRA 743 resin). The B Purification is achieved by a four-steps procedure: a series of three sequential separations on columns filed with decreasing amount of Amberlite IRA resin (50 μL , 10 μL and 3 μL). This sequence is also designed to concentrate the B solution without evaporation

that might cause loss of fractionated B. It is then followed by the “micro-sublimation” step in order to remove residual organic compounds (Gaillardet *et al.*, 2001). The resulting boric acid solution is then evaporated to dryness at 60°C. The B procedural contamination is about 3.5 ng, which is about 1.5 % of the total B analyzed and therefore neglected. More details of the procedure can be found in (Lemarchand *et al.*, 2002a)

3.3.2. Procedure for vegetation and soil samples

The determination of the B isotopes by the P-TIMS technique is seriously affected by the presence of nitrogen compounds (risk of isobaric interferences at mass corresponding to ^{10}B isotope) and by the presence of fluoride (loss of B by volatilization of BF_3), acid digestion using HNO_3 and HF solutions must be avoided (Gaillardet *et al.*, 2001; Lemarchand *et al.*, 2002a). We then chose to use the alkali fusion method to extract boron from vegetal and mineral samples. We slightly modified the procedure of (Musashi *et al.*, 1990 ; Tonarini *et al.*, 1997) to make it suitable for the analysis of vegetation and soil samples. Between 20 and 50 mg (corresponding to about 2.5 μgB) of finely powdered samples are mixed in a Pt-Ir crucible with suprapure grade K_2CO_3 with a sample/ K_2CO_3 ratio of 1:5. The crucible is heated in an oven at 950 °C for 15 minutes. After cooling, the fusion cake is dissolved in 3-4 mL of ultrapure H_2O and then evaporated to dryness at 60°C. The fusion residue is then dissolved with 2 mL of ultrapure water, centrifuged at 4000 rpm for 40 min and the supernatant is extracted in a 10 mL Teflon beaker. This step is repeated 3 times with 1 mL of H_2O . We finally obtain a 5 mL alkaline solution containing B extracted from in the solid sample. The recovery yield is quite reproducible around 80 ± 2 %. 1-2 mL of the alkali boron solution is first loaded in a 10 μL Amberlite resin column in order to remove anions. Cations are then removed by loading the resulting acid solution through a column of AG 50X8 resin (100 μL) in order to avoid precipitation of solid phases possibly caused by the repeated pH increase along the extraction procedure. The end of the procedure is similar to that one applied to solution samples: two purification steps on 10 μL and 3 μL Amberlite resin and microsublimation technique before loading on the filament. Total contamination of this procedure is about 50 ng B, which imposes a sample size corresponding to least 1 μg of B to neglect the procedural contamination. Repeated analyses of the basalt JB-2 and the apple leaves SRM 1515 standards have given $\delta^{11}\text{B}$ identical to the certified values proven that the entire procedure (including the alkaline fusion step) is suitable for accurate B isotopes measurement.

3.3.3. Determination of isotopic composition

Boron isotopic compositions are determined by P-TIMS on a VG sector using the Cs_2BO_2^+ method. Boric acid crystals obtained after chemical purification are dissolved in a HCl-mannitol-CsOH solution and loaded on tungsten filaments after the loading of a graphite/ethanol/water layer. The analyzed Cs_2BO_2^+ ion beam is typically between 1 and $3 \cdot 10^{-12}$ A for 250 ng of B loaded. The averaged $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio NIST SRM 951 standard solution processed through the whole chemical procedure is 4.056 ± 0.002 ($\pm 2\sigma$, $n=20$, estimated from repeated analyses and separate chemical purification). Boron isotopic compositions are expressed with the classical $\delta^{11}\text{B}$ notation (‰) quantifying the relative deviation from the standard NIST SRM 951 isotopic composition as follows:

$$\delta^{11}\text{B} = (\text{R}_{\text{sample}}/\text{R}_{\text{NIST SRM 951}} - 1) \times 10^3$$

Fig. 2 presents results of repeated analyses of standard as well as collected samples. The data are centered to make the comparison possible. Overall external reproducibility is 0.7 ‰ ($\pm 2\sigma$) and measured values are consistent with certified ones, when available, demonstrating that this technique is suitable for the determination of both the B concentration (after correction of the B lost during the alkaline fusion step) and B isotopes in leaves and needles and soil samples.

Unfortunately, analyses of tree roots, branches and stem have not lead to exploitable data because of a severe lack of signal by P-TIMS. We suspect that the presence of boron-polysaccharide complexes in cell walls (Blevins and Lukaszewki, 1998) make our procedure much less efficient in extracting or recovering B in these kinds of samples.

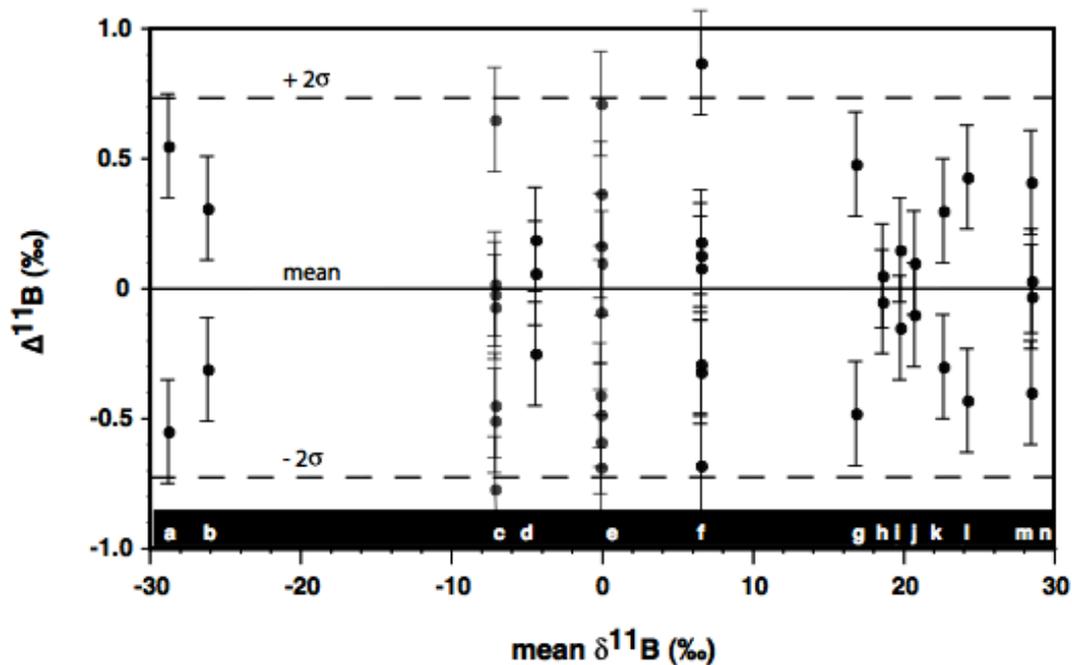


Fig. 2. External reproducibility of the B isotopic compositions of various standards and natural samples measured by the P-TIMS method. a) Superficial soil horizon; b). Clay of deep soil horizon; c). Granite standard GA; d). JB-2 rock standard; e). Standard NIST SRM 951; f- l). Various brooks and springs of the Strengbach catchment; m). Vegetation standard NIST SRM 1515; n). Beech leaves from the Strengbach catchment.

4. Results

4.1. Rainfall and throughfalls

About 50 rainwater samples have been collected every two weeks between may 2004 and may 2006 at both top (PA) and bottom (PB) places in the Strengbach watershed (see Fig. 1). The calculated average water input is 1395 L/m²/yr, which is very close to the mean rainfall observed over the period 1985-1998 1350 L/m²/yr (Ladouche *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2002). The B concentrations in 30 out of the rainwaters samples available range between 0.05 and 2.6 µgB/L with an weighed average of 0.79 µgB/L. These values are lower than typical B concentration in continental rainwaters reported so far in literature (Rose *et al.*, 2000a; Lemarchand *et al.*, 2002b; Rose-Koga *et al.*, 2006). Three of them have been analyzed for isotopes and range between +20 and +33 ‰. Only δ¹¹B results are reported in Appendix 1, 2 and 3 at the end of this manuscript.

Throughfalls have been collected at the same time than rainwaters and lead to a yearly mean value of 780 L/m²/yr under spruces and 1200 L/m²/yr under beech trees. B concentrations in throughfalls are the highest values obtained in the whole Strengbach basin: between 1 and 29 µgB/L with a mean concentration of 9.2 µgB/L (n=29) under spruces and 7.3 µgB/L (n=33) under beech trees. A two-years time series shows a clear seasonal variability of [B] in throughfalls (Fig. 3), with a minimum concentration in winter (between 1 and 5 µgB/L) and a maximum one at the end of summer and beginning of fall (up to 29 µgB/L). Moreover, this seasonal oscillation is more marked in throughfalls collected in the beech plot, which are characterized by the lowest B concentrations in winter (less than 1 µg/L) whereas throughfalls collected in the spruce plot keep higher concentrations all year-round (more than 5 µgB/L). This result is intuitive with respect the deciduous or the evergreen nature of the respective vegetal cover. Isotopic analyses of throughfalls were performed at several dates (September 2004, March 2005, and April 2006 for the spruce plot and September 2004, February 2006 and April 2006 for the beech plot). Spruce throughfalls collected at spring and fall have an isotopic composition of +38.85 ‰ and +33.75 ‰, and those from the beech parcel of +42.60 ‰ and +33.86 ‰, respectively. These data tend to show a small but resolvable enrichment in ¹¹B during the spring season and a similar behavior of B isotopes between the two parcels.

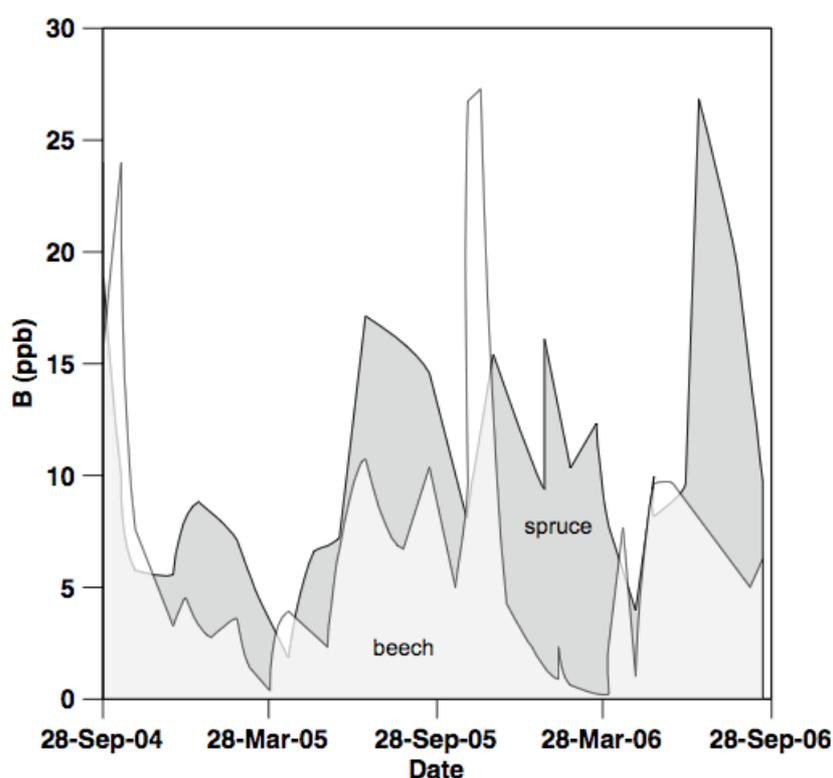


Fig. 3. Seasonal variability of B concentration in throughfalls under beeches and spruces.

4.2. *Vegetation samples and Litterfall*

Boron concentrations in vegetation samples (beech leaves and spruce needles) range between 10 and 15 ppm and B isotopes in beech leaves and spruce needles give $\delta^{11}\text{B}$ values of +28 and +33 ‰, respectively. These values are difficult to compare with other samples because of the very sparse data on B isotopes in tree leaves available in literature but they are very close to the standard NIST SRM 1515, made of apple tree leaves (certified values: $\delta^{11}\text{B} = +28$ ‰). In order to complete the study of the different tree compartments roots of variable size, bark and branches samples have been analyzed. Unfortunately, all these samples have led to unsuitable isotopes measurements because of a severe lack of beam intensity during mass spectrometry analysis and no data are therefore available for this study. The different nature of these samples compared to leaves and needles is interpreted as a possible cause for a poor B recovery during alkaline fusion and/or ion chromatography separation or a lack of emission during mass spectrometry analyses.

4.3. *Soil solutions*

Each soil solutions sample corresponds to the cumulate of water drained during the 6 weeks or so preceding the date of collection. The B concentrations in the uppermost soil solutions (5-10 cm depth) follow the seasonal oscillations imposed by the throughfalls and deeper show an exponential-like decrease with depth (Fig 4a and c). This shape is similar to the distribution of K, NPOC and in a lesser extent Ca concentrations.

At the spruces parcel, depth profiles of $\delta^{11}\text{B}$ in soil solutions collected both during the fall and spring seasons show similar shape: $\delta^{11}\text{B}$ values are shifted towards higher values from about 36 ‰ at -5 cm up to 46 ‰ at -10 cm, and are then shifted down to 30‰ at -30cm (Fig. 4b). For the two winter periods sampled (Feb. 2006 and Jan. 2007), we observed that the $\delta^{11}\text{B}$ values are shifted to opposite direction ($\delta^{11}\text{B}_{-10\text{cm}} = 31$ ‰) compared to fall and spring seasons. This shift is also observable at -30cm but only in January 2007 ($\delta^{11}\text{B} = 16.87$ ‰), whereas the soil solution sampled at -30 cm in February 2006 is similar to summer period ($\delta^{11}\text{B} = 33.57$ ‰). Downwards, the deepest soil solutions at -60 cm have the lowest isotopic composition measured in the profile and don't show significant difference between winter and spring seasons ($\delta^{11}\text{B}_{-60\text{cm}} = 20.86$ ‰ in may and 22.15 ‰ in January).

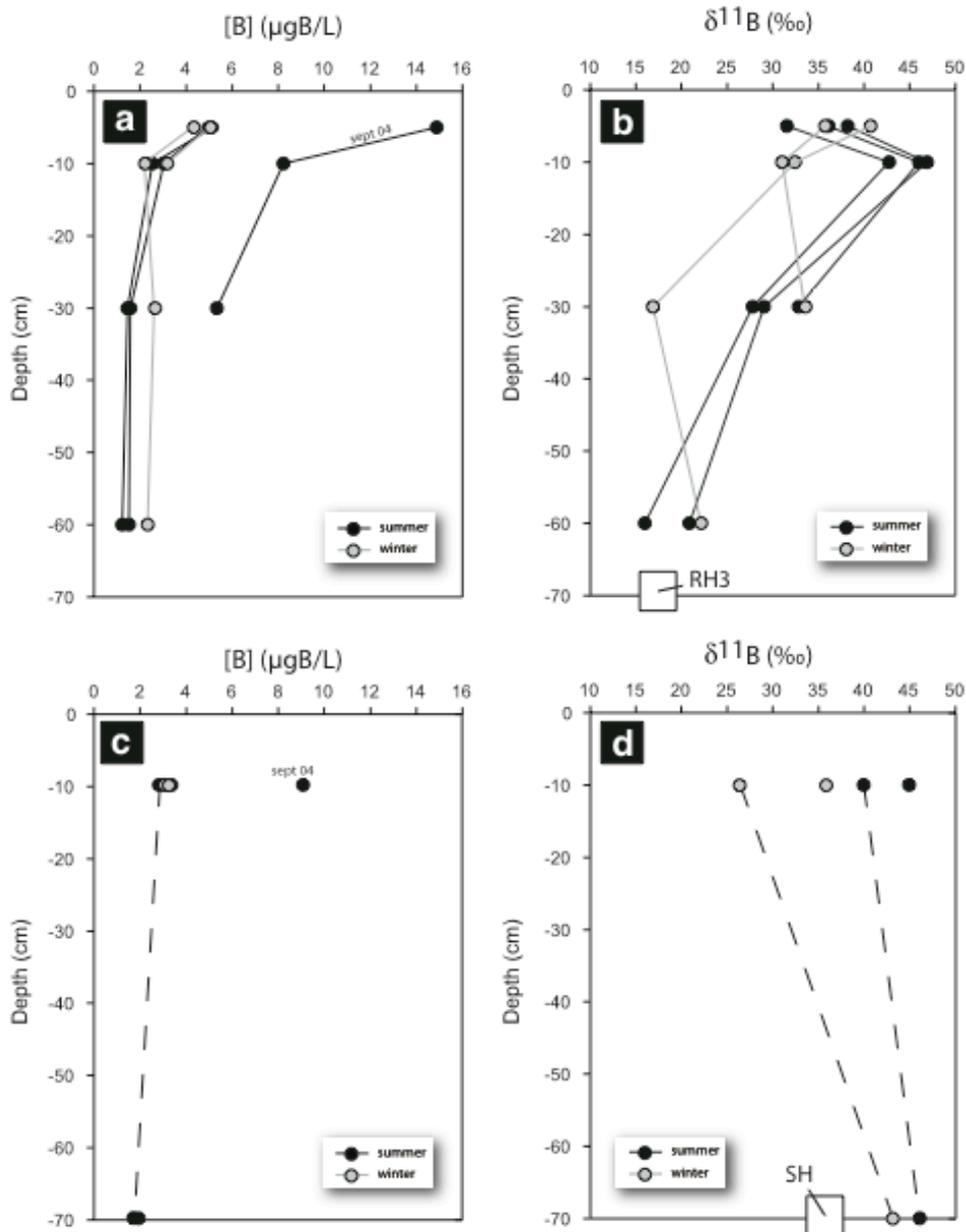


Fig. 4. B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ profiles in soil solutions from the spruces (a. and b.) and the beeches parcel (c. and d.).

At the beech trees parcel, only two soil depths are sampled by the zero tension lysimeter plates (-10 and -70 cm) making conclusions much more difficult to sustain. However, a systematic decrease with depth of the B concentration together with an increase of the $\delta^{11}\text{B}$ values is observed regardless of the season (Fig. 4c and d). Like in the PP soil, solutions collected at 10cm depth in the ochreous podzolic soil show the largest range of $\delta^{11}\text{B}$ values over seasons with a relative enrichment in ^{11}B during summer. If this is actually the case, then the main different between the two soil profiles is the B isotopes behavior at deeper

depth in soil: decreasing $\delta^{11}\text{B}$ values with depth in the PP profile when they increase with depth in the HP one.

4.4. Springs and streamlet

Springs and brooks sampled at scattered places in the Strengbach basin (see location in Fig. 1) show a relative small range of B concentrations, from 2.4 to 5.3 $\mu\text{gB/L}$, but contrasted B isotopic compositions ranging from +17 to +33 ‰, which are all noteworthy temporally-constant along the year but spatially-variable (Fig. 5). Higher B concentrations are associated with lower $\delta^{11}\text{B}$ values and, inversely, lower B concentrations are associated with higher $\delta^{11}\text{B}$ values (the most shifted compared to the parent rock).

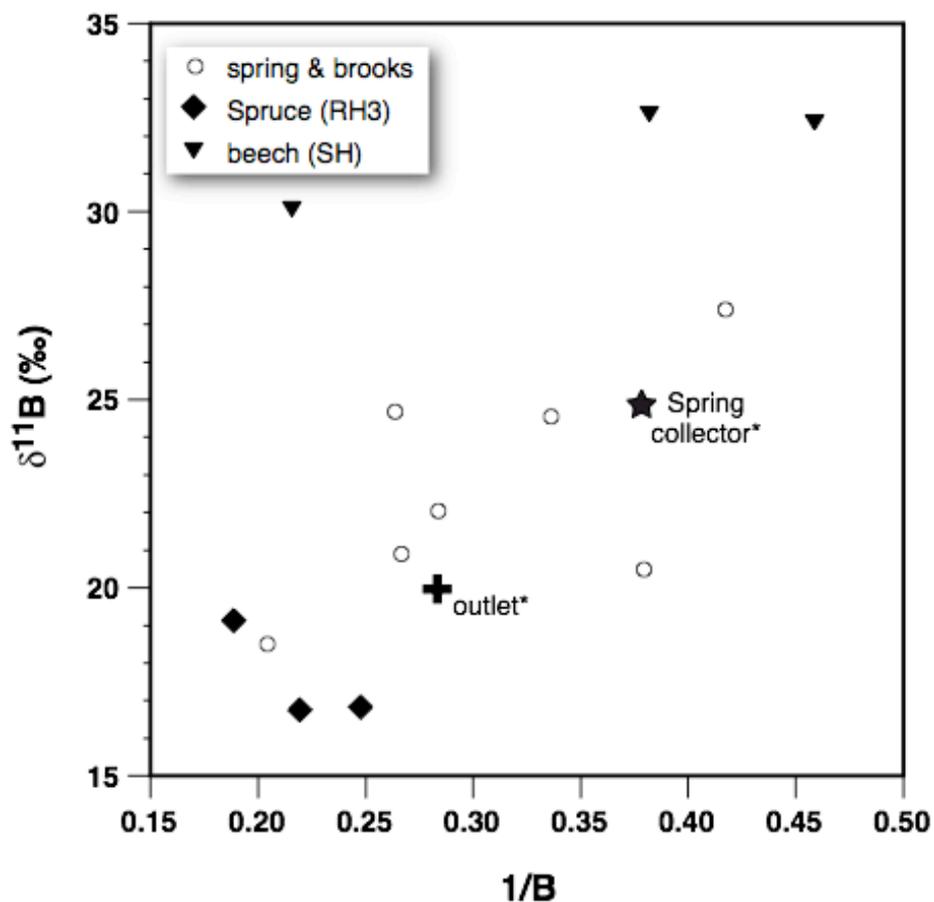


Fig. 5. Correlation between $\delta^{11}\text{B}$ and B concentration of springs and brooks of the Strengbach watershed.

B concentrations at the outlet of the watershed have been sampled every two weeks and range between 3 and 5.5 $\mu\text{gB/L}$ over the period 2004-2006 with an average value of 3.6 $\mu\text{g/L}$ (n=31). (Results are reported in Table 1 and illustrated in Fig. 6). These concentrations are slightly lower than typically observed in world rivers draining granitic catchment (Rose *et*

al., 2000b; Lemarchand *et al.*, 2002b) but are consistent with the general agreement that the source rocks and soils developed in the Strengbach basin are poor (Fichter *et al.*, 1998; Probst *et al.*, 2000; Aubert *et al.*, 2004).

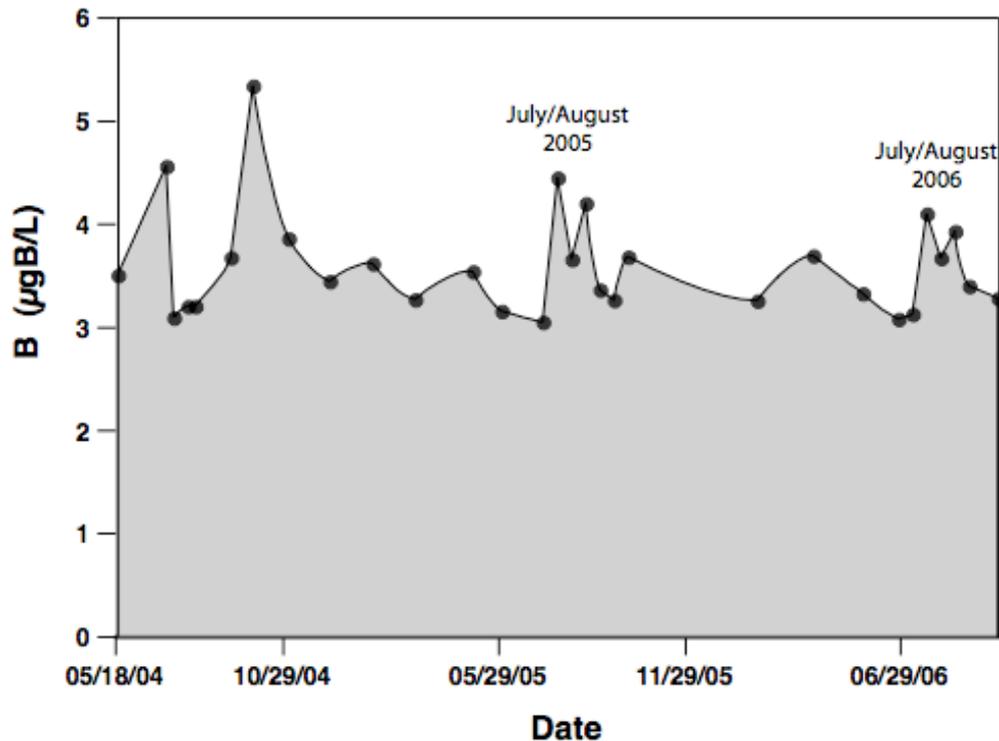


Fig. 6. Temporal variations of B concentration at the outlet of the Strengbach catchment.

Beyond analytical uncertainties, the B concentrations in the main stream during the years 2005 and 2006 seems to show higher concentrations in July and August. However, the year 2004 show unexpected peaks of high concentration in early spring and late summer, which is interpreted to be the aftermath of the hydrological perturbations caused by the exceptional dry summer in 2003. No clear relationship appears between the B concentration and the discharge at the outlet of the basin. B isotopic compositions at the outlet of the watershed span over a relative narrow range of values, between 16 and 24 ‰, with an average value of 19.6 ‰ ($\pm 3\text{‰}$ (2σ), $n=20$). Neither seasonal trend nor correlation with major elements and hydrological regime is observed. The mean $\delta^{11}\text{B}$ is significantly higher than the world average value inferred from the largest rivers (+10 ‰) and tends towards composition of rivers where the B geochemical cycle is interpreted as the most impacted by biological activities (e.g. Niger, Congo or the Maroni Rivers, (Lemarchand *et al.*, 2000; Lemarchand *et*

al., 2002b)) or deep waters that have been for a long time in contact with rock (Vengosh *et al.*, 1998; Vengosh and Hendry, 2001).

5. Discussion

5.1. The B geochemical behavior at the watershed scale

In this section, we will examine the different pools and pathways that control the geochemical behavior of B in the Strengbach forest watershed. B fluxes data can be found in Appendix 4 at the end of this manuscript.

5.1.1. B atmospheric inputs

Atmospheric inputs are important to carefully quantify because they constitute the only external entry into the basin, mineral weathering is the second source of elements. The yearly amount of rainwater extrapolated from the near 50 rainfalls collected over the two years (may 2004 – may 2006) together with the B concentrations measured in 23 selected samples lead to the following reasonably well constrained estimate of the total amount of B brought by wet atmospheric deposits: 1.1 mgB/m²/yr, which corresponds to a total mass of about 0.9 kgB/yr deposited on the entire Strengbach watershed. In the same manner, we can estimate from throughfalls weighed average that about 7.4 mgB/m²/yr reaches the soil. The elevated isotopic compositions of the throughfalls (from +20 to +45 ‰) most likely preclude a significant contribution of dry deposits, which are expected to have a much lower isotopic composition (similar to solid aerosols and typically ranging from -10 to +10 ‰) whether they are made of mineral or anthropogenic particles and even represent about 5-10 % of the total atmospheric B (Fogg and Duce, 1985; Anderson *et al.*, 1994). However, these results clearly indicate that the 7-fold enrichment of B from rainfalls to throughfalls is inherited from contact with the vegetation cover. The vicinity of trees from the rainwater collectors may most likely induces a local contamination of the rainwater we sampled as it is observed for other elements (e.g. K and Ca (Cenki-Tok *et al.*, 2009)). In order to correctly estimate the “pure” atmospheric B entry into the basin, the contribution of local throughfall sprays must be estimated and, if necessary, B input from rainwater should be corrected. Examination of the rainwater chemistry indeed reflects a mixture between two components having the following chemical characteristics: a concentrated B (30 µg/L) and high δ¹¹B (+40 ‰) endmember and a much lower concentrated B and lower δ¹¹B endmember (see Fig. 7).

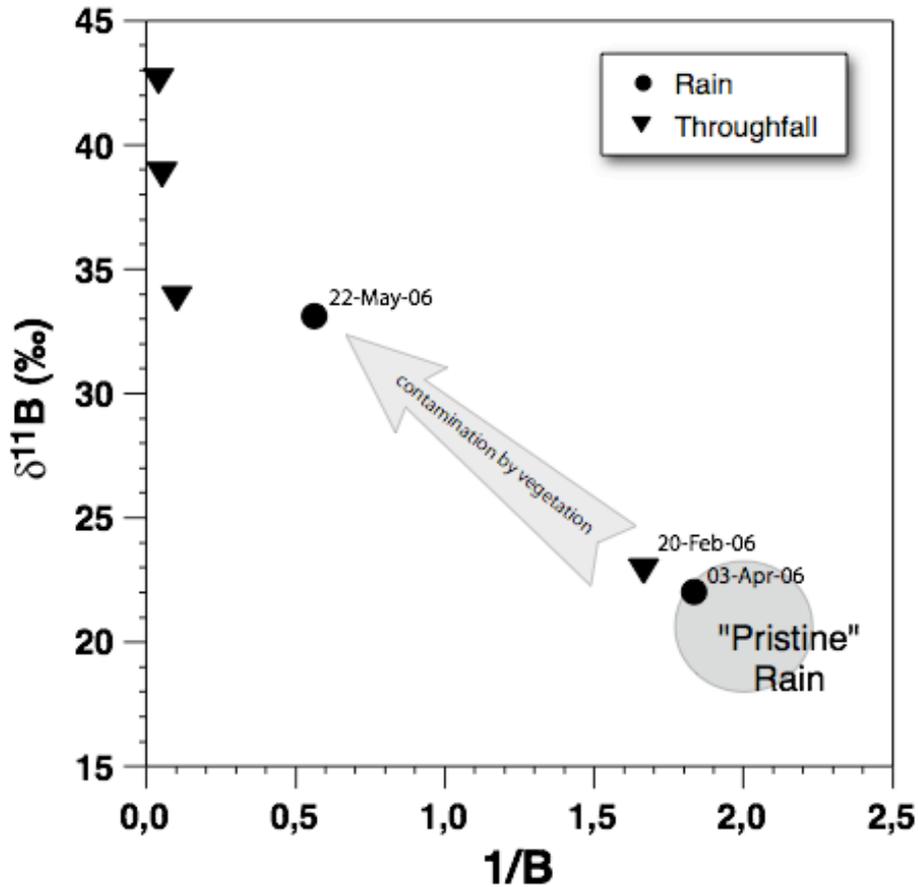


Fig. 7. Evidence of contamination of rainwater samples by concentrated throughfalls.

A correlation between concentrations of B with K in throughfalls (not illustrated) also supports this conclusion. If we assume that rainwater and throughfall samples collected in winter are the most representative of the true atmospheric signature because of the weakness of the biological activity during this season, we can then infer from Fig. 4 that the mean B concentration in rainwater is about 0.5 $\mu\text{gB/L}$ with a $\delta^{11}\text{B}$ value close to +20 ‰. These values are consistent with previous published data of unpolluted rainwater (Rose *et al.*, 2000a; Rose *et al.*, 2000b; Lemarchand *et al.*, 2002b). These mean B values lead then to an estimation of a yearly atmospheric entry into the Strengbach basin of 0.7 $\text{mgB/m}^2/\text{yr}$ (total: 0.56 kgB/yr) and an additional B flux of about 6.7 $\text{mgB/m}^2/\text{yr}$ caused by contact with vegetation, which should be considered by part of the vegetation cycling.

Even, the dry B deposits are supposed to be of second order, they accurate determination remains important and requires a systematic investigation of aerosols that has not been performed in the present study.

5.1.2. B geochemical controls at the watershed scale

The automated monitoring of the streamlet discharge together with the bi-weekly analyses of the water chemistry revealing a remarkable constancy of the B concentration greatly facilitate the accurate determination of the yearly dissolved B flux leaving the watershed: 2.4 kgB/yr. Compared to the calculated B atmospheric wet deposits (0.7 kg/yr), this indicates an additional source of 1.7 kg/yr of B within the basin (about 70 % of the dissolved B). If we assume that the biomass is close to a steady state on a yearly basis, then it comes that the difference between rainfalls and the outlet discharge should reflect water/rock interactions. The $\delta^{11}\text{B}$ values of dissolved B in the streamlet ($\approx 16\text{-}24\text{ ‰}$) are similar to the estimated atmospheric wet inputs, once corrected from throughfalls contamination. Since the atmospheric B supply is calculated to account only for about 25 % of the total dissolved B discharged, we therefore assess from mass balance calculation that water/rock interactions should also have a $\delta^{11}\text{B}$ signature close to +20 ‰.

The bedrock and mineral samples analyzed here show isotopic values (-15 to -30 ‰) far from the dissolved B, indicating a large isotopic fractionation during between minerals and waters. This is a well known feature of the B isotopes observed in any other water/rock system and is interpreted as the aftermath of B partition between neoformed minerals enriched in ^{10}B and the complementary soluble phase enriched in ^{11}B (Rose *et al.*, 2000b ; Lemarchand and Gaillardet, 2006 ; Chetelat *et al.*, 2009). Examination of B in spring waters evidences the control of the groundwater/rock system on the dissolved B fingerprint. Firstly, its temporal-constancy demonstrates that each spring is connected to a B pool large enough to smooth variations along the hydrological cycles. The partition of B being largely in favor of the adsorbed pool by comparison with to the dissolved one impose a residence time of B in a water/rock system 2 or 3 orders of magnitude longer than the residence time of water (Lemarchand and Gaillardet, 2006). This makes B rather insensitive to short-term fluctuations of the entries in any water/rock system. Secondly, the spatial-variability indicates that each spring gather waters that reflect different water/rock interactions. We can then predict by mass balance calculation that the springs showing the highest $\delta^{11}\text{B}$ values (associated with lowest B concentrations) reflect water/rock systems that lead to a maximum of secondary phase neosynthesis. Inversely, the lowest $\delta^{11}\text{B}$ values (and highest B concentration) should reflect water/rock systems that behave relatively more like dissolving-ones.

In the mixing diagrams $\delta^{11}\text{B} = f(1/\text{B})$ illustrated in Fig. 5, we observe that spring waters align. The lowest $\delta^{11}\text{B}$ values correspond to a spring located on the south facing slope

of the basin and draining the spruces parcel (RH3), and the highest $\delta^{11}\text{B}$ values correspond to a spring located on the north facing slope of the basin and draining the beech trees parcel (SH). Waters collected in these two springs have been previously recognized as end-members explaining the chemical composition of the mainstream (Goddéris *et al.*, 2006). The intermediate $\delta^{11}\text{B}$ values correspond to waters collected in the spring-collector (CR), the outlet (RS) and the others springs scattered on the watershed (SG, BH, ARG, R0, RAZS and RUZS). All these springs are also in intermediate geographical locations between RH3 and SH, supporting the conclusion of a spatial geochemical gradient from one slope to the other. From this diagram, it is clear that the SG sample, corresponding to the gneiss band at the very top of the watershed and draining the gneiss band, has a B geochemical signature out of the trend defined by the whole data set in the basin. This source will be disregarded in the following discussion.

However, B isotopes best correlate at the watershed scale with the molar Mg/Cl ratio measured in all the surface water samples (see Fig. 8). This correlation is still observable when soil solutions are considered (not illustrated in Fig. 8 for more clarity).

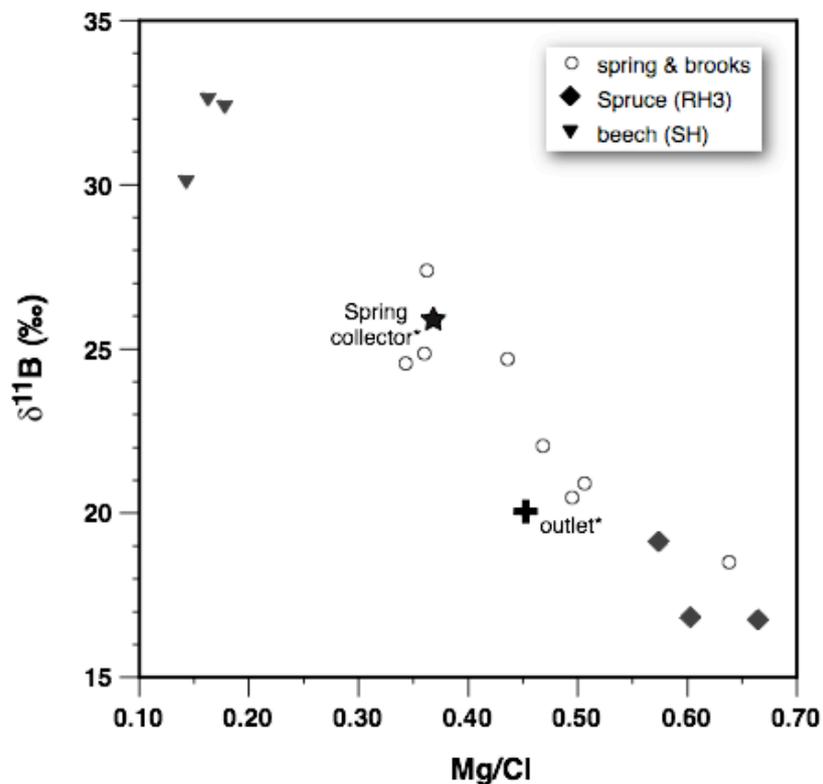


Fig. 8. Relationship between $\delta^{11}\text{B}$ and Mg/Cl of springs and brooks of the Strengbach watershed.

Since Mg is one of the elements the most affected by the mineralogical transformation induced by the hydrothermal alteration (Fichter *et al.*, 1998a) and assuming Cl as rather conservative, we interpret this correlation as reflecting the control of the bedrock mineralogy on the B isotopes in rivers. On a larger scale, a correlation between B and Mg is often observed in weathering systems but, to our knowledge, has never been discussed so far. First clues may come from their respective chemical behaviors during weathering reactions leading to their enrichment from primary to neoformed phases. This correlation is certainly our best evidence that [B] and $\delta^{11}\text{B}$ in surface waters, at least in the Strengbach watershed, is first controlled by the mineralogy of the basin.

5.2. *The B geochemical behavior at the soil/plant scale*

5.2.1 B absorption by plants

After the statistical approach developed by (Jobbagy and Jackson, 2001), the nutrients “most limiting to plants” are identified by an exponential like decrease with depth (here: K, Ca and B). Plant cycling accumulates nutrients in the topsoil by throughfalls and litter decomposition and depletes them in the root zone. By opposition, the elements controlled by the “weathering-leaching” reactions are characterized by an increasing concentration with depth (here: Na and Mg). Based on the shape of the B depth-profile in the brown acidic soil studied here, we then conclude that spruces actively absorb B in the topsoil of the Strengbach basin. From plant physiology, it is well accepted that B passively enters plant roots by diffusion as undissociated boric acid at normal and high B concentrations in soil solutions, but protein-mediated channels are activated under B limited conditions (Dordas *et al.*, 2000; Takano *et al.*, 2008). Despite the B requirement is different with respect to the plant species, the very low B concentrations in the soil solutions observed in this study certainly cause the protein-mediated channels to be activated and confirm the active uptake of B by plant roots.

Despite the mobility and function of B in plants is rather well known (e.g. Brown *et al.*, 1997; Blevins *et al.*, 1998), very sparse $\delta^{11}\text{B}$ data in vegetation are available in literature and none is really conducted in a way suitable for determining the behavior of B isotopes during plant nutrition and translocation (Bellato *et al.*, 2003; Suzuki *et al.*, 2003; Vanderpool *et al.*, 1992; Wieser *et al.*, 2001). As mentioned above, though roots and branches would have greatly helped investigating the behavior of B isotopes during its transport in the tree, they are still difficult to accurately analyze for B isotopes and no data other than for beech leaves and

spruce needles are provided in this study. However, there is a series of indirect evidences that can help to constrain the field of plausible B isotopes behaviors.

- From studies on analogs, it comes that interactions between dissolved boric acid and organic compounds systematically lead to a preferential removal of ^{10}B onto organics. It is the case with sorbitol groups as demonstrated with the B specific resin Amberlite IRA 743 (Lemarchand *et al.*, 2002a) and with humic acids (Lemarchand *et al.*, 2005). This suggests that if the B uptake and cell entry are conducted by organic-mediated reactions, then we can expect a relative ^{10}B enrichment of the plant tissues compared to the nutritive source;

- In higher plants, B moves rapidly from roots with the transpiration stream and accumulates in growing points of leaves and stems, making them good indicators of the B sources and availability in soils (Blevins and Lukaszewki, 1998). Here, $\delta^{11}\text{B}$ of leaves and needles are slightly enriched in ^{10}B ($\approx 30\text{‰}$) relative to values of soil solutions where the roots are active ($\approx 35\text{‰}$ on average) indicating a typical cumulated isotopic fractionation between leaves and soil solution of $\Delta_{\text{leaves-soil}} \approx -5\text{‰}$.

- Despite depth-profile concentrations show that the plant absorbs a major fraction of the dissolved B, $\delta^{11}\text{B}$ values of soil solutions at depth where tree roots are active are very close to, or slightly higher than those of B inputs (throughfalls and litterfalls). Isotopic budget strongly indicates that the mechanism responsible for the B uptake by the tree roots should not induce a great B isotopes fractionation.

Here, we then conclude that a preferential removal of ^{10}B by plant nutrition is most likely but also that the magnitude of the isotopic fractionation should not be large. In the following discussion, we will consider that an overall fractionation factor between B absorbed by plant and soil solution $\alpha_{\text{plant-soil}} = 0.995 \pm 0.010$ applies (corresponding to $\Delta_{\text{leaves-soil}} \approx -5 \pm 10\text{‰}$). Note that this range allows values up to 1.005, also considering preferential absorption of ^{11}B .

5.2.2 Trends in B soil profiles

As discussed in the previous paragraph, the exponential-like decrease of the B concentrations in the solutions of the brown acidic soil (Fig. 4a) is explained by plant uptake in the topsoil (about 50% of B above 10 cm where spruce roots are the most active and another 25% of the remaining down to 30 cm). Deeper in soil, the B concentration remains constant at a very low level ($\approx 2\text{ }\mu\text{g/L}$) with no resolvable evidence of B release by mineral weathering-leaching reactions. Soil solutions sampled in end summer (Sept. 04) show the

same trend as other season but with much higher concentrations reflecting the enhanced B input from throughfalls. The only two depths sampled in the ochreous podzolic soil show identical B trend as in the brown acidic soil (Fig. 4c)

B isotopes, however, show a much more sophisticated behavior. We observe opposite trends in the two soils: a $\delta^{11}\text{B}$ decrease with depth in the brown acidic soil and an increase with depth in the ochreous podzolic soil (Fig. 4b and d). These $\delta^{11}\text{B}$ variations occur at depths where tree roots are not expected to be the most active, and the opposite $\delta^{11}\text{B}$ trends observed in the two soils is not in favor of a biological origin. We therefore conclude that weathering reactions can imprint the distribution of B isotopes in a way not reachable by B concentrations and that the opposite $\delta^{11}\text{B}$ trends observed in the two soils reflect different weathering regime. Like it is discussed at the watershed scale, the heavier $\delta^{11}\text{B}$ values of the podzolic soil should reflect a more intense B incorporation into secondary phases than in the acidic soil, leading to relative enrichment in ^{11}B of the remaining dissolved B. To the opposite, the lighter $\delta^{11}\text{B}$ values of the acidic soil reflect a net weathering budget more in favor of the dissolution reactions with respect to B.

Moreover, B isotopes analyzed at 10 cm depth in the acidic soil show seasonal oscillations with systematic enrichment in ^{11}B during the spring and summer seasons (up to 46‰) and enrichment in ^{10}B during the winter season (down to 31‰). This $\delta^{11}\text{B}$ oscillation of about 15‰ in magnitude in soil solutions is observed over several years and then gives evidence that B is sensitive to one or more mechanisms regulated by season cycling. From our data, no such seasonal oscillation is observed in the $\delta^{11}\text{B}$ values neither in throughfalls themselves nor in the upper soil layer sampled at -5 cm. The cause of this seasonal oscillation should then to find in conditions met in the soil itself. Two causes can explain this oscillation:

- the preferential absorption of ^{10}B by plant roots during the growing seasons (consistent with the earlier discuss) associated with B exudation during winter (speculated to balance the B isotopes budget);
- interactions of B with reactive solids in soil (precipitation or adsorption of preferentially ^{10}B during summer and subsequent release by dissolution or desorption during winter, which is consistent with the well known behavior of B isotopes with solids (Palmer *et al.*, 1987; Lemarchand *et al.*, 2005; Lemarchand *et al.*, 2007).

Here, no clear evidence can discriminate these hypotheses and more work is required on the way B isotopes enter the plant roots as well as on the B dynamics in relation with the uppermost topsoil minerals.

5.2.3. Model of B cycle at the soil/plant scale

To better elucidate the behavior of B in the soil/plant system and in particular the respective control of biological activities and mineralogical reactions, we calculated mass and isotopic budgets for various depths in soil. The calculation is made possible and is even particularly reliable using B isotopes because of the gap between $\delta^{11}\text{B}$ values of vegetation (+30 to +45 ‰) and those of soil minerals (-15 to -30 ‰). This contrasted B isotopic composition of the various compartments in interaction, namely vegetation and minerals, leads then to a minimized error propagation even if processes at work are not precisely known. Particular attention has been turned to the spruce parcel, where the most extensive dataset is available on the intervals 10-30 cm and 30-60 cm in depth. The interval 0-10 cm has been disregarded because of complications caused by seasonal oscillations as discussed in the previous section. Two contrasted conditions have been tested: 1) water percolates fast enough in soil to be continuously refreshed and 2) elemental volumes of pore water behaves as a closed systems where reservoir effects occur and Rayleigh distillation law applies (see Fig. 9). The actual condition is certainly intermediate and most likely fluctuates with time and depends on the hydrological regime.

One difficulty arising here for distinguishing the relative control of mineral weathering from that the impact of the life development is to estimate the overall B isotopic budget of the weathering reactions, in the sense that $\delta^{11}\text{B}$ in soil solution results from an equilibrium between mineral dissolution (believed to not induce significant isotopic fractionation, (Spivack *et al.*, 1987; Rose *et al.*, 2000b)) and precipitation of secondary phases that preferentially removes ^{10}B from solution (e.g. Palmer *et al.*, 1996; Lemarchand *et al.*, 2007). Therefore, the overall B isotopic composition resulting from weathering reactions is shifted toward heavier values, the magnitude of which depending on the fraction of B incorporated in secondary phases.

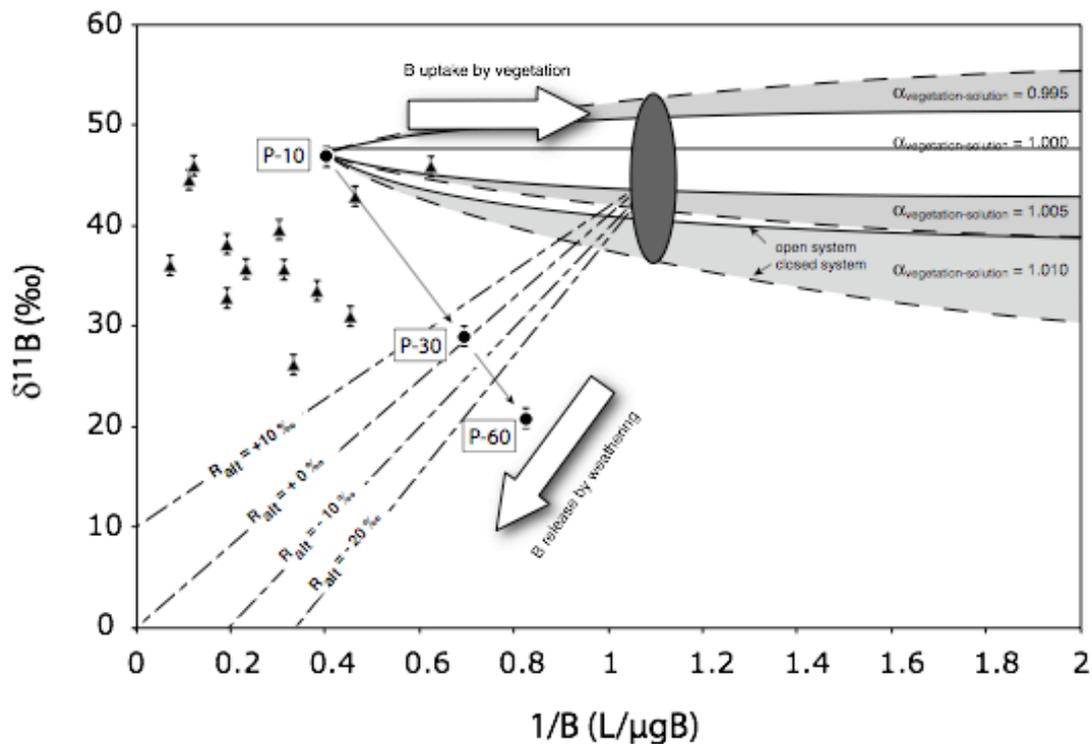


Fig. 9. $\delta^{11}\text{B}$ represented as a function of $1/\text{B}$. Triangular points are measured soil solutions samples at various depths (spruces parcel). P-10, P-30 and P-60 are soil solutions at -10, -30 and -60cm sampled at the spruces parcel the 28-Sept-04. Solid and dashed lines connected to P-10 are the results of the modeled evolution of B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ during uptake by vegetation considering open and closed system and different values of $\alpha_{\text{vegetation-solution}}$. The dark ellipse represents the virtual point after vegetation uptake and before weathering B input. Dashed lines connected to the virtual point are the results of the modeled evolution of B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ considering different values of the isotopic ratio of the weathering B input.

Given that the typically observed isotopic fractionation factor that occurs during the precipitation of solid phases is about 0.970, with little influence of the mineral nature, we can bracket the possible isotopic compositions of B remaining in solution from -20 ‰ to +10 ‰. The lower value corresponds to the condition for which most of the amount of B released by mineral dissolution still remains in solution, then $\delta^{11}\text{B}$ in solution is close to the parent rock value (here -20‰); the upper value corresponds to the opposite condition for which most of the B released by mineral dissolution is removed by coprecipitation in secondary phases, leading to $\delta^{11}\text{B}$ in solution shifted by about +30 ‰ compared to the parent rock (i.e. here about +10 ‰). Note that this value of the upper $\delta^{11}\text{B}$ limit only applies if water is instantaneously refreshed after equilibration otherwise heavier values can be observed. Nevertheless, we can achieve from our data a rough estimation of the weathering B isotopic budget. If we assume that the biomass is at, or close to a steady state, then the mass and

isotopes of B removed each year by vegetation from the upper part of the soil is balanced by the mass and isotopes of B returned by throughfall and litter decomposition. In this case the B geochemical signature collected at 60 cm in soil (i.e. below the tree nutrition zone) should only result from a mix of B supplied by atmospheric deposits and B released by the net weathering budget. Here, we estimate that the B atmospheric deposit is close to 1.3 mgB/m²/yr with an average $\delta^{11}\text{B}$ of +25 ‰ (range: 20 – 33 ‰). Similarly, the B flux at -60 cm depth is about 1.8 mgB/m²/yr with a relative constant composition of +20 ‰. This latter flux is calculated from average concentration and model of water transport in soil (see Cenki-Tok *et al.*, 2009 for details). It comes that about 0.5 mgB/m²/yr (i.e. 27 % of the total amount of B being exported below 60 cm in soil) is released by weathering with an isotopic composition of about 7 ‰. Because the values used for this mass balance are very close to each other, this determination of the weathering isotopic signature is relatively inaccurate, and mainly depends on the value used for the atmospheric deposit, which is by far the less constrained component of the system. Monte Carlo simulation of the error propagation gives ± 5 ‰ as an estimation on the net B isotopic signature of the bulk weathering reactions. Here again, detailed investigation of the behavior of B isotopes during weathering reactions is not the purpose of the present study but should be more investigated in future work.

The removal of B by plant nutrition and its release by the soil weathering have distinct imprints on the B geochemical signature as shown by arrows in Fig. 9. Then, we can try to determine the respective B fluxes these mechanisms induce along the depth profile in soil. In this purpose we have built the simplified scheme by considering the vegetation uptake and the weathering release as two separate processes. We integrate the B fluxes between two depths and two successive sampling campaigns and assume that the solutions are in equilibrium with respect to B, meaning that there is no retardation effect caused by the water migration from the shallower depth to the deeper one. We then solve the following system of mass and isotopes balance equations for M_{veg} (the mass of B removed per volume unit by vegetation) and M_{alt} (the mass of B released per volume unit by net weathering processes):

$$\begin{cases} M_d = M_s - M_{\text{veg}} + M_{\text{alt}} \\ M_d \cdot R_d = M_s \cdot R_s + M_{\text{alt}} \cdot R_{\text{alt}} - M_{\text{veg}} \cdot \alpha_{\text{veg-soil}} \cdot R_s \end{cases}$$

where M_s , M_d , R_s and R_d correspond to the mass of B per volume unit and their isotopic ratio at shallower (s) and deeper (d) depths, respectively; α_{veg} corresponds to the isotopic fractionation associated with removal of B by plant roots (here we assume $\alpha_{veg-soil} = 0.995 \pm 0.010$, thus allowing values even higher than 1.000) and R_{alt} corresponds to the isotopic ratio of the net weathering reactions (calculated as discussed above $R_{alt} = 7 \pm 5 \text{ ‰}$). The so-calculated absolute masses are divided by the distance separating the successive lysimeter plates and are then expressed in $\mu\text{gB/L/cm}$ to make results comparable. Uncertainties on M_{veg} and M_{alt} have been estimated by Monte Carlo simulation and are found to be much lower than the range of values calculated. Moreover, ellipsoids are not oriented along the line defined by the absolute values trend, giving significance to this approach. Results are illustrated in Fig 10.

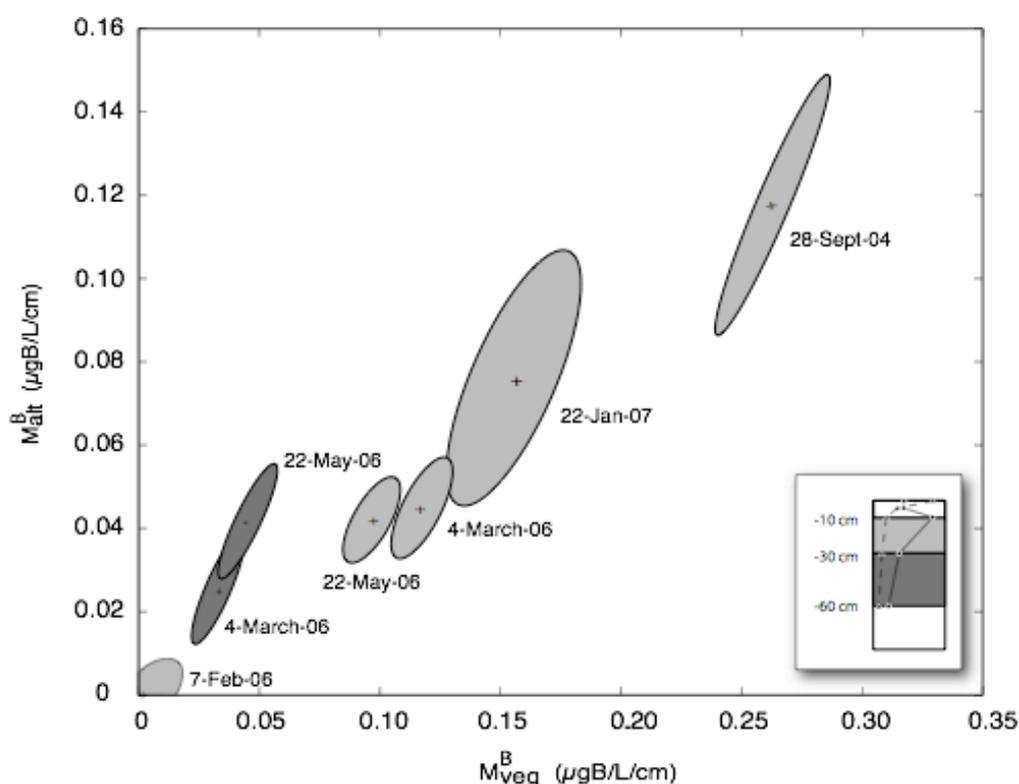


Fig. 10. Relationship between the calculated B input flux from weathering and the B uptake by vegetation in soil solutions for several sampling campaigns.

As B concentration and B isotopes are required at two successive depths corresponding to the same sampling campaign for solving the system of equations, we finally end with only few results, from which it may be difficult to take reliable statistical information. Nevertheless, we can observe a clear correlation between M_{veg} and M_{alt} , indicating that both the fluxes induced by the vegetation nutrition and by the mineral

weathering are correlated. The maximum activity is calculated for the end of the summer (sampled at 22-Sept-06) and is minimum in winter (sample 7-Feb-06), which is consistent with the biological cycling. However, the B fluxes calculated at 22-Jan-07 (both for M_{veg} and M_{alt}) appear unexpectedly high with respect to the period of the year. We do not have a clear explanation for this date other than envisaging particular climatic conditions and/or time delay caused by the B migration in pore waters and leading to record conditions that have prevailed weeks or months earlier. If this is the case, then we can expect that a time delay can also apply to other periods of the year.

At dates for which data at both 10-30 cm and 30-60 cm intervals are available (22-may-06 and 04-march-06) we calculate that biology-induced B fluxes decrease with depth. This is consistent with the shallow distribution of spruce roots and that weathering-related B fluxes are about constant, which is realistic considering the time scale of weathering reactions and the very short time spent between sampling campaigns (about 6 weeks). All these considerations then tend to demonstrate that the present approach is valid in deciphering the relative contribution of biology and mineralogy to the B distribution along soil profiles.

The key question is to know whether this is an indirect correlation generated for instance by the climatic control on both the vegetation cycle and on the water/rock interaction or a direct relationship meaning that one flux controls by some points the other one. In other words the question would be to know what would be the weathering flux if the vegetal cover changes? The answer has obviously a broad scope as it would help in predicting the evolution of ecosystem in response to environmental changes (either climatic or pollution perturbations). Numerous works on the biology/mineralogy interactions tend to sustain the hypothesis that the living organisms exert a direct influence on the weathering reaction rates mainly through exudation of protons, organic acids and ligands (e.g. Oliva *et al.*, 1999; Augusto *et al.*, 2000; Hinsinger *et al.*, 2001; Calvaruso *et al.*, 2006). If the biological activity actually stimulates the weathering reaction, whatever the nature of the interaction is, then a correlation is expected between parameters reflecting this activity and those reflecting the weathering intensity (here represented by M_{veg} and M_{alt} , respectively). This is compatible with the results modeled in the present work. Intercept at $M_{veg} = 0$ then gives the B flux from weathering alone (here, $M_{alt} = 0.02 \pm 0.02 \mu\text{gB/L/cm}$, see Fig 10), but corresponds to the period when vegetation activity is virtually 0, namely in winter. This finally ends to the lower limit of the weathering flux in absence of vegetation since warmer and wetter conditions would promote dissolution reactions. Conversely, if the biology- and the mineralogy-derived

fluxes are not coupled, then we can assume that seasonal oscillation would not have the same relative consequence in terms of magnitude on these fluxes and then lead to a decoupled evolution of both fluxes over seasons. Thus, the correlation between M_{veg} and M_{alt} would have been of degraded quality.

6. Conclusions

The systematic study of the B geochemical cycle in a forest ecosystem conducted in the Strengbach watershed (Vosges, France) has demonstrated that B is particularly impacted by the biological activity in the top soil layers but is rather controlled by mineralogy at the watershed scale. It is calculated that the amount of B being involved each year in the vegetation cycling is about 4 times greater than the amount of B being exported at the outlet of the basin. This feature emphasizes how important should be the role of the biomass in regulating the transfer of B across the ecosystem compartments but also that the distribution of B in the top soil layers mostly depends on the vegetation uplift (removal from soil layers where tree roots are active and latter return on top of the soil by throughfalls and litter decomposition). Because of the very large difference between $\delta^{11}B$ values in soil minerals (about -25 ‰) and vegetation samples (about +30 ‰), it is possible to reliably discriminate between a biological and a mineralogical origin of B in soil solution. Calculations of B mass balance and isotopic budget have lead to the conclusion that the fluxes of B absorbed by plants and released by weathering are coupled. This also permits to calculate a gradual increase with depth of the role played by the weathering flux in controlling the B geochemical signature and that, at -60 cm depth in soil, a seasonal oscillation is no longer observed. Then it comes that for water having percolated deeper in the basin, variations of B isotopes reflect changes in the nature of the minerals in contact with water and/or changes in the water/rock interactions. This is particularly clear after analyses of waters from every spring and brook in the basin that indicate a relatively large range of $\delta^{11}B$ values and a noteworthy constancy of their individual value. Finally, no seasonal oscillation of the B geochemical signature is observed in the stream collected at the outlet of the basin, indicating that water reservoirs contributing to the outlet discharge are large enough to smooth the B geochemical signature.

One of the goals of the present work was to make a first step in allocating the respective contributions of the biology and mineralogy to the mass of B transported in soils but the present knowledge still remains not strongly enough armed in resolving the causal factors in particular because of the lack of data at the plant/soil scale and the need to couple B with

other tracers proven to be more specifically controlled by mineral weathering or vegetation cycling. Continuing work should then focus on the B isotopic signature imprinted by the biological activity on weathered products as well as completing the dataset with solid phases analyses and more detailed investigation of the rhizosphere, which is the place of strong interactions between soil and plants.

Acknowledgment

This work was founded by the French programs EC2CO-CITRIX, Relief, REALISE and CNRS. The authors are particularly grateful to constructive discussions with M-P. Turpault, S. Rihs and P. Stille. This EOST contribution # XXXX.

7. References

- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Colin, F., and Koud, J.-M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 677-682
- Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J. L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F., and 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, 129-145
- Anderson, D. L., Kitto, M. E., McCarthy, L., and Zoller, W. H., 1994. Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmos. Environ.* 28, 1401-1410
- Aubert, D., Stille, P., and Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. acta* 65, 387-406
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., and Viville, D., 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry* 17, 285-300
- Aubert, D., Probst, A., and Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry* 19, 899-916.
- Balogh-Brunstad, Z., Keller, C. K., Dickinson, J. T., Stevens, F., Li, C. Y., and Bormann, B. T., 2008. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments *Geochim. Cosmochim. acta* 72, 2601-2618
- Blevins, D. G. and Lukaszewki, K. M., 1998. Boron in plant structure and function. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49, 481-500
- Bonhomme, M., 1967. Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bull. Carte géol. Als. Lorr.* 20, 101-106
- Calvaruso, C., Turpault, M.-P., and Frey-Klett, P., 2006. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1258-1266
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A. D., Pierret, M. C., Viville, D., Bagard, M. L., and Stille, P., 2009. The impact of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2215-2228
- Chetelat, B., Liu, C. Q., Gaillardet, J., Wang, Q. L., Zhao, Z. Q., Liang, C. S., and Xiao, Y. K., 2009. Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6084-6097
- Corwin, D. L., Goldberg, S., and David, A., 1999. Evaluation of a functional model for simulating boron transport in soil. *Soil Science* 164, 697-717
- Dambrine, E., Bonneau, M., Ranger, J., Mohamed, A. D., Nys, C., and Gras, F., 1995. Cycling and budgets of acidity and nutrients in norway spruce stands in Northeastern France and the Erzgebirge (Czech republic). In: Landmann, G., Bonneau, M. (Eds). Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer-Verlag., 233-258
- Dell, B. and Huang, L., 1997. Physiological response of plants to low boron. *Plant and Soil* 193, 103-120

- Dordas, C., Chrispeels, M. J., and Brown, P. H., 2000. Permeability and Channel-Mediated Transport of Boric Acid across Membrane Vesicles Isolated from Squash Roots. *Plant Physiology* 124, 1349-1361
- El Gh'mari, A., 1995. Etude mineralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis au dépôt atmosphérique acides (basin versant du Strengbach, Vosges, France), Université Louis Pasteur.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Ranger, J., 1998a. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* 82, 295-314
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Ranger, J., 1998b. Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* 82, 315-340
- Fogg, T. R. and Duce, R. A., 1985. Boron on the troposphere : distribution and fluxes. *J. Geophys. Res.* 90, 3781-3796
- Gaillardet, J., Lemarchand, D., Göpel, C., and Manhès, G., 2001. Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions. *Geostandards Newsletter* 25, 67-75
- Gérard, F., Mayer, K. U., Hodson, M. J., and Ranger, J., 2008. Modelling the biogeochemical cycle of silicon in soils: Application to a temperate forest ecosystem. *Geochim. Cosmochim. acta* 72, 741-758
- Goddéris, Y., François, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: the WITCH numerical model. *Geochim. Cosmochim. acta* 70, 1128-1147
- Goldberg, S., 1997. Reactions of boron with soils. *Plant and Soil* 193, 35-48
- Goldberg, S. and Su, C., 2007. *New advances in boron soil chemistry*. in: Advances in plant and animal nutrition, 313-330, doi: 10.1007/978-1-4020-5382-5_31
- Grew, E. S., 1996. Borosilicates (exclusive of tourmaline) and boron in rock-forming minerals in metamorphic environments. In : E.S. Crew, L.M. Anovitz (Eds.), Boron : mineralogy, petrology and geochemistry. *Mineral. Soc. Am.* 33, 387-502
- Idir, S., Probst, A., Viville, D., and Probst, J.-L., 1999. Contribution des surfaces saturées et des versants aux flux d'eau et d'éléments exportés en période de crue: traçage à l'aide du carbone organique dissous et de la silice. Cas du petit bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 328, 89-96
- Jobbagy, E. G. and Jackson, R. B., 2001. The distribution of soil nutrient with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53, 51-77
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baquè, D., Loubet, M., Probst, J. L., and Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology* 242, 255-274
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É., and Allègre, C. J., 2000. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* 408, 951-954
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., and Manhès, G., 2002a. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry for river water samples. *Chem. Geol.* 182, 323-334
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É., and Allègre, C. J., 2002b. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190, 123-140

- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. acta* 69, 3519-3533
- Lemarchand, D. and Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 174-189
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 29, 135-163
- Moncoulon, D., Probst, A., and Party, J.-P., 2004. Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *Comptes Rendus Geosciences* 336, 1417-1426
- Musashi, M., Oi, T., Osaka, T., and Kakihana, H., 1990. Extraction of boron from GSJ rock reference samples and determination of their boron isotopic ratios. *Anal. Chimica Acta.* 231, 147-150
- Nable, R. O., 1997. Boron toxicity. *Plant and Soil* 193, 181-198
- Page, B. D., Bullen, T. D., and Mitchell, M. J., 2008. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. *Biogeochemistry* 88, 1-13. doi:10.1007/s10533-008-9188-5
- Palmer, M. R., Spivack, A. J., and Edmond, J. M., 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during absorption of boron marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 2319-2323
- Perakis, S. S., Maguire, D. A., Bullen, T., Cromack, K., Waring, R. H., and Boyle, J. R., 2006. Coupled nitrogen and calcium cycles in forests of the Oregon coast range. *Ecosystems* 9, 63-74
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., and Mennutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* 170, 203-219.
- Riotte, J. and Chabaux, F., 1999. (234U/238U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1263-1275
- Rose, E. F., Carignan, J., and Chaussidon, M., 2000a. Transfer of atmospheric boron from the oceans to the continents: An investigation using precipitation waters and epiphytic lichens. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1
- Rose, E. F., Chaussidon, M., and France-Lanord, C., 2000b. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. acta* 64, 397-408
- Rose-Koga, E. F., Sheppard, S. M. F., Chaussidon, M., and Carignan, J., 2006. Boron isotopic composition of atmospheric precipitations and liquid-vapour fractionations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1603-1615
- Schmitt, A.-D., Chabaux, F., and Stille, P., 2003. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. *Earth and Planetary Science Letter* 213, 503-518
- Schmitt, A.-D. and Stille, P., 2005. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3463
- Schwarcz, H. P., Agyei, E. K., and McMullen, C. C., 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from Sea-Water. *Earth. Planet. Sc. Lett.* 6, 1-5
- Spivack, A. J. and Edmond, J. M., 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 1033-1043
- Spivack, A. J., Palmer, M. R., and Edmond, J. M., 1987. The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 1939-1949

- Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M. C., Gauthier-Lafaye, F., Aubert, D., Probst, A., Viville, D., and Chabaux, F., 2006a. The impact of vegetation on fractionation of rare earth elements (REE) during water-rock interaction. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 341-344
- Stille, P., Pierret, M. C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L., and 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
- Takano, J., Miwa, K., and Fujiwara, T., 2008. Boron transport mechanisms: collaboration of channels and transporters. *Trends in Plant Science* 13, 451-457
- Thomas, A. L., Dambrine, E., King, D., Party, J.-P., and Probst, A., 1999. A spatial study of the relationships between streamwater acidity and geology, soils and relief (Vosges, northeastern France). *Journal of Hydrology* 217, 35-45
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O. A., Titus, M., and Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chemical Geology* 238, 72-83
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W. P., 1997. Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion exchange separation. *Chemical Geology* 142, 129-137
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.-P., and Frey-Klett, P., in press. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology* In Press, Corrected Proof
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P. J., Lohan, M. C., Ellwood, M. J., and Mills, R. A., 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 204-213
- Vengosh, A. and Hendry, M. J., 2001. Chloride-bromide- $\delta^{11}\text{B}$ systematics of a thick clay-rich aquitard system. *Wat. Res. Res.* 37, 1437-1444
- Vengosh, A., Kolodny, Y., and Spivack, A. J., 1998. Boron isotope systematics of groundwater pollution. In *Applications of Isotopic Techniques to Investigate Ground-water Pollution*. International Atomic Energy Agency, Vienne,
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., GÈlabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., Gainville, R., and DuprÈ, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239, 124-137
- Viville, D., Biron, P., Granier, A., Dambrine, E., and Probst, A., 1993. Interception in a mountainous declining spruce stand in the Strengbach catchment (Vosges, France). *Journal of Hydrology* 144, 273-282
- Weiss, D. J., Mason, T. F. D., Zhao, F. J., Kirk, G. J. D., Coles, B. J., and Horstwood, M. S. A., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* 165, 703-710
- White, A., Schulz, M., Vivit, D., Blum, A., and Stonestrom, D., 2006. Controls on soil pore water solutes: An approach for distinguishing between biogenic and lithogenic processes. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 363-366
- Wiegand, B. A., Chadwick, O. A., Vitousek, P. M., and Wooden, J. L., 2005. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.* 32, L11404. doi: 10.1029/2005GL022746.
- Williams, L. B., Wieser, M. E., Fennell, J., Hutcheon, I., and Hervig, R. L., 2001. Application of boron isotopes to the understanding of fluid-rock interactions in a hydrothermally simulated oil reservoir in the Alberta Basin, Canada. *Geofluids* 1, 229-240

Ziegler, K., Chadwick, O. A., Brzezinski, M. A., and Kelly, E. F., 2005. Natural variations of $\delta^{30}\text{Si}$ ratios during progressive basalt weathering, Hawaiian Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4597-4610

Chapitre 4 :

Apports des
isotopes du bore
dans l'étude de
profils d'altération

1 Introduction

Understanding the controls and feedbacks regulating the flux of elements in natural systems between the mineralogical and biologic reservoirs is actually one of the most important fields of investigation of Earth Sciences. For that purpose, geochemistry offers numerous tools that can be used to improve our knowledge of the precise mechanisms responsible for plant growth, soil weathering and natural waters chemistry.

In order to investigate the bio-geochemical reactions and pathways, boron appears to be a potentially good candidate. It is a light element that presents 2 stable isotopes, ^{10}B and ^{11}B , with a relative abundance of 20 and 80%, respectively. The B chemical properties make it a very suitable element to study different processes as shown by the great variability of its concentration in all reservoirs (from a few ppb in rainwaters to several hundreds of ppm in clays). From one reservoir to another, B isotopes undergo large fractionation as presented in the following.

- Boron has been intensively studied in natural waters (Xiao *et al.*, 1992; Barth, 1998; Lemarchand *et al.*, 2002b; Zeebe, 2005; Gonfiantini and Pennisi, 2006; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Pennisi *et al.*, 2006). Rainwaters and rivers present a mean isotopic composition of +10 ‰. The ocean is strongly enriched in ^{11}B , with a $\delta^{11}\text{B}$ value of +39.5 ‰ remarkably constant from one point of the Globe to another.

- The continental crust presents a mean boron isotopic composition of -7 ‰ (Chaussidon and Albarède, 1992) and a concentration of 10 ppm (Wedepohl, 1995). Generally, boron is 3 to 4 orders of magnitude enriched in solids compared to boron in dissolved phases (Xiao *et al.*, 1992; Williams and Hervig, 2004; Joachimski *et al.*, 2005). Boron is highly concentrated in clays, tourmalines and minerals formed by evaporation of saline waters. It is generally enriched in secondary minerals compared to the primary material with a preferential incorporation of ^{10}B (Schwarcz *et al.*, 1969; Palmer *et al.*, 1987; Lemarchand *et al.*, 2007). Hence, $\delta^{11}\text{B}$ values in soils resulting from weathering of primary material are usually low, from 0 ‰ (Spivack *et al.*, 1987) to -27 ‰ (Cividini *et al.*, in revision).

- Boron being an essential micronutrient for plant growth, the vegetation cycling can potentially impact the boron bio-geochemical cycle. However, this reservoir has not been intensively studied. Few studies reveal that vegetation is likely enriched in ^{11}B . Commercial plants such as cabbage and broccoli have been analyzed and present isotopic compositions ranging from -7.5 ‰ to +29.3 ‰ (Vanderpool and Johnson, 1992). Study of coffee bean

samples also indicates a large range of $\delta^{11}\text{B}$ values, from -7 ‰ to +19 ‰ (Wieser *et al.*, 2001). The previous chapter reports that beech leaves and spruce needles are also enriched in ^{11}B ($\delta^{11}\text{B} = +28$ and $+33$ ‰, respectively).

Despite this wide knowledge acquired about boron in both solid and dissolved phases, its geochemical behaviour in soils has not been widely investigated. Particularly, the intimate processes leading to the observed fractionation between continental rocks (enriched in ^{10}B) and natural waters (enriched in ^{11}B) have not been clearly identified in natural systems.

The present study follows the previous chapter dedicated to the investigation of the B geochemical behavior in dissolved phase in a forested watershed, from the atmospheric deposits down to the river outlet, via throughfalls, soil solutions, springs and brooks. It shows that vegetation cycling and rapid mineral reactions in soils are the major regulators of boron fluxes in the shallow soil horizons. The seasonality of biologic cycle leads to successive precipitation/dissolution or adsorption/desorption reactions between solutions and soils horizons. From shallow to deeper horizons in soils, solutions become impacted by an increasing flux of lithogenic boron. Finally, waters at the outlet of the watershed are as shown by B isotopes mixtures of waters characterized by distinct chemical compositions inherited from different mineralogical profiles of the soils and parent rock they drain.

Following these information, we focused on the particular unknown part of the boron geochemical cycle at the parting of the ways of both biogenic and lithogenic processes by studying two weathering profiles that can potentially bring new information on the general dynamic controlling their geochemical signature.

2 Samples and sampling site

- Sampling site

The Strengbach catchment is located in North-eastern France in the Vosges Mountains. Its altitude ranges from 883 m to 1146 m and covers 80 ha. The bedrock is mainly composed by coarse-grained base-poor Hercynian leucogranite. A gneiss band is found at the top of the watershed. Monthly average temperature ranges from -2 to 14 °C and rainfall between 1200 and 1300 mm/yr (Ladouche *et al.*, 2001; Aubert *et al.*, 2002). Snow usually covers the watershed from December to March/April. Forest covers 95% of the catchment and is almost exclusively composed by spruces and beeches (80 and 20 % respectively). More details about the watershed and its equipment are available on the website <http://ohge.u-strasbg.fr>.

- *Nature of the bedrock*

The Strengbach basin has undergone a long and complex history marked by hydrothermal events and several episodes of weathering. Hydrothermal alteration induced mineral transformation with respect to the hydrothermal alteration intensity. During hydrothermal alteration, plagioclase and biotite are dissolved or transformed into white micas (Fig.1). Biotite has completely disappeared in the Northern slope whereas it is found in the Southern slope, reflecting that the first one has experienced a stronger hydrothermal alteration compared to the second one.

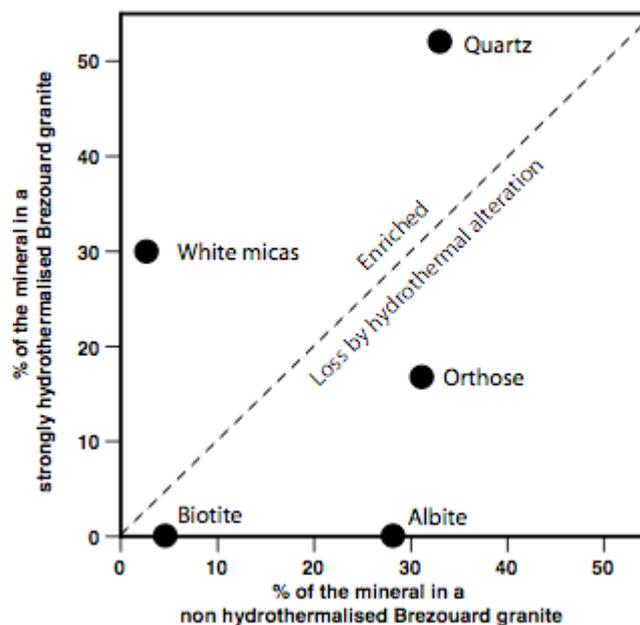


Fig.1: Proportion of the main minerals in strongly hydrothermalised Brezouard granite plotted against a non-hydrothermalised Brezouard granite (from (Bonneau, 1994). This figure illustrates the enrichment in white micas and quartz of the hydrothermalised granite whereas biotite and albite have completely disappeared.

The weathering events relegate the “pristine” bedrock deep in soil (several tens of meter) with no direct access to it, making difficult the determination of a precise and unique chemical composition. Tab.1 describes the chemical composition of various bedrocks sampled on site. HPT, CA and HP have been sampled by El Gh’ mari (1995) and GR₁ and GR₂ by Prunier (2006). At the first order, the Strengbach catchment is usually considered as monolithologic, but El Gh’Mari (1995) pointed out marked differences between the samples. CA is interpreted to be the most hydrothermalised granite and contains small amounts of Na

and Ca. HPT originates from the top of the watershed and is according to El Gh'Mari the least hydrothermally altered granite. HP granite has been sampled down core of the HP soil profile (< 120 cm). Chemical compositions of GR₁ and GR₂ are intermediate when compared to the three others granite samples. The first one comes from a rock quarry near the Strengbach catchment and the second one from a granite outcrop located near the Strengbach outlet. These two samples are enriched in Mg and P compared to the El Gh'Mari (1995) samples.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
----- % -----										
GR₁	73.9	14.1	0.33	0.35	1.21	0.02	0.15	2.91	5.62	0.29
GR₂	74.3	14.0	0.37	0.39	0.94	0.04	0.17	2.13	5.35	0.31
HPT	73.8	14.13	0.24	0.37	1.08	0.02	0.16	3.68	5.05	0.27
HP	73.3	14.01	0.25	0.35	1.12	0.02	0.18	2.67	6.05	0.26
CA	74.4	13.94	0.39	0.29	1.41	0.02	0.16	0.08	5.84	0.22

Tab.1: Chemical compositions in major elements (as oxydes) of the main fresh rocks samples of the Strengbach catchment. HPT, HP and CA data are from El Gh'Mari, 1995, Probst et al., 2000, Aubert et al., 2004; GR₁ and GR₂ data are from Prunier (2008).

- Characteristics of the total fine earth

Among the numerous field campaigns that have been realized, six 2-meters deep soil profiles have been dig in 1991 for mineralogical and chemical characterization. Here we present the general characteristics of the two profiles chosen for this study. Data can be found in Appendix 5. The selection of these profiles has been made so that they can be compared to the B isotopes data of soil solutions under spruces and beeches (see previous chapter, Cividini et al., in revision). The following information has been obtained by (Fichter *et al.*, 1998a; Fichter *et al.*, 1998b) on the < 2 mm total fine earth.

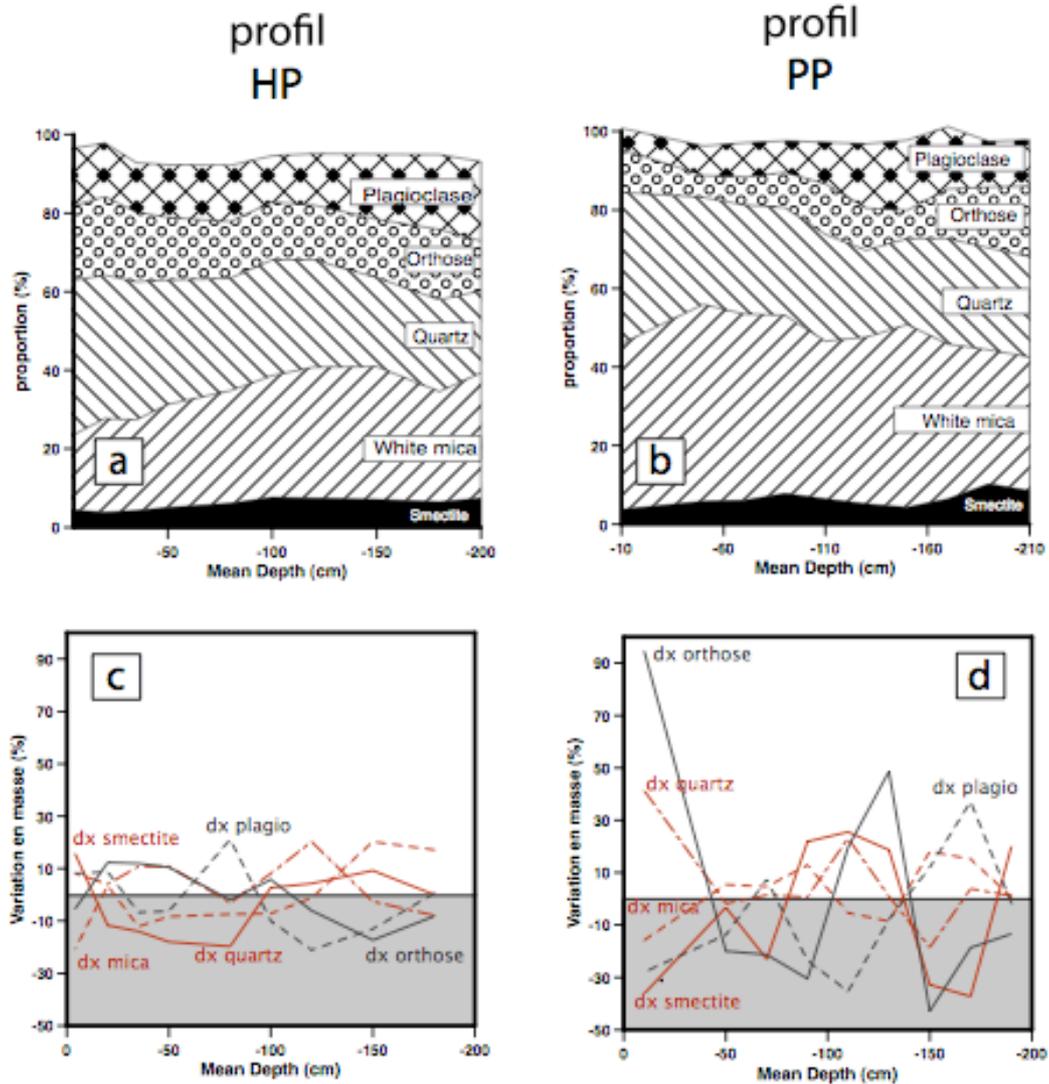


Fig. 2: Relative variations of mineral proportion in HP (a,c) and PP (b,d) profiles. This figure illustrates that the evolution of the mineral proportions in the HP profile are smoothest than in the PP profile from bottom to top.

The PP profile is located in the south-facing slope of the watershed. This part of the catchment is covered at almost 100% by spruces and has undergone an intense hydrothermal alteration (El Gh'Mari, 1994) compared to HP located in the north-facing slope where hydrothermalisation has been much less intense. PP is a brown acid soil, typical of forests grown on acidic rocks, whereas HP belongs to the ochreous podzolic series.

The relative proportion of minerals in the PP and HP profiles follows this sequence: white micas > quartz > orthose and albite > smectite > oxy-hydroxydes. However, noticeable differences are observed. Contrary to PP, white micas are more enriched at depth than close to surface in HP and is less enriched at the HP surface (20 %) than at the top than in PP (Fig.2 a,b). Biotite can be found as a trace mineral in HP and not in PP, proving that the

hydrothermal alteration has been much more intense for the second one. The major difference is observed in the deepest horizons where smectite is depleted in HP when compared to PP. Plagioclase is clearly enrichment at 130 and 180 cm depth. Apatite is present as a trace mineral and is more depleted in shallow horizons. Clay minerals generally originate from illitisation of the primary minerals. It results in interstratified illite-vermiculite because of the soil low pH in PP profile and in illite-smectite in the HP profile.

Overall, the HP profile is geochemically more heterogeneous than the PP profile because of the greater variations of the minerals relative abundance with depth (Fig.2 c and d). The main observation brought by these descriptions is that the HP and PP profiles have undergone distinct weathering regimes and, therefore, give the opportunity to get complementary information.

- *Granulometric fractions*

Fichter *et al.* (1998a) described the granulometric fractions in five categories (Tab.2). These separated fractions will help us in the following to investigate the different weathering processes from primary minerals (assumed to constitute the coarse fractions) to secondary minerals (assumed to mostly constitute the fine fractions).

Granulometric fraction	Particle size (in μm)
Clay	1
Fine silt	$35 < x < 10$
Coarse silt	$125 < x < 35$
Fine sand	$1000 < x < 125$
Coarse sand	$2000 < x < 1100$

Tab.2: Particle size of the different granulometric fractions

In the present study, the boron geochemical signature of granulometric fractions in three horizons from profiles at different depths have been determined: 0-8 cm, 40-65 cm and 190-210 cm in HP and 0-20 cm, 60-80 cm and 200-220 cm in PP.

- Coarse fractions (2000 to 125 μm) composition reflects the variability of proportion of primary minerals.

- Silt and clay fractions (125 to $<2 \mu\text{m}$) reflect dissolution of primary minerals and precipitation of secondary minerals.

3 Methods

- Alkali fusion

Several methods are available in literature to dissolve solid samples. Use of HF must be avoided because it induces substantial loss of fractionated B by evaporation (as BF_3). HNO_3 can cause isobaric interference by P-TIMS analyses and is not recommended. Alkali fusion has been tested and presents good results as described by (Musashi *et al.*, 1992; Tonarini *et al.*, 1997). Chetelat (2005) adapted the whole procedure and reached a yield close to 100%. The contamination level of the entire procedure is about 75 ng of boron, and in order to minimize its influence on the B analyses, we typically analyze 2500 ng of B (about 50 mg of sample).

The sample is powdered and mixed with K_2CO_3 with a ratio of 1:5 in a Pt crucible and heated to 950°C for 15 minutes. The fusion residue is then cooled at room temperature for a few minutes and show a blue-green color. A small volume of water (≈ 5 mL) is then added to soften the fusion residue, which is transferred in a 15 mL Teflon beaker and evaporated to dryness at 60°C . The solution and its suspension are then put in an ultrasound bank for 30 minutes. The sample is centrifuged at 4000 rpm for 30 minutes. The supernatant is removed and stored in the beaker. This leaching step is repeated twice and all supernatants are gathered before proceeding to the B separation steps. At the end, between 5 and 6 mL of boron-containing alkali solution is obtained.

- Boron concentrations

Boron concentrations analyses with ICP-MS can be done very quickly as the samples do not need any chemical treatment before. Only dilution of the solutions obtained after the alkali fusion step is necessary to reduce the solution concentration and avoid the saturation of detectors (especially for K). Samples are usually diluted 15-20 times, and around 5 mL are needed for one analysis. To minimize the procedural B contamination, the ICP-MS is cleaned a couple hours with a mannitol- NH_3 solution passed through the whole system. Mannitol at neutral to basic media is a very strong adsorbing reactant for boron and can then eliminate potential traces of boron. To optimize analyses of low-concentration solutions, the mannitol-ammoniac solution is first injected into the system, immediately followed by boron blank measurement, the two steps being reproduced before each sample. This allows both to clean the system between samples and to record the constant decrease of blank contamination through the day. Blank is typically 10 000 to 20 000 cps. The whole mannitol/blank/sample

sequence allows analyzing of 30 to 40 samples a day. Repeated analyses of a standard solution yield a reproducibility of 7 % ($\pm 2\sigma$). During analyses, it is important to calculate the concentration of samples using the ^{10}B peak. Because alkali fusions are made with K_2CO_3 , great amounts of ^{12}C introduced in the ICP-MS overlap the ^{11}B peak and lead to a false estimation of boron concentration in the sample. The ^{10}B is not affected by this isobaric interference. We use materials (nebulizer, connecting tubes, ...) specifically dedicated to B analyses to avoid contamination of the system by potentially B-enriched previous samples.

- Boron isotopic compositions

Isotopic compositions are measured on a VG Sector using the Cs_2BO_2^+ P-TIMS method, which has been described before (Lemarchand *et al.*, 2002a). 250 ng are necessary, corresponding to 500 μL of the alkali solution obtained after alkali fusion. The presence of alkaline and earth-alkali elements in natural samples induces a competition with boron during ionization of Cs_2BO_2^+ . A chemical separation and purification of boron is then necessary. The resin Amberlite IRA 743 has the property to fix boron at alkali to neutral pH and to desorb it at acidic pH. The chemical separation and purification needs 5 steps: 3 boron-specific Amberlite columns, an AG 50X 8 column to remove cations and finally separation of organic matter with the microsublimation method. This protocol results in 40 μL of boric acid solution that is then evaporated to dryness at 60°C. A thin layer of graphite is first loaded on an outgassed tungsten filament. The $\text{B}(\text{OH})_3$ crystals are then dissolved with a mannitol- CsOH-HCl solution. Filaments are introduced in the VG Sector and analyzes are started when a vacuum of 10^{-7} Torr or less is achieved.

4 Results

4.1. Total fine earth

All data are presented in Appendix 5 along with the general characteristics of the studied horizons.

The evolution of boron concentrations in the HP and PP profiles is presented in Fig. 3a. Fine earth bulks ($\leq 2\text{mm}$) have boron concentrations ranging from 24 to 89 ppm, which are in agreement with classical silicate rocks samples (Trompeter *et al.*, 1999; Jiang, 2001; Bailey, 2006). On one hand, the PP profile describes three main trends from bottom to top:

- Boron concentrations increase from 40 to 80 ppm on the 220-170 cm interval.
- Between 170 and 90 cm, boron concentrations are constant at about 80 ppm
- From 90 cm to the surface, boron concentrations decrease from 80 to 40 ppm.

On the other hand, the HP boron concentrations continuously decrease from bottom to top. The deepest soil horizons samples from the two sites, HP10 and PP11, present a similar boron concentration (≈ 45 ppm) whereas the upper horizon PP1 is almost twice more concentrated in B than HP1.

The evolution of boron isotopic compositions in the HP and PP profiles is presented in Fig.3b. $\delta^{11}\text{B}$ values show different trends from one profile to another. Globally, $\delta^{11}\text{B}$ of the PP profile decreases with B concentration (Fig.3c). In the HP profile, $\delta^{11}\text{B}$ values continuously decrease with depth, from -18 ‰ at the top to -27 ‰ at the bottom. Here again, the B isotopic signature between the two profiles is the same at 220 cm, diverge at intermediate depth (between 130 and 180 cm) ending in a 10‰ difference in the uppermost soil horizon.

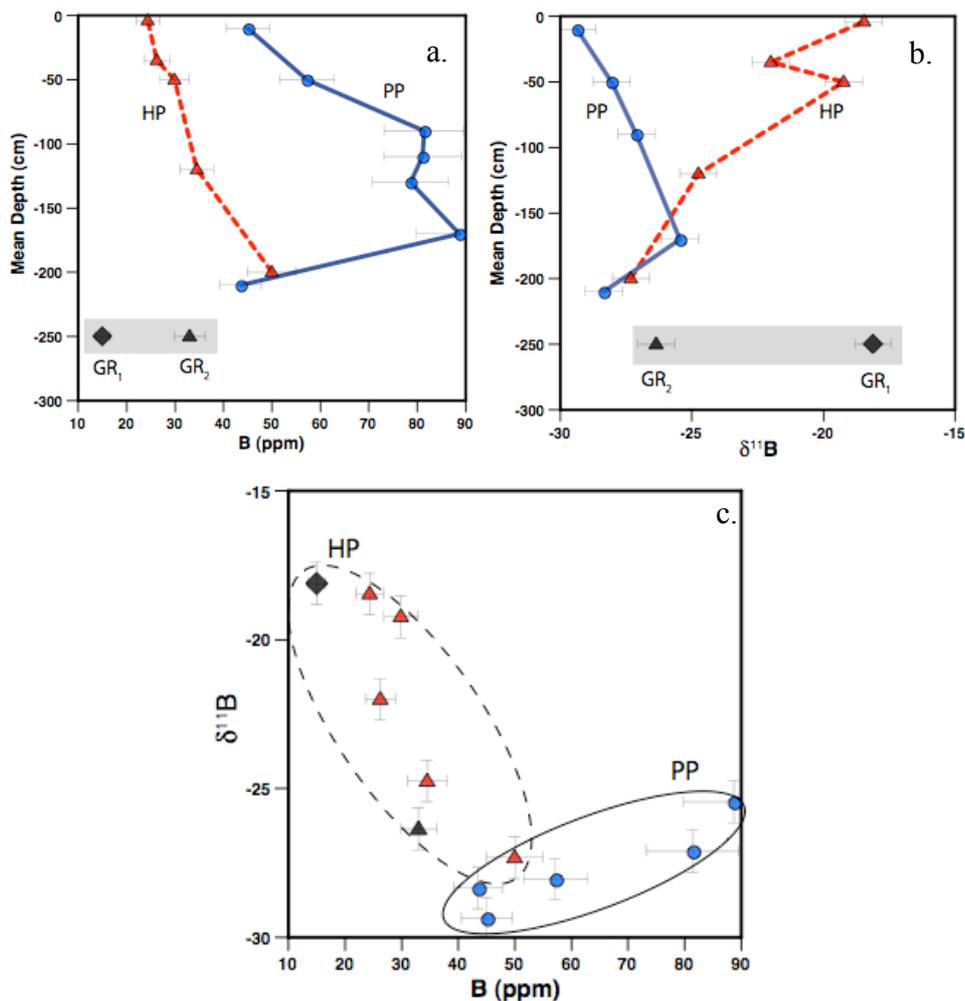


Fig.3: Evolution of boron concentrations (a) and isotopic composition in ‰ (b) in the HP (triangles) and PP (full circles) soil profiles. c. $\delta^{11}\text{B}$ vs. boron concentration. Black diamond-shaped point is GR₁, black triangle is GR₂.

4.2. Granulometric fractions

All data are presented in Appendix 6 along with the general characteristics of the studied granulometric fractions.

- Boron concentrations

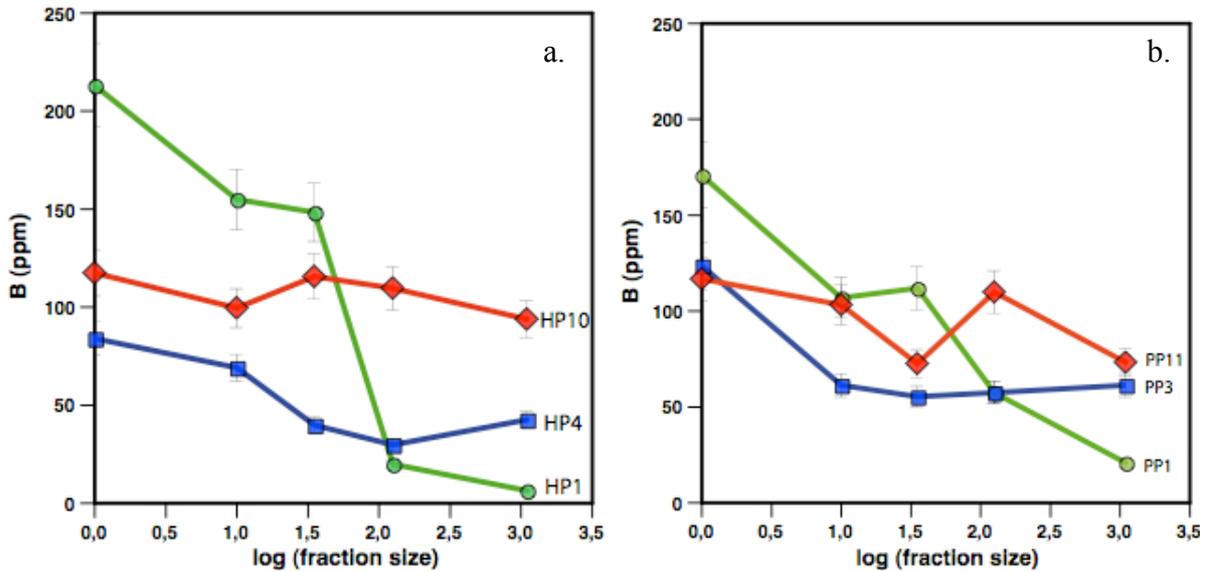


Fig.4: Boron concentrations in granulometric fractions of HP (a) and PP (b) as a function of particle size.

B concentrations show increase from coarser fractions to finer ones ($B_{\text{sand}} < B_{\text{silt}} < B_{\text{clay}}$, Fig.4a and 4b), indicating that this element is preferentially incorporated in secondary minerals compared to the primary material. In both profiles, the uppermost horizons show the largest differences between B concentrations in fine and coarse fraction. In deeper horizons, boron concentrations are less variable for the different granulometric fractions; clays are the main boron-bearer solids in all cases.

Fig.5 describes the distribution with depth of total boron within the granulometric fractions and highlights the following B behavior for both profiles:

- In the deepest horizon, the coarse fractions contain the major part of B (> 50%)
- The clay fractions contain the major part (45-55%) of boron in the shallowest horizon.
- Other fractions play a secondary role in the distribution of B in soils, as they never contain more than 20-25% of total boron whatever the considered horizon is.

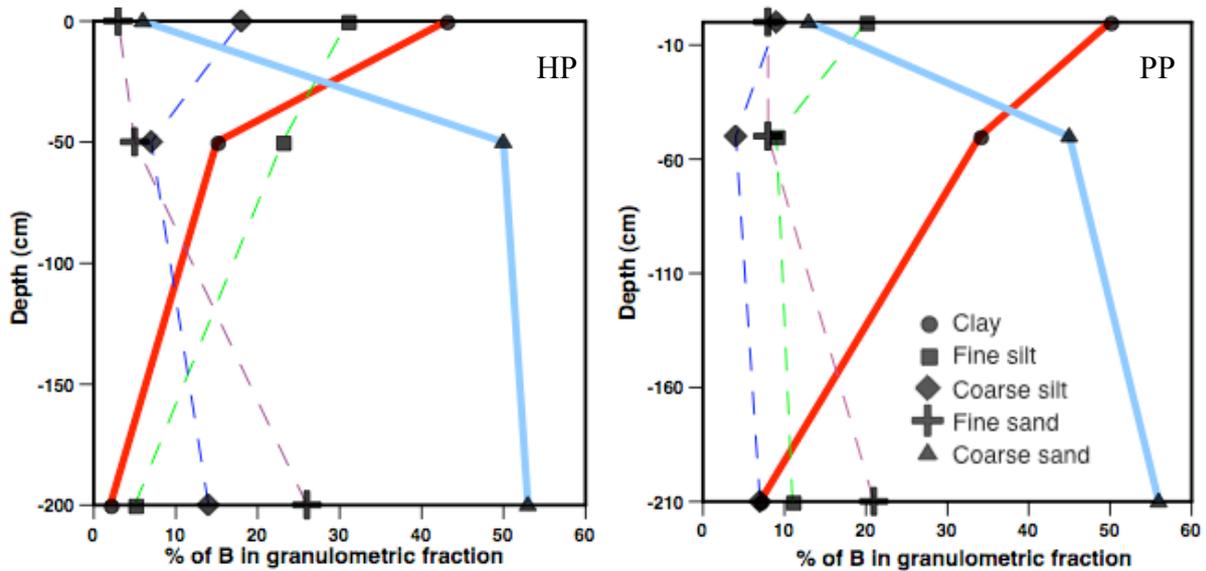


Fig.5: Boron proportions in the different granulometric fractions in function of depth for HP (left side) and PP profiles (right side). Boron is clearly controlled by coarse fractions in depth and by fine fractions in the uppermost horizons for both HP and PP profiles.

- Isotopic compositions

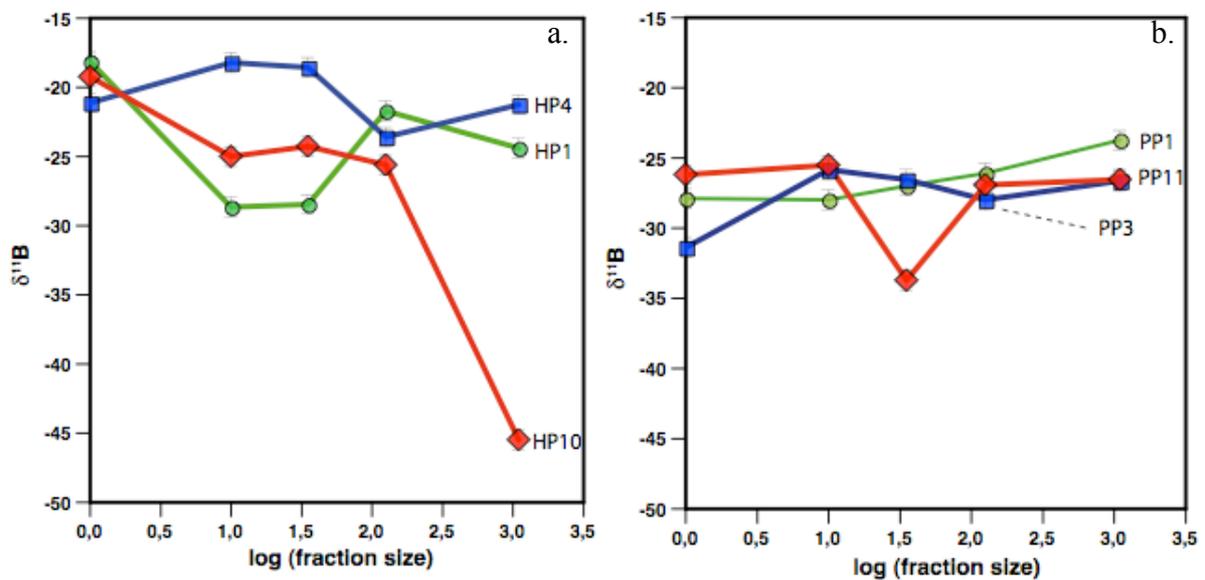


Fig.6: Boron isotopic compositions in granulometric fractions of HP (a) and PP (b) as a function of particle size.

$\delta^{11}\text{B}$ values do not show clear trends with the granulometric fractions size. However, they cover a relative large range (-18 ‰; -45 ‰). PP seems more homogeneous than HP.

The second interesting feature is observed in the shallowest horizons. On one hand, $\delta^{11}\text{B}$ values of PP1 gradually decrease from coarse sand to fine silt fractions (-23.5 ‰ to -28 ‰). There is no difference between isotopic composition of fine silt and clay fractions. On the other hand, HP1 fractions have very different isotopic signatures. Both silt fractions have lower $\delta^{11}\text{B}$ values than sand ones (-28 ‰ compared to -23 ‰) and the clay fraction is strongly enriched in ^{11}B compared to silt fractions : $\Delta^{11}\text{B}_{\text{Clay-Silt}} = 10 \text{ ‰}$.

These results indicate that there is a negative correlation between fraction size and concentration whereas $\delta^{11}\text{B}$ keeps similar values whatever the corresponding depth of the granulometric fraction is. A loss of matter by dissolution followed by B incorporation through precipitation leads to a large isotopic fractionation (typically $\Delta_{\text{solid-solution}} \approx 30 \text{ ‰}$). The fact that there are smooth variations of the isotopic compositions of these granulometric fractions ($\delta^{11}\text{B}_{\text{primary minerals}} \approx \delta^{11}\text{B}_{\text{secondary minerals}}$) implies that almost 100 % of boron released by weathering is actually incorporated in the local newly formed solid phase.

5 Discussion

5.1. Boron mobility in the soil profiles

In order to investigate the geochemical behavior of boron during the weathering processes and soil formation, we first attempt to determine its behavior relative to element known as immobile. This classical approach is based on the following mass balance (Brimhall *et al.*, 1991):

$$T_{j,i} = \left[(\rho_x C_{j,x}) / (\rho_R C_{i,R}) \right] * (\varepsilon_{i,x} + 1) - 1$$

with

$$\varepsilon_{i,x} = \left[(\rho_R C_{i,R}) / (\rho_x C_{i,x}) \right] - 1$$

where indexes i, j, x and R refer to the chosen immobile element, the studied element, a given horizon, and the reference material, respectively. ρ and C refer to the density of the horizon or reference material and the concentration of the element, respectively.

This equation allows us to take into account the impact of pedogenetic processes on volumetric changes and consequently on the calculation of elementary mass balances. When $T_{j,i}$ is negative there is a net loss of element, when it is positive there is net enrichment.

In this equation, values of concentrations of i and j have been measured, density of the different horizons are given by Goddéris et al. (2006). The choice of the immobile element taken as a reference remains a difficult task and is discussed in the following section.

- Immobile element

This is a classical issue in soil sciences and appears even more difficult when applied to the Srengbach catchment because the trends drawn by the classical elements expected as immobile, like Ti, Fe or Al, actually show divergent behaviors from bottom to top of the soil indicating that they may not be as immobile as expected in soils of the Srengbach basin.

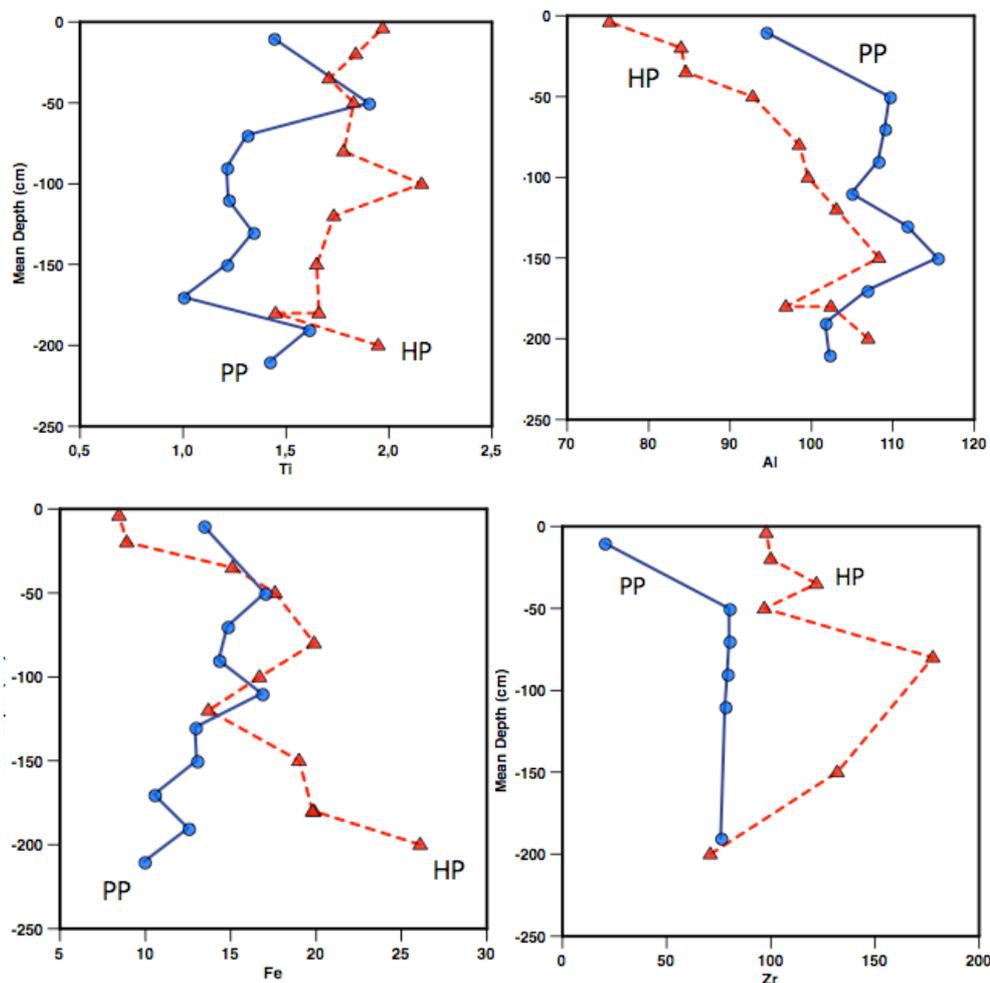


Fig.7: Evolution of Ti, Al Fe and Zr concentrations (in mg.g⁻¹) of the PP and HP profiles as a function of depth. Ti, Al and Fe data are from Fichter et al. (1998) and Zr data from (Aubert, 2001).

Aubert et al. (2004) show that Zr concentrations along the soil profiles increase between 1 and 2 m. Zr in PP is stable at great depths but gets enriched in the uppermost horizons. In HP profile, two trends are observed: increasing concentration from 200 cm to 100

cm and decreasing at the top. From this study, the choice of Zr as the reference element appears to be not tenable.

Al is relatively stable for both profiles in deep horizons but becomes very variable close to the surface (Fig.7b). The mobility of Al is made possible by the low pH values of the percolating soil solutions ($\text{pH} \leq 4$) and then hinders its use as reference element.

Fe distribution in the PP soil profile is quite linear with depth, especially below 100 cm, and soil solutions at the VP location (close the PP profile) indicates that its concentration becomes very low (around $1 \mu\text{mol/L}$) below 30cm compared to the surface ($9 \mu\text{mol/L}$, Fig.7c). However, Fe presents a very different behavior in the HP profile: it drastically increases with depth, from 8 to 26 mg.g^{-1} . Fe is an element involved in numerous chemical reactions during weathering processes, so its use as a normative element is difficult.

Ti is one of the most used elements for normalization of mobile elements. For both soil profiles, its concentration slightly increases from deep to shallow horizon (Fig.7a). By comparison with other elements classically considered as immobile, Ti appears here the most suitable reference element to compare boron with. This observation has also been made by Aubert *et al.* (2004) and Prunier (2008). By comparison, it comes that Al and Fe show a rather mobile behavior, especially at shallow depth.

For the discussion about the behavior of B, we chose GR₂ as our “pristine” granite, because it has been sampled in the catchment close to the outlet whereas GR₁ is from a rock quarry located outside the basin. Despite the different hydrothermal grade undergone by the Southern and Northern slopes (Section 2), concentrations in elements like Fe, Al or Ti are similar for both parts of the catchment.

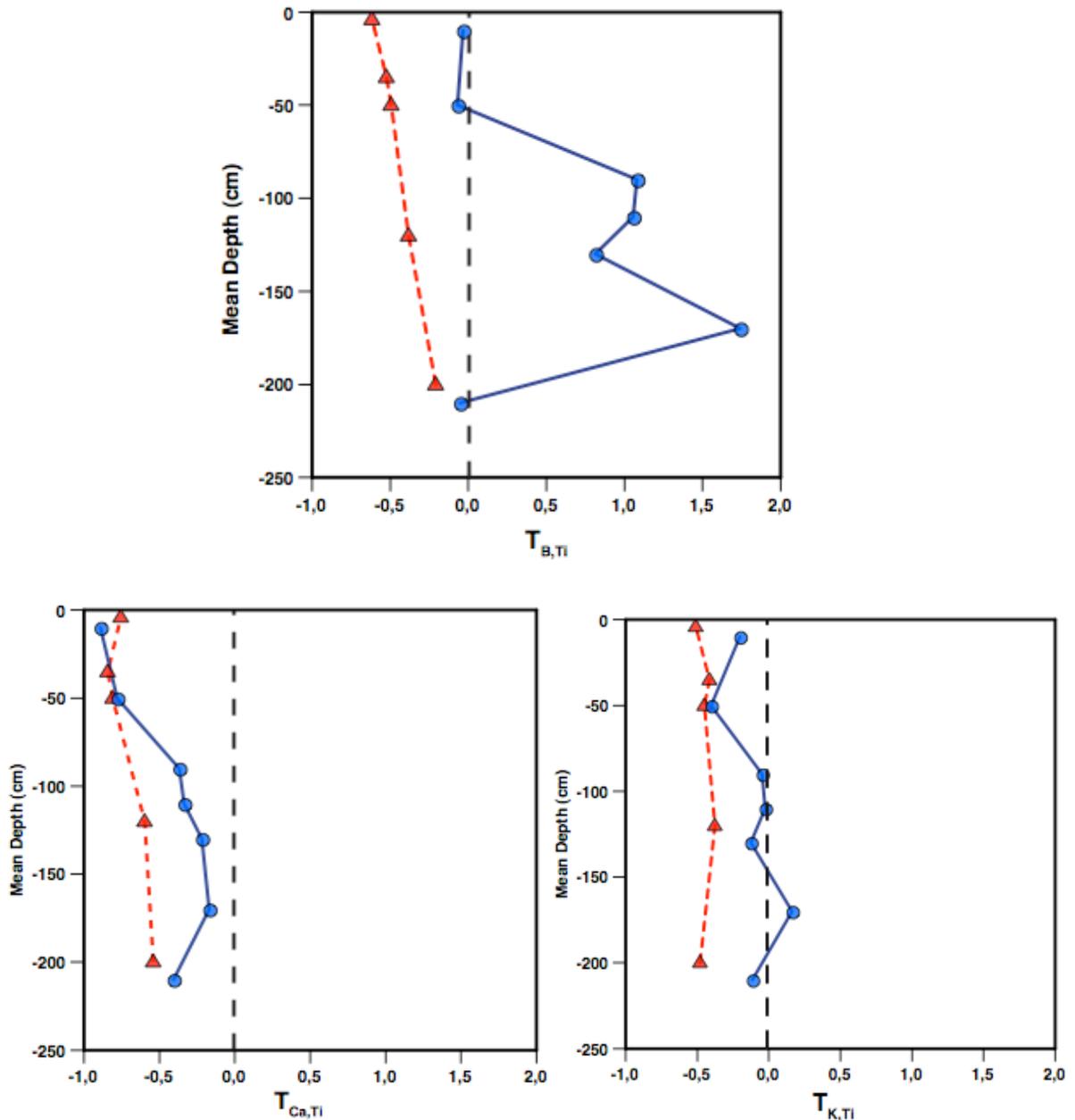


Fig.8: $T_{B,Ti}$, $T_{B,Ca}$, $T_{B,K}$ for PP (full circles) and HP (triangles) with GR_2 being the reference material.

Using Ti as immobile element to describe boron mobility, the two profiles show very different trends (Fig.8). In HP, boron concentration decreases from bottom to top, especially above 50 cm where a slight depletion is observed. In PP, the shallowest bulk concentration is the same as the one observed at the bottom.

Starting from this observation, three main properties can be pointed out:

- Except a clear enrichment of boron from 220 to 180 cm for PP, boron concentrations decreased from bottom to top in both profiles. Few data are available concerning the evolution of boron concentrations in soil profiles. The first study that investigates this issue was made

by Spivack *et al.* (1987) on a soil profile in Orinoco, Guyana. They observed that bedrock and the deepest soil horizons are enriched compared to the shallow ones, with a relative homogeneity of the others horizons with decreasing depth. Chetelat (2005) point out the same trend in two soil profiles of the Congo-Zaire basin, with a loss of 40% of initial boron from bottom to top. These two examples report very slight variations of the $\delta^{11}\text{B}$ values. This can be explained by the fact that these soil profiles are formed under extreme tropical conditions that have led to an intense soil leaching with minimum of secondary minerals precipitation.

- Fig.8 also compares this B signature with the one of K and Ca. K shows a rather conservative behavior in the major part of the PP profile except a very slight enrichment at 180 cm, which is similar to the B signature described above. K is then progressively lost in the uppermost horizons. It is continuously lost in HP regardless of the depth of the horizon. Ca is lost from bottom to top for in both profiles, but this feature is clearly more marked in HP. However, Ca indeed shows a mobile behavior that has been largely described in (Stille *et al.*, 2009). These results highlight the fact that HP is a profile where elements are much more mobilized than in PP where they tend to be conservative.

- In both HP and PP profiles, this loss is associated with a fractionation of boron isotopes. Assuming that mineral dissolution does not fractionate B isotopes, this observation implies that there has been a subsequent gain that followed this initial loss. $\delta^{11}\text{B}$ values of PP decrease very slightly from 50 cm to the surface (-26 to -29 ‰) whereas $\delta^{11}\text{B}$ of HP increases from -25 to -18 ‰ in the same depth interval (Fig.3). This discrepancy between similar boron loss and different $\delta^{11}\text{B}$ trends may reflect different weathering processes. In order to better identify the mechanism(s) responsible for this heterogeneity, it is necessary to investigate more precisely the behavior of boron through different steps of weathering thanks to the information given by the granulometric fractions.

5.2. Study of the granulometric fractions of the PP and HP soil profiles

It has been shown in the results section that the coarse fractions control the major part of boron in deep horizon and that the fine fractions are the main pool of boron at the top of the soil profile. Hence, understanding the boron geochemical signature in the Strengbach bulk soils from bottom to top leads to the same issue as understanding this transition between primary minerals in coarse fractions and secondary minerals in fine

fractions: starting from primary materials of similar isotopic composition, great fractionations occur during weathering processes, especially during precipitation of clay minerals.

- Boron isotopes in deep horizons: the control of the coarse fractions (50 to 2000 μm)

Coarse fractions of the three horizons of PP (PP1, PP3, PP11) and HP (HP1, HP4, HP11) present various boron concentrations and isotopic compositions and are assumed to mostly reflect primary minerals. This implies that even though deep bulks have similar $\delta^{11}\text{B}$ and [B], there is a slight distinction to make when primary minerals are considered.

In this section, only coarse and fine sand fractions from 3 horizons of PP and HP are considered. We make the hypothesis here that coarse fractions are representative of the parent granitic rock and hence of the primary minerals (Fichter *et al.*, 1998a). Starting from this, the observed mineralogical and chemical differences result from the hydrothermal alteration that had different intensities from one part of the watershed to another: high for PP and low for HP. One consequence of this alteration is the enrichment in Mg and white micas at the Northern slope (PP). This property is pointed out in Fig.9 by the increase of the Mg/Al ratio when HP coarse fractions (left side of the diagram) are compared to PP coarse fractions (right side). The intensity of the hydrothermal alteration is increasing from the left to the right side. Hence, Fig.9 shows the impact the effect of hydrothermalisation on the boron isotopic signature that has also modified the distribution of the primary minerals of the Northern and Southern slope granite before the formation of the two soils HP and PP. In a first theoretical approach, boron behavior during this process should not be very different compared to other weathering reactions: if dissolution is followed by precipitation, the resulting new mineral phase will be enriched in ^{10}B . This hypothesis is confirmed by Fig.9.

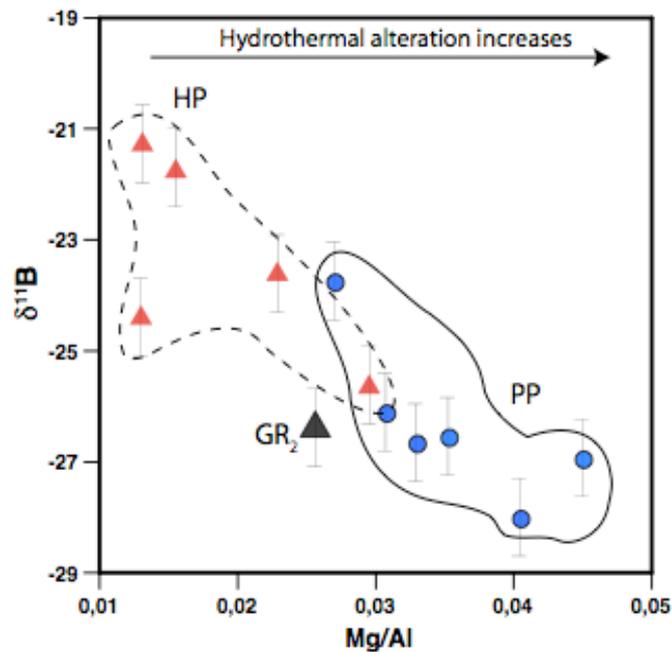


Fig.9: Evolution of the $\delta^{11}\text{B}$ of the coarsest fractions (coarse and fine sand) as a function of the Mg/Al ratio of PP and HP profiles (full circles and triangles respectively). Black triangle is GR₂. The Mg/Al ratio reflects the intensity of the past hydrothermal alteration (increasing intensity from left to right). This figure points out that the coarse fractions get enriched in ¹⁰B during hydrothermal alteration.

However, considering analytical errors, no clear distinction can be made between horizons of the same profile. Fig.9 presents the evolution of $\delta^{11}\text{B}$ of coarse fractions in function of the Mg/Al ratio. The increase of this ratio reflects the formation of Mg-containing secondary phases: the higher the ratio is, the more weathered the fractions have been.

Important information given by this diagram is that the behavior of boron is the same for both profiles. Starting from different chemical composition induced by different hydrothermalisation degrees, weathering induces in both cases a decreasing of $\delta^{11}\text{B}$.

- Boron geochemistry in shallow horizons: the control of the fine fractions (50 to <2 μm)

The main distinction between clay fractions is observed in the shallow horizons as described in the results section. Primary minerals (coarse fractions) of both profiles describe a similar behavior (decreasing $\delta^{11}\text{B}$ values with increasing weathering) whereas the formation of secondary minerals (fine fractions) results in a difference of 10 ‰, clay fractions of HP being enriched in ¹¹B compared to PP.

In Fig.10a, the negative correlation between $\delta^{11}\text{B}$ and the Mg/Al ratio already discussed in the previous section can be observed in the “Coarse and Intermediate fractions” part. Chemical analyses of granulometric fractions show that the Mg/Al ratio increases from the coarsest to the finest ones (clays). Most of the silt fractions follow the trend drawn by the coarse fraction (decrease of $\delta^{11}\text{B}$ with increase Mg/Al ratio). However, two exceptions are observed: the fine and coarse silt fractions of HP4, that plot around -18 ‰.

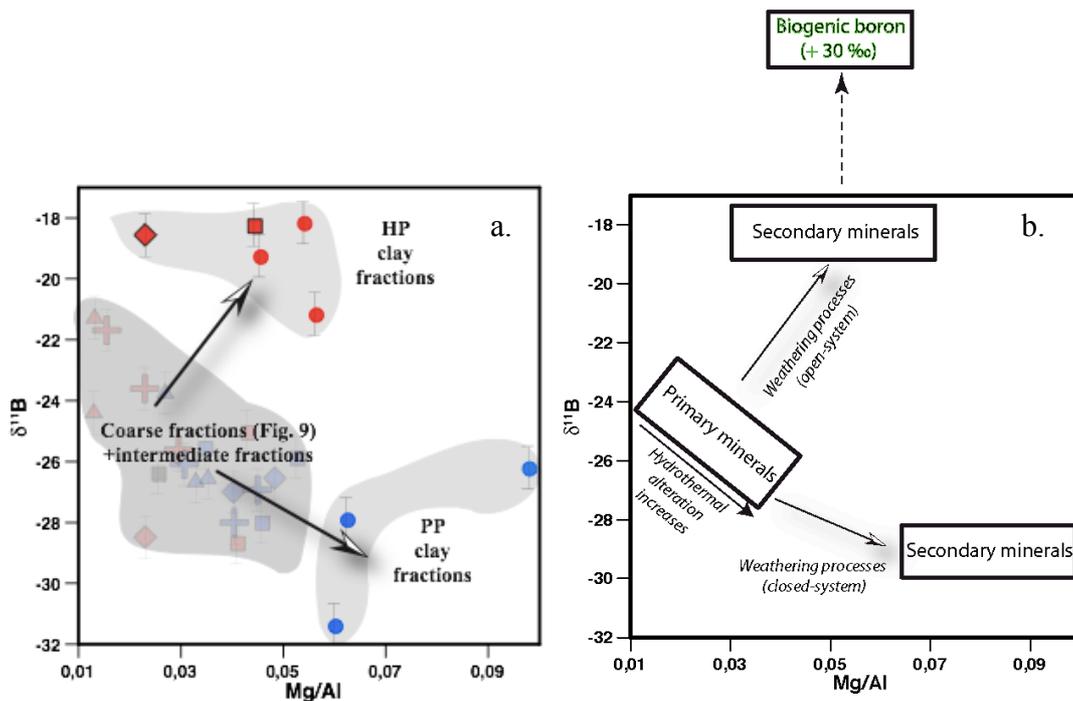


Fig.10: a. $\delta^{11}\text{B}$ of the granulometric fractions in function of the Mg/Al ratio (as a proxy of the intensity of weathering processes). The coarse and intermediate fractions area of this diagram has already been described in Fig.9. b. Simplified model explaining the B isotopic composition of the fine fractions of HP and PP. Details are given in the text.

The data offer two major information:

- **For PP**, $\delta^{11}\text{B}$ values of clay fractions (secondary minerals formed by dissolution/precipitation of primary minerals) are lower compared to the one of coarse fractions (hence primary minerals). This might be due to a weathering process that has enriched secondary phases in ^{10}B compared to primary minerals (Fig.10b).
- **For HP**, $\delta^{11}\text{B}$ increase from the primary to secondary minerals. This is contrary to the weathering process described for PP. It is then necessary here to add an outside flux enriched in ^{11}B that will be incorporated during the formation of the secondary minerals composing the

major part of the clay fractions. Our analyses indicate that this flux originates most likely from the biological reservoir, which has an isotopic composition that can be 50 ‰ higher than that of the coarse fractions of both soils.

Starting from this hypothesis, we can calculate the contribution of this ^{11}B -enriched pool that drives the isotopic composition of shallow HP bulks towards high $\delta^{11}\text{B}$ values. The hypotheses made are:

- The precipitated secondary minerals (clay fractions) of HP1 control the global $\delta^{11}\text{B}$ signature of HP1.

- The transition from HP7 ($\delta^{11}\text{B} = -24.75 \text{ ‰}$) to HP1 ($\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ‰}$) is due to the increasing contribution of a ^{11}B -enriched pool. In the absence of this pool, the HP profile would keep a lower isotopic composition so that $\delta^{11}\text{B}_{\text{HP1}} \leq \delta^{11}\text{B}_{\text{HP7}} \approx -25\text{‰}$. This is consistent with the observation in Fig.9 where the trend drawn by the coarse and intermediate fractions of both profiles point to an isotopic endmember with a $\delta^{11}\text{B}$ value of -25‰.

- The contribution of the ^{11}B -enriched pool is then calculated using the following equation:

$$x_{\text{litho}} \cdot R_{\text{litho}} + x_{\text{org}} \cdot R_{\text{org}} = R_{\text{HP1}}$$

where x_{litho} and x_{org} is the proportion of boron in HP1 originating from lithogenic process and biogenic material, respectively. Throughfalls, soil solutions and organic matter have similar isotopic values of $R_{\text{bio}} \approx +30 \text{ ‰}$ (see Chapter 3). Considering an isotopic fractionation α_{bio} of 0.97 during incorporation of boron in secondary phases (Spivack *et al.*, 1987; Lemarchand and Gaillardet, 2006), we have $R_{\text{org}} = R_{\text{bio}} \cdot \alpha_{\text{bio}}$. Using $R_{\text{litho}} \approx R_{\text{HP7}} \approx -25 \text{ ‰}$ and $R_{\text{HP1}} = -18.46 \text{ ‰}$, we can calculate x_{org} :

$$x_{\text{org}} = (R_{\text{HP1}} - R_{\text{HP7}}) / (R_{\text{Bio}} - R_{\text{HP7}}) = 18 \%$$

This calculation points out that around 18 % of total boron in the HP1 horizon must originate from an organic endmember with the measured isotopic composition of +30 ‰ to shift bulk horizon from -25 to -18.46 ‰.

Carbon and Nitrogen concentrations in both soil profiles support this interpretation and show that HP is enriched in organic matter compared to PP by a factor 3 (see Appendix 6), even in deep horizons where biological activity is not noticeable any more. It has been observed that the soil solutions at equilibrium with the shallow soil horizons (RH_3 for PP and SH for HP) have similar boron isotopic composition on both slopes of the watershed

(see previous chapter). However, the fact that the boron geochemical signature in the soils of HP are much more influenced by a biogenic endmember suggests that the removal of organic material (organic matter decomposition) and external inputs (throughfalls) followed by incorporation into secondary minerals is a process that is more active in HP than in PP.

5.3.1. Precipitation/Dissolution model

This section aims to estimate the theoretical evolution of boron concentration and isotopic composition of the different horizons when dissolution of minerals and potential precipitation of secondary minerals occur.

The residual B fraction and its isotopic composition after dissolution/precipitation are calculated by the following mass budget.

$$f_{res} = 1 - f_{dis}$$

$$R_{res}^B = \frac{(1 - f_{dis} + f_{pre} \cdot f_{dis} \cdot \alpha_{sec.min.}) R_i^B}{f_{res}}$$

f_{dis} and f_{res} are the fraction of B dissolved and residual, respectively. R_i^B and R_{res}^B are the isotopic ratio of B in the initial bulk and in the residual solid phase, respectively.

The initial bulk isotopic composition is set to 0 ‰ instead to -27 ‰ in order to define it as the reference isotopic signature before any weathering processes have taken place. Its boron fraction is 1 (100% of total boron). Starting from this reference, two steps are then considered:

a. Dissolution decreases the residual boron fraction. Based on the hypothesis that dissolution reaction are stoichiometric and on the observation that all minerals in granite have similar $\delta^{11}\text{B}$ values, it is expected that the dissolution of mineral release unfractionated B isotopes. In Fig.11, dissolution of primary minerals will then shift the point to the left along the X axis (B loss) with no isotopic fractionation.

b. Precipitation of secondary phases follows dissolution. Contrary to dissolution, this process will induce an isotopic fractionation (noted $\alpha_{sec.min.}$) between the newly formed minerals and the dissolved phase. Numerous studies have demonstrated that the precipitated phase gets enriched in ^{10}B compared to the initial rock with a resulting isotopic composition than can typical isotopic shift of about $\Delta_{min-sol} \approx -30$ ‰ ($\alpha \approx 0.970$; (Palmer *et al.*, 1987;

Vengosh *et al.*, 1991; Lemarchand *et al.*, 2005; Lemarchand *et al.*, 2007). Two extreme cases can then be observed when precipitation takes place.

- If 0 % of the dissolved fraction precipitates, the residual fraction will have the same isotopic composition as the initial rock ($\delta^{11}\text{B}_{\text{res}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{initial}} = 0$) with less boron ($f_{\text{res}} < 1$).

- If 100 % of the dissolved fraction precipitates, there is no loss of boron ($f_{\text{res}} = 1$) and consequently no fractionation ($\delta^{11}\text{B}_{\text{res}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{initial}} = 0$).

- If only a intermediate proportion of the dissolved B is incorporated in secondary phases, the mass balance calculation describes a bell-shaped curve showing that the residual B in bulk soil (remaining primary minerals + secondary minerals) will always have a lower isotopic composition than the initial bedrock.

5.3.2. Application of the model to the PP and HP profiles

Five horizons of PP have been measured both in boron concentrations and isotopic compositions from 220 cm to the surface (PP11, PP9, PP5, PP3 and PP1). Because the mechanism responsible for the increase of boron concentrations from PP11 to PP9 has not been clearly identified, we chose to study the PP profile from PP9 to PP1 where boron concentrations linearly decrease. The references taken are the deep horizons PP9 and HP10 (noted *ref*; $Y = 0$ and $X = 1$). The coordinates are calculated for each x horizon:

$$f_{\text{res. } x} = [\text{B}]_x / [\text{B}]_{\text{ref}}$$

$$\Delta = \delta^{11}\text{B}_x - \delta^{11}\text{B}_{\text{ref}}$$

Fig.11 presents the results of the precipitation/dissolution model including the measured bulks of PP and HP.

a. For the PP horizons, measured data plot within the domain delimited by the theoretical dissolution/precipitation model in a closed system. The deep PP horizons coordinates (PP9 and PP7) indicate that dissolution is followed by a reprecipitation exceeding 50 % of the initial B. Hence, these calculations show an intensive precipitation of secondary minerals around 180 cm. When shallower horizons are considered, dissolved boron is reprecipitated at a maximum of 15 %. These results are consistent with thermodynamic model proposed by Godderis *et al.* (2006). This indicates that dissolution is the major weathering process controlling the geochemical signature of the upper horizons compared to reprecipitation.

b. For the HP horizons, all points plot outside the area delimited by the closed dissolution/precipitation model. This indicates that this model cannot be applied to this profile and that the presence of an external B flux or a more sophisticated model are needed. This external flux has to be enriched in ^{11}B flux to explain the increase of the $\delta^{11}\text{B}$ values from bottom to top.

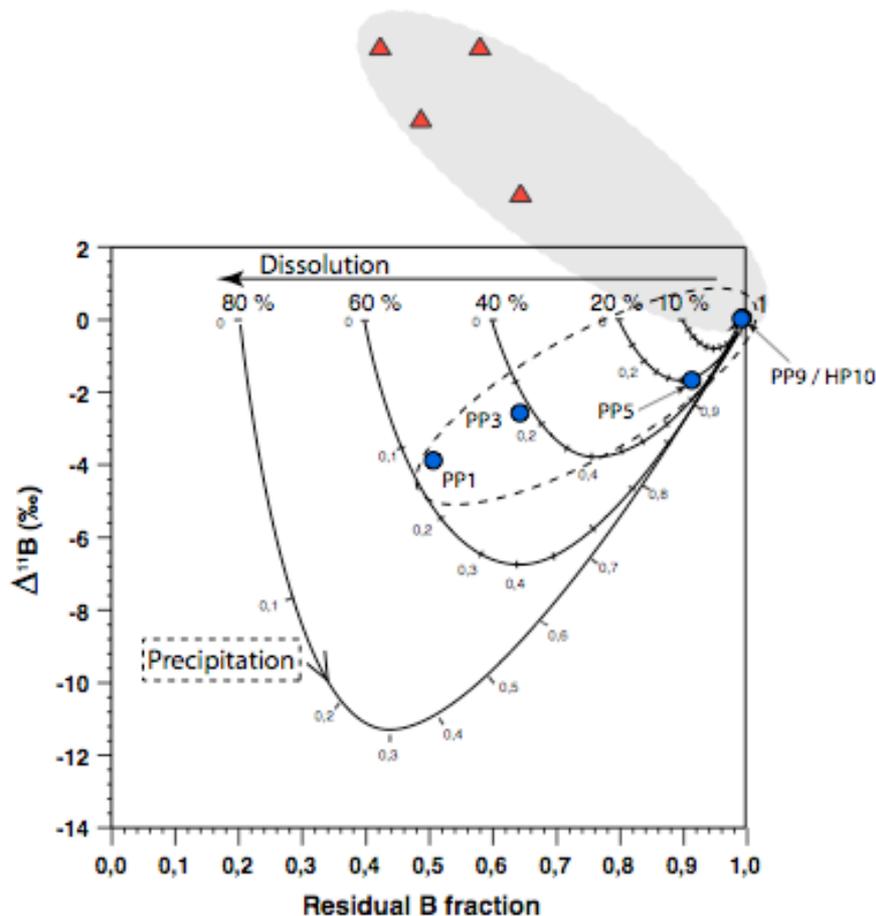


Fig.11: Results of the dissolution/precipitation model. The Y-axis represents the difference in isotopic composition of the bulk before and after the dissolution/precipitation reactions have occurred. The X-axis corresponds to the fraction of residual B in the solid phase. Numbers along the curves correspond the fraction of dissolved B that is precipitating. Percentage values indicate the proportion of initial B release by the dissolution of parent minerals. The data obtained in the HP (triangles) and PP (full circles) profiles are also represented. PP bulks clearly plot in the section described by a simple dissolution/precipitation model in close-system. HP bulks plot outside this domain.

These mass-balance calculations yield important information concerning the formation dynamic of the two soil profiles. Both open and closed-systems are necessary to explain the boron isotopic signature of the HP and PP profiles.

Aubert (2001) and Stille *et al.* (2009) also point out the difference between Sr isotope signatures between the soil profiles from bottom to top (Fig. 12), they interpret that the PP profile is more impacted by exchanges with atmospheric fluxes of element than HP. These studies emphasize the role of cationic exchange capacity mixing deep lithologic material with atmospheric fluxes. These results may yield the complementary information that can be given by the simultaneous study of Sr and B isotopic systems.

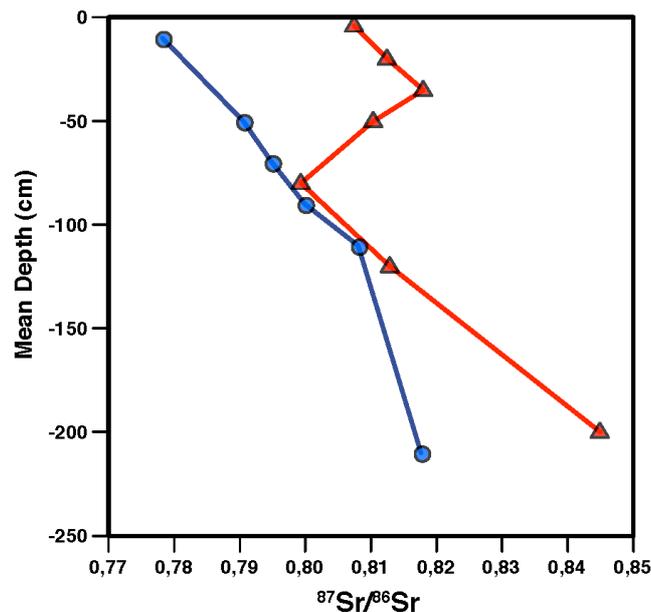


Fig.12: Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio with depth in the PP (circles) and HP (triangles) profiles. In shallow horizons, the less radiogenic signature of PP indicates a contribution of atmospheric inputs of Sr more important than in HP (Aubert, 2001).

5.4. Link between soil profiles and soil solutions

In chapter 3, analyses of boron concentrations and isotopic compositions in soil solutions highlight the role played by biologic and lithologic processes. With similar boron input flux at the top of the soil from throughfalls, there is a difference in $\delta^{11}\text{B}$ values of about 10 ‰ between soil solutions at -70 cm at the HP site (+26 ‰) and at -60 cm at the VP site close the PP profile (+16 ‰; Fig.13a).

- The previous section demonstrates that dissolution is the major weathering process occurring in the shallow soil horizons of PP. This is confirmed by the VP soil solutions that get enriched in ^{10}B originating from the dissolution from surface (-5 cm) to depth (-60 cm).

- In the case of the HP soil profile, the geochemical signature of boron indicates that reprecipitation is occurring with incorporation of boron from the soil solutions. During this

process, ^{10}B is preferentially incorporated, which results in a relative enrichment in ^{11}B of the solution. This is indeed observed in the soil solutions near the HP profile where $\delta^{11}\text{B}$ values increase from -10 cm to -70 cm (Fig.13a).

Moreover, Mg amounts in horizons at these depths are 50 % greater for PP than for HP, because of the different hydrothermal history (Fichter *et al.*, 1994). In chapter 3, we presented a clear negative correlation between $\delta^{11}\text{B}$ of natural solutions of the Strengbach catchment and their Mg/Cl ratios. It has been suggested that adsorption/desorption and/or dissolution/precipitation control boron soil solutions at very shallow depths (0 to 30cm) whereas weathering processes are the dominant controlling factor at greater depths. With the new set of data presented in this chapter, our conclusions are confirmed:

- The high $\delta^{11}\text{B}$ and low Mg/Cl ratio of the deep HP soil solution reflects the boron signature of the slightly hydrothermalised HP soil profile.
- The low $\delta^{11}\text{B}$ and high Mg/Cl ratio of the deep VP soil solution reflects the specific mineralogy of the strongly hydrothermalised PP profile.

However, isotopic compositions at similar depths (60 – 70 cm) between the two soil profiles and the two soil solutions do not present the same difference:

$$\Delta_{\text{PP3-HP5}} = 10 \text{ ‰} \text{ and } \Delta_{\text{F-60-E5}} = 25 \text{ ‰}$$

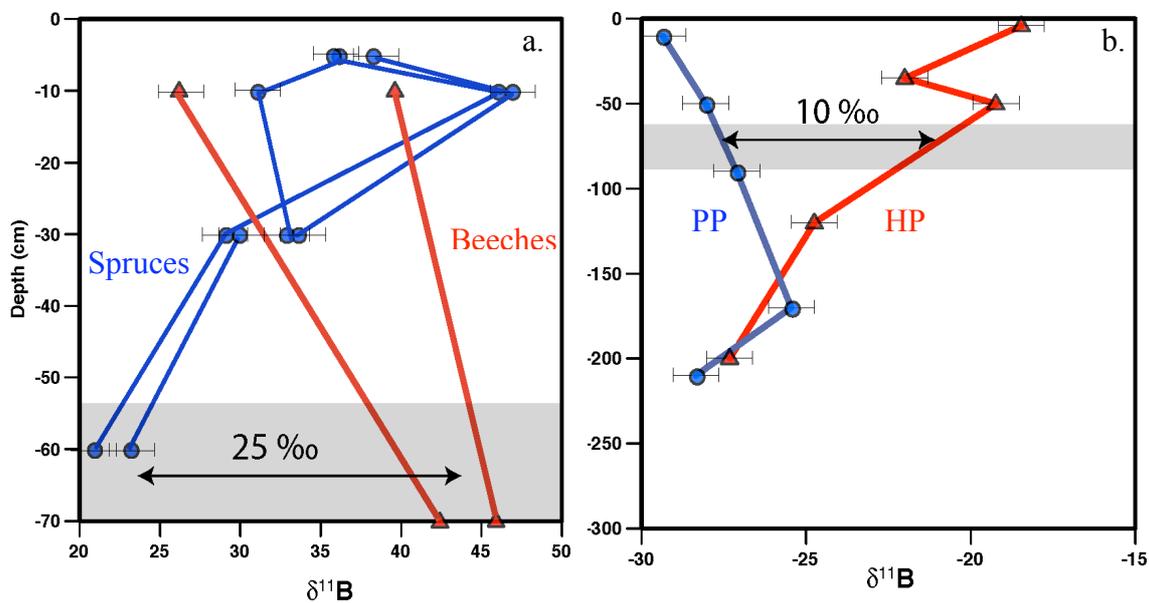


Fig.13: Difference of isotopic composition between:

- Soil solutions under beeches and spruces;
- HP (near the beeches parcel) and PP (near the spruces parcel) soil profiles.

Comparison is made at similar depth (60-70 cm, grey area).

This can be explained in two different ways.

- In the case of the soil profiles, the ^{10}B -enriched reservoir that is the granite gradually incorporates boron from the percolating shallow solutions enriched in ^{11}B .

- In the case of the soil solutions, the ^{11}B -enriched reservoir controlled by vegetation-derived flux gradually mixes with the ^{10}B -enriched flux from weathering.

The results presented here then confirm the link between soil solutions of Chapter 3 and the dissolution/precipitation processes pointed out in this Chapter.

6 Conclusions

Study of boron geochemical boron signatures in two soil profiles and their respective granulometric fractions the Strengbach catchment yield the following important information.

- Primary minerals in coarse fractions control B in deep horizons. These horizons mainly differ because of the heterogeneous intensity of the hydrothermalisation history from one point of the catchment to another and have affected boron isotopic composition of the parent material.

- In shallow soil horizons, the coarse fractions no longer control the distribution of B to the benefit of secondary minerals (especially clays) that contains the major part of this element.

- High $\delta^{11}\text{B}$ in shallow horizons reflect an important incorporation of organic-derived material in HP.

- PP describes a classical decreasing of $\delta^{11}\text{B}$ values indicating that weathering processes are major in this part of the watershed and that the potential role of an organic endmember is not important.

- A dissolution/precipitation model indicates that PP is mainly controlled by formation of secondary minerals in depth and dissolution near the top whereas HP presents an active reprecipitation near the surface, which incorporates biogenic atmospheric fluxes.

- The study of the soil profiles confirms that the B signature of natural waters of the Strengbach catchment are mainly controlled by the difference of lithologic processes between the Southern and the Northern slopes.

To pursue this investigation, it is necessary to obtain information and analyses of the boron geochemical signature of the primary minerals. This will help our understanding of

the precise mechanisms that transform primary into secondary minerals, from the particular behavior of boron to its extend to general natural processes.

However, this study points out the great sensibility of boron isotopes to both weathering and biologic processes and give encouraging perspectives of their applications to the numerous systems where these two processes are simultaneously active and difficult to decipher.

References

- Aubert, D., 2001. Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matière en milieu silicaté: traçage par le strontium et les terres rares. Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France). *PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg*.
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., and Viville, D., 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry* **17**, 285-300.
- Bailey, J. C., 2006. Geochemistry of boron in the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Lithos* **91**, 319-330.
- Barth, S., 1998. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research* **32**, 685-690.
- Bonneau, M., 1994. The weathering project in the Strengbach catchment (Vosges, France). *INRA Nancy, Intermediate report of the contract CEE-STEP ENCORE (CT 90.0113-MNLA)*, 5.
- Brimhall, G. H., Lewis, C. J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., and Et Warin, O., 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: Importance of parent material reduction. Volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* **51**, 40.
- Chaussidon, M. and Albarède, F., 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters* **108**, 229-241.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Jacques, R., 1998a. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* **82**, 295-314.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., and Ranger, J., 1998b. Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Geoderma* **82**, 315-340.
- Gonfiantini, R. and Pennisi, M., 2006. The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water-rock interactions. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 114-117.
- Jiang, S. Y., 2001. Boron isotope geochemistry of hydrothermal ore deposits in China: a preliminary study. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy* **26**, 851-858.
- Joachimski, M. M., Simon, L., Van Geldern, R., and Lécuyer, C., 2005. Boron isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: Implications for a secular change in the boron isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4035-4044.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baquè, D., Loubet, M., Probst, J. L., and Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology* **242**, 255-274.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., and Manhès, G., 2002a. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology* **182**, 323-334.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, and Allègre, C. J., 2002b. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chemical Geology* **190**, 123-140.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3519-3533.

- Lemarchand, D. and Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 174-189.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2007. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 277-296.
- Musashi, M., Oi, T., Oosaka, T., and Kakihana, H., 1992. Extraction of boron from GSI rock reference sample and determination of their boron isotopic ratios. *Anal. Chim. Acta* **231**, 4.
- Palmer, M. R., Spivack, A. J., and Edmond, J. M., 1987. Temperature and pH control over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 5.
- Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., and Gonfiantini, R., 2006. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry* **21**, 1169-1183.
- Szwarcz, H. P., Agyei, E. K., and McMullen, C. C., 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth and Planetary Science Letters* **6**, 1-5.
- Spivack, A. J., Palmer, M. R., and Edmond, J. M., 1987. The sedimentary cycle of boron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 11.
- Stille, P., Pierret, M. C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L., and 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). *Chem. Geol.* **264**, 14.
- Tonarini, S., Pennisi, M., and Leeman, W. P., 1997. Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chemical Geology* **142**, 129-137.
- Trompeter, W. J., Reyes, A. G., Vickridge, I. C., and Markwitz, A., 1999. Lithium and boron distributions in geological samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **158**, 568-574.
- Vanderpool, R. A. and Johnson, P. E., 1992. Boron isotope ratios in commercial produce and boron-10 foliar and hydroponic enriched plants. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 5.
- Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A. R., and McCulloch, M. T., 1991. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 10.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 16.
- Wieser, M. E., Iyer, S. S., Krouse, H. R., and Cantagallo, M. I., 2001. Variations in the boron isotope composition of Coffea arabica beans. *Applied Geochemistry* **16**, 317-322.
- Williams, L. B. and Hervig, R. L., 2004. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids. *Applied Geochemistry* **19**, 1625-1636.
- Xiao, Y., Sun, D., Wang, Y., Qi, H., and Jin, L., 1992. Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam lake, Qinhai, China. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 8.
- Zeebe, R. E., 2005. Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)₃ and B(OH)₄⁻. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2753-2766.

Chapitre 5 :

Géochimie du bore

dans l'aquifère du

Wyodak-Anderson

Coal Bed

1. Introduction

Les chapitres précédents ont porté sur les études complémentaires de la géochimie du bore dans la phase dissoute à l'échelle d'un bassin versant et dans les processus d'altération via les signatures isotopiques de deux profils de sol. Il a été mis en évidence le rôle important de l'activité biologique « fraîche » (décomposition de la matière organique) et vivante (pluvioléssivats) combinée aux processus d'altération classiques (dissolution/précipitation de minéraux secondaires). Ces résultats ont permis d'étendre notre compréhension générale des transferts de matière et d'éléments d'un écosystème naturel.

Ce chapitre est consacré à l'étude des apports de la géochimie du bore dans le cas d'un aquifère situé dans le Wyoming, Etats-Unis. Ce site offre de nombreuses possibilités d'étude de son fonctionnement géochimique grâce à l'expansion du nombre de puits réalisés sur le long de l'aquifère pour l'extraction de méthane (Nuccio, 2000; Rice *et al.*, 2000; Frost *et al.*, 2002). Les précédentes études faites sur ce site ont mis en avant le rôle prépondérant de la méthanogénèse microbienne sur la signature géochimique des eaux de l'aquifère (Mcintosh *et al.*, 2004). Cependant, l'intervention d'autres réactions chimiques telles que la réduction des sulfates et les échange d'ions contrôlant la chimie des eaux de l'aquifère doivent également être prise en compte et quantifiées (Rice *et al.*, 2000; Bartos and Ogle, 2002; Frost *et al.*, 2002; Van Voast, 2003).

C'est dans cette optique qu'a été entreprise cette étude menée en collaboration entre le Department of Geological Sciences (Northwestern University, Etats-Unis) et le LHyGeS, où la détermination des concentrations et compositions isotopiques du bore a été couplée à l'étude géochimique en éléments majeurs et en isotopes du Strontium. Les analyses élémentaires ont été réalisées à la Northwestern University, les concentrations et compositions isotopiques en bore au LHyGeS.

2. Site d'étude

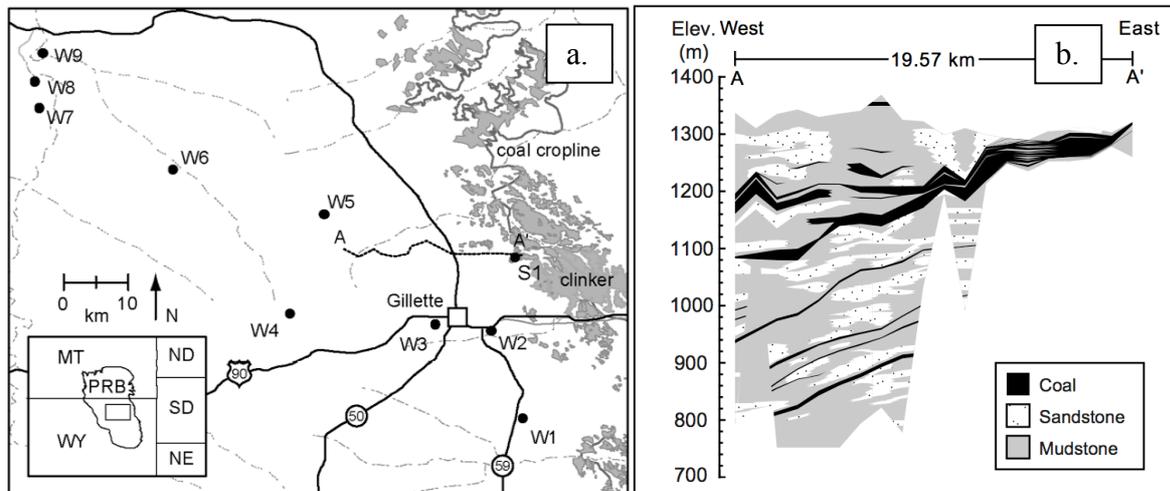


Fig. 1 : a. Carte géographique du Powder River Basin (PRB) et de prélèvement de la source (S1) et des différents puits (W1-W9) le long de l'aquifère du WACB. b. Coupe transversale du Wyodak-Anderson Coal Zone (WACZ).

2.1. Caractéristiques géologiques

Le site d'étude est un bassin versant localisé dans le nord des Etats-Unis (nord-est du Wyoming), le Powder River Basin, auquel il sera fait référence par la suite par le sigle PRB (Fig.1a). Sa superficie est d'environ 35 000 km², et sa formation date du Tertiaire. La zone géologique profonde (Fort Union Formation) est divisée en trois parties, nommées Tongue River, Tullock et Lebo. Ces aquifères sont principalement composés de sables, limons, argiles, shales carbonatées et de charbon. Une succession d'au moins 11 lits de charbon sur une épaisseur totale d'environ 180 m forme le Wyodak-Anderson Coal Zone (WACZ) présent dans la partie Tongue River. Ces zones se sont formées par l'émergence de tourbières qui ont été continuellement inondées par les systèmes fluviaux issus des anciennes plaines alluviales qui ont bordé le PRB. Ces lits de charbon ont subi et subissent encore nombreuses transformations géologiques au cours du temps (émergences, cassures,...) qui donnent une forme irrégulière et discontinue au WACZ (Fig.1b). Ils peuvent présenter une épaisseur très variable (de quelques cm à 60 m) et sont séparés par des roches sédimentaires clastiques qui peuvent avoir une épaisseur de quelques cm à environ 45 m.

Le charbon de cette zone géologique est classé comme non-marin et peu sulfaté. De petites quantités de silice, carbonates, phosphates, sulfates, sulfites et d'oxydes de métaux sont présents dans le charbon de la WACZ. Les principales sources de ces minéraux sont :

- les cendres volcaniques, les dépôts secs et l'apport des fleuves lors de la formation de tourbes

- l'altération des minéraux primaires pendant la diagenèse, combustion du charbon issu des tourbières

- précipitation *in situ* à partir de la solution.

Parmi ces minéraux, les plus abondants sont le quartz et la kaolinite. Les carbonates en trace sont principalement de la calcite et de la dolomite. Aucune trace d'halite n'a été constatée. Des affleurements de la WACZ sont observables sur la marge Est du PRB. Dans cette zone, la combustion du réservoir de charbon a formé le clinker de couleur orange-rouge.

La zone géologique supérieure consiste en la formation du Wasatch datant de l'Eocène, qui présente un passé lithologique et sédimentaire semblable à la formation Fort Union. Son affleurement forme la quasi-totalité de la surface du PRB si on excepte les affleurements de clinker décrits précédemment et présents à la périphérie du bassin (Fig. 1a)

2.2. Caractéristiques hydrologiques

L'aquifère qui nous intéresse dans cette étude se localise dans la WACZ parmi les nombreux lits de charbon qui la compose, et est référencé dans les travaux qui ont porté sur l'étude de ce système par le sigle WACB (Wyodak-Anderson Coal Bed ; Fig.2.).

Le réservoir d'eau de cet aquifère se recharge par infiltration des précipitations et par une partie des eaux de surface qui pénètrent par les affleurements de la WACZ et dans la région du clinker dans la partie Est du PRB. Le clinker est en effet très perméable, mais la présence d'une zone de faible perméabilité à la base de ce clinker peut retarder cette infiltration et provoquer l'accumulation d'eau à son sommet. Après cette recharge, l'eau souterraine circule verticalement de l'Est au Nord-Ouest à travers les fractures des lits de charbon du WACZ. La vitesse de circulation de l'eau dans cette zone est de l'ordre de 10 m/an. Elle est calculée d'après la loi de Darcy qui fait intervenir un gradient hydraulique de $1,5 \cdot 10^{-3}$ (Daddow, 1986) et une conductivité hydraulique comprise entre 56 et 100 m/an, mesurée à partir de différents tests de pompages réalisés à partir de plusieurs puits (Rehm *et al.*, 1980; Peacock, 1997; Bartos and Ogle, 2002). Ce réservoir d'eau a pu se former car il est confiné dans la zone supérieure par la formation Wasatch composée de sables fins et de shales d'une part, et par le Lebo inférieure de faible perméabilité d'autre part.

La connexion verticale entre le WACB et la formation Wasatch n'a pas été clairement identifiée. La conductivité verticale de l'aquifère du WACB est 2 à 3 ordres de grandeur plus

faible que sa conductivité horizontale, cependant des infiltrations verticales peuvent se produire. La question de l'infiltration d'eau du Wasatch est traitée dans la partie discussion et reste donc aujourd'hui ouverte.

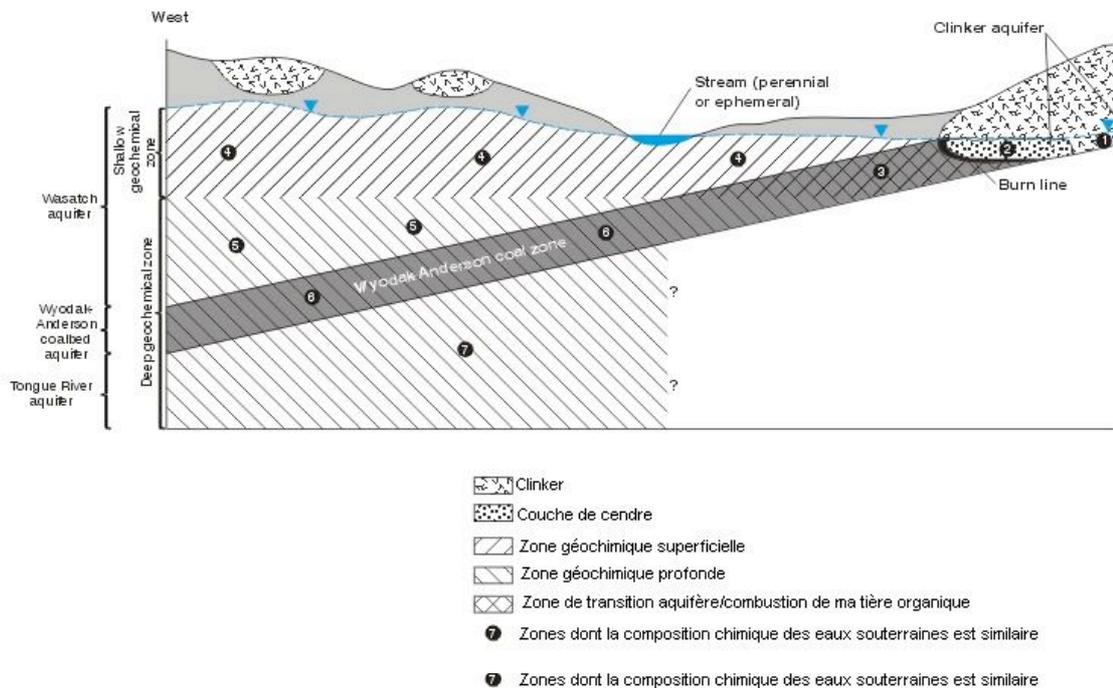


Fig. 2. Coupe transversale du Powder River Basin. Le Wyodak-Anderson Coal Bed étudié ici est représenté en zone grisée, surplombée par l'aquifère du Wasatch. A l'est du PRB se situe l'affleurement du clinker. (Origine de la coupe)

3. Echantillons et techniques analytiques

Les échantillons étudiés dans le cadre de cette étude proviennent de l'aquifère du WACB. La carte de prélèvement (Fig.1a) détaille l'emplacement géographique des différents points d'échantillonnage.

Une source émergente du clinker dans la marge Est du PRB a été échantillonnée (S1). Cette eau est utilisée comme référence géochimique d'entrée du système. 9 autres échantillons (W1-W9) d'eaux souterraines ont été obtenus grâce à des puits situés le long de trajet hydrologique de l'aquifère, W1 prélevant une eau proche de la source S1 et donc de la surface, et W9 représentant l'eau qui a parcouru l'aquifère sur une distance de 100 km de S1 à une profondeur d'environ 80 m.

Lors du prélèvement, un nettoyage des puits a été effectué et les échantillons présentés ici sont ceux qui ont présenté lors de leur échantillonnage des valeurs de température, pH,

conductivité et potentiel électrique stables en gage de représentativité de l'eau avant la perturbation causée par le nettoyage.

Sur chacun des échantillons stockés dans des bouteilles en LDPE préalablement lavées à l'acide, l'analyse des cations, Si et isotopes du Sr a été réalisée après filtration à 0.45 μm et acidification à pH 2. La détermination de la charge en anions a suivi le même protocole hormis l'acidification.

Les données de concentration des ions majeurs et de T, pH et alcalinité ($A_t = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$) ont permis de calculer l'activité des ions, le carbone inorganique dissous total et la pression partielle de CO_2 [$\log(P_{\text{CO}_2})$] à partir du logiciel SOLMINEQ.88 spécialisé dans le calcul des équilibres chimiques entre les solutions et les phases solides et développé par l'USGS (Kharaka *et al.*, 1988). Ces premiers calculs de spéciation en solution ont ensuite servi à déterminer l'état de saturation de la calcite [$\log(\Omega_{\text{cal}})$] et de la dolomite [$\log(\Omega_{\text{dol}})$] vis-à-vis de la solution percolante.

Les isotopes du Strontium ont été mesurés au LHyGeS après purification chimique sur colonnes chromatographiques échangeuses d'ions suivies de l'analyse par spectrométrie de masse par thermo-ionisation positive sur un VG Sector selon les méthodes classiquement utilisées au LHyGeS (Aubert *et al.*, 2002). Les concentrations et compositions isotopiques du bore ont été déterminées sur l'ensemble des échantillons S1 et W1 à W9. La concentration en bore a été mesurée par ICP-MS comme décrit dans le chapitre « Techniques analytiques » de cette thèse. Contrairement aux données présentées dans les chapitres concernant les sols et solutions naturelles du bassin versant du Strengbach, les compositions isotopiques des échantillons S1 et W1 à W9 ont été mesurées par thermo-ionisation négative en utilisant la méthode dite de « l'évaporation totale » sur un spectromètre de masse Thermo Finnegan Triton. Une partie indépendante de cette thèse est dédiée à la description du développement et des résultats obtenus par cette technique particulière de mesures des isotopes du bore dans les solutions naturelles.

4. Résultats

Les données en ions majeurs dissous ainsi que celles obtenues pour les analyses du bore en concentration et composition isotopique sont présentées dans le tableau 1.

	Distance (km)	T	Eh	pH	Ba	Ca	Mg	K	Rb	Si	Na	Cl	HCO ₃	Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	[B]	δ ¹¹ B
S1	0	18,3	80	8,42	109	5 364	2 592	742	351	377	2 306	959	4 023	31 842	0,7124	372	4,6
W1	10	15,4	-140	7,18	1 617	399	329	153	-	135	6 134	254	8 535	2 716	0,713	90	24,1
W2	22	13,7	-168	7,18	2 418	798	617	179	59	132	10 005	197	15 187	5 821	0,7125	196	20,4
W3	30	19,2	-170	7,1	3 277	973	700	256	105	150	10 266	197	15 725	6 072	0,7135	155	23
W4	48	21,7	-222	7,87	2 519	749	370	128	-	150	11 919	197	17 639	5 627	0,7138	98	15,1
W5	53	20,1	-170	7,64	3 131	649	370	179	82	174	11 310	200	15 600	5 455	0,7143	100	14
W6	76	26	-161	7,46	3 583	574	329	205	94	196	12 789	200	18 013	4 497	0,7162	99	19
W7	98	21,9	-154	7,6	3 422	424	329	205	59	196	26 797	508	33 445	4 531	0,7125	94	20,3
W8	101	20,5	-166	7,62	2 825	424	329	179	-	150	24 056	480	30 127	3 287	0,7124	110	19,8
W9	102	19,6	-165	7,98	2 017	99	247	153	59	167	23 317	423	30 640	2 123	0,7124	68	26,9

Tab. 1 : Caractéristiques générales des eaux du WACB. La distance est calculée par rapport au point S1 après avoir projeté sa position à l'intersection verticale avec la direction décrite par le segment W1-W9. $HCO_3 \approx A_T = (HCO_3^- + 2CO_3^{2-})$.

À la source S1, $T = 18.3\text{ °C}$, $\text{pH} = 8.42$ et $\text{Eh} = 80\text{ mV}$. Dans les eaux souterraines W1 à W9, la température varie entre 13.7 et 26 °C et le pH entre 7.10 et 7.98 . Comparées aux autres échantillons, les eaux W1 à W3 ont un pH plus bas ($7.10 - 7.18$) que W4-W9 ($7.45 - 7.98$). L'ensemble des eaux échantillonnées révèlent à un milieu réducteur ($\text{Eh} = -140$ à -222 mV). L'eau de S1 est de type Ca-SO₄ alors que les eaux W1 à W9 sont de type Na-HCO₃.

4.1. Concentrations en ions majeurs

Les concentrations en ions majeurs montrent que S1 est plus riche en Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Rb⁺, Si, Cl⁻ et SO₄²⁻ que W1-W9 mais présentent des concentrations plus faibles en Ba²⁺, Na⁺ et HCO₃⁻. Après recharge de l'aquifère, les concentrations en Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻ et HCO₃⁻ présentent une évolution très significative qui peut être décrite par 3 segments successifs en fonction de la distance au point de recharge.

- Entre W1 et W3, Ca²⁺ augmente de 399 à $973\text{ }\mu\text{mol/L}$, Mg²⁺ de 329 à $700\text{ }\mu\text{mol/L}$, Na⁺ de 6134 à $10\,266\text{ }\mu\text{mol/L}$ et HCO₃⁻ de $8\,535$ à $15\,725\text{ }\mu\text{mol/L}$ alors que Cl⁻ reste relativement constant ($200\text{ }\mu\text{mol/L}$).

- Entre W3 et W6, les concentrations en Ca²⁺ et Mg²⁺ décroissent jusqu'à 574 et $329\text{ }\mu\text{mol/L}$, respectivement. À l'inverse, Na⁺ et HCO₃⁻ augmentent jusqu'à $12\,789$ et $18\,013\text{ }\mu\text{mol/L}$, respectivement. Cl⁻ reste toujours constant ($200\text{ }\mu\text{mol/L}$).

- Enfin, entre W6 et W9, la concentration en Cl⁻ augmentent fortement jusqu'à $423\text{ }\mu\text{mol/L}$. Dans le même segment, on observe une décroissance des concentrations en Ca²⁺ et Mg²⁺ (299 et $247\text{ }\mu\text{mol/L}$) alors que Na⁺ et HCO₃⁻ augmentent (jusqu'à $23\,317$ et $30\,640\text{ }\mu\text{mol/L}$, respectivement). Sur l'ensemble de cette section, la teneur en Si augmente légèrement de 132 à $167\text{ }\mu\text{mol/L}$. Ba²⁺, K⁺ et Rb⁺ ne varient pas.

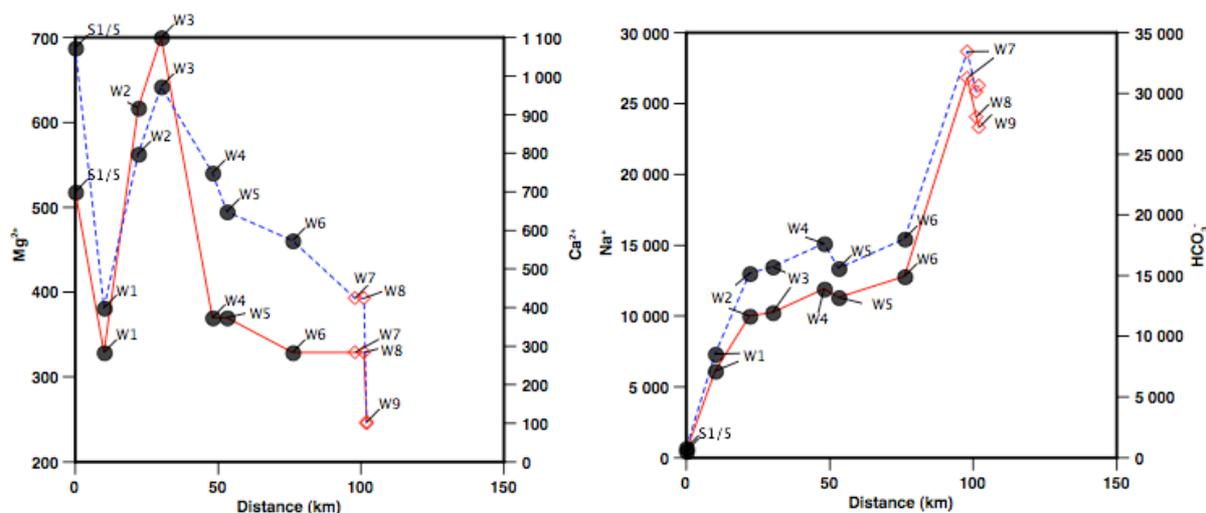


Fig. 3: Evolution de la concentration en Mg^{2+} et Na^+ (trait plein) et Ca^{2+} et HCO_3^- (ligne discontinue) en nmol/L dans les eaux de l'aquifère du WACB (W1-W9) en fonction de la distance au point de recharge S1.

4.2. Equilibre des carbonates

L'évolution du système carbonates a été modélisé et met en évidence que le carbone inorganique dissous total augmente de 4 044 pour S1 à 31.1 $\mu\text{mol/L}$ à W9. Cette tendance suit celle décrite par l'évolution des concentrations en HCO_3^- . Si S1 présente une valeur de $\log(PCO_2)$ de -3.13, W1-W9 sont assez variables et de manière générale plus élevés (-1.17 et -1.88). S1 est ainsi sursaturé vis-à-vis de la calcite et de la dolomite. Dans l'aquifère, W1 est sous-saturé, W2 et W3 sont à l'équilibre, et W4 et W9 sont soit à l'équilibre soit légèrement sursaturé vis-à-vis de $CaCO_3$ et $MgCO_3$.

4.3. Concentrations et compositions isotopiques du Strontium

Au niveau de la source S1, la concentration en Sr^{2+} (31.8 $\mu\text{mol/L}$) est très élevée comparée à W1-W9 (2.1-6.1 $\mu\text{mol/L}$). La tendance décrite par la concentration en Sr^{2+} le long du parcours hydrologiques suit celle de Ca^{2+} : augmentation de 2 716 à 6 072 entre W1 et W3, diminution jusqu'à 4 497 nmol/L de W3 à W6, et nouvelle diminution jusqu'à 2 123 nmol/L entre W6 et W9.

Entre S1 et W6, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente de 0.71238 à 0.71624, hormis pour le point W2 (0.71253). Entre W6 et W9, ce rapport diminue jusqu'à 0.71237.

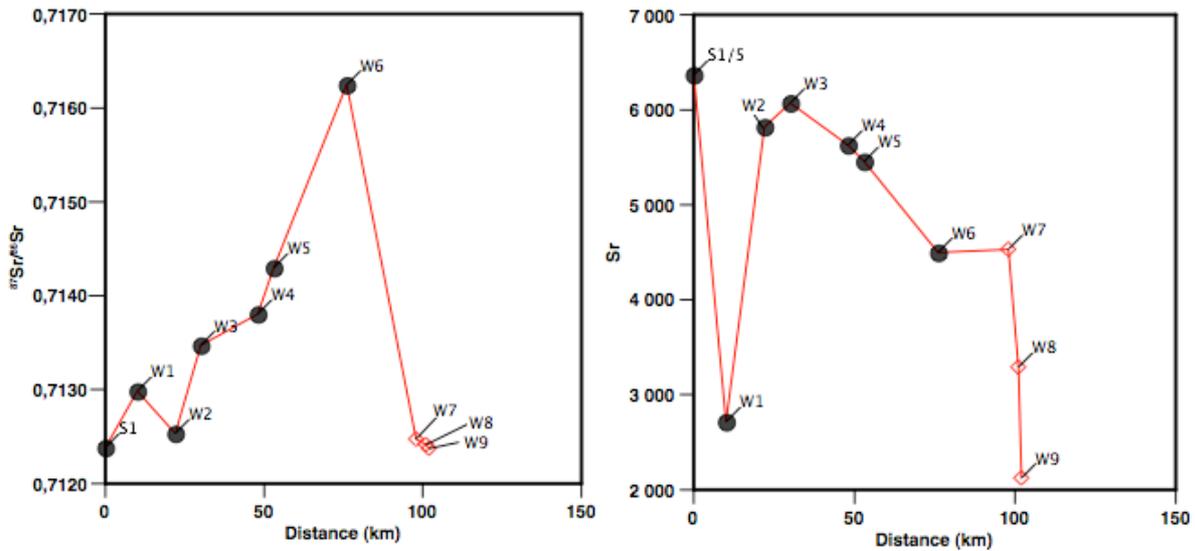


Fig. 4: Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et de la concentration en Sr^{2+} (en nmol/L) des eaux de l'aquifère du WACB (W1-W9) en fonction de la distance au point de recharge S1.

4.4. Concentrations et compositions isotopiques du bore

Les concentrations en B (Fig. 5) des aquifères sont en général du même ordre de grandeur que celles observées dans divers autres aquifères (Barth, 2000; Pennisi *et al.*, 2000; Mather and Porteous, 2001; Hogan and Blum, 2003; Pennisi *et al.*, 2006). La plus haute concentration est observée pour l'échantillon S1 (372 $\mu\text{g/L}$). Cette concentration diminue grandement à W1 (90 $\mu\text{g/L}$) puis augmente à W2 (196 $\mu\text{g/L}$). De W2 à W6, la concentration en bore diminue régulièrement jusqu'à 99 $\mu\text{g/L}$. W9 est légèrement moins concentré (68 $\mu\text{g/L}$) que W7 et W8 mais ces trois valeurs restent relativement homogènes.

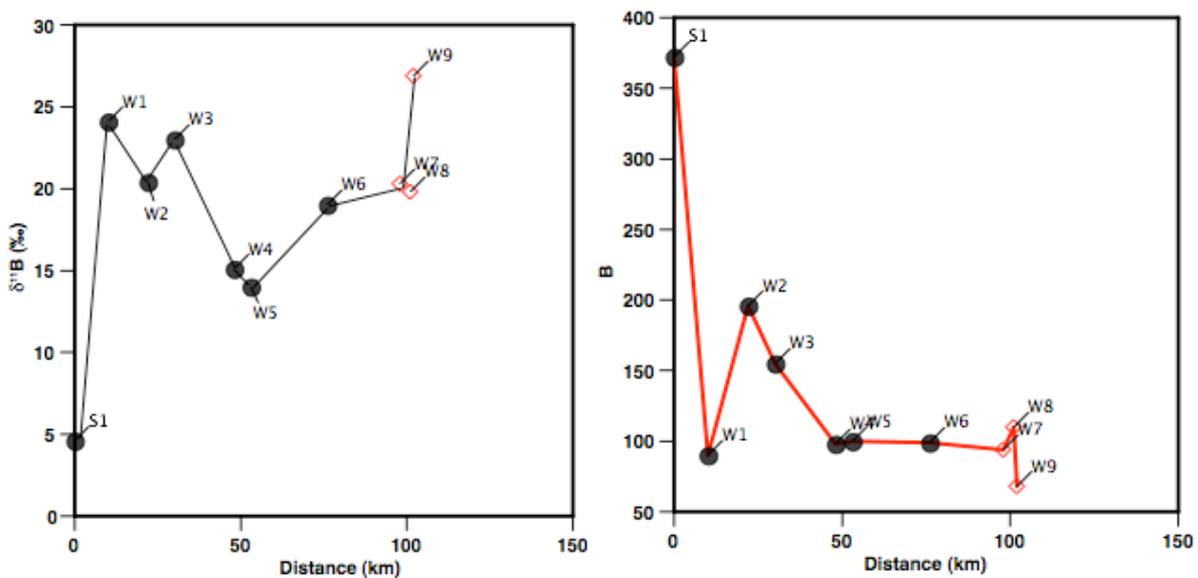


Fig. 5: Evolution du rapport isotopique (en ‰) et de la concentration en B (nmol/L) des eaux de l'aquifère du WACB (W1-W9) en fonction de la distance au point de recharge S1.

La signature isotopique du bore est très variable selon les points étudiés et suit la tendance inverse de celle décrite par les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} . En effet, la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ est la plus basse au point S1 (+4.6‰) puis augmente fortement à W1 (+24.1‰). Cette valeur diminue progressivement entre W2 et W5 jusqu'à +14‰. De W5 à W9, elle augmente à nouveau jusqu'à +26.9‰.

La Fig. 6 décrit l'évolution du rapport isotopique du bore en fonction du pH. Une claire anti-corrélation est mise en évidence, exceptée la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ du point W9.

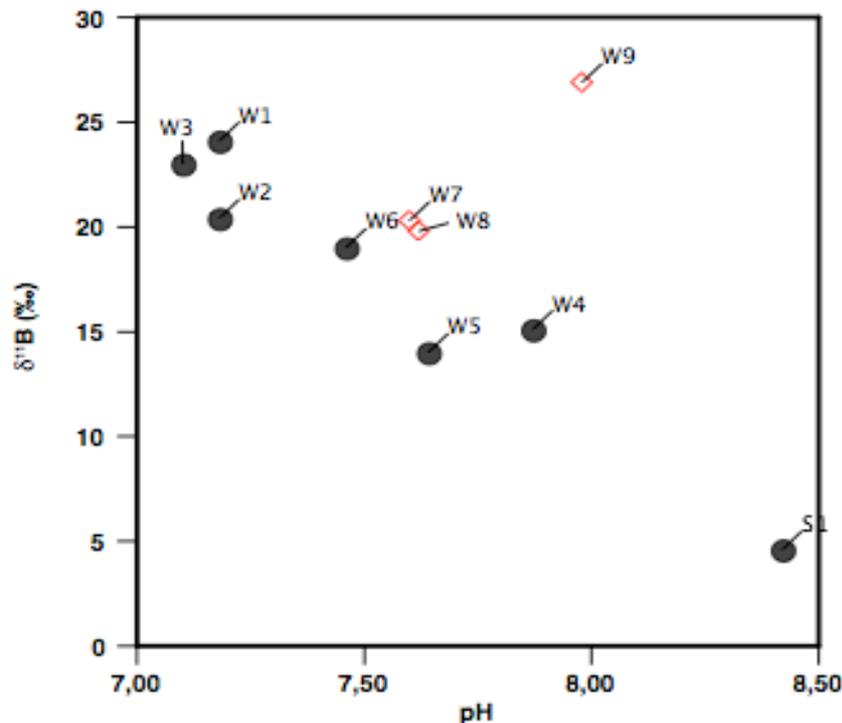


Fig. 6 : $\delta^{11}\text{B}$ des eaux W1-W9 et de la source S1 en fonction du pH. Les losanges rouges correspondent à des points dont la contribution d'un autre aquifère par mélange d'eau est fortement suspectée.

5. Discussion

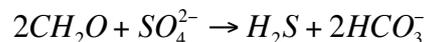
5.1. Identification des réactions chimiques

Les compositions chimiques que nous avons obtenues dans ce travail sont compatibles avec celles provenant d'études antérieures portant sur des échelles différentes du même bassin, de la zone de recharge à proprement parlé à une étude plus régionale des eaux souterraines, (Rice *et al.*, 2000; Bartos and Ogle, 2002). La très grande similitude

géochimique de toutes ces études nous permet de tester puis de transposer quelques-uns des résultats obtenus antérieurement. En particulier, la très importante concentration en éléments dissous dans l'échantillon S1 par rapport aux échantillons W1-W9 peut être expliquée par une forte évaporation de l'eau au moment de son infiltration. Cette hypothèse repose essentiellement sur le fait que l'échantillon S1 a été prélevé durant l'été alors que la plus grande partie de la recharge en eau de l'aquifère se produit durant la période de dégel printanière. Si l'on considère que le chlore se comporte de façon conservative le long du trajet de l'eau dans l'aquifère, nous pouvons déduire que le facteur de concentration des éléments dissous dû à l'évaporation estivale est proche d'un facteur 5.

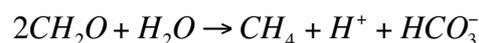
L'évolution de la composition chimique des eaux d'un type Ca-SO₄ vers un type Na-HCO₃ peut être expliquée conceptuellement par un ensemble de réactions chimiques. Ces réactions incluent la réduction des sulfates (sfr), la méthanogénèse (met), les échanges d'ions (ixc), la dissolution de dolomite (dol) ainsi que l'équilibre entre dissolution et précipitation de calcite (cal) (Thorstenson and Fisher, 1977; Chapelle and Mc Mahon, 1991; McMahon and Chappelle, 1991; Aravena *et al.*, 1994; Mcintosh *et al.*, 2004).

- réduction des sulfates :

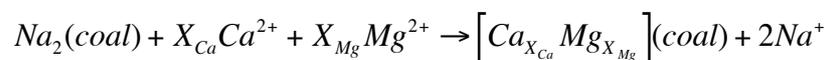


CH₂O est la formule idéalisée représentant la matière organique.

- méthanogénèse :

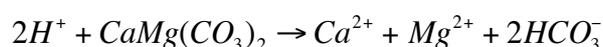


- échange d'ions :



est la fraction de Ca²⁺ dissous remplaçant Na⁺ dans la phase solide. X_{Mg} est donc la fraction échangeable complémentaire : X_{Mg} = 1 - X_{Ca} X_{Mg} = 1 - X_{Ca}.

- dissolution de dolomite :



- précipitation/dissolution de calcite :



Les deux premières réactions mettent en jeu l'oxydation de la matière organique présente dans les lits de charbon et produisent toutes deux, en plus du méthane CH₄ et de H₂S, des ions HCO₃⁻, ce qui a pour conséquence de modifier l'équilibre de la dolomite et de la calcite vis-à-vis de la solution résultante (appauvrissement de la solution en Mg²⁺ et Ca²⁺ par précipitation). L'autre conséquence de ces deux réactions est la diminution du pH de la solution à travers la perturbation du système carbonate. Les réactions d'échange d'ions mettent en jeu principalement les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ qui se substituent au Na⁺ à la surface des phases solides, essentiellement le charbon.

Enfin, l'évolution des concentrations observées pour les échantillons W7-W9 peut être expliquée par un simple mélange entre les eaux de l'aquifère WACB et celles de l'aquifère Wasatch sus-jacent.

5.2. Modèle de transport-réaction et bilan des réactions chimiques

Une fois identifié l'ensemble des réactions capables d'expliquer le gradient des concentrations le long du chemin de l'eau, il est possible de contraindre avec assez de confiance le bilan de ces réactions en les exprimant soit en terme de taux k (an⁻¹) soit en terme de flux J (μmol/L/an) suivant la nature de celles-ci. Pour cela, un modèle classique de transport-réaction à 1D a été élaboré et résolu simultanément pour chacune des espèces dissoutes en utilisant les scripts proposés par la « boîte à outils » d'optimisation du logiciel Matlab[®].

L'évolution de chacune des espèces dissoutes est décrite par l'équation de transport-réaction suivante :

$$\frac{\partial [i]_w}{\partial t} = D^i \frac{\partial^2 [i]_w}{\partial x^2} - v \frac{\partial [i]_w}{\partial x} + \sum_k n_k^i J_k \quad (\text{Eq.1})$$

où v est la vitesse de l'eau (en m/an), D^i est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'eau, $[i]_w$ est la concentration de l'espèce i dans la phase dissoute w (μmol/l), n_k^i est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i de la réaction J_k , et J_k est le taux de la réaction k . En faisant les hypothèses que le système est à l'état stationnaire, c'est à dire que la vitesse de l'eau est

suffisamment lente par rapport aux taux des réaction, et en considérant que la dispersion des espèces dissoutes par diffusion est faible devant la vitesse de l'eau alors l'équation 1 se simplifie de la façon suivante :

$$v \frac{\delta [i]_w}{\delta x} = \sum_k n_k^i J_k \quad (\text{Eq. 2})$$

$J_k > 0$: la réaction enrichit la solution en espèce i

$J_k < 0$: la réaction consomme l'espèce i initialement présente en solution.

Une autre simplification faite ici est que le milieu fracturé de l'aquifère crée un environnement réactionnel similaire à celui des milieux poreux et ne prend donc pas en compte les caractéristiques physiques telles que la taille des fractures, leur répartition, la porosité, qui ne sont pas connues dans ce cas précis.

Les réactions de dissolution/précipitation de dolomite et de calcite ainsi que les échanges d'ions sont considérées comme des réactions d'ordre 1, c'est à dire qu'elles dépendent de la composition chimique de l'eau, suivant l'équation :

$$\bar{J}_k^{eq} = k_k \left([i]_w^{eq} - [i]_w \right)$$

où k_k est le taux de réaction du premier ordre, $[i]_w^{eq}$ est la concentration de l'ion i à l'équilibre, $[i]_w$ la concentration mesurée *in situ* de l'ion i à la distance de l'origine (le point de recharge S1).

Les réactions de réduction des sulfates et de méthanogénèse sont très mal contraintes dans notre système. Elles sont donc considérées par défaut d'ordre 0, c'est-à-dire sous la forme d'un flux net de matière entre la solution et les phases solides (J_{sfr} et J_{met} , respectivement). De même, l'apport en éléments dissous de l'aquifère Wasatch est décrit par une équation d'ordre 0 où les flux de chaque élément sont estimés en utilisant le chlore comme indicateur du mélange des masses d'eau.

$$v \frac{d[Ca^{2+}]_w}{dx} = k_{cal} \left([Ca^{2+}]_w^{eq} - [Ca^{2+}]_w \right) + k_{dol} \left(Mg_w^{2+eq} - [Mg^{2+}]_w \right) - 0,5 X_{Ca} k_{ixc} \left([Na^{2+}]_w^{eq} - [Na^{2+}]_w \right) + \left(\frac{Ca}{Cl} \right)_{was} J_{was}^l$$

$$v \frac{d[Mg^{2+}]_w}{dx} = k_{dol} \left([Mg^{2+}]_w^{eq} - [Mg^{2+}]_w \right) - 0,5 X_{Mg} k_{ixc} \left([Na^{2+}]_w^{eq} - [Na^{2+}]_w \right) + \left(\frac{Mg}{Cl} \right)_{was} J'_{was}$$

$$v \frac{d[SO_4^{2-}]_w}{dx} = -J'_{sfr}$$

$$v \frac{d[Cl^-]_w}{dx} = -J'_{sfr}$$

$$v \frac{d[Na^+]_w}{dx} = k_{ixc} \left([Na^{2+}]_w^{eq} - [Na^{2+}]_w \right) + \left(\frac{Na}{Cl} \right)_{was} J'_{was}$$

$$v \frac{d[HCO_3^-]_w}{dx} = J'_{met} + 2J'_{sfr} + 2k_{dol} \left([Mg^{2+}]_w^{eq} - [Mg^{2+}]_w \right) + k_{cal} \left([Ca^{2+}]_w^{eq} - [Ca^{2+}]_w \right) + \left(\frac{HCO_3}{Cl} \right)_{was} J'_{was}$$

Cela revient donc à trouver le meilleur jeu de paramètres (J_{sfr} , J_{was} , k_{ixc} , k_{dol} , k_{cal} et J_{met}) pour faire correspondre le modèle aux données. C'est ce que fait le script écrit pour le logiciel Matlab qui tente de minimiser les moindres carrés entre les mesures et le modèle pour le système d'équations suivant :

$$v \times \frac{d}{dx} \begin{vmatrix} SO_4^{2-} \\ Cl^- \\ Na^+ \\ Mg^{2+} \\ Ca^{2+} \\ HCO_3^- \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{Na}{Cl}_{was} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{Mg}{Cl}_{was} & 0,5 X_{Mg} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{Ca}{Cl}_{was} & 0,5 X_{Ca} & 1 & 1 & 0 \\ 2 & \frac{HCO_3}{Cl}_{was} & 0 & 2 & 1 & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} J'_{sfr} \\ J'_{was} \\ k_{ixc} \cdot \Delta Na \\ k_{dol} \cdot \Delta Mg \\ k_{cal} \cdot \Delta Ca \\ J'_{met} \end{vmatrix}$$

Le modèle décompose l'aquifère en 4 segments identifiés précédemment (S1-W1, W1-W3, W3-W6 et W6-W9) pour chacun desquels un jeu de paramètres est défini. La condition de continuité est assurée de sorte à minimiser les erreurs sur la totalité de l'aquifère et non pas seulement sur chacun des segments pris indépendamment des autres. Enfin, le modèle prend en compte les contraintes suivantes :

- la vitesse de progression de l'eau est fixée à 10 m/an (voir partie d'introduction) ;

- les fractions de Ca^{2+} et Mg^{2+} impliquées dans les échanges d'ions sont fixées à 0,55 et 0,45, respectivement, Ca^{2+} étant préférentiellement incorporé (Fletcher *et al.*, 1984). Ces valeurs sont imposées constantes tout le long de l'aquifère ;

- la concentration en Na augmentent progressivement à partir de S1 et devient constante au point W6, traduisant l'aboutissement à l'équilibre du système concernant les échanges d'ions. On fixe donc $[\text{Na}]_w^{eq} = [\text{Na}]_w^{W6} = 12\ 000\ \mu\text{mol/L}$;

- la dissolution de dolomite est imposée comme irréversible à l'inverse de la calcite qui peut précipiter et se dissoudre en fonction du degré de saturation de la solution. Le calcul de l'état de saturation de la calcite et de la dolomite donnent les valeurs de 700 et 100 $\mu\text{mol/L}$ entre S1 et W1 et 700 et 1000 $\mu\text{mol/L}$ entre W1 et W3 pour $[\text{Ca}^{2+}]_w^{eq}$ et $[\text{Mg}^{2+}]_w^{eq}$, respectivement ;

- les rapports ion i/Cl^- sont utilisés pour quantifier le flux d'éléments provenant de l'infiltration verticale de l'aquifère du Wasatch ;

- les résultats obtenus pour le jeu de paramètres optimisé est assez dépendant des valeurs initiales données comme entrées du modèle, et il s'avère que le script d'optimisation converge rapidement vers un minimum local qui ne semble pas être de façon évidente la meilleure de toutes les solutions possibles. Ceci est dû à la façon dont le script proposé par la boîte à outils de Matlab® tente de converger vers une minimisation des moindres carrés. Nous avons donc testé différentes valeurs initiales et conservé le jeu de valeurs finales qui aboutissent à la plus petite «norme» entre le modèle et les données. En cela, il est certainement possible de trouver un autre jeu de solutions qui coïncide encore mieux avec les données, mais les tests ont montré que les meilleures simulations obtenues aboutissent à des jeux de paramètres très similaires à ceux proposés au final dans le modèle retenu. Nous pensons donc que les résultats proposés sont proches de ceux effectifs. Ils sont reportés dans le tableau 2.

Segment	J_{sfr}^l	J_{was}^l	J_{met}^l	k_{ixc}	$\bar{J}_{\text{ixc}}^{eq}$	k_{dol}	$\bar{J}_{\text{dol}}^{eq}$	k_{cal}	$\bar{J}_{\text{cal}}^{eq}$
	($\mu\text{mol/l/yr}$)	($\mu\text{mol/l/yr}$)	($\mu\text{mol/l/yr}$)	($10^{-4}\ \text{l/yr}$)	($\mu\text{mol/l/yr}$)	($10^{-3}\ \text{l/yr}$)	($\mu\text{mol/l/yr}$)	($10^{-4}\ \text{l/yr}$)	($\mu\text{mol/l/yr}$)
S1 - W1	1.5	0	3.9	6.8	5.7	3.3	1.1	4.0	-0.21
W1 - W3	0	0	1.9	7.5	2.3	4.0	0.64	9.9	0.23
W3 - W6	0	0	0.40	9.4	0.28	0	0	0	0
W6 - W9	0	0.086	3.5	nd	1.0 ^b	0	0	0	0

Tab. 2 : Taux de réaction moyens sur les différents segments de l'aquifère du WACB.

Les concentrations ainsi modélisées sont comparées aux données pour chacune des espèces dissoutes dans la Fig. 7 et montrent une très bonne cohérence de l'ensemble des courbes.

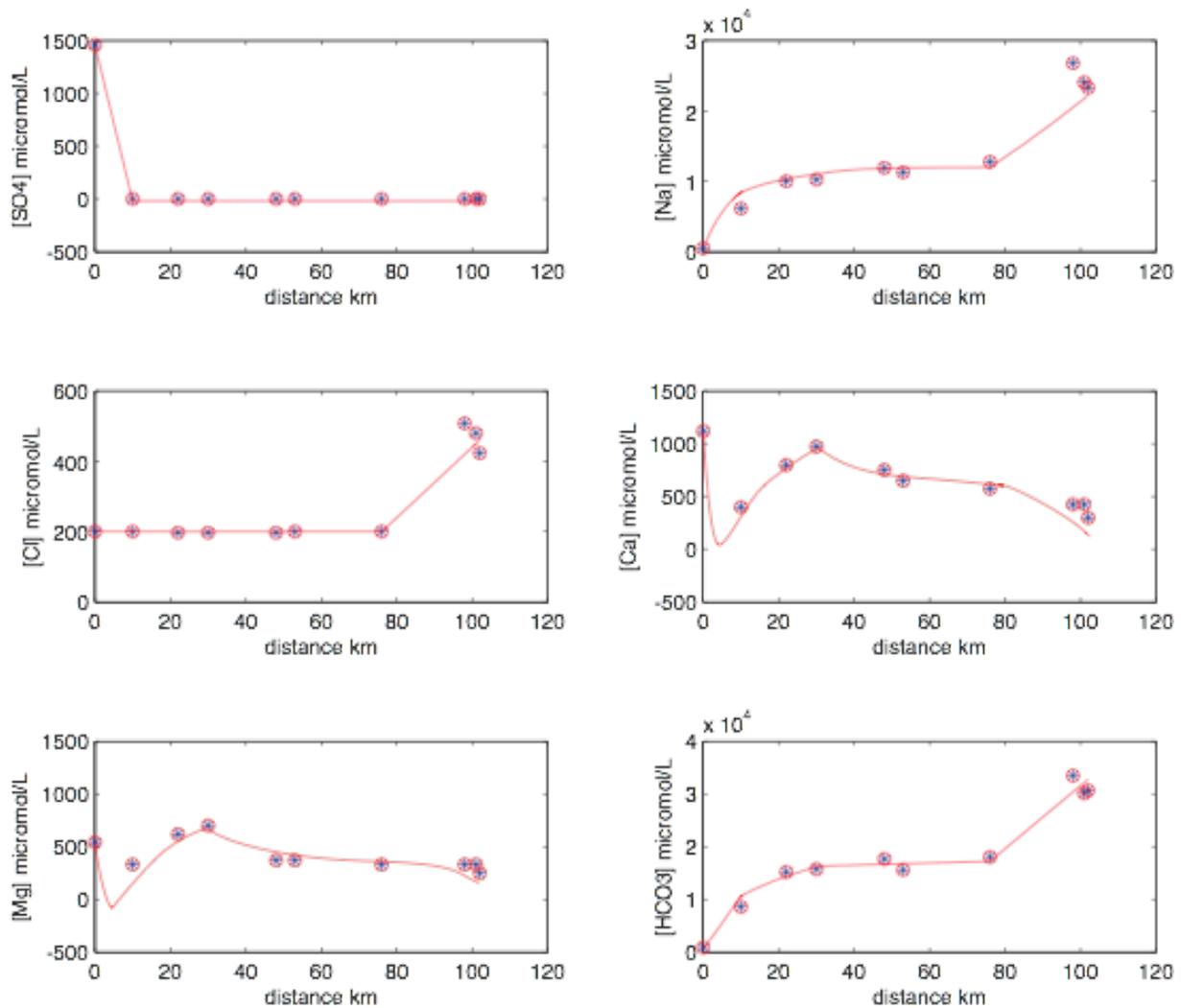


Fig. 7: Comparaison des résultats du modèle de transport-réaction 1D avec les concentrations mesurées.

5.3. Les bilans

Le taux de réaction à l'équilibre étant relié aux variations de concentration des éléments impliqués dans la réaction $[i]_w$, il est plus facile de représenter les résultats sous forme d'un taux \bar{J} intégré sur la distance parcourue par l'eau dans chacun des segments :

$$\bar{J} = [x(f) - x(o)]^{-1} \int_{x(o)}^{x(f)} J_k^{eq}$$

où $x(o)$ et $x(f)$ et sont les points de début et de fin du segment de l'aquifère considéré.

Les valeurs numériques des taux de réaction calculées par les équations précédentes sont rassemblées dans le tab.2. Les résultats de ce modèle mènent à plusieurs conclusions :

- **de S1 à W1**, la forte diminution des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} est interprétée par une précipitation de calcite due à l'addition de HCO_3^- en solution par les réactions de réduction des ions sulfates et de méthanogénèse. La dissolution de dolomite engendre une augmentation des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} qui est tamponnée par les équilibres d'échanges d'ions qui aboutissent à une libération d'ions Na^+ en solution :

$$\bar{J}_{ixc}^{eq} > \bar{J}_{dol}^{eq}$$

La recharge de l'aquifère s'accompagne d'une diminution de la concentration en ions SO_4^{2-} de 3 ordres de grandeur (réduction des sulfates). Tous les éléments présentent une concentration supérieure dans S1 que dans W1. Ceci est la conséquence de l'évaporation de la source S1 qui concentre les éléments d'un facteur 5.

- **de W1 à W3**, le taux de réaction de dissolution de calcite est supérieur à celui des échanges d'ions. L'équilibre entre ces phases minérales et la solution d'infiltration n'est pas atteint à cause de l'activité microbienne à l'origine de la méthanogénèse, source d'ions HCO_3^- . Cette dernière a pour conséquence de diminuer la concentration en Mg^{2+} et Ca^{2+} dans la phase dissoute à la faveur de celle en Na^+ . Cependant, le taux de dissolution de la calcite et de la dolomite libérant en solution les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} étant supérieur à celui piégeant ces éléments dans la phase solide lors des échanges d'ions a pour conséquence d'augmenter leur concentration en solution.

- **de W3 à W6**, une diminution de la production d'ions HCO_3^- par méthanogénèse aboutit à un équilibre de la calcite et de la dolomite vis-à-vis de la solution. Il n'y a donc plus de précipitation/dissolution de ces phases minérales dans cette partie de l'aquifère, et la diminution conjointe des concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} accompagnée de la progressive stabilisation de la concentration en Na^+ reflète donc les processus d'échanges d'ions entre les phases précipitées et la solution jusqu'à l'équilibre.

- **de W6 à W9**, on observe une forte augmentation de la concentration en Cl^- . La halite n'étant pas présente dans la WACZ, cette observation indique un apport d'éléments extérieurs à l'aquifère du WACB. Elle s'accompagne d'une diminution de la concentration en Mg^{2+} , Ca^{2+} , et d'une augmentation de celle des ions Na^+ et HCO_3^- . Ces variations sont le reflet d'un ajout de masse d'eau provenant de l'aquifère du Wasatch. Cet apport doit s'accompagner de méthanogénèse pour pouvoir expliquer l'augmentation de la concentration en HCO_3^- . Les

échanges d'ions accompagnés de la précipitation de $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$ appauvrissent la solution en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et l'enrichissent en Na^+ .

D'une manière générale, les réactions de méthanogénèse et de réduction des sulfates sont nécessaires pour expliquer la signature géochimique des eaux entre S1 et W1, alors que seule la méthanogénèse est mise en jeu dans le reste de l'aquifère. La quasi-absence d'ions sulfates après le point W1 en est le reflet géochimique. La limite où la méthanogénèse commence et où la réduction des sulfates se termine est vraisemblablement située au niveau de l'affleurement de charbon.

La signature géochimique du Strontium s'explique par plusieurs processus :

- la diminution de la concentration en Sr^{2+} entre S1 et W1 s'explique par l'incorporation de cet élément lors de la précipitation de calcite et/ou l'adsorption à la surface des phases solides carbonnées. La dissolution des minéraux carbonatés entre W1 et W3 a pour conséquence d'augmenter la concentration en Sr^{2+} des eaux souterraines. L'adsorption est la principale cause d'appauvrissement des eaux en Sr^{2+} de W3 à W9.

- les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mettent en évidence une source radiogénique entre S1 et W6. Ils sont interprétés comme la conséquence principale d'un échange isotopique entre la solution et la surface du charbon ainsi que par l'apport de masse d'eau du Wasatch.

5.4. Apports de la géochimie du bore dans l'étude des interactions eau-roche

Le modèle a mis en évidence que la géochimie des eaux souterraines de l'aquifère du WACB est principalement contrôlée par des processus de précipitation/dissolution de $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ initiée par l'oxydation de la matière organique par la réduction de sulfates et la méthanogénèse d'une part, et par les échanges d'ions (Mg^{2+} et Ca^{2+} remplaçant Na^+) d'autre part. Dans ce domaine d'investigations, la géochimie du bore peut s'avérer un intéressant outil car sa signature géochimique dans les eaux naturelles est fortement dépendante de la nature et de l'intensité des processus chimiques évoqués précédemment.

L'intérêt pour le système isotopique du bore dans ce domaine se base sur plusieurs propriétés spécifiques de cet élément lors des interactions entre phase dissoute et phase solide:

- du fait de la différence de structure entre ces deux formes (l'ion borate tétraédrique, l'acide borique trigonale plan), $\text{B}(\text{OH})_4^-$ est enrichi en ^{10}B comparé à H_3BO_3 . Kakihana et al. (1977) ont calculé un fractionnement entre les deux espèces en solution de $\alpha = 0.981$.

- Le pKa du couple acide borique/ion borate à 25°C dans l'eau de mer et dans un milieu aqueux infiniment dilué est de 8.56 et 9.23, respectivement (Kakihana *et al.*, 1977; Hershey *et al.*, 1986). Ceci implique que les deux formes acido-basiques sont présentes en solution dans la plupart des eaux naturelles (dont les valeurs de pH s'échelonnent entre 4 et 10 environ).

La Fig. 8 illustre ces deux propriétés géochimiques, en particulier dans la zone de variation des échantillons du WACB. Le calcul de la valeur de pKa de 8.64 appliquée ici est détaillé dans la partie suivante. Dans l'intervalle de variation de pH des eaux de l'aquifère du WACB (entre 7.10 et 8.42), la fraction molaire de l'ion borate augmente de 3.5 % à 28 % et sa composition isotopique correspondante varie de -13.97 à -7.42‰ (en considérant la composition isotopique de S1 comme représentative de l'ensemble du système).

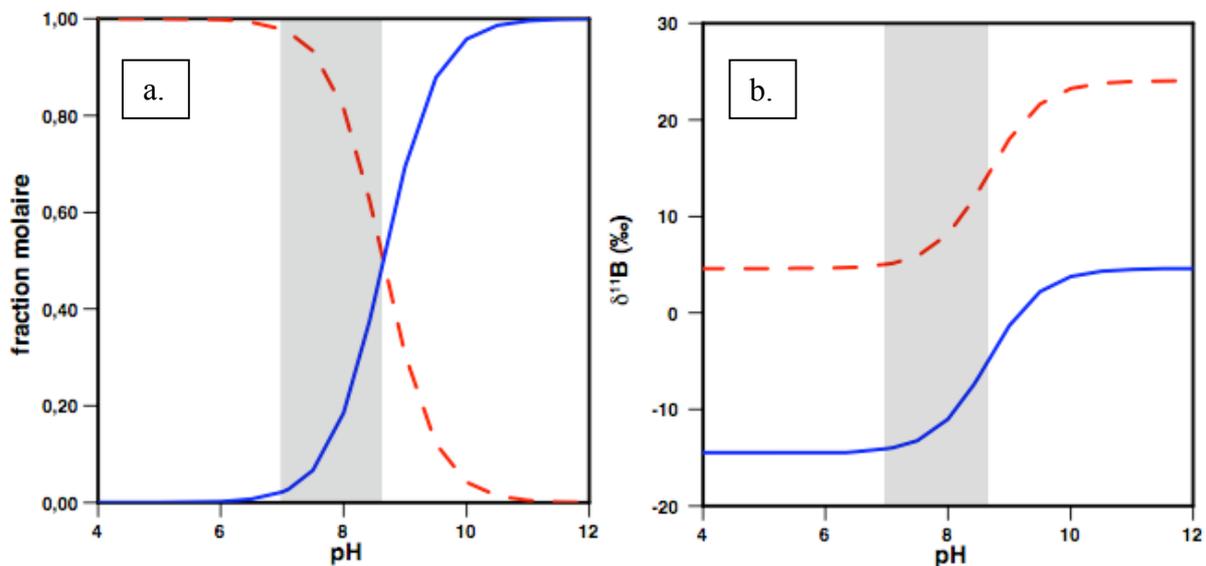


Fig. 8. Evolution de la fraction molaire (a.) et du rapport isotopique de l'acide borique et de l'ion borate (b.) en fonction du pH pour une valeur de pKa=8,64 et un $\delta^{11}\text{B}$ de la solution de +4,6‰. La zone grisée représente la gamme de variations du pH des échantillons présentés de ce chapitre.

Dans le cas de la géochimie particulière de l'aquifère du WACB, on atteint de très fortes concentrations en ions majeurs, donnant une salinité aux échantillons allant de 19 à 65 g.kg⁻¹. La force ionique (ou la salinité) va modifier l'équilibre qui s'établit entre l'ion borate et l'acide borique selon l'équation empirique déterminée par Dickson (1989) :

$$\ln K = (-8966,90 - 2890,51 * S^{1/2} - 77942 * S - 77,942 * S + 1,726 * S^{3/2} - 0,0993 * S^2) * (1/T) \\ + (148,0248 + 137,194 * S^{1/2} + 1,62247 * S) \\ + (-24,4344 - 25,085 * S^{1/2} - 0,2474 * S) * \ln T \\ + (0,053105 * S^{1/2}) * T$$

où S est la salinité (en g.kg^{-1}) et T la température (en K).

Il est donc tout d'abord nécessaire de calculer la constante de dissociation du couple aux conditions de T° et de salinité propre à chaque point de prélèvement du WACB.

Le tableau 3 donne la valeur de salinité calculée ainsi que la valeur du pKa correspondante. La Fig. 9 illustre pour la valeur moyenne de pH que la variation de la salinité modifie la distribution des espèces de façon à avoir un effet significatif sur les fractionnements isotopiques. Cependant, l'amplitude maximum de l'ordre de 3 ‰ en considérant les valeurs extrêmes de pKa montrent que ce n'est pas le processus majeur à l'origine des variations isotopiques observées sur l'ensemble de l'aquifère (environ 20 ‰).

Echantillon	Force ionique (mol/L)	Salinité (g.kg⁻¹)	pKa
S1	0,8769	42,16	8,64
W1	0,3863	19,02	8,83
W2	0,6792	32,97	8,74
W3	0,7181	34,80	8,67
W4	0,7590	36,70	8,63
W5	0,6829	33,14	8,67
W6	0,766	37,03	8,57
W7	1,3911	65,27	8,54
W8	1,2574	59,37	8,56
W9	1,233	58,28	8,58
Moyenne			8,64

Tab. 3: Evolution de la salinité et de la force ionique dans l'aquifère du WACB et calcul du pKa du couple acide borique/ion borate correspondant.

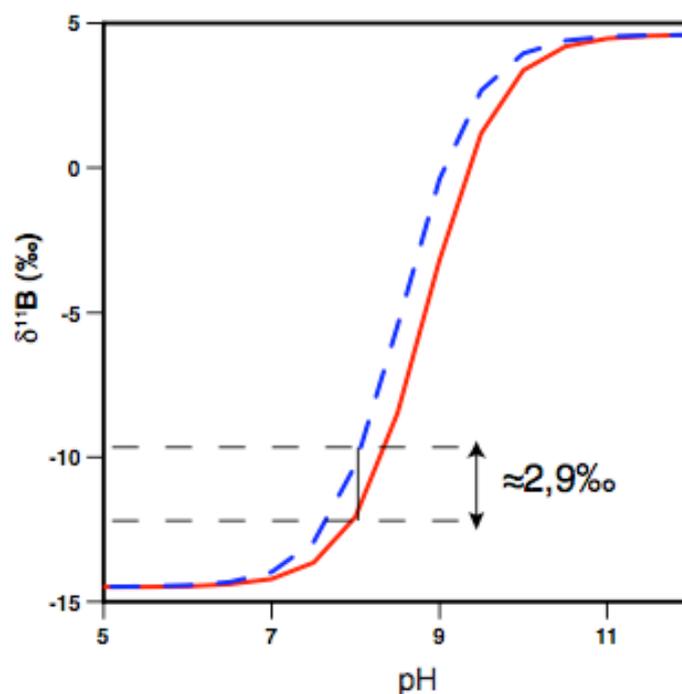


Fig. 9 : Influences de la variation du pKa de couple acide borique/ion borate sur la composition isotopique de l'ion borate. Les courbes testent l'écart de composition isotopique qu'impose les variations extrêmes de pKa calculées dans le tab.3. La valeur de $\delta^{11}\text{B}$ de +4,6‰ de la solution est celle de la source S1).

Dans la suite, nous allons discuter les différentes possibilités qui peuvent expliquer la dépendance des isotopes du bore avec le pH des eaux échantillonnées dans l'aquifère WACB. En particulier, nous nous sommes principalement intéressés aux réactions dans lesquelles l'implication du bore est connue pour être dépendante du pH et qui par ailleurs impliquent le Ca et le Mg. Parmi toutes les réactions proposées, la dissolution/précipitation des carbonates ainsi que la complexation du bore sur les surfaces solides semblent être particulièrement importantes. Par ailleurs, la méthanogenèse étant une réaction présente dans tous les segments et faisant intervenir de la matière organique potentiellement riche en B, nous proposons une discussion sur son rôle dans le comportement du B dans l'aquifère du WACB.

5.4.1. Equilibre des carbonates

Vengosh et al. (1991) et Hemming et al. (1992) proposèrent l'idée que lors de la coprécipitation du bore avec des carbonates en milieu marin, seul l'ion borate est incorporé dans la phase solide. Cette hypothèse est issue de l'observation que la signature isotopique du bore mesurée dans les carbonates marins (pH=8.2) est identique à celle décrite en théorie par l'ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ à ce même pH. Hemming et al. (1995) ont mesuré que lors de l'incorporation

du bore dans des carbonates synthétisés en laboratoire, la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ des phases minérales formées est 16.5‰ plus basse que celle de la solution expérimentale. Là encore, les compositions isotopiques mesurées dans les phases précipitées sont tout à fait cohérentes avec celles de l'ion borate au pH considéré. Cette théorie, qui a donné naissance à l'application du bore pour la reconstruction du paléo-pH des océans à partir des organismes marins carbonatés, a depuis été sérieusement discutée à cause des nombreuses incertitudes qu'elle comporte. En particulier, l'évolution du $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan au cours des temps géologiques, le facteur de fractionnement α entre l'acide borique et l'ion borate ainsi que le mécanisme même d'incorporation du bore dans les carbonates ne font pas l'objet d'un consensus (Lemarchand *et al.*, 2000; Pagani *et al.*, 2005). Il reste cependant établi que le fractionnement isotopique du bore engendré par la précipitation des carbonates a le potentiel d'exercer un fort contrôle sur la signature isotopique du bore en solution, et ce sous le contrôle étroit du pH de la solution précipitante.

L'incorporation du bore lors de la précipitation de calcite est dépendant du pH de la solution, comme cela a été mesuré expérimentalement par Hobbs et Reardon (1999) (Fig.10). Cependant leur expérience montre que dans la gamme de valeurs de pH correspondante à nos échantillons, cette tendance est encore négligeable et qu'elle ne devient conséquente que pour des valeurs de pH supérieures à 9 (B co-précipité inférieur à 15 mg/kg).

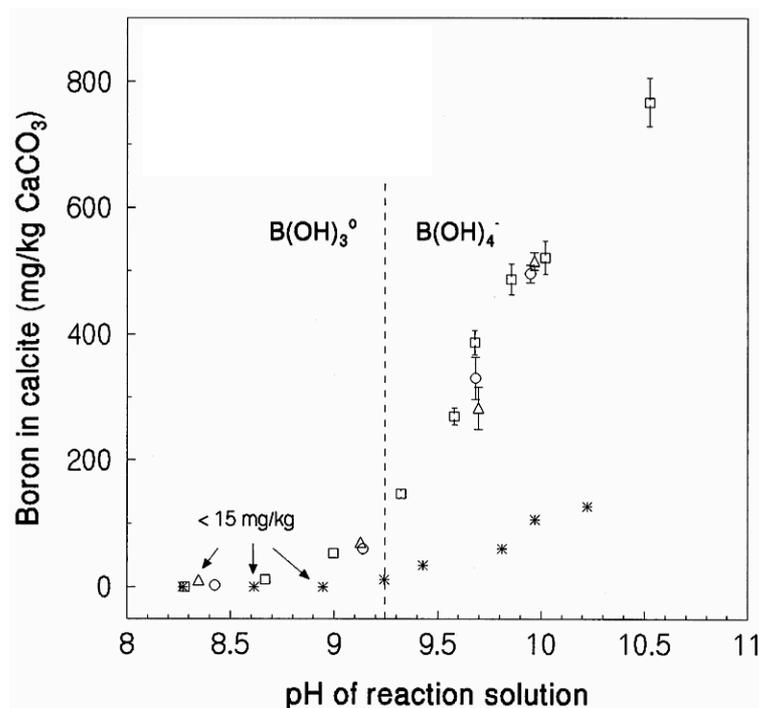


Fig. 10 : Bore coprécipité avec CaCO_3 en fonction du pH (expérience 2 faite sur 288 jours et expérience 3 sur 96 jours. Les précipitations ont été réalisées à partir d'une solution initiale à 50ppm de B. D'après (Hobbs and Reardon 1999)

Les résultats du modèle de transport-réaction décrit dans la partie précédente indiquent que le principal processus chimique qui a lieu entre la source S1 et le puits W1 est la précipitation de calcite. L'évolution du rapport Ca/Mg dans ces eaux (de 2.27 en S1 à 1.21 en W1) est alors expliquée par un flux de Mg plus important que Ca vers la solution, et ceci est expliqué par un taux de dissolution de la dolomite supérieur à celui de la calcite. La très bonne corrélation observée entre les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ et le rapport Ca/Mg (Fig.11) peut être due à un lien indirect entre ces deux rapports par l'intermédiaire du pH mais elle peut aussi être une piste indiquant que la géochimie du bore dans cet partie de l'aquifère du WACB est justement contrôlée par l'équilibre des carbonates. En prenant en compte l'évaporation qui se produit au point de recharge S1 que l'on déduit à partir des rapports de concentration du Cl^- , on en déduit une légère diminution de la concentration en bore entre S1/5 et W1 ($\Delta_{\text{S1/5-W1}} = 8 \mu\text{g/L}$, soit environ 8% de variation), similaire voire à peine supérieure aux erreurs liées à la correction appliquée à S1 suite à l'étape d'évaporation. La valeur de $\delta^{11}\text{B}$ augmente quant à elle très significativement de +4.6 à +24.1 ‰. Ceci implique que si la variation de la quantité de bore n'est pas notable, il y a tout de même un enrichissement relatif important de l'isotope ^{11}B dans la solution. Ceci est cohérent avec les études indiquant que l'isotope léger est préférentiellement incorporé lors de la précipitation de calcite (Hemming *et al.*, 1995; Sanyal *et al.*, 1996; Sanyal *et al.*, 2000).

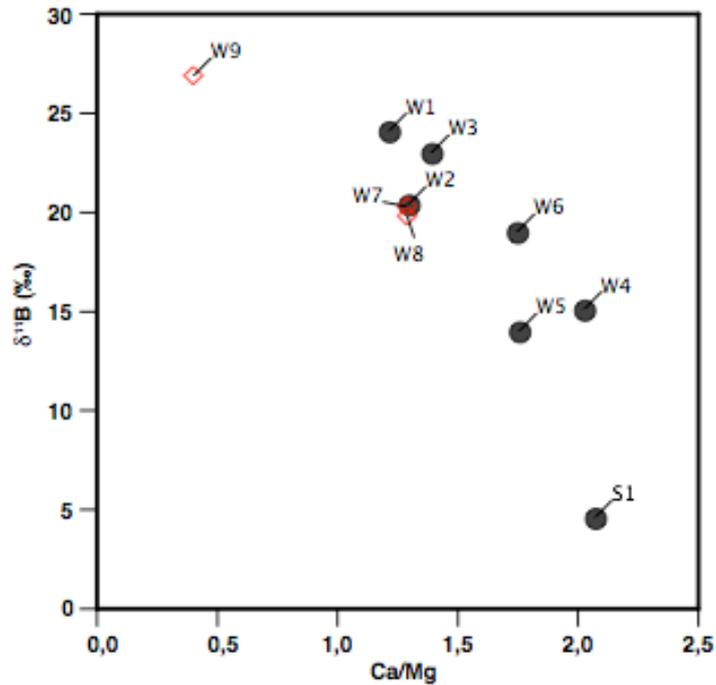


Fig. 11: Corrélation entre le $\delta^{11}\text{B}$ de la solution et le rapport Ca/Mg.

D'après les résultats du modèle de transport-réaction, la quantité totale de dolomite dissoute par litre d'eau entre S1 et W1 équivaut à : $\bar{J}_{dol} \cdot t = \bar{J}_{dol} \cdot \Delta x / v = 1100 \mu\text{mol/L}$ (soit environ 100 mg/L de $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ intégrée sur une distance de 10 km). Dans le même intervalle, la quantité totale de calcite précipitée par litre d'eau équivaut à $\bar{J}_{cal} \cdot t = \bar{J}_{cal} \cdot \Delta x / v = 210 \mu\text{mol/L}$ (soit environ 21 mg/L de CaCO_3). La première conclusion est que pour que le bilan net du bore reste proche de zéro après ces réactions, il faut que le bore soit au moins 5 fois moins concentré dans la dolomite que dans la calcite nouvellement précipitée.

La seconde conclusion est que prenant en compte un coefficient de partage de 10 entre la solution et la calcite précipitée (Hemming *et al.*, 1995), on aboutit à partir de la concentration en B en solution ($0.1 \mu\text{g/L}$) à une concentration en bore de l'ordre de $1 \mu\text{g/g}$ dans les carbonates précipités soit une co-précipitation totale d'environ $0.02 \mu\text{g/L}$ intégrée sur l'ensemble du segment S1-W1. Cette valeur est 4 ordres de grandeur inférieure à la concentration de bore en solution, ce qui montre que les réactions impliquant le système carbonatés ne doivent pas affecter de façon significative le bilan du bore dans l'aquifère, en tout cas pas au niveau des concentrations en bore observées dans cette étude.

De plus, en considérant que l'eau drainée représente un système fermé, nous pouvons modéliser l'évolution de la composition isotopique du bore en solution par une relation du type distillation de Rayleigh :

$$\left. \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right|_{\text{solution}} = \left. \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right|_{\text{initial}} f^{(\alpha-1)} \quad \text{Eq. 3}$$

où f est la fraction molaire de bore restant en solution et α est le facteur de fractionnement isotopique du bore entre la solution et la calcite ($f = 0,075$, d'après Pagani et al., 2005). Afin d'expliquer la différence de composition isotopique du bore observée entre S1 et W1, il faudrait qu'environ 55% du bore initialement présent soit co-précipité dans les carbonates (soit une masse de bore d'environ 50 $\mu\text{g/L}$). Cette masse de bore aurait alors dû s'incorporer dans 21 mg/L de calcite précipité, c'est-à-dire produire des carbonates avec une concentration en B de l'ordre de 2400 ppm, ce qui est très loin d'être réaliste.

La conclusion de ces calculs de bilan est que les réactions impliquant l'équilibre du système des carbonates ne peuvent pas expliquer l'évolution de la signature isotopique dans les eaux de l'aquifère WACB.

5.4.2. La complexation du bore

Le deuxième mécanisme pouvant expliquer la variation de la composition isotopique des eaux souterraines de l'aquifère du WACB est les réactions d'adsorption/désorption à la surface des phases minérales. Si la quantité de bore adsorbée à la surface des phases minérales est négligeable comparée à celle du bore constitutif des réseaux cristallographiques, elle peut être très importante comparée à la quantité de bore présent sous forme dissoute dans la solution en contact avec ces surfaces. Le rapport entre la masse de bore adsorbé et la masse de bore en solution ($m_{\text{ads}}^{\text{B}} / m_{\text{sol}}^{\text{B}}$) est donné par la relation :

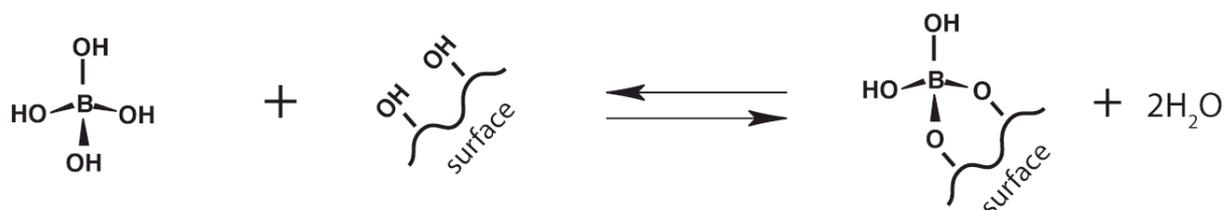
$$\frac{m_{\text{ads}}^{\text{B}}}{m_{\text{sol}}^{\text{B}}} = \frac{K_d}{\omega_r}$$

où K_d représente le coefficient de partage du bore entre les phases solides et la solution en contact avec celles-ci. Ce coefficient de partage est typiquement de l'ordre de 10 à 50 entre les solutions naturelles et les surfaces solides telles celles des argiles et du charbon rencontrés dans cet aquifère (Goldberg and Forster, 1991; Williams and Hervig, 2004); ω_r correspond au rapport eau/roche et est proche de 0.1 (ce qui correspond à environ 25 % de porosité). Par

conséquent, la quantité de bore adsorbé par unité de volume peut être 100 à 500 fois supérieure à celle présente à l'équilibre dans la solution. Ainsi, la signature isotopique du bore dissous est totalement contrôlée par celle adsorbée.

Cette dépendance de la concentration en bore dans les solutions aux réactions de complexation avec la surface des solides est d'autant renforcée qu'elle s'accompagne d'un fort fractionnement isotopique (typiquement de l'ordre de $\Delta_{\text{solide-solution}} = -30 \text{ ‰}$). Cependant, les échanges d'ions ne peuvent avoir une influence sur la solution que dans l'unique cas où le système n'est pas à l'équilibre. Dans le cas contraire, les conditions ambiantes sont stables depuis suffisamment longtemps pour assurer un équilibre entre les entrées et les sorties pour chaque volume élémentaire représentatif du système eau/roche et le bilan net des réactions d'adsorption/désorption devient nul. Plusieurs modèles couplant des paramètres hydrologiques et géochimiques lors d'interactions eau/roche ont été établis (Johnson and Depaolo, 1994; Johnson and Depaolo, 1997; Lemarchand and Gaillardet, 2006). Les paramètres pouvant perturber les équilibres du bore en solution au contact de surfaces solides résident dans les propriétés physiques du système d'une part (à travers le rapport eau/roche) et ses propriétés chimiques d'autre part (à travers notamment la température et le pH qui affecte le coefficient de partage). L'influence respective de chacun de ces paramètres est discutée dans ce qui suit.

De nombreuses expériences d'adsorption du bore en fonction du pH sur différentes surfaces ont déjà été réalisées (Palmer *et al.*, 1987; Goldberg and Forster, 1991; Lemarchand *et al.*, 2005; Lemarchand *et al.*, 2007). La forme générale des courbes d'adsorption est toujours identique et montre un maximum d'adsorption pour des valeurs de pH neutres à basiques. Les réactions de complexation se font par l'intermédiaire de liaisons covalentes entre les groupements hydroxyles de l'ion borate/acide borique et ceux de la surface des solides, tel que représenté schématiquement ci-dessous :



À pH acide, les surfaces sont saturées en protons et ne peuvent complexer le B tandis qu'à pH très basique (pH>10) la compétition avec les ions hydroxyles impose des conditions de moins en moins favorable à la complexation du bore.

Peu de travaux se sont intéressés à la dépendance du fractionnement isotopique avec le pH. Les quelques études menées aboutissent toutes à la conclusion que le coefficient de fractionnement isotopique est également dépendant du pH, avec un minimum de fractionnement pour les pH basiques et un maximum de fractionnement pour les pH acides (Palmer *et al.*, 1987; Goldberg and Forster, 1991; Lemarchand *et al.*, 2005; Lemarchand *et al.*, 2007). Ces observations s'opposent à l'hypothèse souvent admise que la dépendance des fractionnements isotopiques se fait par l'intermédiaire de la seule incorporation de l'ion borate. Quel que soit le modèle appliqué, c'est toujours l'isotope ^{10}B qui est adsorbé préférentiellement à la surface des phases minérales et la gamme de pH d'adsorption maximale se situe entre 7 et 9. Cette gamme est précisément celle que couvrent les échantillons d'eaux souterraines de l'aquifère du WACB.

Afin d'expliquer l'anti-corrélation entre les isotopes du bore en solution et le pH de celle-ci, un modèle simple d'échange entre le bore dissous et le bore adsorbé dans les phases solides a été testé. Il repose sur plusieurs hypothèses :

- toutes les solutions sont indépendantes les unes des autres et partent d'un même état initial (cas idéal)
- le bore total (adsorbé et dissous) est le même dans tout le système, qui est donc à l'état stationnaire. Les réactions sont identiques le long de l'aquifère.
- la signature isotopique du bore adsorbé est la même que celui copécipité.

Partant de ces hypothèses, la concentration et la composition isotopique du bore en solution sont données par les relations :

$$[B]_{sol} = \frac{[B]_{ads}^i}{K_d + \omega_r}$$

$$R_{sol} = \frac{\left(1 + \frac{\omega_r}{K_d}\right) \cdot R_T}{\alpha + \frac{\omega_r}{K_d}}$$

où $[B]_{sol}$ et $[B]_{ads}^i$ sont les concentrations en bore de la solution et du bore initialement adsorbé ; ω_r est le rapport eau/roche ; K_d le coefficient de partage ; R_{sol} et R_{ads} les rapports isotopiques du bore en solution et adsorbé, respectivement (Lemarchand and Gaillardet, 2006).

En supposant que le coefficient de fractionnement isotopique est constant et que seule l'ion borate est réactif vis-à-vis des surfaces alors le modèle prédit une évolution de la solution résultat à l'opposé de la tendance décrite par les échantillons. La figure 12 illustre ces résultats.

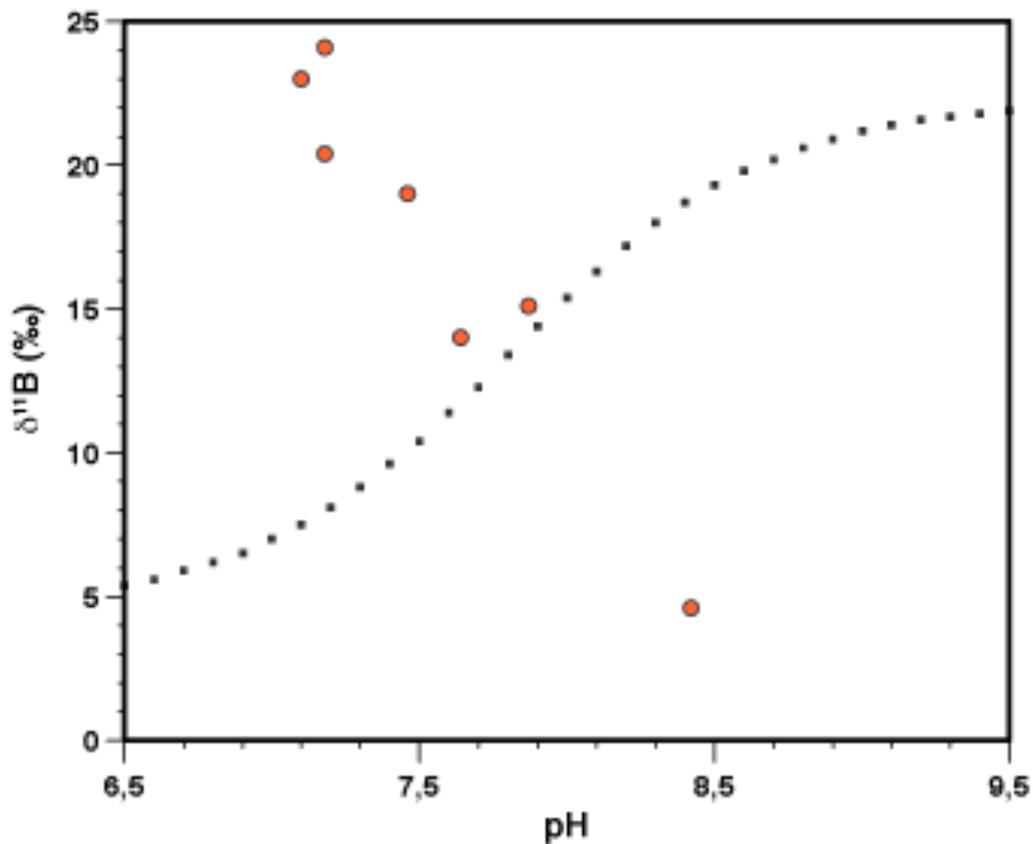
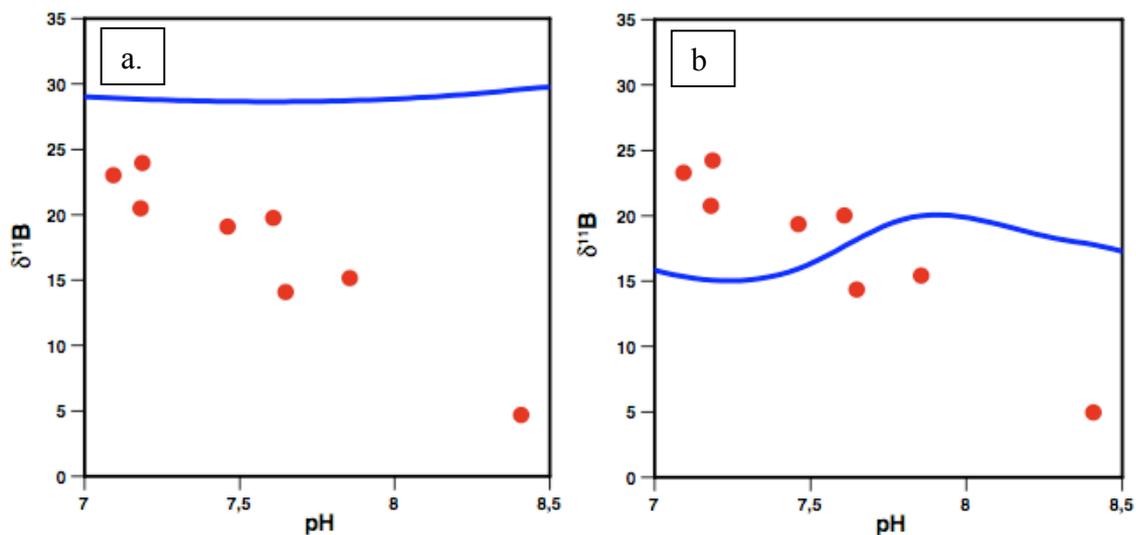


Fig. 12 : courbe théorique de l'évolution de la composition isotopique du bore de la solution en fonction du pH (pointillés) ; données de l'aquifère du WACB (cercles rouges).

L'hypothèse d'une valeur constante du fractionnement isotopique et/ou de la complexation unique de l'ion borate apparaissent donc contradictoires avec les données que nous avons obtenues dans cette étude. Un modèle plus complexe faisant intervenir une dépendance au pH doit donc être testé.

Les valeurs de K_d et α en fonction du pH lors de l'adsorption du bore diffèrent d'une étude à l'autre en raison de changements dans la nature des surfaces réactives (sédiments, acides humiques, goethite, résine synthétique,...). Malheureusement, nous n'avons pas accès aux courbes qui correspondent exactement à notre système, nous avons donc testé les différentes valeurs pour évaluer la possibilité que les réactions de complexation puissent effectivement expliquer la tendance générale observée dans notre étude.

En utilisant ces données combinées aux équations précédentes, il est possible de modéliser la valeur de $\delta^{11}\text{B}$ en fonction du pH pour chacune des conditions expérimentales. Seule la valeur de R_T doit être imposée dans le modèle. Nous choisissons ici la valeur de +4,6‰, qui est la valeur de la composition isotopique de la solution d'entrée du WACB, la source S1. Cela signifie que le long du trajet de l'eau, le bore se répartit entre la surface des phases solides et la solution sans contribution significative d'une autre source de bore. La fig.13 montrent les résultats des différentes modélisations en comparaison avec les données obtenues dans les eaux souterraines de l'aquifère du WACB.



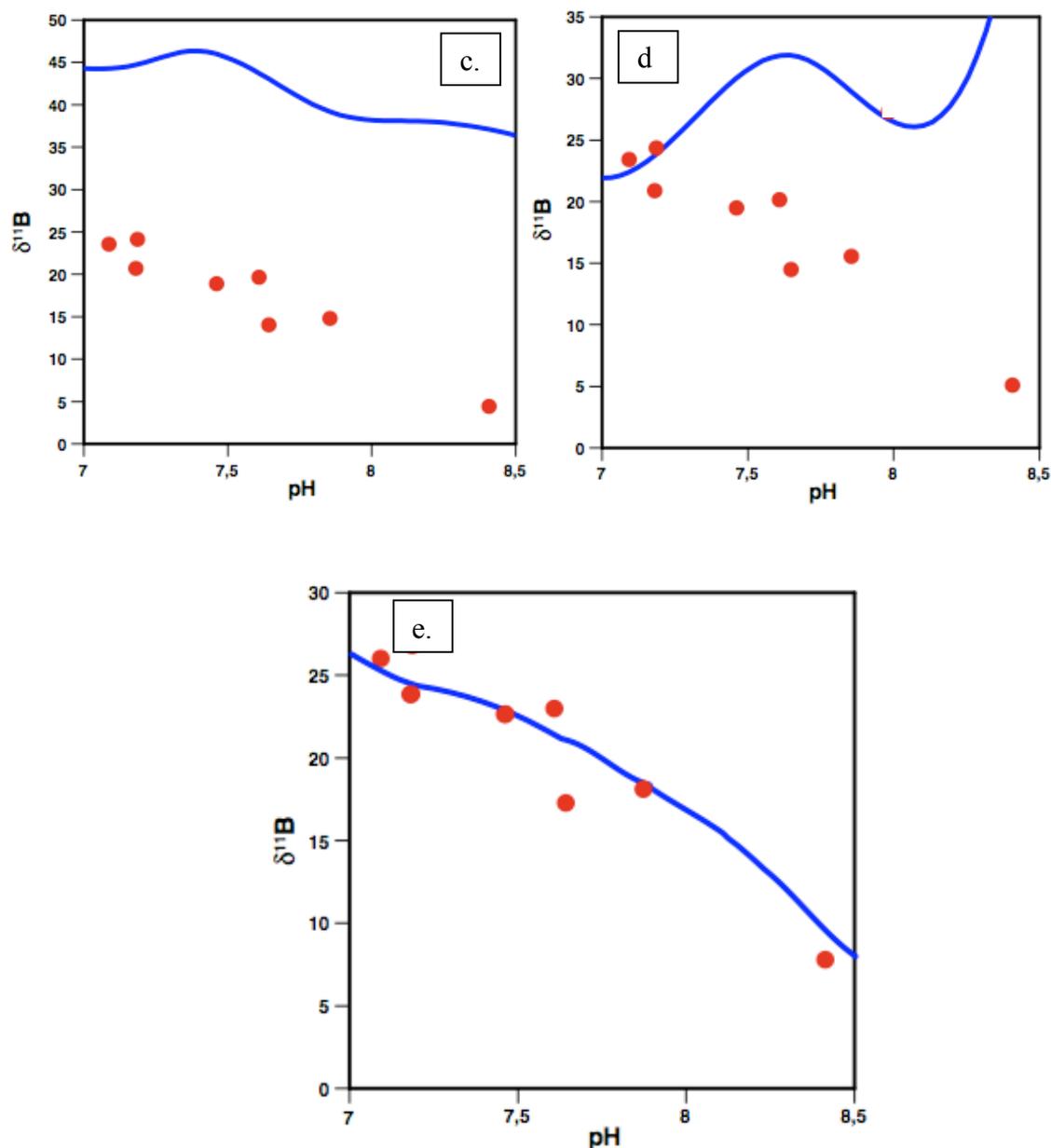


Fig. 13: Comparaison entre les $\delta^{11}\text{B}$ des eaux du WACB (cercles pleins) avec les $\delta^{11}\text{B}$ modélisés à partir des K_d et α expérimentaux suivants : a. Adsorption du bore sur acide humique (Lemarchand et al., 2005) ; b. et c. Adsorption du bore sur la birnessite et la goethite, respectivement (Lemarchand et al., 2007) ; d. Adsorption du bore sur les argiles marines (Palmer et al., 1987) ; e. Adsorption du bore sur la résine Amberlite IRA 753 (Lemarchand et al., 2002)

Il est observé à partir de ces modélisations que seuls certains cas peuvent en effet présenter une anti-corrélation entre le $\delta^{11}\text{B}$ de la solution et le pH (goethite, résine Amberlite). Les situations favorables correspondent à des systèmes où le coefficient de fractionnement isotopique est fortement dépendant du pH, imposant de plus fort fractionnement à mesure que la valeur du pH décroît. Dans ce cas, les influences de K_d et α sont de sens opposé et tendent

à inverser la tendance. La pente entre $\delta^{11}\text{B}$ et pH est donc essentiellement définie par le K_d et α , et donc, in fine, par tous les paramètres les modifiant.

Les valeurs correspondant à la goethite (Fig 13.c) présentent une pente proche de celle définie par les données. Cependant, le modèle aboutit à des valeurs isotopiques beaucoup trop élevées du fait du très fort fractionnement isotopique considéré et impliquerait donc que le bore total (dissout + adsorbé) ait une composition isotopique proche de -15‰ pour rendre le modèle compatible. Ceci n'est pas complètement impossible et pourrait s'expliquer par une quantité de bore provenant de la méthanogenèse plus importante que calculée par le modèle de transport-réaction proposé ici.

Les valeurs correspondant aux expériences sur la résine Amberlite fournissent des résultats tout à fait compatibles avec les mesures. Cependant, les coefficients de partage utilisées atteignent des valeurs extrêmement élevées ($K_d > 30\,000$) pour les pH basiques. Ces valeurs ne sont pas compatibles avec les celles que l'on peut attendre dans les conditions naturelles. Cependant, avec de telles valeurs, les équilibres sont tellement déplacés au profit de l'adsorption sur les surfaces, qu'une diminution d'un facteur 1000 des K_d ne modifie que très peu la forme de la courbe.

Au stade présent des données et du modèle, il est difficile de faire la part plus avant entre les courbes de K_d et α à utiliser, mais les résultats du modèle montrent clairement qu'il est possible d'expliquer l'anti-corrélation entre $\delta^{11}\text{B}$ de la solution et le pH par les réactions de complexation du bore à la surface des solides en contact avec celle-ci.

Enfin, la Fig. 14 présente les différents résultats qu'implique une variation du rapport eau/roche. Il apparaît que ce paramètre n'est pas le facteur déterminant pouvant créer les fractionnements isotopiques observés dans l'aquifère du WACB.'

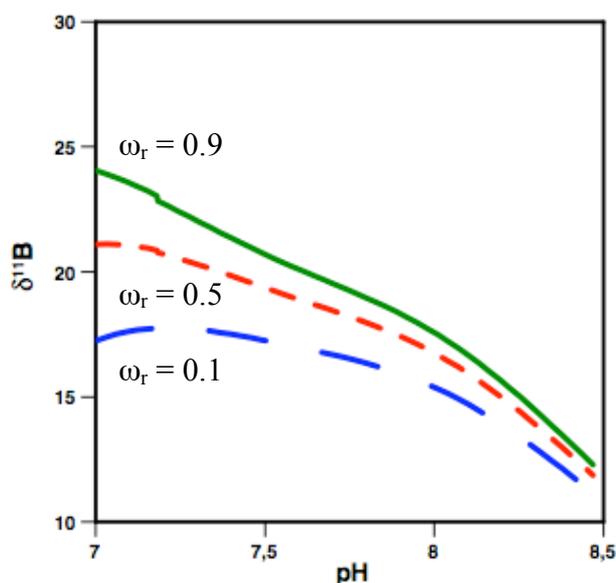


Fig. 14: Influence de la valeur du rapport eau/roche sur le $\delta^{11}\text{B}$ de la solution lors de l'adsorption du bore à la surface de la résine Amberlite IRA 743.

5.4.3. Le rôle de la méthanogénèse

Le bore peut être présent en grande quantité dans la matière organique, en particulier dans les charbons (Banerjee and Goodarzi, 1990b; Banerjee and Goodarzi, 1990a; Williams and Hervig, 2004). Les résultats du modèle de transport réaction permettent de calculer la quantité de matière organique CH_2O consommée lors de la méthanogénèse, processus particulièrement actif dans le segment S1-W1. Ainsi, $J_{met} \cdot t = J_{met} \cdot \Delta x / v = 3900 \text{ mmol/L}$. En utilisant la masse molaire de la formule idéalisée de la matière organique CH_2O de la formule décrite dans la section 5.1., ce résultat se traduit par environ 230 mg/L de matière organique consommée sur le segment S1-W1. En prenant une concentration moyenne de bore dans les charbons de 100 ppm (Williams and Hervig, 2004), ce résultat implique un ajout de bore dans la solution d'environ 23 mg/L sur la section S1-W1, ce qui représente 25 % de la quantité totale de bore dissous en solution, mais seulement une proportion inférieure à 0,25 % si le bore adsorbé est pris en compte. Ce flux ne semble donc pas significatif dans le bilan du bore. La conclusion de ce calcul est donc que la méthanogénèse n'est pas non plus la réaction qui contrôle l'évolution de la signature isotopique du bore des eaux du WACB.

5.5 Extrapolation aux autres aquifères.

Puisque la conclusion de l'étude sur les échantillons d'eau de l'aquifère WACB a mis en évidence le contrôle des réactions de complexation sur la géochimie du bore, on peut se demander si la même observation est faite pour d'autres études. Les valeurs de la composition isotopique d'eau provenant de différents systèmes géochimiques en fonction de leur pH sont décrites en Fig. 15. Il apparaît que le bassin versant du Strengbach se place dans la tendance décrite par les eaux du WACB.

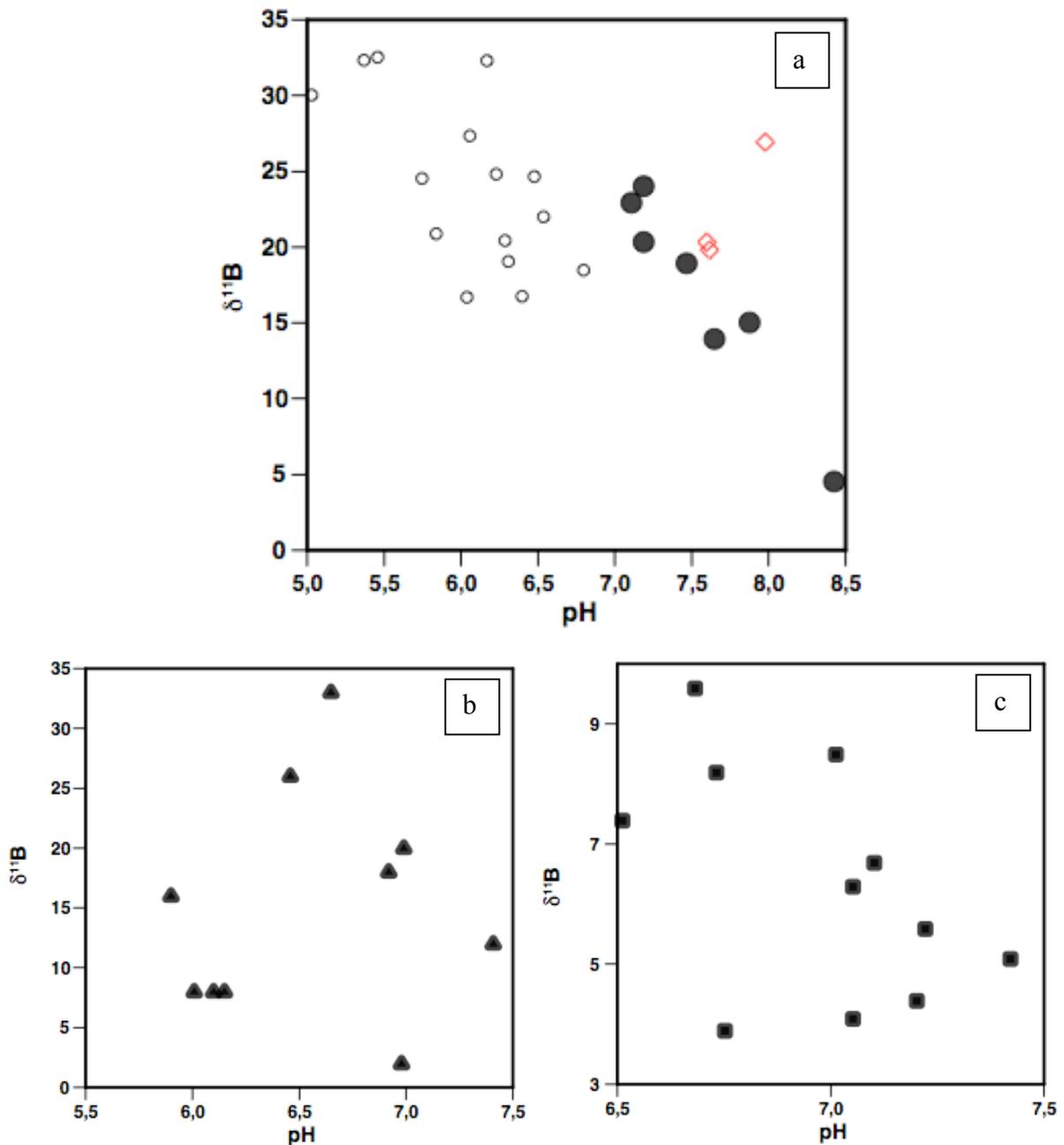


Fig.15 : $\delta^{11}\text{B}$ vs. pH : a. Eaux du WACB (ronds pleins et losanges) et du bassin versant du Strengbach (solutions de sol, sources, ruisseaux et exutoire) ; b. Aquifère de Hastings ; c. Aquifère de Cornia Plain.

Dans le cas de l'aquifère de Cornia Plain, en Italie (Pennisi *et al.*, 2006), la plupart des points semblent décrire cette même corrélation négative entre $\delta^{11}\text{B}$ et le pH (Fig.15c). Cependant, les tentatives de réitérer cette observation pour d'autres aquifères ne donnent pas d'aussi bonnes corrélations. C'est ainsi le cas concernant l'aquifère non-marin de Hastings (Fig.15b) dans le sud-est de l'Angleterre (Mather and Porteous, 2001). Ces observations n'indiquent pas forcément que ce ne sont pas les échanges d'ions qui contrôlent la géochimie du bore dans ces systèmes, mais peut-être que la nature des surfaces adsorbantes ne mènent pas à la même tendance entre le $\delta^{11}\text{B}$ des eaux naturelles et le pH que celles observées pour le WACB et le bassin versant du Strengbach. Comme calculé par le modèle (Fig. 13), pour un même processus d'adsorption, le fractionnement isotopique lié au pH de la solution peut présenter des correspondances très différentes selon la nature de la surface adsorbante.

6. Conclusions

Ce travail a permis de mettre en évidence les propriétés géochimiques dans le cas particulier d'un aquifère carbonneux, le WACB. L'analyse des majeurs et des isotopes du Strontium a été réalisée dans plusieurs puits sur une distance de 110 km et a permis de quantifier les principales réactions régissant la géochimie de ce site. En particulier, il a été établi par un modèle de transport-réaction que la calcite est à l'équilibre vis-à-vis de la majorité des eaux de l'aquifère. Sa précipitation/dissolution est à l'équilibre thermodynamique après moins de 40 km. Les mécanismes d'adsorption/désorption contrôle la majeure partie de la chimie des majeurs jusqu'à l'infiltration d'eau provenant de l'aquifère du Wasatch recouvrant celui du WACB à partir 70-80km.

La géochimie du bore dans ce système s'avère très peu contrôlée par les réactions de méthanogénèse et de précipitation/dissolution de calcite, puisque les échanges d'ions permettent d'expliquer l'ensemble des données obtenues avant les zones d'infiltration de l'eau du Wasatch. La signature isotopique de l'eau de l'aquifère du WACB est anti-corrélée au pH. Ce paramètre contrôle à la fois la spéciation du bore en solution et le fractionnement qui sera observé entre la phase solide adsorbante et la solution à l'équilibre.

Cette propriété est également observée dans le cas des eaux du bassin versant du Strengbach décrit dans les chapitres précédents. La question d'un contrôle majeur des

échanges d'ions plutôt que d'autres types de réactions sur la signature géochimique du bore et leur application à d'autres systèmes naturels est donc posée.

Références

- Aravena, R., Wassenaar, L. I., and Plummer, L. N., 1994. Estimating ^{14}C groundwater ages in a methanogenic aquifer. *Water Resources Research* **31**, 21.
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., and Viville, D., 2002. Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry* **17**, 285-300.
- Banerjee, I. and Goodarzi, F., 1990a. Paleoenvironment and sulfur-boron contents of the Mannville (Lower Cretaceous) coals of southern Alberta, Canada. *Sedimentary Geology* **67**, 297-310.
- Banerjee, I. and Goodarzi, F., 1990b. Paleoenvironment and sulfur–boron contents of the Mannville (Lower cretaceous) coals of southern Alberta, Canada. *67* **3-4**, 14.
- Barth, S. R., 2000. Geochemical and boron, oxygen and hydrogen isotopic constraints on the origin of salinity in groundwaters from the crystalline basement of the Alpine Foreland. *Applied Geochemistry* **15**, 937-952.
- Bartos, T. T. and Ogle, K. M., 2002. Water quality and environmental isotopic analyses of groundwater samples collected from the Wasatch and Fort Union formations in areas of coalbed methane development - Implications to recharge and groundwater flow, Eastern Powder River basin, Wyoming. *USGS Water-Resources Investigation Report* **02-4045**.
- Chapelle, F. H. and Mc Mahon, P. B., 1991. Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer. 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO_2 production. *Journal of Hydrology* **127**, 28.
- Daddow, P. B., 1986. Potentiometric surface map of the Wyodak Anderson coal bed, Powder River structural Basin, Wyoming. *Geological Survey Water Resources Investigations report 85-4305, scale 1:250,000*.
- Dickson, A. G., 1989. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep-Sea Research* **37**, 11.
- Fletcher, P., Sposito, G., and Levesque, C. S., 1984. Sodium-Calcium-Magnesium exchange reactions on a montmorillonite soil: I. Binary exchange reactions. *Soil Science Society of America Journal* **48**, 7.
- Frost, C. D., Pearson, B. N., Ogle, K. M., Heffern, E. L., and And Lyman, R. M., 2002. Sr isotope tracing of aquifer interactions in an area of accelerating coal-bed methane production, Powder River Basin, Wyoming. *Geology* **30**, 4.
- Goldberg, S. and Forster, H. S., 1991. Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. *Soil Science* **152**, 7.
- Hemming, N. G. and Hanson, G. N., 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 537-543.
- Hemming, N. G., Reeder, R. J., and Hanson, G. N., 1995. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 371-379.
- Hershey, J. P., Fernandez, M., Milne, P. T., and Millero, F. J., 1986. The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl and Na-Mg-Cl solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **50**, 6.
- Hogan, J. F. and Blum, J. D., 2003. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry* **18**, 615-627.

- Johnson, T. M. and Depaolo, D. J., 1994. Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: Model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain. *Water Resour. Res.* **30**, 16.
- Johnson, T. M. and Depaolo, D. J., 1997. rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems. 1. Development of a transport-dissolution-exchange model. *Water Resour. Res.* **33**, 9.
- Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M., and Okamoto, M., 1977. Equilibrium constants for boron isotope-exchange reactions. *Bull. Res. Laborat. Nucl. React.* **2**, 12.
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., E.H., P., and Debraal, J. D., 1988. SOLMINEQ. 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. *US Geological Survey*.
- Lemarchand, D. and Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 174-189.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., G[^]pel, C., and Manhès, G., 2002. An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology* **182**, 323-334.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E., and Allègre, C. J., 2000. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* **408**, 4.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3519-3533.
- Lemarchand, E., Schott, J., and Gaillardet, J., 2007. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 277-296.
- Mather, J. D. and Porteous, N. C., 2001. The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine and non-marine sandstone aquifers. *Applied Geochemistry* **16**, 821-834.
- Mcintosh, J. C., Walter, L. M., and A.M., M., 2004. Extensive microbial modification of formation water geochemistry: Case study from a Midcontinent sedimentary basin, United States. *Geological Society of America Bulletin* **116**, 17.
- Mcmahon, P. B. and Chappelle, F. H., 1991. Geochemistry of dissolved inorganic carbon. 2. Modeling carbon sources, sinks, and of $\delta^{13}C$ evolution.
- Nuccio, V., 2000. Coal-bed methane: Potential and concerns. *U.S. geological Survey Fact Sheet FS-156-00*.
- Pagani, M., Lemarchand, D., Spivack, A., and Gaillardet, J., 2005. A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 953-961.
- Palmer, M. R., Spivack, A. J., and Edmond, J. M., 1987. Temperature and pH control over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 5.
- Peacock, K., 1997. Assessing the cumulative impacts of surface mining and coal bed methane development on shallow aquifers in the Powder River basin, Wyoming. *14th Annual National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*, 19.
- Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., and Gonfiantini, R., 2006. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry* **21**, 1169-1183.

- Pennisi, M., Leeman, W. P., Tonarini, S., Pennisi, A., and Nabelek, P., 2000. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)--hydrologic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 961-974.
- Rehm, B. W., Groeneold, G. H., and Morin, K. A., 1980. Hydraulic Properties of coal and related materials, Northern Great Plains. *Ground Water* **18**, 11.
- Rice, C., Ellis, M. S., and Bullock, J. H., 2000. Water co-produced with coalbed methane in the Powder River Basin, Wyoming: preliminary compositional data. *U.S. Geological Survey Open File Report* **00-372**.
- Sanyal, A., Hemming, N. G., Broecker, W. S., Lea, D. W., Spero, H. J., and G.N., H., 1996. Oceanic pH control on boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments. *Paleoceanography* **11**, 5.
- Sanyal, A., Nugent, M., Reeder, R. J., and Bijma, J., 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1551-1555.
- Thorstenson, D. C. and Fisher, D. W., 1977. The geochemistry of the Fox Hills-Basal Hell Creek aquifer in southwestern North Dakota and Northwestern South Dakota. *Water Resources Research* **15**, 20.
- Van Voast, W. A., 2003. Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane. *AAPG Bulletin* **87**, 10.
- Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A. R., and McCulloch, M. T., 1991. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 10.
- Williams, L. B. and Hervig, R. L., 2004. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids. *Applied Geochemistry* **19**, 1625-1636.

~~~~~

# Conclusion Générale

et

# Perspectives

~~~~~


Le but de cette étude fut double : contribuer à l'amélioration de notre compréhension du comportement géochimique du bore et à son application à l'étude des interactions eau/roche dans les systèmes naturels. Ce mémoire de thèse recense les avancées réalisées à la fois d'un point de vue technique concernant l'analyse du bore dans les échantillons naturels et les résultats et interprétations obtenus à partir de l'étude détaillée des signatures géochimiques du bore à trois échelles différentes : i) l'échelle métrique que représente le sol, siège des réactions d'altération et des interactions avec la végétation ; ii) l'échelle kilométrique que représente le bassin versant et qui permet de mieux comprendre le fonctionnement d'un écosystème et les interactions entre les réactions profondes dont les effets visibles sont lents et les réactions de surface aux effets plus rapides ; iii) l'échelle continentale représentée par un aquifère où s'équilibrent les interactions eau/roche sur le long terme et donc conduit à la caractérisations des facteurs globaux qui contrôlent le cycle du bore.

Les résultats obtenus durant ce travail de thèse conduisent à trois conclusions principales :

- 1- Le bore présente d'importantes variations isotopiques dans tous les compartiments étudiés, ce qui facilite l'identification des mécanismes en action. Il reste en cela un excellent traceur pour beaucoup d'approches géochimiques ;
- 2- Le cycle du bore dans les réservoirs superficiels d'un bassin versant est très fortement contrôlé par les cycles saisonniers de la végétation ce qui permet d'étudier les interactions entre le minéral et le vivant ;
- 3- Le transport du bore à toutes les échelles est contrôlé par son adsorption à la surface des minéraux qui retarde beaucoup l'établissement d'un état stationnaire après une perturbation, ce qui permet d'étudier celle-ci.

Le développement analytique

Au cours des six premiers mois de ce travail de thèse, un effort de développement de l'analyse par thermo-ionisation négative (N-TIMS) des rapports isotopiques du bore a été entrepris au LHyGeS. Par rapport à la méthode classique de mesure faite par thermo-ionisation positive (P-TIMS), elle apporte un gain de temps et de sensibilité non négligeable.

En outre, elle nous a permis de porter notre attention sur une technique particulière, l'évaporation totale (TE-N-TIMS), ayant le potentiel d'analyser de faibles quantités d'échantillons (de l'ordre de 10^{-10} g) et susceptible d'acquérir un signal sans traitement chimique préalable. La rapidité de mesure (de l'ordre de 1 heure pour 100 pg de bore analysés) et l'absence de séparation chimique ont éveillé l'ambition d'un rythme élevé de mesures. Le développement de cette technique aboutit à un constant manque de reproductibilité des résultats pour la plupart des échantillons naturels testés. Ce manque de reproductibilité est classique pour cette méthode et est du aux effets conjoints de la discrimination de masse instrumentale et des interférences isobares aux masses correspondant aux isotopes du bore. La distinction de la contribution relative de ces deux effets est rendue très difficile du fait que le bore ne possède que deux isotopes, ce qui limite les corrections traditionnellement appliquées par l'utilisation de rapports naturels stables et connus ou des techniques dites de double ou triple spike.

La présence d'un spectromètre de masse de dernière génération (le Finnigan Triton) au laboratoire nous a permis de tenter de contourner ce problème en analysant conjointement les signaux émis aux masses correspondant aux isotopes de l'oxygène. La tentative consistait ici à utiliser l'ensemble des masses couvertes par les ions $^{10,11}\text{B}^{16,17,18}\text{O}_2$ et $^{12,13}\text{C}^{14,15}\text{N}^{16,17,18}\text{O}$ comme autant de pseudo isotopes du bore et de l'interférence isobare classiquement reconnue à la masse 42.

Cette approche a tout d'abord été très prometteuse puisque des niveaux de contamination de l'ordre de 1 à 3 pg ont été déterminés pour un dépôt direct d'un micro-volume d'activateur. Cette observation nous a tout d'abord permis d'envisager l'analyse d'échantillons contenant environ 100 pg de B ou plus, correspondant au dépôt direct sur le filaments de quelques μL d'échantillon seulement. De plus, des analyses répétées de standard, d'eau de mer et d'eau de rivière ont montré une certaine cohérence dans l'évolution cycle après cycle des signaux mesurés aux différentes masses. La précision interne de mesure à toutes les masses est apparue à la hauteur des spécifications du spectromètre de masse et les rendements d'ionisation + collection ont fréquemment atteint 60 %.

Cependant la résolution numérique devant mener à la déconvolution du rapport isotopique de l'échantillon, de la discrimination de masse instrumentale et de l'interférence isobare potentielle n'a pas porté toutes ces promesses et a conduit même dans un certain nombres de cas à dégrader encore un peu plus la qualité de la mesure.

Après quelques tests de sensibilité sur l'influence de la variabilité naturelle des isotopes de l'oxygène, les explications envisagées se portent sur une mauvaise hypothèse de

travail qui a consisté à considérer un facteur de discrimination unique pour l'ion BO_2^- , c'est à dire à considérer que les réservoirs de bore et de l'oxygène sur le filament se comportaient de manière jumelée. L'hypothèse aujourd'hui la plus probable est donc de considérer que le bore et l'oxygène se comporte de façon disjointe au cours de l'ionisation et qu'il faut donc les traiter de façon séparée. L'introduction d'une inconnue supplémentaire conduit à nouveau à un système sous dimensionné qui ne peut pas être résolu numériquement. Seuls les échantillons mesurés dans les aquifères profonds (chapitre 5) ont abouti à des mesures exploitables des isotopes du bore car ils présentaient des conditions favorables à leur analyse : une très forte concentration en bore et peu de composés susceptibles d'interférer avec les masses mesurées.

Passé ce travail de développement, il a semblé judicieux de revenir à une méthode plus conventionnelle d'analyse des isotopes du bore par P-TIMS pour l'ensemble des échantillons d'eau de rivière et de solutions de sols. Cette méthode éprouvée depuis deux décennies est celle décrite dans le chapitre 2. Cette méthode a permis alors d'acquérir l'ensemble des résultats des chapitres 3 et 4. Cette partie de développement analytique laisse donc une impression de frustration liée au potentiel d'analyse des isotopes du bore par N-TIMS sur des « pico-quantités ». La solution se trouve peut être dans la façon dont est décrite numériquement la discrimination de masse de l'ion BO_2^- . Les signaux correspondant aux masses d'oxydes (44 et 45) ont montré une précision d'analyse largement suffisante et recèlent certainement encore beaucoup d'informations qui n'ont pas pu être exploitées dans ce travail mais qui restent une piste pour l'avenir si des avancées conceptuelles sont réalisées.

La mesure des concentrations du bore de solutions naturelles par ICP-MS quadripolaire a également nécessité une période de développement afin de contourner les problèmes de contamination en bore causés par les analyses récurrentes au laboratoire faisant intervenir du tétraborate de lithium. Une méthode spécifique de nettoyage de toute la partie de l'ICP concernant l'injection de l'échantillon a été mise en place et permet des analyses avec un niveau de contamination en bore minime et contrôlé. L'analyse de solutions faiblement concentrées telles que les pluies est donc maintenant possible. Toutes les concentrations des échantillons solides présentés dans les chapitres 3 et 4 ont été obtenues grâce au développement d'une technique de mise en solution du bore par fusion alcaline, technique qui n'était pas encore en place au LHyGeS. L'ensemble des ces développements offre donc la possibilité de mesurer les concentrations et compositions isotopiques dans la plupart des échantillons naturels avec une bonne précision.

Le système eau/sol/plante

L'une des conclusions principales de ce travail est que le cycle du bore à l'échelle de l'arbre et de son sol est fortement dépendant de l'activité biologique saisonnière et ce autant dans les solutions de sol que dans l'équilibre qu'elles vont établir avec les profils minéralogiques à travers des réactions d'adsorption/désorption ou précipitation/dissolution de minéraux secondaires. Cette étude a été menée sur les phases solides et les solutions de sol dans deux profils du bassin versant du Strengbach, un sol ocre podzolique et un sol brun acide et sous deux couverts végétaux différents : hêtres et épicéas.

L'analyse de la signature géochimique du bore dans les solutions de sol les plus superficielles montrent une dynamique saisonnière que l'on peut imputer à la réactivité de phases accessoires (certainement amorphes) en relation avec les apports de la végétation. Cette réactivité traduit un puits de bore durant les périodes estivales et une source de bore durant les périodes hivernales. De plus, les isotopes du bore montrent que le bilan net de cette réactivité n'est pas équilibré à l'échelle annuelle et qu'une partie du bore piégé n'est pas restituée la saison suivante. Plus en profondeur, le décalage isotopique vers des valeurs moins élevées que celles de surface révèle un apport croissant de bore provenant de l'altération. Ainsi, il est calculé qu'à 60 cm de profondeur le flux de bore provenant de l'altération correspond chaque année à environ 20 % de celui recyclé par la végétation. Enfin, un bilan isotopique effectué sur la totalité des solutions de sol met à profit les grandes différences isotopiques entre les réservoirs biologiques et minéralogiques pour mettre en évidence une corrélation entre les flux de bore issus des réactions d'altération et ceux impliquant le cycle de la végétation. C'est certainement une ouverture intéressante vers l'étude des interactions entre les plantes et les sols avec lesquels elles sont en interaction mais qui reste encore à approfondir notamment dans la question de qui induit la réactivité de l'autre.

Pour nous aider à mieux contraindre la réactivité des sols, une étude détaillée des phases solides des sols a été menée. Cette étude comprend l'analyse de différents horizons complets et des différentes fractions granulométriques pour certains d'entre eux. Les concentrations en bore de la terre fine (< 2 mm) des différents horizons s'échelonnent de 10 à 80 µg/g, avec des compositions isotopiques allant de -28 à -18 ‰. Il est important de noter que ces deux correspondent aux échantillons de surface de chacun des deux sites (épicéas et hêtres, respectivement) alors que les horizons profonds de deux profils sont similaires et

proches des fragments de roches mère analysés par ailleurs. Ces deux sites présentent tout d'abord un comportement en profondeur (de -1 à -2 mètres) contrôlé par des processus d'altération liés à leur différence de minéralogie. Les horizons superficiels diffèrent quant à eux en lien avec l'incorporation prépondérante de bore biogénique (enrichi en ^{11}B) dans le cas du sol ocre podzolique comparé au second où les processus d'altération ont une influence majoritaire sans forte perturbation par le cycle biologique (donc avec un $\delta^{11}\text{B}$ plus bas).

L'analyse des fractions granulométriques à trois profondeurs pour les deux profils de sol met en évidence un changement progressif des réservoirs du bore : des fractions grossières en profondeur vers les fractions argileuses en surface. Les fractions grossières reflètent un différent passé hydrothermal entre les deux versants où sont localisés les 2 profils. Les fractions fines diffèrent dans leur rapport isotopique de 10 ‰ en surface d'un profil à l'autre et prouvent ainsi leur contrôle sur la signature globale de la terre fine superficielle ainsi que le reflet d'interactions différentes dans le système eau/sol/plante.

Là encore, la double fonctionnalité du bore comme traceur à la fois des processus lithologiques et biologiques est mise en avant, et prouve le potentiel de cet élément comme reflet des équilibres et échanges entre compartiments naturels.

La compréhension des processus contrôlant la signature des fractions granulométriques intermédiaires reste difficile car elles représentent un composite des deux extrêmes et donc en évolution. C'est certainement un lieu d'investigation privilégié pour l'avenir mais nécessite une approche encore plus fine en terme minéralogique que celle qui a été réalisée dans ce travail.

Ces résultats soulignent le potentiel de futures analyses décrivant de manière plus précise l'évolution de la composition isotopique de solutions de sols afin d'établir une solide base de données sur plusieurs mois et années. En particulier, la nature des processus exactes responsables des variations cycliques observées ici restent à approfondir. La stabilité ou non de phases minérales particulières à certaines profondeurs pourrait ainsi être précisée. De plus, la corrélation suggérée par notre modèle entre l'altération et le prélèvement d'éléments nutritifs par la végétation met en évidence le potentiel de l'application du système isotopique à des problématiques où ces processus ont besoin d'être différenciés.

Le bassin versant

Cette partie s'est focalisée sur le cycle du bore dans les solutions naturelles sur un premier site d'étude : le bassin versant du Strengbach (Vosges, Alsace). Les concentrations et signatures isotopiques ont été mesurées dans de nombreux échantillons retraçant le parcours hydrologique des précipitations jusqu'à l'exutoire en passant par les pluviolessivats, les solutions de sol, les sources et enfin le ruisseau à différents points de son trajet. Ce continuum nous a permis de suivre avec beaucoup de détail l'évolution à la fois spatiale et temporelle des signatures géochimiques du bore dans ce bassin versant. Les principaux résultats ont mis en évidence plusieurs points importants. Les concentrations en bore des sources restent relativement constantes quel que soit le cycle saisonnier et sont de l'ordre de quelques ng/L. La teneur en bore de l'exutoire varie entre 3 et 6 ng/L sans lien apparent avec le régime hydrologique. Les compositions isotopiques des différents échantillons varient de +16 à +32‰ et restent elles aussi stables d'un point de vue temporel pour un point d'échantillonnage donné. La signature isotopique la plus atypique s'observe dans les pluviolessivats, qui sont très riches en B suivant l'évolution du couvert végétal (de 3 à 16 ng/L d'hiver à été, respectivement) avec un enrichissement clair en ^{11}B (+22 à +42 ‰) et qui vont contrôler le comportement et la composition isotopique du bore dans les solutions de sol superficielles.

À l'échelle du bassin versant, la signature géochimique du bore est la conséquence des effets conjoints de la lithologie et des processus d'altération superficiels (dans les sols) et profonds le long du trajet de l'eau jusqu'à l'exutoire. Il est alors calculé par bilan de masse entre les pluies, les solutions de sol et l'exutoire que la moitié du bore exporté est libérée par des réactions se situant au niveau des sols et que l'autre moitié est libérée par des réactions auxquelles nous n'avons pas accès et qui doivent s'opérer le plus probablement dans les zones les plus profondes du bassin versant. À cette échelle, les effets de la biologie et du couvert végétal en particulier semblent relativement inopérants sur le cycle du bore à court terme. La raison en est simple, elle tient dans la très grande réactivité du bore vis-à-vis de nombreuses surfaces solides, en particulier argileuses, qui constitue un immense réservoir de bore disponible pour la solution, augmente d'autant son temps de résidence moyen dans le bassin versant et atténue toute variation des conditions ambiantes du système. C'est pourquoi les différentes sources collectées en tout lieu du bassin du Strengbach montre une grande stabilité temporelle. La variation spatiale est alors simplement un indicateur du bilan moyen du bore lors des interactions eau/roche le long du trajet de l'eau.

Cependant, l'étude du cycle du bore à l'échelle de l'arbre et de son sol a montré que l'essentiel du transfert de bore (environ 80 %) est contrôlé par l'activité saisonnière de la végétation. Cette boucle à travers le couvert végétal mobilise ainsi à elle seule chaque année nettement plus que la quantité de bore exportée à l'exutoire du bassin versant. Cela indique que même si la végétation ne montre pas d'impact direct sur la signature isotopique du bore à l'exutoire du bassin versant, toute modification de celle-ci doit engendrer une profonde perturbation du cycle du bore pour peu qu'elle persiste sur une période de temps suffisamment longue par rapport au temps de résidence du bore dans le bassin versant. En combinant nos connaissances sur la réactivité du bore vis-à-vis des surfaces minérales et sur l'hydrologie du bassin du Strengbach, on peut estimer un temps de résidence du bore dans le bassin après mis en solution de l'ordre de plusieurs centaines d'années. C'est le temps caractéristique minimum que doit avoir une perturbation pour être mesurable par les isotopes du bore. À cette échelle de temps, le bore dans les rivières apparaît donc plutôt comme un traceur à long terme de la dynamique des écosystèmes.

D'une manière générale, le caractère intégrateur qu'a montré le bore sur les bilans des interactions eau/roche à l'échelle du bassin versant peut rendre son étude très utile dans la problématique des changements d'échelle posée par la simulation numérique. Comment intégrer la somme des réactions aux échelles métriques pour prédire le comportement du système à l'échelle kilométrique ? En cela, le bore a permis de contraindre un peu mieux le bilan hydrogéochimique du bassin versant du Strengbach en identifiant et en quantifiant les contributions respectives des deux versants au bilan à l'exutoire.

Géochimie du bore dans l'aquifère du Wyodak-Anderson Coal Bed

Dans ce chapitre, un deuxième site d'étude a permis l'analyse des concentrations et compositions isotopiques en bore le long d'un aquifère charbonneux à la géochimie particulière, le Wyodak-Anderson Coal Bed (WACB). L'étude combinée des concentrations en ions majeurs, isotopes du Sr et du Bore a révélé une stabilité de la calcite sur la plupart des 100 km parcourus par les eaux de cet aquifère. Un modèle 1D de transport-réaction appliqué à ce système recense le bilan des principales réactions chimiques mises à l'œuvre. Cette approche numérique permet d'identifier et de quantifier les réactions principales qui expliquent la chimie des solutions, en particulier le rôle prépondérant joué par l'activité des micro-organismes à travers les réactions de réduction des sulfures et de la méthanogenèse

ainsi que l'équilibre carbonate entre calcite et dolomite et enfin le contrôle des échanges d'ions essentiellement dans le système Na-Ca-Mg. Ces réactions sont en accord avec des études similaires déjà réalisées sur ce site et servent de base à l'étude du comportement géochimique du bore dans un aquifère particulier. Dans le cas du bore, une forte corrélation négative est observée entre le $\delta^{11}\text{B}$ et le pH. Parmi les réactions susceptibles d'expliquer cette relation, nous avons exclu à partir de calculs de bilan de masse la possibilité de contrôle des carbonates et de la méthanogenèse qui peuvent influencer à la fois sur le pH et sur le bore. Une simulation numérique nous permet de conclure que les réactions de complexation du bore à la surface des phases solides peuvent expliquer sa signature géochimique dans les eaux du WACB. Cependant, la solution implique certaines contraintes sur la réactivité des surfaces. En effet, l'obtention d'une anti-corrélation entre les isotopes du bore et le pH ne peut être modélisée que pour une forme particulière des courbes de coefficient de partage et de fractionnement isotopique du bore en fonction du pH. Les données de la littérature sur des surfaces telles que les sédiments argileux, les oxydes de fer et de manganèse, ou les acides humiques ne donnent pas de résultats satisfaisants. Il faut utiliser les courbes obtenues à partir de tests effectués sur la résine spécifique du bore, comportant des groupements sorbitol pour correctement modéliser nos mesures. Ce résultat suggère donc un contrôle de surface de type organique certainement compatible avec la présence de charbon. L'absence de corrélation entre les isotopes du bore et le pH des solutions collectées dans d'autres aquifères sans charbon vont dans le sens de cette hypothèse.

Cette observation nous conduit au constat que la signature géochimique du bore dans les aquifères peut être un très bon traceur des interactions eau/roche qui s'y produisent et en particulier pour définir la réactivité des surfaces solides en contact avec l'eau.

D'une manière générale, le bore et en particulier son système isotopique présentent des variations très importantes dans tous les réservoirs que nous avons étudiés. L'ensemble des informations que nous avons obtenues montre que cet élément, à la fois très réactif et subissant de forts fractionnements isotopiques, peut aider à résoudre de nombreux problèmes aux interfaces : en particulier, les interactions eau/roche mais également celles entre le minéral et le vivant. C'est certainement le challenge des années à venir.

~~~~~

# Annexes

~~~~~


Appendix 1 : Major elements and B concentrations (in ppm and ppb, respectively) and B isotopic compositions (in ‰) of soil solutions of the Strengbach catchment.

Name	Date	$\delta^{11}\text{B}$	B	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl
Soil solutions									
E4 (-10cm)	09/28/04	44.60	8.93	4.13	1.31	0.59	0.28	0.05	1.91
E4 (-10cm)	03/07/05	26.20	3.04	4.16	0.97	0.66	0.32	0.07	2.09
E4 (-10cm)	02/07/06	35.65	3.22	4.36	1.38	0.78	0.40	0.07	1.56
E4 (-10cm)	05/22/06	39.64	3.33	4.35	0.69	0.55	0.20	0.02	.82
E5 (-70cm)	05/22/06	45.93	1.61	4.78	1.20	0.08	0.28	0.02	1.03
E5 (-70cm)	03/07/05	42.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F-5 (-5cm)	01/22/07	40.70	5.07	3.91	2.18	1.22	0.88	0.29	5.07
F-5 (-5cm)	09/28/04	36.09	14.88	3.78	1.61	2.31	0.44	0.19	3.90
F-5 (-5cm)	02/07/06	35.74	4.33	3.8	2.00	1.89	1.32	0.49	4.79
F-5 (-5cm)	04/03/06	31.57	4.91	3.8	1.63	1.41	0.84	0.32	2.66
F-5 (-5cm)	05/22/06	38.21	5.16	3.81	1.06	0.70	0.68	0.24	1.17
F-10 (-10cm)	01/22/07	32.46	3.18	4	1.72	0.55	0.84	0.34	3.69
F-10 (-10cm)	09/28/04	46.01	8.22	4.09	2.14	2.15	0.72	0.39	4.15
F-10 (-10cm)	02/07/06	31.03	2.21	4.20	0.09	0.78	0.40	0.17	1.91
F-10 (-10cm)	04/03/06	42.74	3.03	4.05	0.90	0.74	0.48	0.27	1.35
F-10 (-10cm)	05/22/06	46.88	2.52	3.97	1.13	0.82	0.60	0.34	1.17
F-30 (-30cm)	09/28/04	32.83	5.33	4.41	2.25	1.41	0.84	0.39	3.05
F-30 (-30cm)	01/22/07	16.87	n.d.	4.30	1.52	0.70	0.52	0.39	4.40
F-30 (-30cm)	02/07/06	33.57	2.66	4.28	1.61	0.66	0.56	0.36	3.97
F-30 (-30cm)	04/03/06	27.81	1.58	4.22	1.59	0.59	0.61	0.44	2.84
F-30 (-30cm)	05/22/06	29.03	1.44	4.37	0.71	0.47	0.32	0.22	1.03
F-60 (-60cm)	01/22/07	22.15	n.d.	4.55	1.84	0.78	0.36	0.32	2.69
F-60 (-60cm)	04/03/06	16.5	1.52	4.31	2.30	0.39	0.48	0.39	2.66
F-60 (-60cm)	05/22/06	20.87	1.22	4.44	2.69	0.47	0.28	0.44	2.16

Appendix 2 : Major elements and B concentrations (in ppm and ppb, respectively) and B isotopic compositions (in ‰) of rainwater, streams, springs and throughfalls of the Strengbach catchment.

Name	Date	$\delta^{11}\text{B}$	B	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl
Rainwater									
PA	10/03/08	22.09	0.55	5.36	0.25	0.078	0.08	0.024	0.07
PA	04/03/04	20.68	n.d.	4.43	0.46	0.078	0.08	0.073	0.75
PA	05/22/05	33.18	1.80	6.45	0.28	1.134	0.16	0.097	0.57
Streams and springs									
ARG	09/28/04	20.94	3.76	5.83	2.05	0.94	3.37	0.66	1.91
BH	09/28/04	18.55	4.91	6.79	2.30	1.13	3.81	1.02	2.34
CR	09/28/04	24.59	2.98	5.74	2.21	0.78	2.97	0.44	1.88
CR	04/03/06	27.43	2.40	6.05	1.72	0.82	2.85	0.43	1.74
CR	05/22/06	24.89	2.65	6.22	1.91	0.70	2.65	0.41	1.67
CR	09/28/04	22.08	3.53	6.53	2.07	0.78	3.09	0.61	1.91
RAZS	09/28/04	16.75	4.56	6.03	2.25	1.21	4.65	0.97	2.13
RH3	04/03/06	19.12	5.30	6.3	1.95	1.17	3.61	0.75	1.91
RH3	05/22/06	16.82	4.04	6.39	1.95	1.09	3.53	0.73	1.77
RH3	09/28/04	24.72	3.80	6.47	2.05	0.82	3.21	0.56	1.88
Ro	09/28/04	20.52	2.64	6.28	2.05	0.23	1.44	0.24	0.71
RUZS	09/28/04	30.10	4.63	5.02	1.93	0.63	0.92	0.17	1.74
SH	04/03/06	32.39	2.18	5.36	1.57	0.56	0.96	0.19	1.56
SH	05/22/06	32.61	2.62	5.45	1.75	0.70	0.96	0.17	1.52
SH	09/28/04	32.36	5.11	6.16	2.37	0.90	5.01	1.99	1.77
SG									
Throughfalls									
PLH (Beeches)	05/22/06	33.86	15.99	6.88	0.28	5.39	0.20	0.17	0.60
PLH4 (Beeches)	09/28/04	42.60	11.68	6.21	0.97	5.31	0.20	0.073	2.06
PLH4 (Beeches)	02/20/06	22.89	n.d.	4.49	1.17	0.55	0.28	0.17	1.88
PLS (Spruces)	09/28/04	38.85	3.06	5.01	2.74	3.87	2.12	0.46	1.88

Appendix 3 : Major elements and B concentrations (in ppm and ppb, respectively) and B isotopic compositions (in ‰) at the outlet of the Strengbach catchment.

Name	Date	$\delta^{11}\text{B}$	B	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl
Outlet									
RS	05/18/04	21.98	3.51	6.6	1.89	0.55	2.605	0.535	1.45
RS	09/28/04	18.67	5.35	6.53	2.07	0.70	2.806	0.583	2.16
RS	11/02/04	21.63	3.86	6.48	1.93	0.78	2.926	0.608	2.23
RS	12/13/04	21.05	3.45	6.49	2.02	0.74	3.006	0.608	2.16
RS	01/24/05	16.08	3.63	6.38	1.91	0.82	2.926	0.608	2.02
RS	03/07/05	20.15	3.27	6.25	1.95	0.74	2.806	0.559	2.02
RS	05/03/05	20.96	3.55	6.31	1.75	0.59	2.525	0.510	1.56
RS	05/31/05	23.12	3.16	6.4	1.79	0.51	2.605	0.510	1.56
RS	07/11/05	20.14	3.06	6.51	1.84	0.55	2.525	0.486	1.45
RS	08/22/05	17.56	4.21	6.52	2.04	0.78	2.766	0.559	1.99
RS	10/03/05	22.94	3.69	6.56	2.00	0.86	2.605	0.535	2.02
RS	11/28/05	19.90	n.d.	6.16	1.95	0.78	2.806	0.583	2.09
RS	02/07/06	14.36	3.26	6.44	2.05	0.82	3.006	0.583	2.02
RS	04/03/06	24.64	3.70	5.7	2.05	0.94	2.565	0.486	1.84
RS	05/22/06	16.33	3.33	6.45	1.88	0.66	2.565	0.53	1.60
RS	06/26/06	16.87	3.09	6.44	1.89	0.66	2.445	0.535	1.60
RS	07/10/06	21.02	3.13	6.45	1.93	0.66	2.56	0.486	1.49
RS	08/21/06	20.77	3.94	6.01	2.05	0.74	1.884	0.559	1.67

Appendix 4 : Range of $\delta^{11}\text{B}$ and annual B fluxes calculated at each point along the water pathway (from atmospheric input to outlet of the basin).

Spruces parcel		
Sample	Annual flux (mgB/m²/yr)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
Rainwater	0.7	20 - 33
Throughfalls	7.4	22 - 43
Litterfall (estimation)	5	28 - 33
Soil sol. at -5 cm	7.5	36 - 38
Soil sol. at -10 cm	3.9	31 (winter) - 46 (summer/fall)
Soil sol. at -30 cm	2.5	21 - 34
Soil sol. at -60 cm	1.5	21
RH3 (spring draining the parcel)	n.d.	16 - 19
RS (outlet)	3.0	19.6 (mean)
Estimation of weathering flux (watershed scale)	1.8 (75 % of the output flux)	17 ± 4
Estimation of weathering flux (at -60cm)	0.9 (59 % of the output flux)	4 ± 6

Appendix 6 : Chemical composition of the total fine earth of the acid brown soil PP and podzolic soil HP (Fichter et al., 1998).

	Ti	C	N	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	P
HP Profile												
HP1	1.97	40.28	3.03	348	75.2	1.28	1.97	39.6	14.1	8.46	0.06	1.07
HP2	1.84	16.43	1.18	339	84	0.92	2.05	44.9	13.7	8.91	0.06	0.94
HP3	1.71	25.56	1.48	323	84.6	0.71	2.12	41.2	12.6	15.1	0.3	2.64
HP4	1.83	22.71	1.35	313	92.8	0.92	2.44	41.3	13.4	17.6	0.35	1.95
HP5	1.78	18.07	0.97	304	98.5	1.15	2.83	41.2	14.2	19.9	0.43	2.47
HP6	2.16	8.87	0.49	309	99.6	1.54	3.29	43.5	12.4	16.7	0.59	1.75
HP7	1.73	7.62	0.44	305	103.1	1.84	3.37	44.3	13.6	13.7	0.63	1.83
HP8	1.65	3.35	0.23	297	108.3	2.27	3.3	45.8	16.5	19	0.82	1.98
HP9a	1.45	2.13	0.17	303	102.4	1.86	2.9	45.5	18.3	19.9	0.77	1.81
HP9b	1.66	2.03	0.15	308	96.9	2.08	2.71	44.5	18.1	19.8	0.81	1.91
HP10	1.95	2.34	0.2	291	107	2.37	3.29	41.8	19.2	26.1	1.2	2.29
PP Profile												
PP1	1.44	13.01	1.03	340	94.4	0.41	3.1	47.3	4.63	13.4	0.29	0.94
PP3	1.9	10.94	0.96	303	109.6	1.1	4.01	46.5	6.31	17	0.34	1.88
PP4	1.31	7.26	0.78	308	109	2.02	3.94	46.4	7.35	14.8	0.25	2.29
PP5	1.21	5.31	0.52	309	108.2	2.02	4.24	47.4	6.86	14.3	0.19	1.89
PP6	1.22	3.06	0.3	314	104.9	2.14	3.67	49	9.07	16.8	0.2	2.05
PP7	1.34	1.73	0.21	305	111.7	2.77	3.5	48.2	13.9	12.9	0.19	2.15
PP8	1.21	1.43	0.18	307	115.5	2.32	3.53	46.7	15.1	13	0.15	1.85
PP9	1	0.92	0.15	324	106.8	2.2	3.6	47.9	13.4	10.5	0.23	1.53
PP10	1.61	0.61	0.07	314	101.7	2.02	4.24	48.2	9.98	12.5	0.11	1.41
PP11	1.42	0.51	0.17	318	102.2	2.23	3.85	51.7	10.2	9.92	0.10	1.46

Appendix 7 : B concentrations and isotopic compositions (in ppm and %, respectively) and chemical composition (in mg.g⁻¹) of the granulometric fractions of the acid brown soil PP and podzolic soil HP (Fichter et al., 1998).

	Granulometric fraction	B	δ ¹¹ B	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	Ti	P
HP1	Clay	213	-18.14	231.4	145.5	0.19	7.84	40.8	3	21.7	0.14	2.7	0.57
	Fine silt	154.9	-28.65	320.2	85.7	1.57	3.5	34.6	15.3	6.3	0.06	3.96	0.44
	Coarse silt	148.4	-28.48	353.4	65.6	2	1.51	33.6	22.5	2.1	0.04	3.48	0.44
	Fine sand	19.9	-21.7	320.2	82	1.64	1.27	49.8	26.3	3.5	0.01	1.8	0.65
	Coarse sand	6.57	-24.39	364.2	64.6	0.85	0.84	48.4	12	1.4	0	0.42	0.7
HP4	Clay	84.03	-21.14	188.4	152.4	0.61	8.56	31.9	2.3	63.6	0.24	2.22	6.59
	Fine silt	69.2	-18.22	290.8	106.4	1	4.7	33.2	12.6	19.6	0.14	3.18	1.09
	Coarse silt	40	-18.57	353.4	65.6	2	1.51	33.6	22.5	2.1	0.04	3.48	0.44
	Fine sand	29.9	-23.61	309.5	92.1	1.36	2.11	47.3	23.2	9.1	0.06	1.8	0.79
	Coarse sand	42.65	-21.27	364.2	64	0.86	0.84	48.4	12	1.4	0	0.42	0.7
HP10	Clay	117.5	-19.24	182.3	154.5	1.14	7	27.7	3.1	58.1	3.06	1.14	5.93
	Fine silt	99.6	-25.01	247.3	129.1	3.57	5.55	35.9	12.8	35	1.29	1.5	2.88
	Coarse silt	115.6	-33.71	280	112.2	3.65	4.28	36.4	15.5	28	0.76	2.28	2.49
	Fine sand	109.7	-25.62	283.8	116.4	2.29	3.44	44.7	19.1	23.8	0.77	1.74	2.05
	Coarse sand	93.8	-45.47	315.1	92.1	1.07	2.11	41.2	15.9	18.2	0.6	1.02	1.27
PP1	Clay	170.8	-27.88	226.3	147.1	0.24	9.17	42.9	1.3	28	0.24	1.38	1.92
	Fine silt	107	-27.98	281.9	116.4	0.71	5.31	44	6	12.6	0.17	2.64	0.44
	Coarse silt	112	-27	319.3	90	0.86	3.62	42.3	10.5	14	0.09	4.86	0.44
	Fine sand	57.6	-26.1	326.3	86.3	0.71	2.65	52.5	10.2	10.55	0.09	2.1	0.52
	Coarse sand	21	-23.74	368.8	58.2	0.36	1.57	45.4	3.4	4.9	0.03	0.96	0.44
PP3	Clay	123	-31.37	218.3	151.9	0.41	9.11	42.1	1.3	31.5	0.56	1.32	3.75
	Fine silt	55.51	-26.55	296.4	104.8	2.57	5.07	42.1	10.5	16.1	0.17	3.9	1.13
	Coarse silt	61.3	-25.85	263.7	135.5	1.07	7.12	43	5.3	15.4	0.27	1.98	1.13
	Fine sand	57.61	-28	307.1	98.4	1.72	3.98	49.1	11.9	11.9	0.24	1.98	1.05
	Coarse sand	61.34	-26.65	354.3	71.4	1.14	2.35	46.1	4.9	7	0.13	0.96	0.61
PP10	Clay	116.8	-26.2	235.6	141.8	1.43	13.87	32.5	1.7	21.7	0.4	0.66	1.44
	Fine silt	103.8	-25.53	262.2	141.3	3.79	4.88	33	9.7	11.2	0.14	0.84	1.22
	Coarse silt	70.3	-33.71	281.4	114.8	5.93	7.36	41.3	18.1	11.9	0.12	1.74	2.31
	Fine sand	109.8	26.93	298.2	108.5	3.79	4.88	48.3	19	9.1	0.09	1.38	1.75
	Coarse sand	73.4	26.54	330	82	2	2.89	52.7	8.1	5.6	0.04	1.26	1.05

Appendix 8 : Quantitative mineralogy (in % of total fine earth of the granulometric fractions of the acid brown soil PP and podzolic soil HP (Fichter et al., 1998).

	Granulometric fraction	smectite	biotite	white micas	kaolinite	quartz	orthose	plagioclase
HP1	Clay	14.7		61.9	5.4	6.4		2.5
	Fine silt	8.9		22.6		31.7	14	17.5
	Coarse silt	5.3		4.2		38	23	26
	Fine sand	0	3.1	8.8		23.2	31	29.4
	Coarse sand	0	1	11.6		44.9	29.6	11.8
HP4	Clay	22.2		47.5	7.1	0		2
	Fine silt	11.7		31		25.5	8	14.5
	Coarse silt	7.6		15.1		33.5	17.1	20.8
	Fine sand	0	3.9	21.7		23.8	21.2	25.3
	Coarse sand	0	1.6	16		42.1	42.1	11.8
HP10	Clay	19.8		38.3	12.2	0.7		3.2
	Fine silt	10.9		48.1		1.5	1.3	14.9
	Coarse silt	9.5		36.8		20.2	6.8	18.1
	Fine sand	0	4	47.9		21.4	3.7	19.5
	Coarse sand	0	1.6	34.4		33.2	10.3	16.1
PP1	Clay	19.7		64.9	0.6	5.8		0.5
	Fine silt	9.9		48.3		22.9	7.3	6.4
	Coarse silt	8.4		26.4		31.8	17.3	11.9
	Fine sand	0		30.9		32.4	21.2	11.9
	Coarse sand	0		18.5		52.2	23.1	3.6
PP3	Clay	19.8		63.6	2.2	4.2		0.4
	Fine silt	12.9		33		23.7	13.6	11.9
	Coarse silt	15.3		56.8		15.9	1.9	5.5
	Fine sand	1.3		40.3		26.4	13.4	14.1
	Coarse sand	0		27.9		46.2	18.2	5.5
PP11	Clay	47.8		42.9		2.5		1.4
	Fine silt	45.6		33.9		4	5.1	11.1
	Coarse silt	26.7		19.8		9.6	18.6	21.3
	Fine sand	7.1		35.3		16.8	15.2	22.7
	Coarse sand	1.6		27.7		34.5	23.1	9.3

Contribution à l'étude du cycle géochimique du Bore

Cette étude se place dans le cadre de notre compréhension des cycles géochimiques à l'interface entre le minéral et le vivant. Le bore trouve une place particulière dans ce domaine de réflexion grâce à ses propriétés physico-chimiques qui le rendent à la fois sensibles aux réactions minéralogiques et biologiques. Le développement de techniques d'analyses du bore a permis de dégager les grandes lignes de son comportement (bio)-géochimique à trois échelles différentes. À l'échelle sol/plante, le cycle du bore en solution est fortement dépendant de l'activité biologique saisonnière. Le fort écart de signature isotopique du bore entre le compartiment végétal ($\approx +30\text{ ‰}$) et minéral ($\approx -20\text{ ‰}$) permet de quantifier la contribution respective de chacun de ses processus et met en évidence l'interdépendance entre les flux d'altération et le recyclage biologique. À l'échelle du bassin versant, la signature géochimique du bore dans les rivières reflète principalement des effets conjoints de la lithologie et des processus d'altération. À l'échelle d'un aquifère carbonneux de taille régionale, il a été proposé que le cycle du bore est contrôlé par des réactions de complexation avec des surfaces de type organique. La double fonctionnalité du bore comme traceur à la fois des processus lithologiques et biologiques est donc mise en avant et prouve le potentiel de cet élément comme reflet des équilibres et échanges entre compartiments naturels à différentes échelles.

Contribution to the study of the boron geochemical cycle

This work aims at improving our understanding of the geochemical cycles at the interface between the mineralogical and the biological world. Boron appears to be a good candidate in this field of investigation because of its particular physicochemical properties. Development and improvement of analytical techniques allow the study of boron geochemical signature at several scales. At the soil/plant scale, the boron cycle is strongly linked to the seasonal biologic activity. The great difference of isotopic composition between the biological ($\approx +30\text{ ‰}$) and the mineralogical reservoir ($\approx -20\text{ ‰}$) allows us to quantify the relative contribution of both processes and points out the feedback between weathering mechanisms and vegetation cycling. At the watershed scale, weathering processes mainly control the dissolved boron geochemistry in the river without noticeable impact of vegetation. In a coal bed aquifer (regional scale), we suggest that complexation reactions onto organic surfaces regulate the boron isotopic signature. The double feature of boron as a tracer of both weathering and biological processes are emphasized in this work and prove the importance of the information given by this isotopic system when applied to natural systems at different scales.