

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE
L'ENVIRONNEMENT**

UMR 7517 (LHyGéS, Strasbourg)

THÈSE

présentée par :

Thiébaud SCHAFFHAUSER

Soutenance le : **16 Décembre 2013**

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

Discipline/ Spécialité : **Géochimie – Chimie de l'Environnement**

**Traçage et modélisation des processus d'altération
à l'échelle d'un petit bassin versant,
le Ringelbach (Vosges, France)**

THÈSE dirigée par :

**M. CHABAUX François
M. FRITZ Bertrand**

Professeur, Université de Strasbourg
Directeur de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

**M. VIERS Jérôme
M. AQUILINA Luc
M. SCHÄFER Gerhard**

Professeur, GET Toulouse
Professeur, Université de Rennes
Professeur, Université de Strasbourg

Examinatrice :

Mme PROBST Anne

Directeur de recherche, EcoLab Toulouse

Traçage et modélisation des processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant, le Ringelbach (Vosges, France)

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'arriver à mieux contraindre les paramètres qui contrôlent les processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant, en se focalisant plus précisément sur le rôle de l'hydrologie. Pour ce faire, les variations temporelles et spatiales des signatures chimiques et isotopiques (U, Sr) des eaux du bassin versant du Ringelbach (Vosges, France) sont étudiées. Plusieurs sources de ce bassin versant, essentiellement composé d'un granite plus ou moins fracturé, ont été échantillonnées mensuellement sur une période de deux ans, le long d'un profil altitudinal. Ce bassin versant présente également l'avantage d'être équipé de trois forages profonds (allant jusqu'à 150 mètres de profondeur) qui ont permis de prélever à la fois les roches et les eaux profondes. Sur la base de l'interprétation géochimique des eaux, la connectivité des différents compartiments hydrologiques a été évaluée et un schéma de fonctionnement hydrogéochimique est proposé s'appuyant sur une bonne connaissance du contexte géologique. Enfin, un taux d'altération et un flux d'eau sont estimés à partir d'une modélisation de l'évolution du rapport isotopique de l'uranium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) le long d'un trajet d'eau. L'originalité de cette étude est également de coupler cette approche de traçage géochimique avec une approche modélisatrice en utilisant le logiciel KIRMAT (Kinetic Reactions and Mass transport) qui intègre les équations des réactions géochimiques (dissolution/précipitation) et les équations de transport (1D). Il est ainsi possible de simuler le transport réactif d'une eau traversant la roche le long d'un certain trajet d'eau. Cette modélisation s'appuie sur la caractérisation minéralogique, des propriétés physiques des échantillons de roches prélevés le long des forages et sur les interprétations géochimiques des eaux. Ainsi, la modélisation de la composition chimique des eaux de sources et des eaux de forages a permis d'affiner la compréhension des processus d'altération, notamment le rôle des phases secondaires précipitées. Celle-ci permet également une meilleure compréhension des phénomènes de couplage entre les différents paramètres qui contrôlent la signature chimique des eaux à l'échelle du bassin versant.

Mots clés : processus d'altération, eaux de sources, forages, isotopes uranium et strontium, modélisation hydrogéochimique

Abstract

The main goal of the present thesis is to better constrain the parameters that control weathering processes at a small catchment scale, focusing specifically on the role of hydrology. For this purpose, temporal and spatial variations of the chemical and isotopic (U, Sr) water composition of the Ringelbach catchment are studied. Several springs of this catchment whose basement is mainly composed of granite more or less fractured located along an altitudinal profile were monthly sampled over a period of two years. The additional interest of this site is that three deep boreholes (up to 150 meters deep) allow the sampling of both deep rocks and waters. The connectivity of the different hydrological compartments is evaluated based on the geochemical interpretation of water samples. A schematic hydrological functioning is proposed based on a good knowledge of the geological context. Finally, a weathering rate and a water flux are estimated from the modeling of the uranium activity ratio along a water path. The originality of this study lays also in combination of a geochemical and modeling approaches using the software KIRMAT (Kinetic Reactions and Mass transport) that integrates geochemical reactions (dissolution/precipitation) and 1D mass transport equations. It allow to simulate the reactive transport of a fluid through a rock along a given water pathway. This modeling is based on the characterization of the mineralogical and physical properties of the rock, sampled along the boreholes and the geochemical interpretation of the waters. Thus, the modeling of the chemical composition of the spring waters and borehole waters permit to improve the understanding of weathering processes including the role of precipitated secondary phases. It also allows to better understand the interplay of parameters that that control the water chemical signature at the catchment scale.

Keywords: weathering process, springs waters, boreholes, uranium and strontium isotopes, hydrogeochemical modeling

REMERCIEMENTS

Je profite de l'écriture cette dernière page du manuscrit, pour remercier toutes les personnes qui m'ont soutenues et contribuées à ma réussite et à mon épanouissement durant ces quelques années de thèses.

En premier lieu, je tiens à remercier Mr. François Chabaux, mon directeur de thèse qui m'a proposé un sujet et fait confiance pour le mener à bien. Je lui suis reconnaissant de m'avoir guidé par ces conseils avisés et par sa manière de m'avoir poussé à donner le meilleur de moi-même. Je remercie également Mr. Bertrand Fritz, mon co-directeur de thèse qui a su me faire profiter de toute son expérience et de sa vision toujours claire et rigoureuse des différents aspects de la modélisation géochimique. Je tiens spécialement à remercier Mr. Yann Lucas pour son investissement et son encadrement qui ont fortement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie les membres du jury Mme Anne Probst, Mr. Gerhard Schäfer, Mr. Jérôme Viers et Mr. Luc Aquilina d'avoir accepté de juger ce travail.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres permanents du LHyGeS, toujours souriants et disponibles. Je tiens particulièrement à remercier Mr Eric Pelt et Mr. Thierry Perrone qui m'ont appris à me servir d'une pipette et m'ont donné le permis triton, ainsi que Mr. Alain Clément pour m'avoir aidé à décrypter les lignes obscures du code KIRMAT.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à tous les doctorants et post-docs qui m'ont accompagnés et soutenus notamment durant les difficiles pauses café, Milano et compagnie. Je vais commencer par les joyeux lurons du troisième étage (plus haut, c'est le soleil) : Alexandre, alias le colonel CS qui m'a montré la voie et avec qui j'ai partagé mon bureau et bien plus encore ; Adrien G. notre rock star palmipède, je dirais qu'une seule chose, tout est dans la datte et Tokyo hôtel à toi ! Isabella et ces chansons hongroises des années 80, Jean Jean, le BG avec ou sans sauuuuce ! Clio et son tchao, Véro et ses nanobidules, Florence, la reine du bubble, Marie-Laure et son huile de truffes, Harold et sa vague belge ; Ainsi que la relève qui a déjà montré un grand potentiel : Bastien, le roi de la couture, Julien, le pyromane psychopathe, Marion et sa bonne humeur. Je n'oublie pas nos amis casseurs de cailloux : Alexis, Pierre, Julie, Anne-Sophie, Pauline *et al.*, les personnes du rez-de-chaussée : Marie, Elodie, Omnia, Laurianne, Ivan, Benoit et Joëlle *et al.* Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, pour tous ces bons moments mais aussi de votre soutien dans les moins bons.

Je tiens particulièrement à remercier et exprimer toute mon amitié à mes colloques : Adrien, digne descendant de McGiver et des casseurs flotteurs, JR le Jovani Panzani du freeride, Basilou, Marilé et Candice. Que de bons souvenirs ! Merci à eux d'avoir rendu cet appartement si vivant et chaleureux. Merci également à Emeline pour m'avoir fait redécouvrir les légumes, Alexandra d'avoir réparé mon dérailleur, Jo et son périscope, Cyril et sa maîtrise des arts schnaki-laki, Christian et son imitation du tyrannosaure, Paul parce qu'il aime faire des puzzles avec son épaule, Emilie pour ses envolées lyriques, Julie la dévoreuse de crème de marron, Karim parce que ça rime mais pas que, Joseph et ses péripéties, et enfin Mélody et Laura pour leurs spectacles pyrotechniques dont je me lasserai jamais.

Je remercie également mes anciens instituteurs qui ont su me transmettre cette envie d'apprendre et fait le déplacement pour assister à ma soutenance, cela m'a fait chaud au cœur.

Mes derniers remerciements s'adressent évidemment à toute ma famille, et tout particulièrement mes parents pour tous ce qu'ils nous ont appris et inculquer, pour nous avoir soutenue tout au long de nos études, nous poussant à aller au bout de nos rêves. Et enfin, un grand merci à ma sœur toujours passionnée et plein d'imagination, Magali qui m'a prêté une assistance technique précieuse pour quelques figures du manuscrit qui je n'en doute pas, vaudront très chères dans quelques années et éviteront ainsi que ma thèse ne tombe dans l'oubli.

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE

1. Les réactions d'altération	13
2. Problématiques scientifiques.....	13
3. Les grands types d'études	14
3.1 Les études expérimentales.....	14
3.2 Les études en milieu naturel à l'échelle du profil sol et du bassin versant	15
3.3 Les études modélisatrices	16
4. Facteurs agissant sur l'altération chimique	17
4.1 Facteur lithologique	17
4.2 Facteurs climatiques.....	18
4.3 Erosion mécanique.....	20
4.4 Facteurs biotiques.....	21
4.5 Impact anthropique.....	22
4.6 Facteur hydrologique	22
5. Problématique et objectifs de la thèse	23

CHAPITRE II

PRESENTATION DU SITE, MATERIEL ET METHODES

1. Caractéristiques générales du bassin versant.....	29
1.1 Localisation et description générale.....	29
1.2 Les forages.....	30
1.3 Contexte géologique et tectonique	32
1.3.1 Blocs tectoniques.....	32
1.3.2 Le grès triasique.....	32
1.3.3 L'arène granitique	33
1.3.4 Granite porphyroïde plus ou moins altéré et fissuré	33
1.3.5 Intensité d'altération du granite (différences entre F-HUR et F-HEI)	34
1.3.6 Processus d'altération affectant le granite et chronologie.....	34
1.4 Caractéristiques des formations superficielles et des sols	36
1.5 Contexte climatologique et hydrodynamique	37
2. Echantillonnage	38
2.1 Les eaux.....	38
2.2 Les roches	40
3. Techniques analytiques	41
3.1 Les analyses de la composition chimiques des eaux	41
3.1.1 Mesure de la conductivité, du pH et de l'alcalinité	41
3.1.2 Dosage des anions	42
3.1.3 Dosage des cations.....	42
3.1.4 Dosage de la Silice et de l'Ammoniac.....	42
3.1.5 Analyse des éléments majeurs et traces.....	42
3.2 Analyses de la composition chimique des échantillons solides	43
3.2.1 Roche totale	43
3.2.2 Séparations minéralogiques	44
3.2.3 Mise en solution des échantillons par fusion alcaline	45

3.2.4	Mesures en éléments majeurs et traces	46
3.3	Analyses de la composition isotopique Sr, U	46
3.3.1	Séparation et purification	46
3.3.2	Mesure par spectrométrie de masse.....	47
3.4	Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X	48
3.5	Analyses minéralogiques semi-quantitatives de la fraction fines < 2 µm.....	49
3.6	Minéralogie quantitative de la roche totale.....	49
4.	Conclusion.....	50

CHAPITRE III

TRAÇAGE GEOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES EAUX

Résumé	55
Abstract	58
Introduction.....	59
1. Site description and geological setting	59
2. Sampling locations and analytical techniques	60
3. Results	61
4. Discussion	64
4.1 Chemical Differences between sandstone and granite waters	64
4.2 Origin of the spatio-temporal geochemical variation of the granitic spring waters	65
4.3 Constraints of the hydro-geochemical characteristics from uranium.....	70
Conclusions	76
Acknowledgments	77

CHAPITRE IV

BASE THEORIQUE DE LA MODELISATION

1. Introduction	81
2. Historique	82
3. Principes thermodynamiques fondamentaux.....	82
3.1 Potentiel chimique.....	83
3.2 Enthalpie libre réactionnelle et sens d'évolution d'une réaction chimique.....	84
3.3 Equilibre chimique et loi d'action de masse	85
3.4 Les réactions d'oxydoréduction.....	86
3.4.1 Equation de Nerst.....	86
3.4.2 Le potentiel d'oxydoréduction	87
3.4.3 Prise en compte de l'oxydoréduction dans le code KIRMAT.....	88
3.5 Spéciation des éléments en solution.....	88
3.6 Constantes thermodynamiques des phases minérales	88
3.7 Solution solide d'argiles	89
3.8 Conclusion	90
4. Cinétique des réactions.....	90

4.1	Cinétique de dissolution.....	91
4.2	Constante intrinsèque de dissolution (k_d)	92
4.2.1	Constantes cinétiques : exemple de l'Albite	92
4.2.2	Energie d'activation et influence de la température.....	94
4.3	Surfaces réactives	94
4.4	Conclusion	95
5.	Transport réactif et effets en retour	95
5.1	Caractérisation du milieu poreux et représentation	95
5.1.1	Volume élémentaire représentatif (V.E.R)	95
5.1.2	Grandeurs physiques caractéristiques du milieu poreux.....	96
5.2	Loi de Darcy	97
5.3	Le transport de masse.....	97
5.3.1	Effet du maillage	98
5.3.2	La convection	98
5.3.3	La dispersion cinématique	98
5.3.4	La diffusion moléculaire	99
5.3.5	Flux total transporté	101
5.4	Principe du modèle KIRMAT.....	101
5.5	Effets en retour.....	102
5.5.1	Evolution de la porosité.....	102
5.5.2	Evolution de la perméabilité intrinsèque	103
5.5.3	Evolution de la vitesse de Darcy	104
5.5.4	Evolution de la surface réactive.....	104
6.	Conclusion.....	104

CHAPITRE V

CARACTERISATION DU SYSTEME PROFOND

1.	Introduction	109
2.	Caractérisation du granite à partir des échantillons carottés.....	109
2.1	Le profil F-HUR.....	109
2.2	Le profil F-HEI	114
3.	Caractérisation de la composition chimique des eaux de forages	115
3.1	Les eaux de grès du forage F-HEI2	115
3.2	Les eaux du forage F-HUR	116
3.2.1	Les éléments majeurs	116
3.2.2	Concentration traces (U, Sr) et isotopes	118
3.3	Les eaux du forage F-HEI	118
3.3.1	Les éléments majeurs	118
3.3.2	Concentration traces (U, Sr) et isotopes	120
4.	Tests de saturation	120
4.1	Paramètres utilisées	120
4.1.1	Composition chimique des eaux	120
4.1.2	Minéraux et constantes thermodynamiques utilisées	121
4.2	Résultats.....	122
4.2.1	Pression partielle de CO ₂	122
4.2.2	Tests de saturation des eaux du forage F-HUR	123
4.2.3	Tests de saturation des eaux du forage F-HEI	123
4.2.4	Tests de saturation des eaux du forage F-HEI2	123
4.2.5	Tests de sensibilité.....	124
5.	Modélisation hydrodynamique.....	124
6.	Conclusion.....	126

CHAPITRE VI

MODELISATION DES EAUX PROFONDES

1. Introduction	131
2. Stratégie de modélisation et paramètres utilisés	131
2.1 Le forage F-HUR.....	131
2.1.1 Paramètres hydrodynamiques utilisés	131
2.1.2 Caractéristiques de la composition chimique des eaux initiales et entrante	132
2.1.3 Caractéristiques pétrographiques de la roche utilisées.....	133
2.1.4 Constantes thermodynamiques des minéraux.....	136
2.1.5 Constantes cinétiques des minéraux utilisées.....	136
2.1.6 Minéraux précipitant à l'équilibre thermodynamique	145
2.1.7 Température.....	146
2.1.8 Les effets en retour	147
2.1.9 Durée des simulations et maillage	147
2.1.10 Les variables de contrôle et représentations graphique des simulations.....	147
2.2 Le forage F-HEI.....	148
2.2.1 Caractéristiques de la composition chimique de l'eau initiale et entrante.....	148
2.2.2 Caractéristiques pétrographiques de la roche utilisées dans les simulations	148
2.2.3 Paramètres hydrodynamiques utilisés	149
2.2.4 Durée des simulations et maillage	149
2.2.5 Les variables de contrôle de la modélisation et la représentation graphique	149
3. Résultats et discussion	150
3.1 Modélisation des eaux profondes F-HUR	150
3.1.1 Simulations avec constantes cinétiques de la littérature	150
3.1.2 Simulations avec des vitesses de dissolution ajustées.....	157
3.1.3 Conséquence sur la formation de l'arène granitique.....	163
3.1.4 Concentration d'aluminium mesurée et simulée	165
3.2 Modélisation des eaux du forage F-HEI.....	167
4. Conclusion.....	172

CHAPITRE VII

MODELISATION DES EAUX DE SOURCES

1. Introduction	177
1.1 Stratégie de modélisation.....	177
1.2 Méthode et paramètres utilisés dans les simulations.....	179
1.2.1 Paramètres hydrodynamiques	179
1.2.2 Composition chimique de l'eau de grès initiale et entrante	179
1.2.3 Caractéristiques pétrographiques de l'arène et du granite « sain »	180
1.2.4 Modélisation d'un granite altéré.....	180
1.2.5 Maillage, durée des simulations et effets en retour	181
1.2.6 Méthode de comparaison entre les eaux simulées et les eaux de sources.....	182

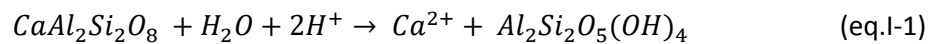
2. Résultats et discussion	182
2.1 Evolution d'une eau de grès traversant l'arène granitique.	182
2.2 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite « sain »	184
2.3 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite altéré	186
2.3.1 Caractéristiques pétrographiques des granites altérés	186
2.3.2 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite altéré.....	187
2.3.3 Influence du degré d'altération du granite sur la composition chimique de l'eau	193
2.3.4 Variations spatiales : comparaison entre les sources et les simulations.....	194
2.4 Limites et incertitudes de la modélisation.....	195
2.4.1 Le plagioclase	195
2.4.2 L'apatite	196
2.4.3 La dynamique des argiles	196
2.4.4 Ecoulement du flux d'eau.....	196
3. Conclusion.....	197
 CONCLUSION GENERALE.....	 201
PERSPECTIVES	204
Bibliographie	206
ANNEXE 1 : caractéristiques des forages.....	221
ANNEXE 2 : caractérisation des échantillons de roches prélevés le long des deux forages carottés (F-HUR et F-HEI).....	238
ANNEXE 3: chemical and isotopic composition of Ringelbach water samples.	251
ANNEXE 4 : tests de saturation des échantillons d'eau prélevés dans les différents forages.....	271

Chapitre I

Introduction et contexte scientifique

1. Les réactions d'altération

L'altération chimique des roches se définit par l'ensemble des processus affectant la composition chimique et minéralogique de la roche principalement sous l'action de l'eau et ses propriétés acido-basiques et oxydoréductrices. Une grande partie des minéraux constitutifs des roches ignées qui ont cristallisé dans des conditions de hautes pressions et hautes températures ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les conditions régnant à la surface de la Terre. Les processus d'altération sont donc des réactions thermodynamiques spontanées et irréversibles. Dans le cas des minéraux silicatés, ces réactions sont le plus souvent incongruentes entraînant une libération d'une partie des éléments chimiques les plus mobiles en solution (Ca, Na...) et aboutissant à la formation de nouveaux édifices cristallins plus stables, composés à partir des éléments les moins mobiles (Fe, Al...). Ces minéraux secondaires sont le plus souvent des argiles et des oxydes métalliques qui vont constituer les minéraux des sols avec les minéraux primaires résiduels. Par exemple, la dissolution incongruente de l'anorthite peut conduire à la formation de kaolinite et à la libération de calcium en solution :



Comme l'illustre l'équation I-1, la dissolution de la plupart des minéraux requiert des protons. C'est en effet les protons en solution (H^+) qui vont déstabiliser le réseau cristallin au niveau de la surface de contact entre l'eau et la roche. L'acidité provient principalement de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau :



Le CO_2 atmosphérique peut être d'origine naturelle issu par exemple de l'activité volcanique, ou de la dégradation de la matière organique dans le sol mais également d'origine anthropique (principalement issu de la combustion des énergies fossiles).

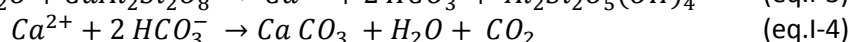
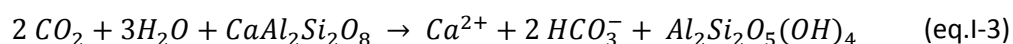
2. Problématiques scientifiques

Les processus d'altération jouent un rôle fondamental à l'interface entre l'hydrosphère, l'atmosphère, la biosphère et la lithosphère dans ce qu'on appelle également la zone critique (Anderson et al., 2004; Brantley et al., 2006). L'altération chimique couplée avec l'altération physique est notamment le moteur de la production des sols et rend ainsi disponible les nutriments essentiels au développement de la biosphère (Carey et al., 2005). Le lien entre l'altération et la fertilité des sols c'est-à-dire la compréhension des différents cycles des nutriments inorganiques dans le sol (Blum et al., 2002; Cenko-Tok et al., 2009; Chandrajith et al., 2009; Pett-Ridge et al., 2009b; 2009a) ainsi que l'impact de l'activité anthropique (Probst et al., 2000) constituent à l'heure actuelle des problématiques scientifiques et sociétales essentielles.

De plus, l'eau n'étant pas seulement un agent altérant mais également agent de transport, les produits de l'altération sous forme dissoutes ou particulaires sont remobilisés vers les différents réservoirs terrestres par le biais des rivières à l'échelle du bassin versant, et des grands fleuves à

l'échelle continentale. De ce fait, les processus d'altération contribuent d'une part à l'évolution de la morphologie des paysages (par l'action de l'érosion mécanique et de l'altération chimique) et d'autre part contrôlent la composition chimique des eaux de surfaces (Garrels and Mackenzie, 1967). Grâce à cette double propriété de l'eau agissant à la fois comme agent altérant et de transport, l'étude de la composition chimique et isotopique des eaux à l'échelle de bassins versants permet d'estimer les bilans des principales réactions minéralogiques ainsi que leurs cinétiques (Benedetti et al., 1994; Clow and Drever, 1996 ; Garrels and Mackenzie, 1967). Dans le contexte actuel, les ressources en eau deviennent un enjeu important sous l'augmentation de la pression démographique et des activités humaines (Bogardi et al., 2012; Vörösmarty et al., 2000; 2010). Comprendre à la fois les processus d'altération et l'hydrologie qui sont respectivement à l'origine de la qualité et des flux d'eau devient donc crucial en vue d'une meilleure gestion de cette ressource.

Plus généralement, les processus d'altération jouent un rôle important dans les transferts de nombreux éléments chimiques et les cycles géochimiques globaux (Lasaga et al., 1994). Ainsi, l'altération des minéraux silicatés exerce un rôle majeur dans la régulation du dioxyde de carbone atmosphérique à long terme ($\geq 10^6$ ans). D'après l'équation de bilan représentant l'altération de l'anorthite en kaolinite, l'équation I-3 montre que les réactions d'altération des silicates consomment du CO_2 atmosphérique. Celui-ci est transporté sous forme d'ion bicarbonate dans le réseau hydrographique jusqu'aux océans où une partie précipite et est stocké sous forme de carbonates (équation I-4).



En termes de bilan, l'altération des minéraux silicatés entraîne donc une consommation et un piégeage du CO_2 atmosphérique régulant les variations climatiques à l'échelle des temps géologiques en exerçant un rétrocontrôle sur celles-ci (Berner et al., 1983; Walker et al., 1981).

3. Les grands types d'études

L'échelle spatiale à laquelle opèrent les processus d'altération est très vaste allant de l'échelle nanométrique à l'échelle du sol et du bassin versant voire à l'échelle du globe. De même, les processus actifs dans la zone critique vont d'une échelle de temps de l'ordre de la seconde pour les échanges ioniques et s'étalant sur des millions d'années dans le cas de la cristallisation et l'altération des minéraux ainsi que de la formation des sols. Pour aborder ces différentes échelles dans la compréhension des processus d'altération, la recherche s'est articulée autour de trois grands types d'études : les études expérimentales, en milieu naturel et modélisatrices.

3.1 Les études expérimentales

En premier lieu, l'expérimentation en laboratoire en milieu contrôlé a notamment permis de déterminer empiriquement les lois thermodynamiques et cinétiques liées aux réactions d'altérations

ainsi que les constantes qui leur sont associées. Un rappel des différentes lois thermodynamiques et cinétiques est présenté dans le chapitre IV. Ainsi, d'après la loi cinétique de dissolution/précipitation des minéraux dérivant la théorie de l'état de transition (Eyring, 1935), les paramètres qui vont contrôler les bilans de dissolution/précipitation des minéraux sont la surface du minéral réagissant avec la solution, la température, la composition chimique de la solution (la concentration des ions H^+ , OH^- , des espèces inhibitrices ainsi que celle des réactifs qui vont déterminer l'état de saturation du minéral par rapport à la solution) et le temps de réaction entre la solution et le minéral.

3.2 Les études en milieu naturel à l'échelle du profil sol et du bassin versant

Pour évaluer et quantifier l'influence des différents facteurs pouvant jouer sur les processus d'altération en milieu naturel, une approche consiste à calculer les flux d'altération à partir de la composition chimique des eaux de rivières exportés à l'exutoire de différents bassins versant. Le but est ensuite d'expliquer les variations des flux d'altération observées par rapport aux différents paramètres qui caractérisent chaque bassin versant et ainsi de chercher une relation avec les différents facteurs susceptibles de contrôler ce flux d'altération selon un gradient environnemental ($T^{\circ}C$, écoulement spécifique du bassin, taux d'érosion...etc.) (Fig. I-1).

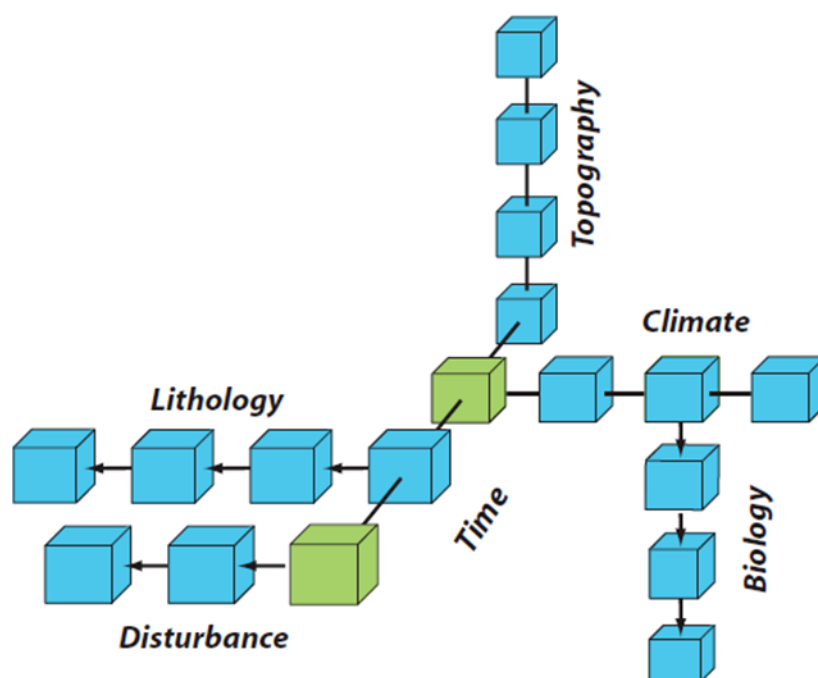


Figure I-1 : diagramme conceptuel d'un modèle de réseau d'observatoires de la zone critique. Chaque cube représente un bassin versant placé dans un gradient environnemental selon ses caractéristiques. Figure tirée de Brantley et al. (2006).

Cette méthode nécessite un suivi géochimique et hydrologique régulier pour calculer un bilan annuel des flux d'entrée et de sortie. L'incertitude liée aux flux d'altération obtenue est engendrée par la difficulté de quantifier avec exactitude les différents flux considérés. Pour les bassins versants

naturels en milieu granitique, le flux d'entrée correspondant au flux atmosphérique est généralement déduit par bilan de masse sur le chlore, en supposant que cet élément est conservatif et exclusivement apporté par les pluies. Cependant, il est difficile d'estimer la contribution exacte des pluvio-lessivats et des dépôts secs dans ce bilan. De plus, des études ont pu montrer que dans certains cas le chlore ne peut pas être considéré comme conservatif (Bastviken et al., 2006; Viers et al., 2001), ce dernier pouvant être adsorbé (Viers et al., 2001) retenu par la végétation (Lovett et al., 2005) et dans les composés organochlorés formés dans le sol (Bastviken et al., 2007; Öberg and Sandén, 2005). Enfin, dans la plupart des études calculant les flux d'altération, les flux générés par les réactions d'échange sont négligés considérant que ces processus sont dans un état d'équilibre pour des bassins versants qui ne sont pas soumis aux pluies acides (Drever and Clow, 1995). Ce même type d'approximation est fait pour les flux générés par la biomasse pour des bassins versants qui n'ont pas subi de modification de leur couverture végétale notamment par le feu ou la déforestation. Pour mesurer l'impact de l'altération à l'échelle régionale, des études se sont tout particulièrement intéressées aux flux d'altération drainés par les grands fleuves continentaux (Edmond et al., 1995; Huh et al., 1998; Négrel et al., 1993; Stallard and Edmond, 1983) et particulièrement à l'influence du flux d'altération des silicates sur la consommation de CO_2 atmosphérique à long terme (Gaillardet et al., 1999; Moquet et al., 2011). Dans ce cas, pour quantifier le flux induit par l'altération des silicates par rapport au flux global, il est nécessaire de déduire non seulement l'apport atmosphérique mais également le flux d'éléments apportés par dissolution des roches carbonatés et évaporitiques (Gaillardet et al., 1995; Gaillardet et al., 1999; Négrel et al., 1993) ce qui peut dans certains cas mener à de larges incertitudes notamment liées à l'hétérogénéité de la roche comme cela va être abordé par la suite.

A l'échelle du profil de sol, le calcul d'un taux d'altération peut être effectué en effectuant un bilan de masse pour les différents éléments par rapport à la roche mère. Cette approche utilise généralement un élément de référence considéré comme immobile (Ti, Zr, Nb) pendant les processus d'altération (Brimhall and Dietrich, 1987; Taboada et al., 2006; White and Brantley, 1995) et suppose que les couches superficielles se sont altérées à partir de la couche profonde.

3.3 Les études modélisatrices

Enfin, la dernière approche est une approche modélisatrice qui va synthétiser les connaissances acquises sur le terrain et en laboratoire. Ces modèles intègrent notamment les lois thermodynamiques et cinétiques établies expérimentalement en laboratoire. Il s'agit d'un outil d'interprétation pertinent pour démêler la complexité des processus d'interaction eau/roche actuels (Goddéris et al., 2006; Maher et al., 2009; Steefel and Maher, 2009; Violette et al., 2010). Il s'agit d'établir les liens entre les processus d'altération et le climat à l'échelle des temps géologiques passés (Berner and Kothavala, 2001; Dessert et al., 2001) et de prévoir leur évolution dans le futur (Beaulieu et al., 2012; Berner, 2003; Goddéris et al., 2008).

4. Facteurs agissant sur l'altération chimique

Les différents facteurs agissant sur les processus et les flux d'altération sont aujourd'hui relativement bien identifiés (lithologie, climat, érosion physique, hydrologie, biologie...etc.). Cependant, les interactions entre ces différents facteurs sont souvent difficilement quantifiables en raison de la complexité des différents couplages qui les lient entre eux.

4.1 Facteur lithologique

Le premier facteur qui exerce un contrôle sur l'altération chimique est la lithologie. La composition chimique des eaux dépend tout d'abord de la nature des minéraux constitutifs de la roche drainée que ce soit à l'échelle du petit bassin versant monolithologique où à l'échelle des grands bassins continentaux (Gaillardet et al., 1999; Gensemer and Playle, 1999; Meybeck, 1987). Ainsi, ces études ont notamment montré que les roches évaporitiques sont plus altérables que les roches carbonatées, elles même plus altérables que les roches silicatées. De plus, pour les minéraux silicatés, de nombreuses mesures expérimentales en laboratoire ou dans le milieu naturel (e.g. White and Blum (1995)) ont permis de vérifier la séquence d'altération établie par Goldich (Fig. I-2).

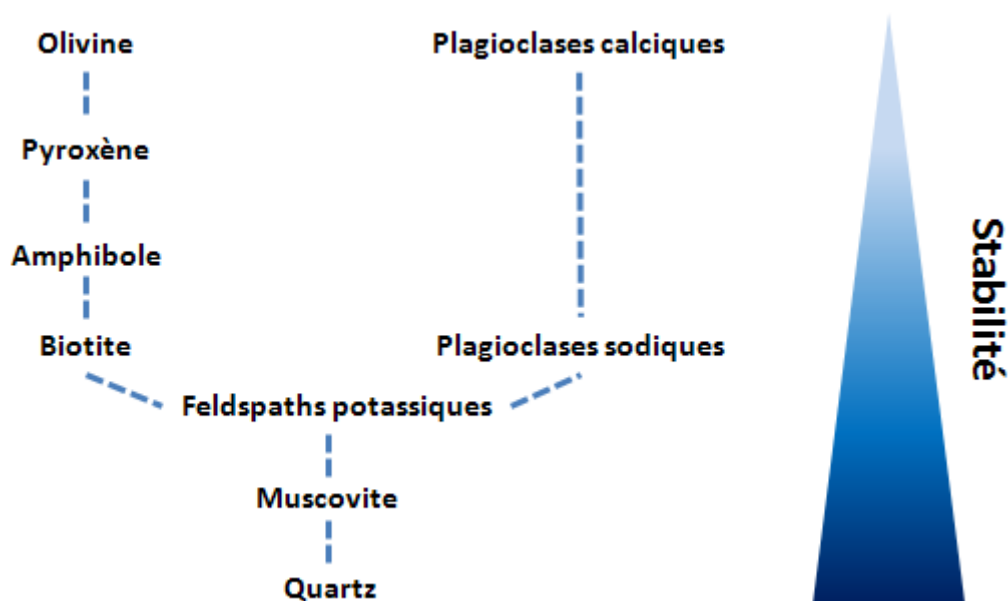


Figure I-2 : séquence d'altération des minéraux établie par Goldich (1938).

Cette séquence, similaire à la séquence de cristallisation de Bowen, illustre le fait que les minéraux qui cristallisent aux conditions de températures et de pressions les plus élevées, sont aussi les minéraux qui s'altèrent le plus rapidement comparés à ceux formés à des températures et pressions plus faibles. Cela explique notamment que les roches mafiques (par exemple les basaltes) riches en olivine, pyroxène et amphibole sont plus altérables que les roches felsiques comme les granites

contenant plus de quartz et de feldspath. Par ailleurs, des études récentes ont souligné l'importance des minéraux dits mineurs disséminés dans les granites (Aubert et al., 2001; Mast et al., 1990; Oliva et al., 2004; White et al., 1999b; 2005). Bien que présents en faibles quantités, ces minéraux tels que la calcite, la dolomite ou l'apatite peuvent fortement impacter les flux d'altération pour certains éléments comme le calcium en raison de la forte réactivité de ces minéraux. Sachant par exemple que l'altération des carbonates ne consomme pas de CO_2 atmosphérique à long terme, la détermination de l'origine des flux élémentaires est fondamentale et nécessite donc une bonne connaissance de la composition minéralogique de la roche drainée. D'autre part, des études récentes (Godderis et al., 2006 ; Maher et al., 2009) ont également souligné l'importance du rôle des phases secondaires et plus particulièrement des argiles sur le flux d'altération par le biais d'une modélisation géochimique respectivement à l'échelle du bassin versant et du profil de sol.

4.2 Facteurs climatiques

Pour étudier les effets du climat sur l'altération chimique plusieurs paramètres sont pris en compte : la température qui joue le rôle de catalyseur des réactions chimiques, les précipitations et le « runoff » ou écoulement spécifique du bassin. Ce dernier paramètre représente la différence entre la précipitation et l'évapotranspiration et est généralement calculé à partir de la surface du bassin versant et du débit de la rivière considérant que le bilan hydrique annuel du bassin versant est équilibré. Comparé aux précipitations, le runoff est plus représentatif de la disponibilité de l'eau pouvant interagir avec la couche superficielle du substrat rocheux.

L'augmentation des précipitations et de la disponibilité de l'eau favorise l'altération notamment par l'augmentation des surfaces minérales susceptibles de réagir avec la solution, par l'augmentation du flux d'eau qui entraîne une diminution des concentrations des eaux interstitielles éloignant ainsi les minéraux primaires de la saturation (White, 2003) et par l'augmentation des flux de réactifs contenus dans le sol (CO_2 et acides humiques). Ainsi, de nombreuses études ont montré une relation linéaire entre le runoff et le flux de silice exporté à l'échelle de petits bassins versants (Bluth and Kump, 1994; Millot et al., 2002; Viville et al., 2012). Cette observation reste valable à l'échelle des grands bassins mondiaux (Gaillardet et al., 1999). Cette relation souligne le fait que les flux d'altération exportés augmentent avec le runoff et qu'il ne s'agit pas d'un simple phénomène de dilution. Enfin, le cycle hydrologique est également couplé à la température, une augmentation de la température entraînant une augmentation de l'intensité du cycle hydrologique (e.g. Allen and Ingram (2002); Kump et al. (2000); Milly et al. (2005)).

De nombreuses expériences de dissolution de minéraux en laboratoire ont montré la dépendance de la cinétique des réactions d'altération des silicates à la température pouvant être décrite par une équation de type Arrhenius (e.g. Blum and Stollings (1995); Lasaga et al. (1994)). Cependant, les relations qui existent entre la température et l'altération chimique sont plus difficiles à démontrer sur le terrain. Des études ont souligné l'importance de l'altération des basaltes dans la consommation du CO_2 atmosphérique en raison de leur forte altérabilité (Louvart and Allègre, 1997, 1998) et une relation directe entre le flux d'altération, la température et le runoff notamment inspirée des expériences en laboratoire a pu être établie pour ce type de lithologie (Dessert et al.,

2001; Dupré et al., 2003; Gislason et al., 2009). Ainsi, le flux d'altération chimique (F) ($\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) peut se formuler sous la forme d'une loi empirique :

$$F = a \cdot P \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{eq.I-5})$$

Où P représente le runoff (mm an^{-1}), a un coefficient de proportionnalité (représentant la pente de la droite formée dans la relation qui lie le runoff et le flux d'altération), E_a (J mol^{-1}) l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et T_0 la température de référence (K) et T la température (K). Il est intéressant de constater que d'après cette relation, le flux de silice dissous varie exponentiellement avec l'inverse de la température et linéairement avec le runoff (Fig. I-3).

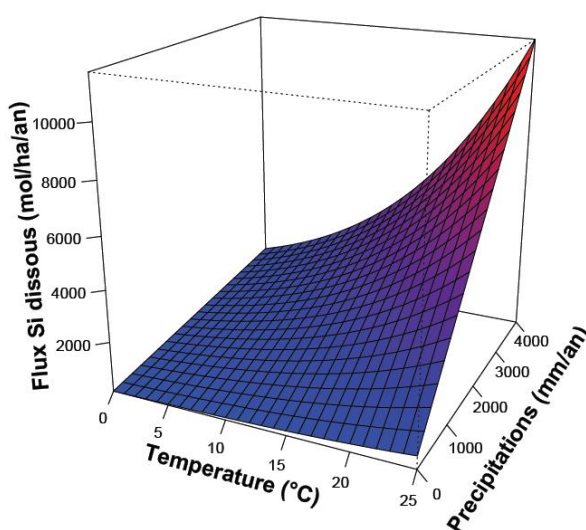


Figure I-3 : Flux de silicium dissous exporté par un bassin versant en fonction de la température et des précipitations annuelles d'après White and Blum (1995) et modifié par Lupker (2011).

En revanche, dans le cas de substrats granitiques, la relation entre la température et l'altération chimique est moins nette, les études sur le sujet étant partagées. Par intercomparaison de petits bassins versants, certaines études montrent par exemple des relations significatives avec le flux de silice et de sodium (White and Blum, 1995) avec une dépendance à la température qui peut être très similaire aux observations faites en laboratoire (Turner et al., 2010; West et al., 2005; White and Blum, 1995; 1999a). Cependant pour les autres éléments aucune relation n'est établie. D'autres études comme celle de Huh and Edmond (1999) ne trouvent en revanche aucune relation. D'après l'étude de Oliva et al. (2003) complétant la base de données de White and Blum (1995), l'effet de la température sur le flux de silice exporté n'est visible que pour des valeurs élevées de runoff. D'après la figure I-3, les amplitudes de variations sont effectivement plus marquées entre le flux d'altération et la température pour une valeur de précipitation élevée. La relation entre le flux d'altération et la température pourrait donc être en partie masquée par d'autres facteurs dépendants de la température notamment par l'intensité du cycle hydrologique mais également par la végétation ou la fragmentation mécanique liée au gel exposant de nouvelles surfaces minéral potentiellement altérable par l'eau (Huh and Edmond, 1999).

4.3 Erosion mécanique

L'influence des grandes orogénèses sur les flux d'altération et la régulation du climat mis en avant par Raymo et al. (1988); Raymo and Ruddiman (1992) a suscité de nombreuses études pour mieux comprendre le lien qui existe entre l'altération chimique et l'érosion mécanique. Ce mécanisme physique entraîne une augmentation de la surface de contact des minéraux exportés avec la solution et permet de maintenir des minéraux « frais » facilement altérables en surface favorisant ainsi l'altération chimique et à terme le piégeage de CO₂ atmosphérique (Waldbauer and Chamberlain, 2005). Deux régimes érosifs peuvent alors être définis selon l'intensité de l'érosion physique par rapport à l'altération chimique :

- Un régime limité par la cinétique d'altération des minéraux (« kinetically or weathering limited ») se définissant par une capacité érosive suffisante pour toujours maintenir l'apport de nouveau matériel soumis à l'altération chimique. Le flux d'altération va alors être principalement sensible aux conditions climatiques et à la nature de la roche.

- A l'inverse, lorsque l'érosion physique est faible comparée à l'altération chimique, le régime est limité par le transport (« transport or supply limited »), les produits de l'altération s'accumulent ne pouvant plus être évacués entraînant l'augmentation de l'épaisseur du sol jusqu'à complètement isoler la roche mère de la circulation de l'eau et donc de l'altération chimique. Cet effet de seuil aussi appelé effet bouclier explique notamment pourquoi dans certains cas, les flux d'altération sont extrêmement faibles dans des régions tropicales malgré l'importance des précipitations et des températures (Gaillardet et al., 1999; West et al., 2005).

Dans ces différents contextes, plusieurs études comme par exemple celle de Millot et al. (2002) constatent une corrélation entre le flux de sédiments et le flux d'altération chimique exporté (Fig. I-4) démontrant ainsi l'influence majeure de l'érosion sur l'altération chimique.

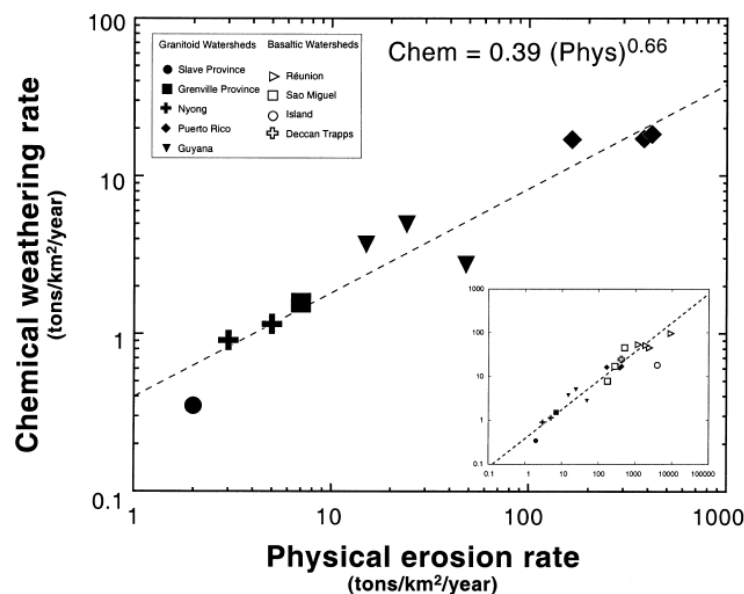


Figure I-4 : flux d'altération chimique en fonction de l'érosion physique pour des petits bassins versants granitique et basaltique d'après Millot et al. (2002). Il est intéressant de constater que la sensibilité de l'altération par rapport à l'érosion diminue avec l'augmentation de cette dernière, l'altération chimique étant approximativement dépendante de la racine carrée de l'érosion physique.

Ce type de relation est observable à l'échelle du profil de sol (Rasmussen et al., 2011; Riebe et al., 2004), à l'échelle de petits bassins versants (Millot et al., 2002; Viville et al., 2012; West et al., 2005) et à l'échelle des grands bassins continentaux (Gaillardet et al., 1999). Cependant, Gabet and Mudd (2009) montrent par modélisation qu'une érosion trop importante, au-delà d'un seuil supérieur à $100 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, entraîne une baisse du flux d'altération chimique, cette dernière serait optimale pour un profil d'altération de 50 cm d'épaisseur.

Dans le cas particulier des environnements glaciaires, une production anormale de cations en solution est observée par rapport à ce qui serait attendu dans ce type d'environnement froid (Anderson et al., 1997). L'impact de ce type d'environnement sur l'altération chimique peut être décrit comme une combinaison entre une forte érosion physique par effet de broyage qui va particulièrement favoriser la dissolution de minéraux très altérables comme les carbonates et de faibles températures qui engendrent de faibles cinétiques de dissolution (Anderson, 2005).

Enfin, la rétroaction de l'altération chimique sur l'érosion doit également être considérée. Celle-ci tend à modifier la porosité de la roche par exportation des éléments solubles, et contribue à diminuer la cohésion de la roche. Ainsi, la formation de nouvelles fractures peut être initiée par le gonflement des minéraux comme la biotite pendant les processus d'altération (Bisdom et al., 1982; Buss et al., 2008; Fletcher et al., 2006).

4.4 Facteurs biotiques

Le rôle direct de la vie sur les processus d'altération est difficile de séparer du rôle du climat et de la lithologie en raison du fort couplage qui existe entre la biosphère et la nature des roches, la température et la disponibilité de l'eau. Ainsi, la recherche du rôle spécifique des organismes vivants sur l'altération chimique s'est fortement intensifiée dans les études récentes (Amundson et al., 2007; Berner et al., 2003; Lucas, 2001; Richter et al., 2007). Différentes études ont notamment montré que les organismes vivants (plantes, microorganismes, animal) peuvent affecter le flux d'altération chimique par une série d'effets directs ou indirects. En premier lieu, les plantes et les microorganismes accélèrent l'altération chimique par l'acidification des sols, soit directement par la respiration, la sécrétion de ligands et d'acides organiques (Bennett et al., 2001b; Brady et al., 1999; Drever, 1994; Hinsinger et al., 2001) soit indirectement par la dégradation de la matière organique (Andrews and Schlesinger, 2001; Davidson and Trumbore, 1995; Drever, 1994). La végétation et les différents organismes prélèvent ensuite les nutriments nécessaires à leur développement intervenant ainsi dans le cycle d'un certain nombre d'éléments au niveau du sol comme par exemple le phosphore, le calcium, le potassium et la silice.

Par ailleurs, la modification des paramètres physiques du sol à travers des mécanismes comme la bioturbation et le développement racinaires contribue à modifier les surfaces minérales exposées et le temps de résidence de l'eau. Au contraire, le système racinaire des plantes protège le sol de l'érosion empêchant l'exposition de nouvelles surfaces minérales, pouvant ainsi inhiber l'altération chimique (Drever, 1994).

4.5 Impact anthropique

Comme le propose (Crutzen, 2002) l'humanité est entrée dans une nouvelle aire, celle de l'anthropocène, les impacts de l'activité anthropique sur l'environnement global étant de plus en plus importants depuis les trois derniers siècles. L'impact de l'homme sur l'altération chimique est le plus souvent indirect et difficilement quantifiable en raison d'un manque de données sur de longues périodes de temps. À l'échelle globale, les activités de l'homme contribuent de façon significative à l'augmentation des gaz à effets de serre dans l'atmosphère (CH_4 , CO_2) responsable de l'augmentation de la température et donc potentiellement du flux d'altération. Cette conséquence a par exemple été suggérée par Gislason et al. (2009) qui observe une corrélation entre l'augmentation de la température et l'augmentation de flux d'altération sur une période de 40 ans pour plusieurs rivières islandaises. La rapide expansion de l'humanité entraîne également un changement d'occupation des sols et de l'écosystème notamment par l'expansion des surfaces agricoles favorisant l'érosion des sols et des flux sédimentaires (Syvitski et al., 2005; Wilkinson and McElroy, 2007) et donc du flux d'altération. Cet effet est mis en avant par l'étude de (Raymond et al., 2008) qui constate une augmentation du flux de bicarbonate dissous du Mississippi corrélée avec l'augmentation de la proportion des surfaces agricoles au cours de ces 50 dernières années. A une échelle locale, des pollutions liées aux activités humaines peuvent localement modifier le flux d'altération : impacts des pluies acides (Angéli et al., 2009; Likens et al., 1996; Probst et al., 1992; Probst et al., 1999), de l'exploitation minière (Lucas et al., 2010), du salage des routes (Findlay and Kelly, 2011; Godwin et al., 2003; Kincaid and Findlay, 2009).

4.6 Facteur hydrologique

L'hydrologie se définit par l'étude du cycle de l'eau et contrôle le chemin suivi (écoulement subsurface ou profond par exemple) et le temps de résidence de l'eau à l'échelle du profil de sol ou du bassin versant. Ce facteur est souvent pris en compte de façon implicite car il est fortement dépendant des autres paramètres évoqués précédemment. La quantité d'eau qui réagit effectivement avec la surface des minéraux est fortement liée au climat ($T^\circ\text{C}$, précipitation et évaporation) et à la transpiration de la végétation. Pour un trajet d'eau donné, le temps de résidence de l'eau est dépendant du relief du bassin (Beven, 1987; Tetzlaff et al., 2009) qui contrôle le gradient hydraulique mais également des propriétés physiques de la roche traversée (perméabilité, porosité, conductivité hydraulique). L'érosion et l'altération peuvent donc avoir une influence non négligeable sur le temps de résidence en modifiant respectivement l'épaisseur du profil d'altération et les paramètres physiques de la roche au cours du temps. Cependant, se basant sur l'équation de la loi cinétique de dissolution/précipitation (équation IV-29), le temps d'interaction contrôle en partie la composition chimique de la solution et par conséquent l'état de saturation des minéraux et en particulier celui des argiles. De ce fait, ce paramètre commence à être pris en compte comme un facteur exerçant un contrôle direct sur les processus d'altération à l'échelle d'un bassin versant (Clow and Mast, 2010; Godsey et al., 2010; Maher, 2010, 2011; Rademacher et al., 2001) et va également constituer le paramètre central étudiée dans cette thèse.

5. Problématique et objectifs de la thèse

Dans ce cadre général qui illustre l'effort de la communauté scientifique à évaluer l'influence de chaque facteur sur les processus d'altération, cette étude se focalisera plus précisément sur le fonctionnement hydrogéochimique d'un petit bassin versant : le bassin versant du Ringelbach. Contrairement aux études des grands bassins continentaux dont l'intérêt majeur est d'intégrer une grande surface, l'étude d'un petit bassin versant permet notamment de limiter l'influence de l'hétérogénéité lithologique, qui compliquent l'interprétation des rôles des différents facteurs et notamment celui de l'hydrologie agissant sur les processus d'altération. L'intérêt majeur réside également dans le fait qu'à cette échelle une meilleure caractérisation du système est rendue possible par la combinaison de différentes approches multidisciplinaires (à la fois géophysiques, minéralogiques, géochimiques et hydrologiques) sur un même site. Ces différentes approches permettent d'acquérir une meilleure information sur le contexte géologique, les propriétés minéralogiques et physiques de la roche, la composition chimique des eaux ainsi que sur les paramètres climatiques d'entrée (précipitation, T°C). Dès lors, cette échelle d'étude présente également l'avantage de pouvoir tester de nouvelles méthodes et de nouveaux outils d'interprétation dans un contexte bien connu.

Le petit bassin versant de recherche du Ringelbach situé dans les Vosges, se trouve dans un contexte climatique de type transitoire océanique. Il est essentiellement composé de granite et caractérisé par des pentes relativement fortes. Étudié depuis 1975, les travaux réalisés visaient essentiellement à comprendre la dynamique du cycle de l'eau en milieu de moyenne montagne (Ambroise and Viville, 1986a; Ambroise, 1995; Ambroise et al., 1996). Plus récemment, les recherches se sont focalisées sur la compréhension du fonctionnement hydrogéologique des aquifères dans ce massif granitique fracturé. Ces recherches s'inscrivent dans le programme en cours intitulé : "Caractérisation par forages d'aquifères de socle dans les Vosges". Celui-ci, fait appel à différents domaines des sciences de la terre (hydrologie, géologie, géophysique, hydrogéochemie). En tout, 12 équipes de 8 organismes participent au projet cofinancé par les Programmes ECCO/PNRH et CPER-Alsace/RÉALISE. Dans ce cadre, 3 forages relativement profonds (dont deux carottés descendant jusqu'à 150 m de profondeur) ont été réalisés permettant d'échantillonner non seulement les roches des différents compartiments lithologiques mais également les eaux profondes en contact avec ces roches. De plus, plusieurs sources le long d'un gradient altitudinal ont également été prélevées mensuellement, sur une période de deux ans. L'étude de ces dernières a été privilégiée par rapport à la rivière à l'exutoire. En effet, celle-ci intègre un plus grand nombre de processus hydrologiques différents complexifiant l'interprétation des données.

Ainsi, afin de déterminer le rôle de la minéralogie et de l'hydrologie dans les processus d'interactions eau/roche, ces travaux s'attacheront particulièrement à caractériser les variations spatiales et temporelles de la composition chimique mais aussi isotopique (Sr, U) des eaux du bassin (eaux de sources et eaux profondes prélevées dans les forages). En effet, les isotopes du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont des outils pertinents pour résoudre ou contraindre un certain nombre de problèmes hydrologiques. Leur utilisation comme traceur naturel dans les interactions eau-roche et l'évaluation des relations de mélange d'eau est aujourd'hui bien établie dans de nombreux articles de synthèse (Blum and Erel, 2003; Capo et al., 1998; Shand et al., 2009). Les récents développements analytiques

ont également permis de développer le potentiel des nucléides de la série de désintégration de l'Uranium 238 pour tracer et dater les processus d'altération

(Chabaux et al., 2003; 2008; Dosseto et al., 2008; Vigier et al., 2001). L'analyse des isotopes de l'uranium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) dans les eaux a notamment permis de caractériser l'origine des flux d'altération (Riotte and Chabaux, 1999) et de distinguer la contribution des eaux profondes dans les eaux de surfaces (Durand et al., 2005; Riotte et al., 2003; Ryu et al., 2009). Le rapport d'activité des isotopes de l'uranium est un indicateur sensible aux interactions eau/roche. Plusieurs études ont ainsi démontré le potentiel de cet outil pour quantifier des taux d'altération (Maher et al., 2004; Maher et al., 2006b; Tricca et al., 2000; 2001) et des flux d'eau (Maher et al., 2006a) par le biais d'une modélisation de leur évolution le long d'un trajet d'eau. S'appuyant sur cette approche géochimique, cette étude répondra aux questions suivantes :

- Quelles sont les relations de connectivité entre les eaux profondes et les eaux de subsurface à l'échelle du bassin versant?
- Quelle est l'importance du temps d'interaction dans l'acquisition de la signature chimique et isotopique des eaux du bassin? Les rapports d'activités de l'uranium ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesurés dans les eaux peuvent-ils apporter une quantification des taux d'altération et du temps de résidence des eaux de sources?

L'originalité de cette thèse est de coupler une étude géochimique avec une modélisation hydrogéochimique à l'aide du logiciel KIRMAT (Kinetic Reactions and Mass Transport). Ce dernier prend en compte à la fois les équations des réactions chimiques (dissolution/précipitation) et les équations de transport de masse permettant ainsi de simuler l'évolution de la composition chimique des eaux, de la minéralogie et des propriétés physiques de la roche le long d'un trajet d'eau et au cours du temps. Contrairement à la méthode d'inter-comparaison entre différents bassins versants, cette approche permettra de capter la dynamique complexe des processus d'altération à l'échelle d'un seul site. S'appuyant sur la caractérisation de roches carottées et des flux d'eau à l'échelle du bassin versant, une modélisation de la composition chimique des eaux de sources et des eaux profondes sera entreprise afin de montrer :

- Quelle est l'influence de la minéralogie sur la composition chimique des eaux, et plus précisément le rôle de phases secondaires précipitées? Et enfin quels sont les effets de couplage entre les facteurs hydrologiques (chemin de l'eau et temps de résidence), minéralogique et les processus d'interaction eau/roche?

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse s'articulera donc autour de ces deux approches :

- Le **chapitre 2** rappellera le contexte hydrogéologique du bassin versant du Ringelbach ainsi que les différentes méthodes d'échantillonnage et de mesures analytiques utilisées.
- le **chapitre 3**, sous forme d'un article en anglais, présentera les interprétations des variations spatiales et temporelles de la composition chimique et isotopique des eaux du bassin. Celles-ci seront appuyées par une modélisation de l'évolution des isotopes de l'uranium pour les eaux des sources.

- Le **chapitre 4** rappellera le fonctionnement et les bases théoriques (thermodynamiques et cinétiques) utilisées dans le modèle hydrogéochimique KIRMAT. La prise en compte de la précipitation des argiles et les effets en retour intégrés dans le modèle (sur la porosité, la perméabilité et les surfaces) seront également explicités.
- Le **chapitre 5** est dédié à la caractérisation des propriétés minéralogiques des roches prélevées le long des deux forages profonds (F-HUR et F-HEI) et des flux d'eau, paramètres indispensables pour effectuer les différentes simulations. Les flux d'eau à l'échelle du bassin versant seront estimés à partir d'une modélisation hydrodynamique simple avec le logiciel COMSOL.
- Le **chapitre 6** présentera le résultat et les interprétations de la modélisation des eaux issues des deux forages profonds (F-HUR et F-HEI).
- Enfin, le **chapitre 7** se focalisera sur la modélisation de la composition chimique des eaux de sources et leurs variations temporelles.

Chapitre II

Présentation du site, matériel et méthodes

1.2 Les forages

Sur le site du Ringelbach trois forages profonds ont été réalisés entre le 6 septembre et le 7 novembre 2005 sur les 2 sites dits du Hurlin et du Heidenkopf, les détails des caractéristiques de chaque forage sont donnés en ANNEXE 1a :

- **Le forage F-HUR** est localisé à 965 mètres d'altitude à l'est du sommet du Hurlin. Ce forage entièrement carotté descend jusqu'à 150 m de profondeur. Une description macroscopique détaillée du profil lithologique a été réalisée par (Wyns, 2012)(ANNEXE 1b). En raison de la forte instabilité de la couche de grès (28 m) et de l'arène granitique qui se trouve en dessous, il a été équipé d'un tubage PVC cimenté jusqu'à 51 m de profondeur, la partie granitique restant en trou nu. La transmissivité du puits F-HUR est très faible, d'après des tests d'injection qui ont été effectués sur ce puits, plusieurs semaines sont nécessaires pour amortir une injection de quelques mètres d'eau.

- **Le forage F-HEI** est situé au sommet du Heidenkopf à 940 m d'altitude et descend également à une profondeur de 150 mètres. Le tubage en PVC descend jusqu'à 101 m, étant donné une épaisseur de grès plus importante (74 m). Ce tubage a pour rôle d'éviter une connexion artificielle entre les eaux de l'aquifère de grès et de granite. Le reste du profil de 101 m à 150 m a été carotté, la description détaillée du profil lithologique est présentée en ANNEXE 1b. Il faut noter que, lors de la cimentation de ce tubage, des fuites latérales de laitier se sont produites dans certains niveaux très conducteurs du massif en dessous de la profondeur de 76m (en dessous du niveau du contact grès-arène à environ 74 m). La transmissivité du puits F-HEI est relativement bonne. Après une vidange complète du puits pour renouveler son eau, le niveau piézométrique se rééquilibre en quelques heures seulement. Une campagne de flux-métrie avec un débit de pompage de $6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ a également démontré que l'arrivée d'eau est essentiellement contrôlée par une fracture ouverte située à 131 mètres de profondeur (Lods et al., 2011). La transmissivité du puits a également pu être calculée grâce au rabattement de la nappe en fin de pompage atteignant une valeur de $3.5\text{E-}5\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec les valeurs trouvées lors de campagnes précédentes (Lods and Gouze, 2006; Lods and Ambroise, 2009).

- **Le forage F-HEI2**, situé à 6 m à l'est du forage F-HEI, descend seulement à une profondeur de 70 m. Ce forage reste dans la couche gréseuse d'une épaisseur de 74 m à cet endroit. Ce puits a la particularité de posséder un tube en PVC crépiné qui permet la circulation de l'eau sur toute sa profondeur. Cependant tout comme le puits F-HUR, ce dernier est peu transmissif.

Chaque puits est équipé d'une sonde piézométrique mesurant la température de l'eau et la pression de la colonne d'eau, le forage F-HUR contient aussi une sonde barométrique donnant la pression atmosphérique. On peut ainsi suivre en continu le niveau piézométrique local des nappes du grès et du granite : fluctuations du niveau autour d'environ 58 m de profondeur en F-HUR (granite), 76 m en F-HEI (granite) et 44 m en F-HEI2 (grès).

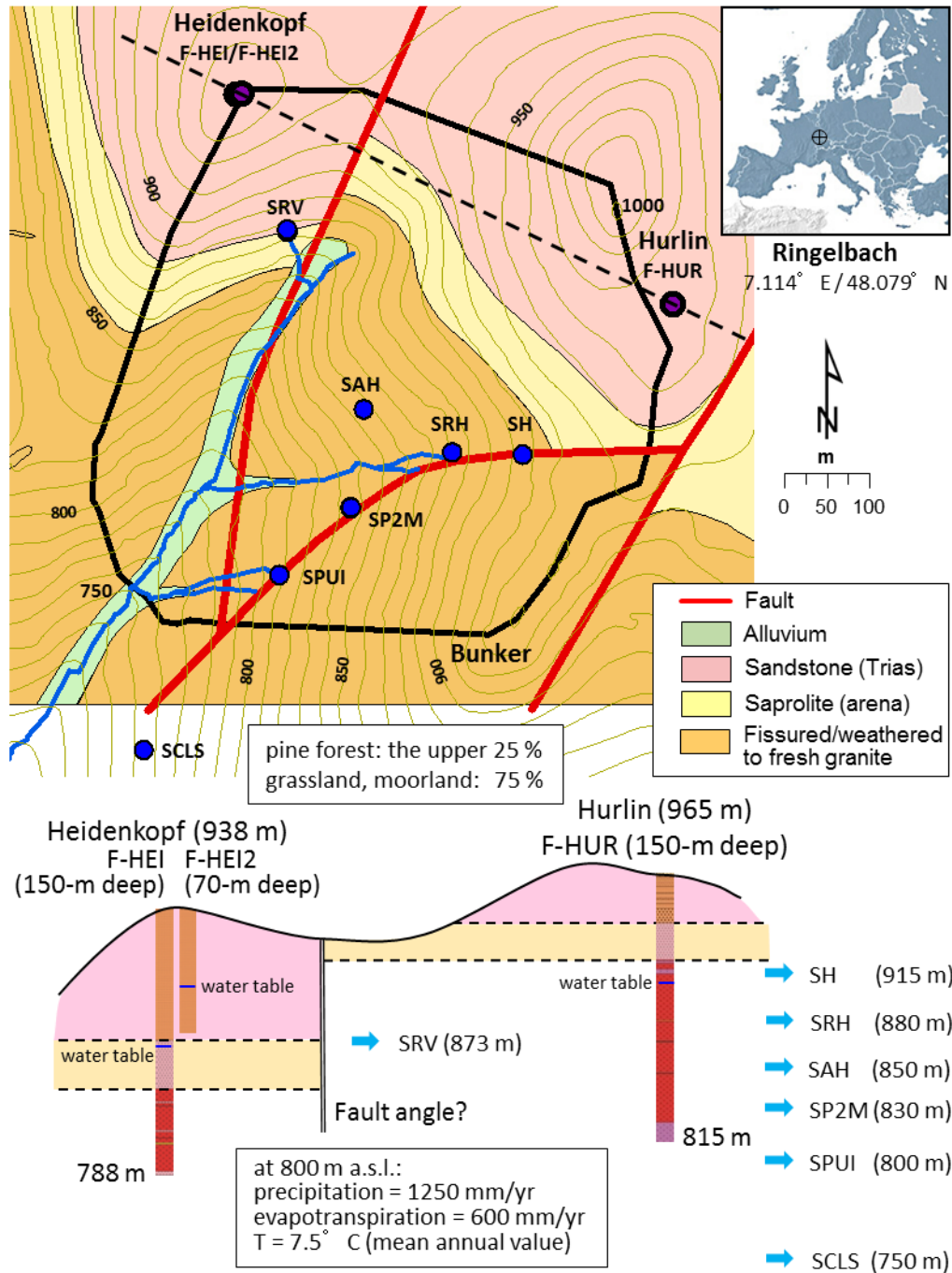


Figure II-2: topographic and geologic map of the Ringelbach catchment with the locations of the sandstone spring (pink circle), granitic springs (red circles) and boreholes (black circles). The dotted line indicates the position of the geological section presented below. **F-HUR borehole**: 150 m deep, through sandstone (0-28 m), granitic arena (28-48 m) and fissured granite; cored full length, casing down to 51 m; very low transmissivity; water table depth: 61.5 ± 1.5 m. **F-HEI borehole**: 150 m deep, through sandstone (0-74 m), granitic arena (74-101 m) and fissured granite; cored below 101 m only, casing down to 101 m; water table depth: 77 ± 1 m; rather high transmissivity only because of a draining fracture intersected at 131 m (Lods et al., 2011). **F-HEI2 borehole**: 70 m deep, in sandstone only; not cored, full length perforated casing; rather low transmissivity; water table depth: 45-50 m with rapid formation of peaks up to 25 m.

1.3 Contexte géologique et tectonique

1.3.1 Blocs tectoniques

Plusieurs campagnes de prospection géophysique par des méthodes de résistivité ont été effectuées dans le bassin versant (Fig. II-1). Elles ont pu mettre en évidence un compartimentage du bassin selon trois blocs tectoniques séparés par des failles (Fig. II-2), (Baltassat *et al.*, 2005). Ces dernières sont globalement orientées NE-SW, parallèles aux failles bordières du graben alsacien. Une première faille N20°E, dans l'axe principal du vallon sépare le bloc Heidenkopf du bloc Hurlin et une deuxième faille N80°E sépare ce bloc Hurlin du bloc Bunker. Les levées cartographiques mettent en évidence des rejets verticaux atteignant une amplitude de 40 à 60 mètres. Les différents blocs sont de plus en plus surélevés en allant vers le SW, le bloc « Bunker » étant le bloc le plus surélevé par rapport à celui du Heidenkopf.

1.3.2 Le grès triasique

Le sommet du bassin est coiffé d'une couverture sédimentaire attribuée au Grès vosgien qui pente légèrement vers le Nord avec un pendage compris entre 3 et 5 degrés d'après les contours géologiques. Sa composition chimique est donnée dans le tableau II.1 :

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L.I.
	91.19	3.75	0.69	0.53	0.02	0.66	-	0.20	1.30	0.16	0.02	1.33

Tableau II-1 : composition chimique du grès Vosgien (Probst *et al.*, 1999) repris de (Perriaux, 1961) (L.I. : Loss on ignition).

L'épaisseur de cette couche est variable à l'intérieur du bassin du fait du compartimentage tectonique, elle est d'une puissance de 74 mètres au niveau du sommet du Heidenkopf, de seulement 28 mètres au niveau du forage Hurlin et cette couche est inexistante au niveau du Bunker (Fig. II-2). Le grès est formé de bancs plus ou moins durs composé de grains de silice et de feldspath de taille moyenne 0,1 et 1 mm, interstratifiés avec des séries plus minces constituées d'argile et de sable induré (description détaillée en ANNEXE 1a). Le grès peut être localement fortement fracturé et montrer soit une silicification importante (Théobald, 1952) probablement due à la circulation hydrothermale des fluides riches en silice lors de la formation du fossé rhénan, soit à un colmatage partiel de ces fissures par des oxydes de fer et des argiles.

1.3.3 L'arène granitique

Le grès triasique repose sur un profil d'altération développé dans un substratum granitique d'une vingtaine de mètres d'épaisseur (ANNEXE 1a et 1b). Cette couche pouvant se nommer sous plusieurs termes altérite/arène/saprolite est modérément indurée de couleur sombre. D'après les observations pétrographiques réalisées le long des profils carottés F-HUR et F-HEI (Wyns, 2012), les feldspaths potassiques sont partiellement déstabilisés au sommet du profil avec des formations d'argiles visibles et sont presque frais à la base de l'horizon. Les plagioclases et la biotite sont quant à eux systématiquement altérés, les biotites montrent une exsolution de fer et de titane dans les clivages et expansion des feuillets. Cet horizon montre également de nombreuses fissures discontinues remplies d'argiles et d'oxydes, probablement de l'hématite.

1.3.4 Granite porphyroïde plus ou moins altéré et fissuré

La majorité du bassin versant est composé d'un granite porphyroïde hercynien situé à la base de l'arène granitique. La carte géologique au 1/50.000 (BRGM) distingue deux granites : le granite du lac Vert et le granite des Crêtes. Cependant, d'après des levés détaillés récents et l'étude pétrographique du granite le long des forages carottés (Wyns, 2012), un seul et unique granite a été identifié : le granite des Crêtes présentant localement de légères variations de faciès. Comme l'a montré une étude antérieure (Gagny, 1968), il s'agit d'un granite à biotite et amphibole à texture porphyroïde à porphyrique. La composition minéralogique moyenne donnée dans le tableau II-2 a été calculée à partir des analyses chimiques sur la roche totale et des minéraux séparés. Plus précisément, d'après l'étude pétrographique des carottes (Wyns, 2012), la biotite est abondante et de taille variable, infra à plurimillimétrique. Les feldspaths potassiques sont de tailles plurimillimétriques à pluricentimétriques, ils englobent de petits plagioclases automorphes magmatiques. L'amphibole peut atteindre quelques millimètres de longueur. Enfin, au niveau des minéraux accessoires, on note la présence d'apatite de zircon et de sphène. D'après les observations macroscopiques et microscopiques le long des deux profils carottés dans ce granite (Wyns, 2012), cette minéralogie est affectée par une paragenèse secondaire qui s'est développée postérieurement à la mise en place du granite.

Nombre d'échantillons = 25	Quartz	Orthose	Albite	Anorthite	Biotite	Amphibole
Moyenne	18.48	30.71	21.08	4.43	16.21	9.10
Ecart-type	5.04	4.98	3.57	1.86	4.93	3.57

Tableau II-2 : composition minéralogique du granite des crêtes exprimée en % volumique calculée d'après le calcul de norme par (Gagny, 1968). La norme étant exprimée en masse les valeurs ont été divisées par la masse volumique de chaque minéral.

Le plagioclase présente une altération de moins en moins importante du sommet de l'horizon fissuré vers la profondeur. La biotite montre deux étapes de transformation. La première est une déstabilisation et chloritisation avec une exsolution du fer sous forme d'hématite et d'oxydes de titane que l'on retrouve dans les clivages. Se superposant au phénomène précédent, on observe le développement de muscovite secondaire sur l'emplacement des biotites altérées. L'amphibole est généralement altérée et recristallisée en un mélange muscovite/séricite. De plus, ce granite est affecté par une intense fissuration principalement horizontale mais également subverticale (ANNEXE 1b). La plupart de ces fissures sont colmatées par de l'hématite, de l'illite, des sulfates (barytine) et des carbonates (calcite/dolomite). Ces derniers envahissent localement le fond de la roche, les carbonates s'insèrent par exemple entre les joints de grains ou envahissent d'anciens feldspaths.

1.3.5 Intensité d'altération du granite (différences entre F-HUR et F-HEI)

D'après l'étude pétrographique des deux forages carottés (Wyns, 2012), le granite présent dans les deux forages est le même. Cependant, le granite du forage F-HEI montre une altération et une fissuration beaucoup plus importante que le granite F-HUR. Ce contraste est très net sur la figure II-2 qui présente des photos d'un tronçon de carotte provenant des deux forages. Globalement, même si le granite prélevé dans le puits F-HUR présente quelques zones plus altérées, celui-ci est encore en place et relativement sain comparé au granite du forage F-HEI qui est complètement déstructuré et beaucoup plus altéré.



Figure II-2 : photos d'une partie du profil carotté dans le granite porphyroïde, à gauche le granite prélevé le long du profil F-HUR et à droite le granite prélevé dans le puits F-HEI.

1.3.6 Processus d'altération affectant le granite et chronologie

La formation de ces différentes couches lithologiques visibles sur 150 mètres d'épaisseur avec chacune des caractéristiques minéralogiques, physicochimiques et structurales différentes sont interprétées comme une conséquence de processus multiphasiques suite à la mise en place d'un profil d'altération ancien (Wyns, 2012). Ces profils d'altération se développent généralement dans des conditions géodynamiques stables (où le taux d'altération est supérieur au taux d'érosion) et dans un climat permettant l'hydrolyse des minéraux constituant la roche mère. Ils sont constitués à

leur sommet d'une éventuelle cuirasse, d'une altérite/saprolite fortement altérée et argilisée, d'un horizon fissuré et finalement de la roche saine très peu fissurée (Fig. II-3). Dans le cas du Ringelbach, la présence de fissures tout le long des deux profils indique que la base de l'horizon fissuré n'a pas été atteint et que son épaisseur dépasse 100 mètres. La mise en place de ce profil d'altération est interprétée comme anté-triasique (Wyns, 2012). A l'échelle des temps géologiques, la structure de ce paléo profil peut être modifiée par des érosions et des altérations successives le long d'une nouvelle topographie. Une partie du profil a donc pu être partiellement érodée avant la mise en place du grès triasique. Cependant, aucune datation ne peut confirmer cette interprétation. L'altération récente du granite par une eau de grès est donc un scénario envisageable, celui-ci pouvant également expliquer la mise en place de cette couche d'arène.

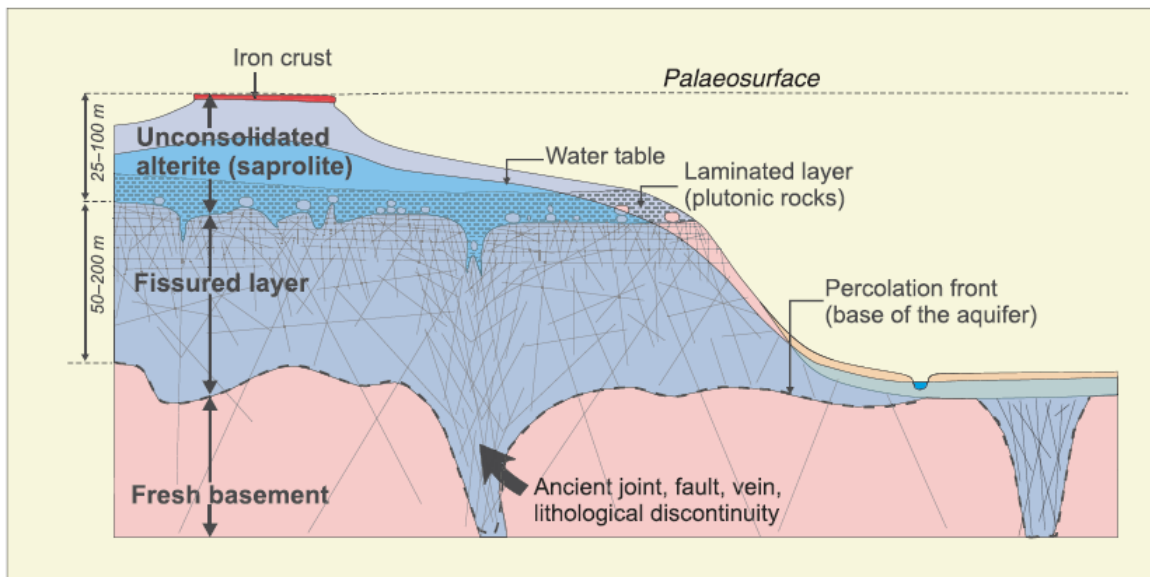


Figure II-3 : modèle conceptuel d'un paléo profil d'altération en partie érodé de (Lachassagne et al., 2011) et modifié de (Dewandel et al., 2006; Wyns, 2002).

L'existence de séricite et de muscovites secondaires se développant aux dépens de biotites et d'amphiboles suggère que la roche a subi une altération hydrothermale probablement liée à un épisode d'enfouissement. Cette interprétation est également confortée par la présence de minéraux néoformés (calcite, dolomite, ankérite, illite, hématite et barytine) qui colmatent les fissures du granite. Cette paragenèse est très similaire à celle décrite dans les fissures du granite prélevé jusqu'à 2000 mètres de profondeur sur le site géothermique de Soultz-sous-forêts situé dans le fossé d'effondrement du graben alsacien (Dubois et al., 2000; Sausse, 2000). Une modélisation des interactions eau/roche pour ces conditions de températures et de pressions a notamment montré l'importance des processus d'illitisation par l'altération hydrothermale des plagioclases ainsi que le rôle qu'ils peuvent jouer dans l'évolution de la porosité du granite (Fritz et al., 2010). Une autre étude (Nishimoto and Yoshida, 2010), sur un autre site géothermique, a permis de reconstituer l'évolution des différentes phases d'altération hydrothermale grâce aux observations microscopiques et minéralogiques faites le long d'une fissure d'un granite hydrothermalisé. Trois différents stades sont décrits selon l'avancement du front d'altération à travers les microfissures : (1)

une dissolution partielle du plagioclase et une chloritisation de la biotite dans les premiers stades d'altération, (2) puis une dissolution de la biotite avec une précipitation de phyllosilicates riches en Fer, (3) et une dissolution du feldspath potassique avec précipitation de phyllosilicates riches en fer et d'illite. Cette évolution est également très cohérente avec les observations faites sur le granite du Ringelbach. L'âge de cristallisation des phases secondaires n'ayant pas pu être daté, ces néoformations ont pu se former a priori depuis le Trias jusqu'à la fin du tertiaire.

1.4 Caractéristiques des formations superficielles et des sols

La distribution des formations superficielles dans le bassin versant du Ringelbach s'apparente à celles généralement trouvées dans les Vosges cristallines (Viville, 1985). Le versant est couvert d'une arène granitique d'une épaisseur variable surmontée de dépôts de gélifluxion mis en place par des dégels superficiels et repris par des mouvements de masse s'accumulant dans le fond du vallon.

D'une épaisseur d'environ 1 mètre seulement, les sols présents sur le bassin du Ringelbach sont caractéristiques des sols rencontrés sur des substrats acides et sont très répandus dans le massif des Vosges, ils font partie de la série des sols brunifiés jusqu'aux sols podzolisés qui se développent sur le grès (Viville, 1985). Dans le fond du vallon, les formations saturées en permanence présentent des caractéristiques hydromorphes avec la présence d'une succession de niveau sableux, argileux et tourbeux ainsi qu'un horizon organique relativement épais (jusqu'à 50 cm). L'analyse granulométrique des 50 premiers centimètres du sol (Viville, 1985) montre que ces formations superficielles sont composées de matériel très sableux (plus de 70 %) montrant également des variations granulométriques peu différenciées verticalement mais légèrement différentes d'une unité à l'autre. Les teneurs en matière organiques sont relativement élevées dans les dix premiers centimètres du sol, pouvant atteindre jusqu'à 15 %.

De plus, les mesures géophysiques de résistivités effectuées sur les versants du bassin (Baltassat et al., 2005) ont permis de caractériser les propriétés physiques du milieu (sachant que les mesures dépendent à la fois des propriétés électriques du substrat rocheux et du milieu poreux) sur une profondeur d'investigation d'environ 40 mètres. Les levés cartographiques (ANNEXE 6) montrent des valeurs très contrastées à l'échelle du bassin versant selon la lithologie. Ainsi, le grès est caractérisé par des résistivités élevées supérieures à 3000 ohm m⁻¹. La résistivité mesurée dans le granite est beaucoup plus variable affichant des valeurs entre 50 et plus de 3000 ohm m⁻¹. Cette hétérogénéité des propriétés physiques du granite est liée en grande partie à des degrés d'altération différents. La valeur de résistivité mesurée est également fortement dépendante du bloc tectonique considéré dans le bassin. Le bloc dit du « Bunker » présente des valeurs de résistivité très élevées, similaires à celles du grès contrairement aux blocs Hurlin et Heidenkopf qui sont caractérisés par des valeurs beaucoup plus faibles entre 50 et 800 ohm m⁻¹. Le bloc « Bunker » constitue le bloc tectonique le plus surélevé (Fig. II-2) ce qui pourrait expliquer sa forte résistivité électrique : au sein de ce compartiment, seule la partie profonde de l'horizon fissuré affleure, c'est-à-dire un granite relativement frais à faible densité de fissures. Les blocs Hurlin et Heidenkopf représentent une partie plus élevée de l'horizon fissuré caractérisé par un degré d'altération ainsi qu'une densité de fissures plus importante et donc d'une perméabilité plus importante. Ce contraste de perméabilités entre le compartiment Hurlin et le bloc Bunker peut également expliquer la remontée de nombreuses

sources le long du plan de faille séparant les deux blocs. La très faible résistivité mesurée dans le fond du vallon confirme par exemple l'existence d'une zone saturée superficielle. Dans la partie supérieure du bassin, une zone fortement résistive est identifiée le long de la pente sur quelques mètres de profondeur. Cette zone peut être apparentée à une frange désaturée dans les éboulis de grès ou de granite altéré.

1.5 Contexte climatologique et hydrodynamique

Le climat est de type transitoire océanique entre un climat typiquement océanique à l'ouest de la ligne des crêtes située à 4 kilomètres et un climat à tendance continental vers la plaine d'Alsace. Ce climat se traduit par une température moyenne annuelle de 7.5°C avec une amplitude thermique annuelle de 15°C, une précipitation moyenne de 1250 mm an⁻¹ et un potentiel d'évaporation moyen de 600 mm an⁻¹ à 800 mètres d'altitude (Ambroise, 1995). Les variations annuelles du débit à l'exutoire (RLIM) sont importantes; le débit est minimal en périodes d'étiages durant les mois de septembre/octobre pouvant aller jusqu'à moins de 1 L s⁻¹. Certaines sources de haut-versant (SH et SRH) peuvent également se tarir complètement durant cette période. En revanche le débit est maximal en période de fonte des neiges durant les mois de mars/avril dépassant plusieurs dizaines de litres par seconde. Trois classes de niveau d'eau ont été définies selon la hauteur de l'eau à l'exutoire: les périodes de hautes-eaux, avec une hauteur d'eau supérieure à 300 mm, les moyennes eaux avec une hauteur comprise entre 300 et 150 mm et les périodes de basses eaux où le niveau d'eau ne dépasse pas 150 mm. Les régimes d'écoulement ont également été classés selon 3 régimes : (1) montée ou pic de crue noté (C), (2) décrue notée (D) et tarissement (T).

Dans ce bassin, l'écoulement de crues est relativement peu important. Dans ces formations superficielles à granulométrie grossière, la conductivité hydraulique est élevée à saturation et peut atteindre jusqu'à 10⁻⁴ m s⁻¹ dans les horizons les plus superficiels mais décroît rapidement dès que le milieu s'assèche (Ambroise and Viville, 1986b; Viville and Ambroise, 1987). Les transferts hypodermiques sur les versants sont donc rapides lorsque le milieu poreux est imbibé et quasiment nul autrement. Cette situation de forte teneur en eau et de transfert rapide se produit durant la saison froide et explique que la majorité de ces écoulements se produisent lors de cette période. Le ruissellement de surface étant négligeable (limité aux zones saturées du fond de vallon), cela explique également la réponse rapide et presque immédiate des débits à l'exutoire en réponse aux précipitations (quelques minutes).

Parallèlement à ces écoulements d'eau superficiels, la saprolite et l'horizon fissuré peuvent jouer un rôle important dans le stockage et la circulation de l'eau à l'échelle du bassin versant. La succession et la structuration de ces différentes couches granitiques observés dans le bassin versant du Ringelbach se retrouve dans la plupart des aquifères granitiques fracturés à travers le monde (Ayraud et al., 2008; Courtois et al., 2010; Dewandel et al., 2006; Howard et al., 1992; Lachassagne et al., 2011; Maréchal et al., 2003; 2004; Reddy et al., 2009; Taylor and Howard, 2000; Wyns et al., 2004). Ces études hydrogéologiques relativement récentes ont permis d'améliorer la compréhension du fonctionnement et la conceptualisation des aquifères granitiques notamment en mettant en relation les processus d'altération et les propriétés hydrodynamiques de ces aquifères. La saprolite issue d'une intense altération de la roche mère peut constituer une réserve d'eau significative, la porosité

mesurée étant généralement importante variant entre 5 et 30 % selon la roche mère (Dewandel et al., 2006). L'horizon fissuré est caractérisé par une densité de fissures horizontales importantes qui a tendance à diminuer progressivement en allant vers la profondeur (Boutt et al., 2010; Howard et al., 1992; Maréchal et al., 2004) (Fig. II-3). Cette fissuration importante et relativement bien connectée explique les fortes conductivités hydrauliques mesurées dans cet horizon (Maréchal et al., 2003; Wyns et al., 2004). L'origine de ces fissures est interprétée comme étant le résultat des contraintes engendrées par le gonflement de certains minéraux (principalement la biotite) et l'augmentation de volume qu'engendre leur transformation en argile lors des processus d'altération (Banfield, 1990; Bisdorf et al., 1982; Buss et al., 2008; Folk and Patton, 1982; McFarlane, 1992). Les fissures verticales sont, quant à elles, essentiellement engendrées par des contraintes tectoniques. Ces discontinuités préexistantes vont néanmoins contribuer à faciliter l'altération et le développement de l'horizon fissuré en profondeur (Fig. II-3).

Dans le cas du bassin versant du Ringelbach, bien que les fissures soient en partie colmatées, la circulation de l'eau dans le massif pourrait donc être en grande partie contrôlée par le réseau de fissure de l'horizon fissuré. Cette hypothèse se démontre pour le forage F-HEI où la circulation de l'eau se fait essentiellement par une fracture ouverte. Concernant l'alimentation des sources, les observations faites pendant les travaux de captage de plusieurs sources SPUI et SP2M (Fig. II-1 et II-2) ont également confirmé que la venue d'eau provenait d'une fracture ouverte. Plus récemment, des travaux de captage sur la source SRV alimenté par l'aquifère gréseux ont été effectués montrant également que cette source est essentiellement alimenté par une fracture ouverte. Cette circulation d'eau très localisée pourrait également expliquer les faibles valeurs de teneur en eau mesurée dans le granite (< 1.5 %) par la méthode de résonance magnétique protonique (RMP) (Baltassat et al., 2005). La localisation de ces mesures est donnée sur la (Fig. II-1), et les résultats ont été rajoutés en complément le long des profils de résistivité (ANNEXE 6).

2. Echantillonnage

2.1 Les eaux

L'échantillonnage des eaux a été effectué par Bruno Ambroise (LHyGeS) dans des flacons de polypropylène de 1 L préalablement lavés à l'acide chlorhydrique et rincés à l'eau distillée. Plusieurs points de prélèvement ont été échantillonnés dans les ruisseaux du Ringelbach dont RLIM l'exutoire du bassin versant (Fig. II-1 et ANNEXE 3b pour la typologie). Cependant, cette étude c'est particulièrement focalisée sur les sources qui ont été échantillonnées régulièrement à l'intérieur du bassin versant. Ainsi, les sources SH, SRH, SP2M, SPUI et SCLS localisées à proximité de la faille séparant le bloc « Hurlin » du bloc « Bunker » et la source de type grès SRV, émergeant au niveau du bloc « Heidenkopf » ont été prélevées mensuellement durant deux années hydrologiques du 05/10/2004 au 28/09/2006.

En plus de ce suivi régulier, des campagnes de prélèvements systématiques avaient été faites soit en période de basses eaux les 29/09/2001 et 28/09/2006 soit en périodes de hautes eaux les 09/03/2002 et 18/03/2005. Le nombre d'échantillons peut varier d'une campagne à l'autre, certaines sources pouvant se tarir notamment en période de basses eaux. Durant ces prélèvements ponctuels,

une cartographie hydrochimique systématique a également permis d'échantillonner des petits sourcins ou des sources localisées en dehors du bassin versant (Fig. II-1 et ANNEXE 3b pour la typologie). Ainsi, les sources de type grès SHEI, SCR, SWET et les sources granitiques SGRD, SGAH, SROE, SGEI, SCB, SFRF, SFRP, SSMG, SFAG et SGRG émergent au niveau du bloc « Heidenkopf ». Les sources STOB, STOR, SEBU, SKIB, SCLA appartiennent au bloc « Bunker ». La source SHOU de type granite et les sources de type grès SSOL, SMAD, SCGR et SPV sont localisées dans bloc « Hurlin ».

Enfin, un échantillonnage des eaux profondes issues des 3 forages a également été effectué à partir de 2006 jusqu'en 2010. Il s'effectue à l'aide d'un préleveur en acrylique de 1 L ou de 0.6 L à messageur de marque ISMA : appareil en forme de tube à descendre dans le puits et capable de se refermer à distance et de piéger l'eau à la profondeur voulue. 5 profondeurs ont été échantillonnées dans le cas du forage F-HUR (60 m, 75 m, 90 m, 120 m et 140 m), 3 pour le forage F-HEI (80 m, 110 m, 140 m), 2 pour le forage F-HEI2 (45 m et 55 m). Dans l'idéal, il faudrait renouveler l'eau du forage avant chaque campagne de prélèvement, voir même échantillonner directement chaque venue d'eau importante (en l'isolant entre obturateurs) afin d'éviter une certaine homogénéisation verticale de la composition chimique de la colonne d'eau par diffusion. Ceci n'a pas pu être fait à chaque date, vu la lourdeur des opérations de pompage à ces profondeurs de nappe et du temps très long (plusieurs semaines pour F-HUR et F-HEI2) de rééquilibrage du niveau d'eau dans ces milieux peu transmissifs.

Plusieurs séries d'échantillons prélevées entre la période 2006-2008 avaient déjà été analysées au LHyGeS. Cependant des traces de pollution liée aux opérations de forages ont été détectées notamment pour le puits F-HEI. Les eaux de ce forage étaient caractérisées par des pH très basiques (allant jusqu'à 11) ainsi que par une alcalinité corrélée avec une forte concentration de calcium suggérant une pollution causée par les fuites latérales de laitier détecté pendant la mise en place du forage dans certains niveaux très conducteurs du massif en dessous de la profondeur de 76 m. Dans le forage F-HUR, des opérations de diagraphe et des tests d'injection ont également été réalisées durant la période 2006-2008 pouvant potentiellement perturber la composition chimique des eaux. Le détail de la chronologie des différentes opérations effectuées sur les forages détectée est présenté en ANNEXE 1b. L'impact et l'évolution de ces perturbations sur la composition chimique des eaux sont également discutés en ANNEXE 1c. Pour éliminer toute trace de pollution résiduelle, un premier pompage partiel le 30/05/2006, puis une vidange complète le 14 mai 2008 ont été effectués dans le forage F-HEI. Ce dernier possédant une bonne transmissivité, le volume d'eau de la colonne a pu être renouvelé 6 à 7 fois (pompe placée à 100 m puis 140 m). Ainsi, quatre nouvelles séries d'échantillons ont été collectées après ce pompage (14/05/2008, 10/06/2008, 14/10/2008 et 07/07/2009). En 2010, dans le cadre d'une campagne de fluxmétrie, une série d'échantillons a également été prélevée avant les opérations de pompage ainsi que 3 échantillons durant le pompage. Ainsi, seules les eaux les plus profondes (140 mètres) prélevées après la vidange complète du puits et les eaux prélevées en cours de pompage sont considérées comme représentatives des eaux circulant dans le massif du Heidenkopf. Ce choix est discuté dans l'ANNEXE 1c. Les deux autres puits ont également été complètement vidés en mai et juin 2008. Tout comme le forage F-HEI, seul les trois séries (14/10/2008, 07/07/2009 et le 11/10/2010) prélevées après la vidange complète du puits F-HUR ont été sélectionnées dans le cadre de cette étude. Pour le forage F-HEI2, 4 séries d'échantillon ont été prélevées (10/06/2008, 14/10/2008, 07/07/2009 et 12/10/2010) après la vidange complète du puits.

2.2 Les roches

Contrairement à l'étude pétrographique de (Wyns, 2012) étudiant des échantillons prélevés dans les zones de fractures, cette étude se concentre sur le granite porphyroïde représentatif de l'ensemble des deux profils carottés (F-HUR et F-HEI) en incluant cependant au maximum les hétérogénéités observées. Ainsi, le long du profil F-HUR, 3 échantillons ont été prélevés dans l'arène granitique, 7 dans le granite porphyroïde fissuré, dont l'échantillon F-HUR 49 qui a été prélevé pour effectuer une séparation minéralogique mécanique (Tableau II-3). D'autres échantillons présentant des caractéristiques plus atypiques ont également été prélevés, notamment un échantillon situé dans une brèche de faille (F-HUR 38), un échantillon dans une zone de fracture remplie de carbonates (F-HUR 50) et enfin un échantillon d'un granite avec un faciès légèrement différent du granite porphyroïde (F-HUR 53).

Nom de l'échantillon	profondeur toit (en mètres)	profondeur mur (en mètres)	type d'échantillon d'après (Wyns, 2012)
F-HUR 17	28.23	28.30	arène
F-HUR 21	35.71	35.77	arène
F-HUR 24	43.76	43.85	arène
F-HUR 26	50.92	51.02	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 29	63.17	63.25	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 33	77.34	77.44	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 36	89.92	90.00	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 38	93.96	94.06	brèche de faille/cataclastite
F-HUR 41	105.20	105.30	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 46	122.95	123.09	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 49	135.20	135.64	granite porphyroïde fissuré
F-HUR 50	139.28	139.44	géode dans granite fin
F-HUR 53	148.00	148.06	granite fin
F-HEI 01	101.95	102.02	granite porphyroïde fissuré très altéré
F-HEI 05	116.95	117.05	granite porphyroïde fissuré altéré
F-HEI 07	127.98	128.04	granite porphyroïde fissuré altéré
F-HEI 12	146.20	146.30	granite porphyroïde fissuré altéré

Tableau II-3: nom, typologie et profondeur d'échantillonnage des roches prélevées le long des deux forages carottés.

Le long du profil F-HEI, 4 échantillons ont également été prélevés dans un granite porphyroïde plus ou moins altéré et fissuré. La typologie de chaque échantillon est basée sur la description lithologique détaillée des deux forages carottés (Wyns, 2012). Enfin, une faible quantité de boue de

forage a pu être récupéré sur le préleveur d'eau ou le capteur dans les trois différents puits (Tableau II-4).

Nom de l'échantillon	Profondeur (en mètres)	description
F-HEI-b1	140	Boue sur préleveur
F-HEI-b2	136	Boue sur capteur
F-HEI2-b	62	Boue sur capteur
F-HUR-b	147	Boue sur capteur

Tableau II-4: nom, typologie et profondeur d'échantillonnage des boues prélevées au fond des trois forages.

3. Techniques analytiques

3.1 Les analyses de la composition chimiques des eaux

Dès leur arrivée au LHyGeS (Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg), les échantillons sont filtrés à l'aide de filtres d'acétate de cellulose de 0,45 μm afin de rapidement séparer les phases dissoutes des phases particulaires. Cette étape suit un protocole mis en place dans le laboratoire afin d'éviter tout fractionnement U/Th/Ra (Prunier, 2008). Avant d'être analysées ces eaux sont stockées à une température de 4°C à l'abri de la lumière pour empêcher toute modification de leur composition chimique. Une fraction d'échantillon filtré non acidifiée a été utilisée pour déterminer l'alcalinité, le pH, la concentration en COD (Carbone Organique Dissous) et la concentration des éléments majeurs. Une autre partie de l'échantillon est acidifiée et stockée en vue d'éventuelles analyses isotopiques. Toutes les analyses ont été effectuées au Laboratoire d'Hydrologie et Géochimie de Strasbourg (LHyGeS).

3.1.1 Mesure de la conductivité, du pH et de l'alcalinité

La conductivité renseigne sur la charge ionique d'une eau et donne ainsi une première idée de la concentration totale des ions dissous. La méthode consiste à mesurer l'intensité du courant entre deux électrodes. Plus la solution sera riche en ions plus l'intensité du courant sera forte. Puis, grâce à une solution standard corrigée de la température par une sonde, on retrouve la conductivité à 20°C de la solution mesurée en $\mu\text{S cm}^{-1}$ avec une précision de $\pm 0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre étalonné avec deux solutions tampons de respectivement pH 4,01 et 7,01 à 25°C.

L'alcalinité d'une eau peut être définie comme sa capacité à neutraliser les acides. Elle correspond à la somme en $\text{m\acute{e}q L}^{-1}$ de toutes les espèces chimiques protonables présentes dans la solution. En général, il s'agit surtout des ions carbonates et bicarbonates. On la mesure par titration avec une précision de $\pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$ et une limite de détection de 0,1 ppm. Le principe est simple : connaissant

le volume et la concentration d'acide introduit jusqu'au point équivalence, on peut recalculer la concentration de la somme des espèces alcalines.

3.1.2 Dosage des anions

La concentration des anions chlorure, sulfate et nitrate a été mesurée par chromatographie ionique. Les anions sont retenus selon leur affinité dans une colonne de résine échangeuse d'ions. Grâce à un éluant, en l'occurrence de la soude, ils vont tour à tour se dissocier de la colonne, les temps de rétention de chacun d'eux étant caractéristiques. Ensuite, un conductimètre préalablement étalonné va enregistrer un pic à la sortie de chaque anion. La surface d'un pic sera proportionnelle à la concentration. La précision de ces mesures est de $\pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.1.3 Dosage des cations

L'analyse par absorption atomique a permis de mesurer la concentration des ions sodium, potassium, calcium et magnésium. Le principe de cette mesure repose sur la loi de Kirchhoff selon laquelle les gaz incandescents absorbent les mêmes longueurs d'onde que celles qu'ils sont capables d'émettre. Pour ce faire, l'échantillon est tout d'abord nébulisé en fines gouttelettes. Puis, les espèces présentes sont atomisées dans une flamme air/acétylène à environ 2300°C. De plus, un rayonnement spécifique de l'atome à doser est émis grâce à une lampe à cathode creuse. Au contact de la flamme, l'atome considéré va être excité et absorber une partie du rayonnement de la lampe. Cette technique spectrophotométrique consiste à mesurer l'absorbance de cette longueur d'onde spécifique avec un photomultiplicateur. Celle-ci sera proportionnelle à la concentration de l'atome mesuré et l'analyse aura une précision de $\pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.1.4 Dosage de la Silice et de l'Ammonium

La silice et l'ammonium sont analysés par colorimétrie à flux continu. L'élément à doser est mis en contact avec plusieurs réactifs. Ces derniers vont se complexer avec la silice ou l'ammoniac et former un complexe coloré spécifique. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément. La mesure de l'absorbance par une lampe monochromatique va permettre de trouver cette concentration avec une précision de $\pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.1.5 Analyse des éléments majeurs et traces

Les teneurs en éléments traces Al, Fe et P ont été mesurées par spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma à couplage (ICP-AES) soit sur un appareil Jobin-Yvon JY 124 soit sur appareil plus récent Thermo ICAP 6000. Les teneurs en éléments traces U et Sr ont été mesurées par Spectrométrie de Masse à Plasma à couplage Inductif (ICP-MS) sur un appareil Fisons VG-Plasma Quad. La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation,

l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire. L'analyse se déroule en 5 étapes : introduction, nébulisation, ionisation, séparation en masse et détection. Dans un premier temps, l'échantillon à analyser est mis en solution et va être transformé en aérosol dans le nébuliseur. Ce dernier est équipé d'une boule qui va faire condenser les plus grosses gouttelettes créant ainsi un brouillard homogène nécessaire pour obtenir une bonne reproductibilité. Dans cette optique le nébuliseur est également maintenu à une température constante de 3°C. L'aérosol obtenu va être ionisé dans la torche. Celle-ci est équipée d'une spire qui va induire un courant alternatif haute-fréquence et créer un champ magnétique qui va entraîner les ions dans un courant induit. Du fait du courant alternatif les ions vont avoir des trajectoires différentes et entrer en collision créant ainsi une augmentation de la température pouvant aller de 6000 à 10000°C.

A ces températures la plupart des éléments sont dissociés, ionisés et atomisés. Une partie de ce plasma est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en platine. L'échantillon passe dans une chambre de pompage différentiel qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma par effet Venturi vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire qui va dévier les atomes sur une trajectoire hélicoïdale. Cette trajectoire dépend de la masse et de la charge de l'élément, ce qui va permettre de mesurer exclusivement l'élément souhaité. Les nombres de coups obtenus sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibration : externe (solutions étalon) et interne (Indium et Béryllium) - qui va permettre de suivre la stabilité du signal. La limite de détection de l'ICP-MS est de l'ordre de 1 à 10 ppt alors que l'incertitude sur la mesure est d'environ 5 %. Pour l'ICP-AES mesurant les éléments majeurs, la limite de détection est plus variable, elle est à la fois dépendante de l'élément analysé et de la machine utilisée (ANNEXE 3f). La reproductibilité des résultats a été validée en mesurant trois fois certains échantillons pour chaque série d'échantillons.

3.2 Analyses de la composition chimique des échantillons solides

3.2.1 Roche totale

Pour les échantillons sélectionnés le long des deux profils carottés, une analyse minéralogique et une analyse de la composition chimique de la roche totale est entreprise sur les 5 à 10 cm de roche carottée qui ont été prélevés. Celle-ci est coupée sur la longueur en plusieurs morceaux afin de conserver une fraction témoin. Pour les analyses chimiques, une partie de l'échantillon a été entièrement broyée à une fraction inférieure à 100 µm dans un broyeur à disque en agate préalablement lavé à l'eau distillée, conditionné avec du sable de fontainebleau pour éliminer toute trace d'impureté et enfin conditionné avec l'échantillon. L'autre partie est destinée à l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X. Pour les échantillons de boue prélevés au fond du forage seul une analyse minéralogique de la fraction fine a pu être effectuée vu les faibles quantités disponibles.

3.2.2 Séparations minéralogiques

Pour la séparation minéralogique, une plus grande quantité de matériel est nécessaire. Un échantillon de granite « frais » (F-HUR 49) a été prélevé entre 135,20 et 135,64 mètres de profondeur. Une fois coupé en deux, 1,651 kg d'échantillon est disponible. La roche a été dans un premier temps concassée à l'aide d'un marteau. 200,4 g de l'échantillon ont été broyés à une fraction inférieure à 100 μm pour les analyses chimiques des éléments majeurs. Le récapitulatif des phases minérales triées et les méthodes utilisées sont donnés dans la figure II-4.

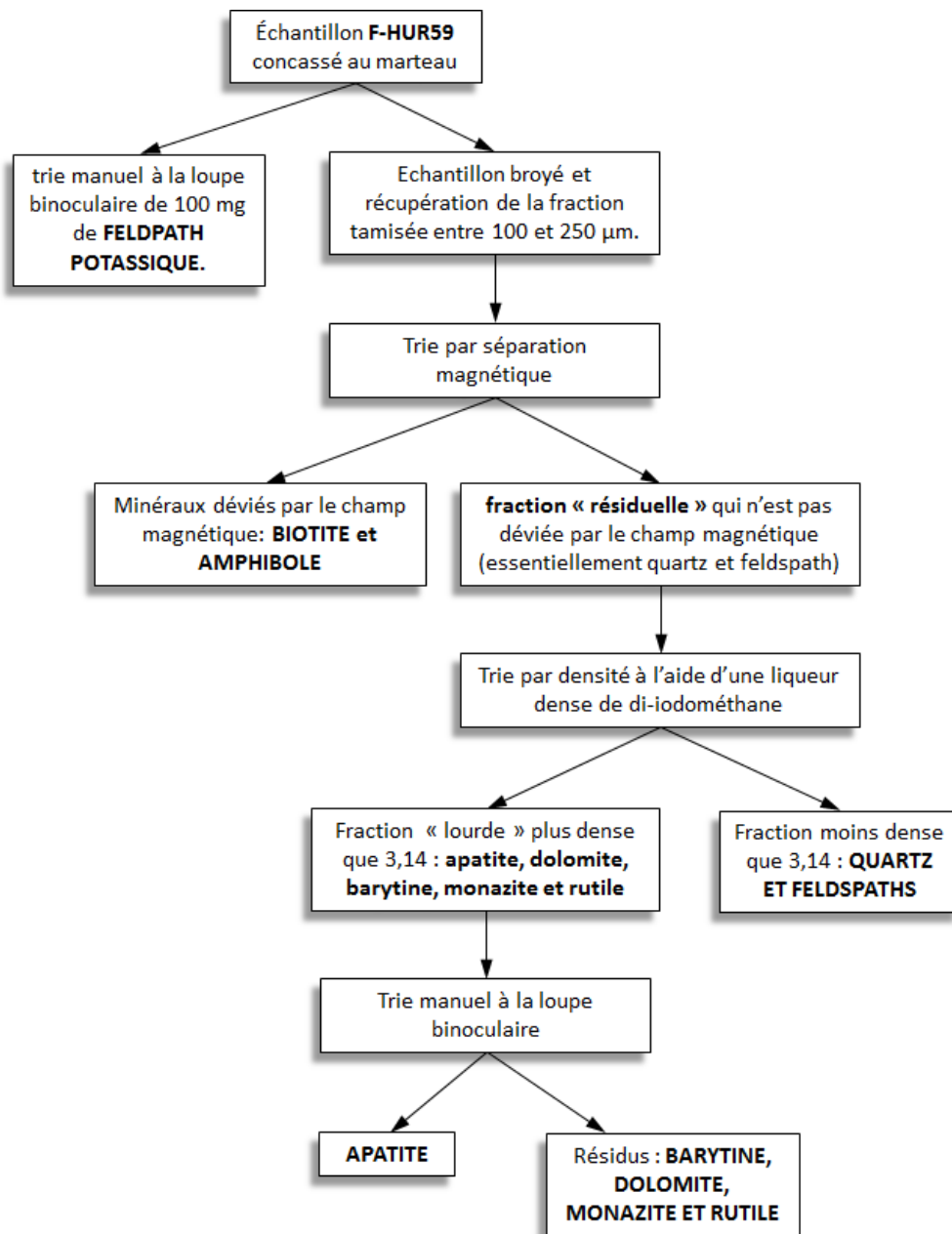


Figure II-4 : schéma représentant les différentes étapes de séparations minérales et les méthodes utilisées.

Les analyses au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des différentes phases minérales obtenues après les différentes étapes de séparation sont présentées en ANNEXE 2d. Après le tri manuel à la loupe binoculaire de 100 mg de feldspath potassique, la partie restante a été entièrement broyée et tamisée en plusieurs fractions (entre 315 μm et 250 μm , entre 250 μm et 100 μm et inférieure à 100 μm), une taille granulométrique assez homogène et plus grande que 100 μm étant nécessaire pour pouvoir passer l'échantillon au tri magnétique. Ainsi, 421,3 g ont été obtenus dans la fraction 315-200 μm , 547,6 g dans la fraction 250-100 μm et 372,3 g pour la fraction inférieure à 100 μm avec une perte essentiellement due au concassage et dans une moindre mesure au broyage et du tamisage de 110 g. Les fractions 315-200 μm et 250-100 μm sont lavées avec de l'eau distillée dans un bain d'ultra-sons afin d'enlever les poussières qui entourent les grains des minéraux. Après séchage à l'étuve, la fraction 315-200 μm a été utilisée pour le tri magnétique afin de séparer la biotite du reste des minéraux constituant le granite. Un premier passage avec une barre aimantée permet d'extraire les éventuels minéraux magnétiques comme l'hématite. Les grains sont ensuite placés dans un entonnoir et des vibrations vont les faire glisser le long d'une gouttière inclinée d'environ 25°. Le principe est simple, en fonction de leur susceptibilité magnétique et de leur masse, les grains en mouvement vont être déviés ou non par un champ magnétique. Typiquement, les minéraux riches en fer comme la biotite vont être déviés alors que le feldspath ou le quartz ne le seront pas. Cette opération se déroule en plusieurs étapes avec une montée progressive de l'ampérage du champ magnétique. Une première étape avec un ampérage faible de 0,5 A permet d'extraire exclusivement les biotites pures. Deux étapes supplémentaires avec un ampérage de 1,0 A et 1,7 A sont nécessaires pour purifier la fraction non magnétique ou « blanche » (quartz, feldspath) des grains composites. Pour extraire les apatites qui sont restées dans la fraction blanche, un tri par densité est utilisé, l'apatite étant plus dense (entre 3,16 et 3,22) que le quartz et les feldspaths qui ont une densité entre 2,65 et 2,8. Dans une ampoule à décanter, 100 ml de liqueur dense de di-iodométhane (densité 3,3) est diluée avec de l'acétone pour ajuster la densité de la solution à une valeur de 3,14 à l'aide d'un densimètre. La fraction lourde récupérée après deux décantations s'élève à 17,4 mg sur un total de 31,5 g de la fraction « blanche ». Cette fraction lourde n'est pas que constituée d'apatite mais également de dolomite, monazite, barytine et rutile (ANNEXE 2d). Un tri manuel est donc nécessaire pour séparer l'apatite des autres minéraux lourds. Enfin, des carbonates ont été directement prélevés et triés à la loupe binoculaire dans le remplissage de fissure de l'échantillon F-HUR 50.

3.2.3 Mise en solution des échantillons par fusion alcaline

L'analyse chimique des solides par les méthodes classiques nécessite la mise en solution de l'échantillon. La dissolution de l'échantillon en poudre a été effectuée par fusion alcaline, technique développée au sein du laboratoire par (Samuel, 1985). Initialement 1 à 2 grammes d'échantillon sont utilisés. Dans un premier temps, l'eau résiduelle est éliminée de l'échantillon par séchage dans une étuve à 110°C. Dans une seconde étape, l'eau de constitution est vaporisée et la matière organique ainsi que les carbonates sont décomposés par calcination à 1000°C. 100 mg sont ensuite mélangés à 750 mg de tétraborate de lithium servant de fondant. Le mélange est alors fondu dans un creuset en carbone vitreux sous atmosphère d'argon à 1000°C puis refroidi pour former une perle. Celle-ci est dissoute dans 20 ml d'un mélange HCl, glycérine et eau déminéralisée à 80°C. Tous les solvants et

réactifs utilisés lors de la mise en solution de l'échantillon par fusion alcaline sont de qualité suprapurs ou bidistillés.

3.2.4 Mesures en éléments majeurs et traces

L'analyse des éléments majeurs a été effectuée par ICP-AES tandis que les éléments traces (U, Sr) ont été analysés par ICP-MS sur l'appareil Fisons VG-Plasma Quad. Les limites de détection et l'incertitude sur les mesures de ces deux appareils ont été énumérées dans la partie 3.1.5.

3.3 **Analyses de la composition isotopique Sr, U**

3.3.1 Séparation et purification

Il faut d'abord séparer et purifier l'élément chimique à mesurer dans la solution. Durant ce stade de séparation la technique de coprécipitation du fer a été utilisée pour deux séries d'échantillons d'eau de forages sur trois. Le principe est simple. Il s'agit d'une précipitation conjointe d'un élément avec plusieurs autres par la formation d'un composé par adsorption, simple inclusion mécanique ou solution solide. Cette méthode est plus rapide que la méthode d'évaporation surtout pour des concentrations d'Uranium faibles qui obligeraient à évaporer une grande quantité d'eau. La méthode consiste à rajouter de l'oxyde de fer dissous dans la solution. On va passer d'un pH acide à basique, ce qui va provoquer la précipitation de l'oxyde de fer. Cette précipitation va piéger l'uranium presque totalement et le strontium avec un pourcentage d'environ 30 %. D'après (Riotte, 1996) il n'y a pas de fractionnement isotopique de l'uranium, et des tests ont montré la même chose pour le strontium. La dernière série s'est faite par évaporation classique, les concentrations en uranium et en strontium étant suffisantes. La chimie séparative de l'uranium se fait par chromatographie solide-liquide en utilisant une résine échangeuse d'ion anionique AG 1*8, 200-400 mesh (Biorad).

La séparation et la purification du strontium ont été réalisées par chromatographie solide-liquide en utilisant une résine Sr-spec Elchrome®. En raison des effets mémoire la résine est changée pour chaque nouvelle série.

Plusieurs blancs de procédure ont été effectués pour vérifier la validité des résultats. Pour le strontium la mesure des teneurs des 2 blancs s'est faite par ICP-MS. Elles sont de 0,5 ng et de 1,6 ng. Leur contribution maximum est négligeable par rapport aux quantités de strontium mesurées, respectivement 0,98 ‰ et 0,27 ‰.

Pour l'uranium un Spike artificiel ^{233}U dont la concentration est connue avec précision a été ajouté. En mesurant le rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$, on peut déterminer les concentrations précises de l' ^{238}U par l'équation :

$$^{238}\text{U} = [^{233}\text{U}_{\text{spike}}] \cdot \frac{^{238}\text{U}}{^{233}\text{U}} \cdot \frac{M_{238}}{M_{233}} \cdot m_{\text{spike}} \quad (\text{eq.II-1})$$

avec m_{Spike} la masse de Spike que l'on a ajoutée et M la masse molaire. Une fois encore la teneur des 2 blancs (3 pg et 14 pg) est négligeable par rapport à la quantité mesurée (respectivement 0,38 ‰ et 0,28 ‰ maximum).

3.3.2 Mesure par spectrométrie de masse

Deux spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) ont été utilisés durant cette étude. Le premier (Triton/ThermoFinnigan) a servi à mesurer les rapports isotopiques de l'uranium. Le second (VG-Sector), à mesurer les isotopes du strontium.

Le principe consiste à ioniser sous vide l'élément à mesurer en chauffant l'échantillon placé préalablement sur un filament. Pour la mesure des isotopes du strontium on utilise un filament de tungstène préalablement dégazé. Pour permettre une ionisation optimum de l'uranium, le dépôt s'effectue sur un monoruban de rhénium 99.98 % (préalablement dégazé) en présence de graphite. Celui-ci joue le rôle d'activateur. L'évaporation est ralentie et l'ionisation est meilleure. A noter que des rubans Re-Zr ont été utilisés pour six échantillons. Ils sont habituellement utilisés pour des éléments mesurés par la technique du double filament comme le thorium. Cependant leur utilisation a permis une analyse plus rapide des échantillons. En effet avec ce type de filament plus pur, l'intensité du courant nécessaire pour atteindre la même température est plus faible. Cela diminue le temps de chauffe du filament avant la mesure. Ce gain de temps est suffisant pour analyser un échantillon supplémentaire dans une journée en ce qui concerne les isotopes de l'uranium.

Les ions produits sont accélérés puis déviés par un champ magnétique produit par un solénoïde. La déviation de chaque ion de charge q dépend de sa masse m et de l'intensité du champ magnétique B :

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot V}{q}} \quad (\text{eq.II-2})$$

(Avec R le rayon de courbure et q la charge d'un élément donné)

Une fois déviés, les ions sont mesurés par des collecteurs (cages de Faraday, détecteur Daly ou compteur d'ion pour les isotopes les moins abondants).

Pour les isotopes du strontium, les mesures se font par multicollection dynamique. C'est-à-dire que plusieurs isotopes sont mesurés successivement sur plusieurs cages de Faraday. Trois cycles de mesure sont ainsi effectués pour l'analyse du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Celui-ci est ensuite évalué par la moyenne statistique de 100 rapports. La validité et la reproductibilité ont été évaluées à l'aide d'un standard (NBS 987). L'erreur interne est de $\pm 3 \times 10^{-5}$ ($2\sigma_m$).

Pour les isotopes de l'uranium, les mesures se font par monocollection dynamique. L'uranium 235 et l'uranium 234 sont tour à tour mesurés sur un compteur d'ions. Grâce au rapport naturel $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (137.88) constant on retrouve le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. La mesure est réalisée sur 200 cycles de manière

à atteindre une erreur interne inférieure à 4 ‰ ($2\sigma_m$). La reproductibilité a été vérifiée grâce à des duplicata.

3.4 Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X

Après broyage dans un mortier en agate, les poudres d'échantillons ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000) équipé d'une anticathode en cuivre (40 kV – 30 mA). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un intervalle de 1,5 à 70° (2 θ) par pas de 0,02° d'une durée de 2 s. La présence d'un minéral est détectée au-dessus d'un pourcentage volumique supérieur à 5 % environ mais ce seuil de détection est fortement dépendant de la nature du minéral.

La fraction fine inférieure à 2 μm a également été analysée. Après broyage dans un broyeur en agate et tamisage (tamis 125 μm), l'échantillon est délité dans de l'eau déminéralisée (~10 g de poudre / ~50 mL H₂O). La suspension obtenue est versée dans un flacon de centrifugation pour subir un lavage. Le but est de permettre la défloculation des argiles. La suspension est centrifugée à 2500 trs/min pendant 10 minutes. Après chaque centrifugation, l'eau surnageante est éliminée et le culot est remis en suspension dans de l'eau déminéralisée à l'aide d'un mixer. Lorsqu'un trouble persiste dans le surnageant après centrifugation, la suspension est défloculée. Après lavage, le culot de centrifugation est remis en suspension. Celle-ci est versée dans une bouteille de 100 ml et complétée avec de l'eau déminéralisée jusqu'au col. Au bout de 1h40 de sédimentation, les 2 cm supérieurs du surnageant sont siphonnés et correspondent à la fraction < 2 μm . L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de Stokes :

$$t = 190 \cdot x / D^2 \quad (\text{eq.II-3})$$

Avec t le temps de sédimentation (en minutes), soit 1H40, x la profondeur de descente des particules de diamètres D (en cm), soit 2 cm, et D les diamètres des particules (en μm) soit 2 μm . En réalité, les particules argileuses ne sont pas de forme sphérique mais aplaties. Leur chute se trouve donc retardée et la loi de sédimentation s'écarte légèrement de la loi de Stokes. Cependant, l'expérience montre que la quantité de particules hors calibre n'excède jamais 5 à 10 % de la fraction granulométrique prélevée. Cette fraction < 2 μm est ensuite centrifugée à 3500 trs min⁻¹ pendant 40 minutes. Le culot obtenu est récupéré à l'aide d'une spatule, déposé en bordure d'une lame de verre rainurée, puis étalée dans la rainure à l'aide d'une lamelle de verre. Ces lames confectionnées sont séchées à l'air libre. Le but de cette méthode de préparation vise à orienter au maximum les minéraux argileux de façon à renforcer leur réflexion principale liée à la famille de plans 001.

Les échantillons sont caractérisés à l'aide du même diffractomètre RX que pour les roches totales, en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1 s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA).

En routine, pour un même échantillon 4 diffractogrammes sont obtenus dans des conditions expérimentales différentes :

- N (Normal) : sans traitement (lame séchée à l'air libre),
- G (après solvatation à l'éthylène-glycol) : la lame est exposée pendant une nuit aux vapeurs d'éthylène-glycol,
- H (après traitement à l'hydrazine): la lame est exposée pendant une nuit aux vapeurs d'hydrazine,
- CH (après chauffage) : Chauffage à 490°C sous air pendant 4 h.

Les tableaux récapitulatifs ainsi que les différents diffractogrammes des analyses minéralogiques de la roche totale et de la fraction fine < 2 µm par réfraction des rayons X sont présentées en ANNEXE 2b.

3.5 Analyses minéralogiques semi-quantitatives de la fraction fines < 2 µm

La quantification semi-quantitative de la fraction fine (< 2 µm) a été faite par analyse de la surface de pics des différentes raies d'émissions des argiles pour chaque échantillon. Pour effectuer ce calcul un programme d'analyses de profil de diffraction des rayons X - le logiciel MacDiff (version 4.1.2) a été utilisé. La détermination qualitative des différents types d'argile a permis de faire des hypothèses sur le nombre et la nature des phases présentes dans chaque échantillon. En introduisant la position de chaque pic correspondant à toutes les phases présentes, le programme permet de visualiser les décompositions et l'ajustement de la courbe calculée avec la courbe expérimentale. Les diffractogrammes des essais normaux et essais chauffés (pour certains) ont été décomposés en utilisant des profils de pics de type Pearson VII symétrique pour toutes les phases argileuses. L'abondance de chaque phase minérale étant directement proportionnelle à la surface formée par son pic élémentaire, celle-ci est déduite par une simple règle de proportionnalité. Les résultats de cette quantification sont présentés en ANNEXE 2c.

3.6 Minéralogie quantitative de la roche totale

La minéralogie quantitative des différents assemblages minéralogiques de la roche totale a été déterminée par résolution d'un système d'équations linéaires, réunissant à la fois les analyses chimiques ponctuelles des différentes phases identifiées dans chaque lithologie par réfraction des rayons X ou par microscopie, les analyses semi-quantitatives des argiles et les analyses chimiques totales des échantillons. La composition chimique des phases minérales s'appuie sur les analyses chimiques des minéraux séparés du granite des crêtes effectuées par (Gagny, 1968) ainsi que sur des analyses microsondes réalisées par (Wyns, 2012). Un récapitulatif du calcul de la norme avec les différents paramètres utilisés comme la composition chimique des différents minéraux et leur ordre de formation dans le calcul est présenté dans l'ANNEXE 2f.

Pour tous les échantillons, la proportion de biotite et d'amphibole est calculée sur la base de la résolution d'un système partiel considérant que tout le magnésium et le titane se distribue

exclusivement dans ces deux phases (Nicolas, 1966). Lorsque la résolution de cette équation est impossible, seule la biotite est formée, les observations faites par (Wyns, 2012) indiquant que l'amphibole est généralement altérée. L'incertitude liée à la proportion réelle de calcium dans la solution solide de plagioclase est importante. Les analyses microsondes faites le long du profil F-HUR par (Wyns, 2012) montrent la présence d'oligoclase dont la formule structurale a pu être recalculée pour deux échantillons : $(\text{Ca}_{0.235}\text{Na}_{0.783}\text{K}_{0.011})\text{Si}_{2.751}\text{Al}_{1.167}\text{O}_8$ et $(\text{Ca}_{0.164}\text{Na}_{0.859}\text{K}_{0.007})\text{Si}_{2.852}\text{Al}_{1.131}\text{O}_8$. Outre l'incertitude liée à la composition exacte de l'oligoclase, la présence d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a également été démontrée par les analyses microsondes ce qui aurait pour effet de surestimer la proportion du pôle calcique dans le calcul de la norme. Le choix a donc été fait de prendre en compte de façon indépendante les deux pôles de la solution solide (albite et anorthite) dans le calcul de la norme.

La quantification de la fraction de carbonates et notamment de dolomite reste difficile à estimer. Celle-ci est nécessairement inférieure à 2 % en volume quand ce minéral est détecté par l'analyse de diffraction aux rayons X. Au-delà de ce pourcentage, la norme ne permet plus de les faire apparaître les autres phases minérales contenant du calcium telles que l'anorthite et l'amphibole. En première approximation la fraction volumique a été fixée arbitrairement à 1 % quand celle-ci a été détectée.

Pour les échantillons du granite porphyroïde F-HUR relativement frais d'après les observations macroscopiques et microscopiques, la fraction argileuse est considérée comme négligeable. En revanche, pour les échantillons contenant une fraction importante d'argiles notamment dans l'arène, la brèche de faille (F-HUR 38) et dans le granite prélevé dans le forage F-HEI, une composition chimique standard a été choisie pour chaque argile en première approximation : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ pour la kaolinite, $\text{Si}_{3.83}\text{Al}_{1.84}\text{Mg}_{0.38}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0.4}$ pour la smectite et $\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{2.3}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0.6}$ pour l'illite. Ce choix se base sur les résultats de la diffraction des rayons-X qui indiquent la présence de ces minéraux dans la fraction fine. De plus, d'après les analyses chimiques, la teneur en calcium dans l'arène est très faible voire inexistante (ANNEXE 2e) justifiant ainsi l'absence de calcium dans les phases argileuses. La prise en compte des minéraux argileux dans le calcul de la norme se base sur l'hypothèse que les rapports des fractions volumiques des différents types d'argiles sont les mêmes dans la roche totale que ceux calculés par l'analyse semi-quantitative de la fraction fine.

Pour l'échantillon F-HUR 50, contenant une grande quantité de carbonates, une quantification du premier ordre est possible en considérant que la perte au feu est essentiellement due à la décomposition des carbonates.

4. Conclusion

L'étude du bassin versant du Ringelbach s'inscrit dans la durée à travers différentes problématiques. Sur la base d'une approche pluridisciplinaire et grâce à la mise en place de trois forages profonds, ces études ont permis de caractériser et de quantifier un certain nombre de paramètres géologiques, pédologiques et hydrodynamiques du bassin versant, contribuant à une meilleure compréhension de son fonctionnement hydrogéologique. Dans la continuité de cette démarche, grâce aux différentes méthodes analytiques décrites dans ce chapitre, l'étude des échantillons d'eau et de roche prélevés vont permettre d'une part de caractériser les variations temporelles et spatiales de la composition chimique et isotopique de l'eau et d'autre part de contraindre les caractéristiques chimiques et

minéralogiques de la roche. Cette première étape de caractérisation est indispensable pour mieux comprendre les processus d'interaction eau/roche à l'échelle du bassin versant et pour réaliser ensuite une modélisation hydrogéochimique.

Chapitre III

Traçage géochimique et isotopique des eaux

Ce troisième chapitre vise à comprendre les processus d'altération à l'échelle du petit bassin versant du Ringelbach par l'étude de la variabilité géochimique et isotopique (U, Sr) des eaux. Il s'agit de montrer que le facteur hydrologique est un facteur prépondérant contrôlant l'origine de ces variations à l'échelle d'un petit bassin versant.

Ce travail «Geochemical and isotopic (U, Sr) tracing of water pathways in the small granitic Ringelbach research catchment (Vosges Mountains, France). Schaffhauser T., Chabaux F., Ambroise B., Lucas Y., Stille P., Perrone T., Fritz B. » a été soumis pour publication le 15 juin 2013 à la revue Chemical Geology.

Résumé

L'objectif de ce travail est de comprendre le rôle de l'hydrologie dans l'acquisition de la signature chimique des eaux à l'échelle du petit bassin versant du Ringelbach, la finalité étant de proposer un fonctionnement hydrogéochimique du bassin versant et de quantifier des paramètres intervenant dans les processus d'altération comme le taux d'altération et le temps de résidence de l'eau. Pour cela, cette étude s'appuie sur l'interprétation de la composition chimique et isotopique (U et Sr) des eaux du petit bassin versant du Ringelbach. Des eaux profondes ont pu être collectées grâce à la mise en place de trois forages profonds jusqu'à 150 mètres de profondeur. Les sources d'un même versant, le long d'un gradient altitudinal, ont également été régulièrement échantillonnées sur une période de deux ans dans le but d'évaluer la variabilité géochimique spatiale et temporelle de ces eaux. La comparaison des eaux de sources et des eaux profondes a donc permis d'étudier les possibles connexions entre ces deux compartiments hydrologiques.

Les résultats des analyses des eaux montrent clairement une différence de composition chimique entre les eaux de sources de types « grès » et les sources de types « granitiques ». L'influence de la lithologie est un premier paramètre important expliquant la variabilité de la composition chimique des eaux du bassin. Pour les sources granitiques, une variabilité spatiale de la composition chimique et isotopique des sources est observée en fonction de l'altitude de résurgence des sources. Les données montrent une variabilité temporelle significative pour chaque source avec des concentrations et des rapports de concentrations élevés en période de bas-débit. Inversement, de faibles valeurs de concentrations sont observées en période de haut-débit. Cette variabilité est nettement moins marquée pour les isotopes du Sr et de l'U. Les eaux de forages (F-HUR et F-HEI) se différencient par un pH, une alcalinité, des concentrations, ainsi que des rapports de concentrations plus élevés que les sources granitiques, témoignant d'une intensité d'altération plus importante. Ces eaux sont également caractérisées par des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus faibles que ceux des eaux de sources.

Cette variabilité spatiale et temporelle de la composition chimique des eaux de sources ne peut pas s'expliquer par un simple mélange conservatif entre une eau de pluie ayant réagi avec le grès et une eau ayant réagi avec le granite. Les eaux de pluies sur grès étant très diluées, leur signature chimique est rapidement perdue par la surimposition de la signature chimique provenant de l'altération des minéraux constituant le granite. De plus, la comparaison géochimique et isotopique (U, Sr) des eaux de sources avec les eaux profondes (collectées dans les forages de 150 mètres de profondeur)

démontre que la variabilité chimique des sources ne peut pas être expliquée par un mélange entre une eau de surface et les eaux profondes des forages.

Les caractéristiques géochimiques et isotopiques des sources suggèrent d'une part une déconnection complète entre les eaux alimentant les eaux des forages et les eaux de sources. D'autre part, chaque source est probablement alimentée par une eau ayant un chemin d'eau complètement indépendant contrôlé par la géométrie du réseau de fracture structurant le granite. L'augmentation systématique des valeurs de concentrations et des rapports d'activités de l'U avec la diminution de l'altitude des sources sont des indicateurs importants suggérant que le paramètre-clé pour expliquer les variations géochimiques observées est la longueur du trajet de l'eau et donc le temps d'interaction eau/roche. En se basant sur cette interprétation, l'évolution du rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) des eaux qui est sensible aux temps d'interaction entre l'eau et la roche, a pu être simulée à l'échelle du bassin versant par un simple modèle transport/réactif. Ce dernier tient compte de la dissolution, de la précipitation et du recul alpha. Une estimation des paramètres physiques de la roche tel que la porosité, la concentration en U, le recul alpha ainsi que l'estimation de la longueur du trajet de l'eau parcouru par les eaux de sources a permis d'estimer des taux de dissolution/précipitation ainsi qu'une vitesse d'écoulement des eaux. L'étude et la modélisation de l'évolution des isotopes de l'uranium dans les eaux ont montré le potentiel de cet outil pour quantifier les processus d'altération et les flux d'eau à l'échelle du bassin versant. Ce type d'approche peut être très utile dans le futur pour mieux contraindre les processus d'interaction eau/roche à l'échelle d'un bassin versant.

Geochemical and isotopic (U, Sr) tracing of water pathways in the small granitic Ringelbach catchment (Vosges Mountains, France)

Thiébaud Schaffhauser¹, François Chabaux^{1*}, Bruno Ambroise¹, Yann Lucas¹, Peter Stille¹, Thierry Reuschlé², Thierry Perrone¹, Bertrand Fritz¹

¹-Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), Université de Strasbourg et CNRS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg, France.

²-Institut de Physique du Globe de Strasbourg (IPGS), Université de Strasbourg et CNRS, 5 rue Descartes, 67000 Strasbourg, France

Revised version January 5, 2014

Keywords: spring waters, major element concentrations, Sr and U isotope ratios, U modeling, granitic weathering.

Abstract

Major element concentrations and U and Sr isotope ratios were determined in waters collected from the main springs located in the small (0.36 km²) Ringelbach catchment (Vosges, France), which has a basement consisting of Hercynian granite capped in its upper part by a residual cover of Triassic sandstones. The spring waters were sampled from 2001-2004 during highly contrasting hydrological conditions and monthly over two hydrological years October 2004-September 2006. Deep-water samples were also collected from three boreholes (two drilled down to a 150 m depth and one down to a depth of 70 m) and analyzed.

The data indicate systematic geochemical differences between the waters from sandstone and granite and important spatial variations in the chemical and isotopic compositions (Sr and U) between the spring waters on granitic lithology. For the granitic spring waters, the alkalinity, the cationic concentrations and the pH values increase with decreasing spring elevation. The (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios of the granitic spring waters also increase with decreasing spring elevation, from approximately 1 in the upslope springs to 1.3 in the downslope springs. Waters of each spring have significant temporal variations in the elemental concentrations and elemental ratios but much less variation in their Sr isotopic ratios and U activity ratios. These spatial and temporal geochemical variations are unrelated to both the mixing scenarios between weathering and rainwater end-members and between granitic and sandstone weathering fluxes. Moreover, the comparison of the geochemical and isotopic compositions of Sr and U of the granitic spring waters with those of deep waters collected from boreholes demonstrates that the geochemical variations in the granitic spring waters cannot be explained by mixing between the surface water and these deep groundwaters. The spring waters are supplied by subsurface waters flowing through water paths disconnected from those of the borehole waters. Furthermore, the geochemical and Sr isotopic characteristics of the granitic spring waters suggest that the different granitic springs are most likely supplied by waters with relatively independent water pathways that are controlled by the geometry of the fracture network structure in the Ringelbach regolith. The increase in the alkalinity, the major element (Na, Ca, Mg) concentrations and the U activity ratios of the granitic spring waters with decreasing spring elevation indicate that the main parameter that must be considered to explain the geochemical characteristics of these waters is the length of the water pathway within the bedrock, which controls the duration of the water-rock interactions. Based on this interpretation, the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios in the spring waters were modeled using a simple 1D reactive transport model that considers dissolution, precipitation and alpha recoil. By estimating the alpha recoil factor and the length of the water path for each spring, both the dissolution rate of the bedrock and the water residence time within the slope can be estimated.

Introduction

Understanding weathering processes and the parameters controlling their nature and/or intensity is a key issue of current studies seeking to characterize and model the relationships and linkages between weathering, erosion and climate (Dessert et al., 2003; Goddéris et al., 2008; Maher, 2010; Millot et al., 2003; West et al., 2005; White and Blum, 1995). This understanding is closely linked to our ability to develop robust and realistic models that predict the formation of chemical fluxes carried by rivers. Generally, the concentrations in rivers vary slightly with the discharge regardless of catchment size (Godsey et al., 2009 and ref. therein). This so-called "chemostatic" behavior is interpreted as a consequence of the strong coupling between hydrological and weathering processes and likely suggests that the hydrological cycle is an important mediator for connecting climate and weathering (Clow and Mast, 2010; Godsey et al., 2009; Kump et al., 2000; Maher, 2011).

Our ability to develop high-quality and realistic hydro-geochemical models that account for the geochemical characteristics of surface waters requires reference sites where hydro-geochemical data are sufficiently known so that they can be used to calibrate or validate models developed/used to explain the genesis of weathering fluxes in continental environment (Goddéris et al., 2006).

These general conditions are fulfilled in this study, which concerns the Ringelbach research catchment. This catchment is small, mainly granitic and is located in the Vosges Mountains, France, where the hydrological behavior is well known (Ambroise, 1995; 1996). Several springs emerging along an altitudinal profile on the same slope were regularly sampled to analyze the geochemical and isotopic compositions of their waters. This site is also equipped with 3 boreholes that allow water sampling down to a 150 m depth. This study aims to evaluate the spatial and temporal geochemical variability of these springs and to provide an initial hydrogeological interpretation of the origin of these variations. This study also enables the discussion of the contribution of deep-water fluxes to the weathering fluxes carried by surface waters in this type of mountainous catchment.

This study relies on the analysis of the major and trace element concentrations of the water samples and on the analysis of the Sr and U isotope ratios of some of these samples. The Sr and U isotope ratios are relevant tools for constraining the springs and the transfer pathways of the geochemical fluxes within a catchment (Aubert et al., 2001; Chabaux et al., 2001; Durand et al., 2005; Riotte and Chabaux, 1999; Tricca et al., 1999). A simple reactive-transport model was used to explain the U isotopic variations and to characterize several weathering parameters of the Ringelbach catchment.

1. Site description and geological setting

The Ringelbach catchment is a 0.36 km² research catchment in which interdisciplinary studies on water cycle dynamics have been conducted since 1976 (in Ambroise, 1995). This catchment is located at Sultzeren on the eastern side of the Vosges Massif (NE France) (Fig. II-2) and it has a temperate mountainous climate (Ambroise, 1995; 1996). As shown by detailed geological and geophysical surveys, groundwater fluxes and storages are controlled by relatively complex 3-D geological structures resulting from both weathering and tectonics (Baltassat et al., 2005). The catchment bedrock consists of Hercynian porphyritic granite capped in its upper part by a residual cover of Triassic sandstones (Fluck et al., 1978). The porphyritic granite is medium-grained, relatively homogeneous, rich in biotite, and made up of quartz, plagioclase, K-feldspar and amphibole (Gagny, 1968; Wyns, 2012). The Triassic sandstone cover, which gently dips towards the north, is relatively

heterogeneous. This cover is composed of relatively thick, hard medium-grained sandstone layers interstratified with a series of thinner beds of relatively fine, clayey and indurated sand.

Three boreholes (F-HUR, F-HEI and F-HEI2) were drilled within the catchment (Fig. II-2). A detailed petrographic description of the borehole samples is given in Wyns (2012). The lithological profiles of F-HUR and F-HEI with porosity values as a function of depth are summarized in ANNEX 2a. Neither of the two 150-m deep boreholes (F-HUR, F-HEI) reaches the fresh granite. These two deep boreholes indicate that sandstone in the top of the Ringelbach catchment covers a 20- to 35-m-thick upper layer of loose, relatively clayey saprolite, mainly containing granitic sand and gravel and Mn-Fe oxy-hydroxides. The induration and foliation of this truncated arena layer increase at its bottom. Underneath is a very thick layer of fissured, relatively weathered granite. This succession of subhorizontal layers is interpreted as a truncated pre-Triassic stratified weathering profile of the Hercynian granite (Wyns, 2012), as also proposed for other European Hercynian regions (Wyns et al., 2004). Because of this typical weathering profile, hard-rock aquifers typically consist of a capacitive zone in the slightly permeable saprolite and a transmissive zone in the fissured granite (Maréchal et al., 2003). The fissures are preferentially formed along sub-horizontal planes perpendicular to the minimal compressive strain; therefore, they are generally subparallel to the contemporary alteration morphology and topographic surface (Dewandel et al., 2006; Lachassagne et al., 2011; Maréchal et al., 2003).

Two main faults divide the basin into three blocks (Bunker, Hurlin, and Heidenkopf), which are progressively downthrown from southeast to northwest (Fig. II-2). Within each block, periglacial and postglacial weathering and erosion processes generated a more recent regolith on the slope surfaces, which is typically only a few meters thick. Because of the very permeable, coarse-textured soil top layers, no runoff is observed on the slopes, even during high-intensity rainfall. Rainwater infiltrates into the soil and may percolate vertically within the much less permeable regolith, with the possible generation of a transitory lateral subsurface stormflow downslope during high flow events (Ambroise and Viville, 1986; Viville et al., 1986).

2. Sampling locations and analytical techniques

Seven springs, one flowing from sandstone (SRV) and six from granite at different elevations (SH, 915 m - SRH, 880 m - SAH, 850 m - SP2M, 830 m - SPUI, 800 m - SCLS, 750 m) (Fig. II-2) were sampled from 2001-2003 during significantly contrasting hydrological conditions and monthly over two hydrological years from October 2004 to September 2006. Four of the six granitic springs (SH, SRH, SP2M, SPUI) are positioned along the fault separating the Hurlin-Bunker fault (Fig. II-2), and the two other springs (SAH, SCLS) are within these two blocks. On each sampling date, the water discharge was measured at the SPUI, SP2M and SRV springs. After an initial complete emptying or renewing of the borehole drilling waters, samples from both sandstone and granite groundwaters were collected from 2008-2010 at several depths within the water column of the three boreholes using an acrylic ISMA sampler. In addition, 15 rock samples were collected from granitic cores along the F-HUR and F-HEI profiles (the locations of the samples are given in ANNEX 2a).

The water samples were stored in polypropylene bottles and filtered in the laboratory with a 45 µm cellulose acetate membrane one or two days after collection. All of the chemical and isotopic analyses were performed at the LHyGES following the techniques classically used in the laboratory. The analytical techniques used for the determination of the major element concentrations are

summarized in the caption of ANNEX 2a. U and Sr concentrations were determined using a Fisons VG-Plasma Quad inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) (e.g., Lucas et al., 2010; Chabaux et al., 2011; Stille et al., 2009). For isotopic ratio determination, U was extracted from the water by coprecipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and purified on anion-exchange resins before analysis by thermo-ionization mass spectrometry (Thermo-scientific Triton) (Chabaux et al., 1997; Durand et al., 2005; Granet et al., 2007). Sr was extracted by standard chromatographic procedures, and the Sr isotopic ratios were determined by thermo-ionization mass spectrometry on a multi-collector VG-Sector mass spectrometer (e.g., Lahd Geagea et al., 2008;) (additional details are provided in the caption of the Annex 3e).

3. Results

The major element concentrations of the water samples (from the springs and boreholes), the U and Sr data for the water samples and the geochemical data of rock samples are presented in the ANNEX respectively 3a, 3c and 2e. The data indicate large spatio-temporal variations in the water chemistry within this small catchment with highly contrasting geochemical characteristics between the sandstone and granitic waters and between the granitic spring and the borehole waters.

Compared with the sandstone waters, the granitic spring waters are characterized by a higher conductivity, alkalinity and pH values. Granitic spring waters are also more enriched in Ca and Mg relative to K and Na, and their anionic charge is primarily controlled by the alkalinity relative to chloride and sulfate (Fig. III-1). The alkalinity, Na concentration and sum of base cation concentrations (SBC) in granitic spring waters increase significantly with decreasing spring elevation (Fig. III-2). However, the four Hurlin-Bunker fault-located springs (SH, SRH, SP2M and SPUI) have certain geochemical characteristics that are different from those defined for the two within-block springs (SAH and SCLS), as shown in the plot of Ca vs. K (Fig. III-3). For all of the granitic springs, the alkalinity and the silica and cation concentrations decrease with increasing water flow, and the range of variation is small compared with the large range of the water flow variation, with the trend of variation differing depending on the spring (Fig. III-4). In general, the chemical characteristics of the waters of the downslope springs at a high discharge tend to approach those of the upslope springs (Fig. III-3 and III-5).

The U concentrations of the granitic spring waters also increase significantly with decreasing elevation but vary only slightly with discharge (Fig. III-6a). The ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the granitic spring waters, which remain nearly unchanged with discharge, also increase with decreasing elevation, from approximately 1.0 for upslope springs to 1.28 for the SCLS downslope spring (Fig. III-6a). The Sr concentrations of a given spring are also variable, between 9.1 and 29 ppb, but they are not correlated with elevation (not shown). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios of the fault-located springs (SH, SRH, SP2M, SPUI) remain nearly constant with discharge, with values between 0.72960 ± 0.00001 and 0.73115 ± 0.00002 (Fig. III-7). These ratios are lower for the SCLS and SAH springs, ranging between 0.72410 ± 0.00002 and 0.72495 ± 0.00001 .

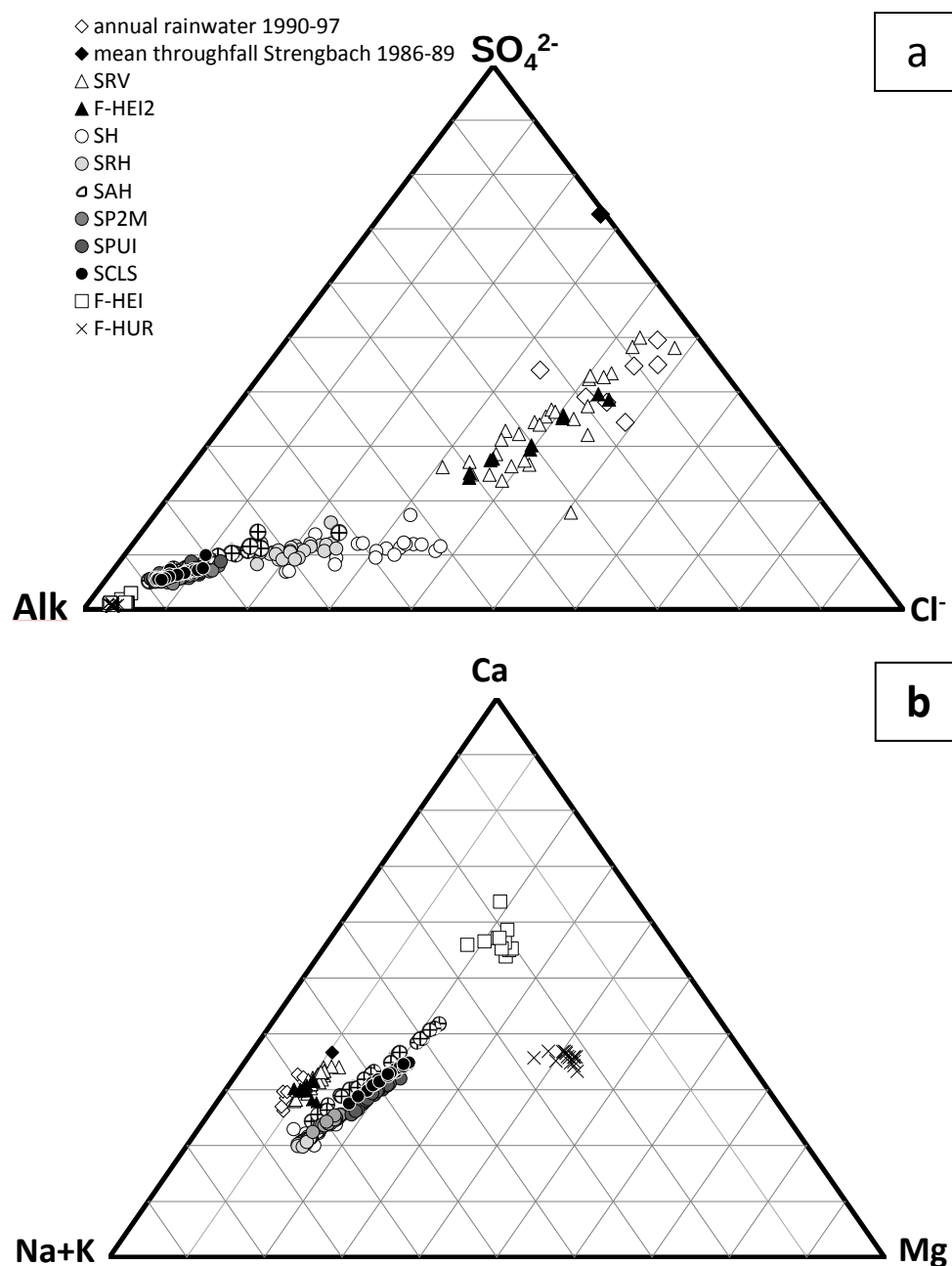


Figure III-1: Piper diagrams for the water samples of the Ringelbach catchment: a, anionic charges; b, cationic charges. Strengbach throughfall data: Probst et al., 1992; rainwater data: Probst A. (unpublished data).

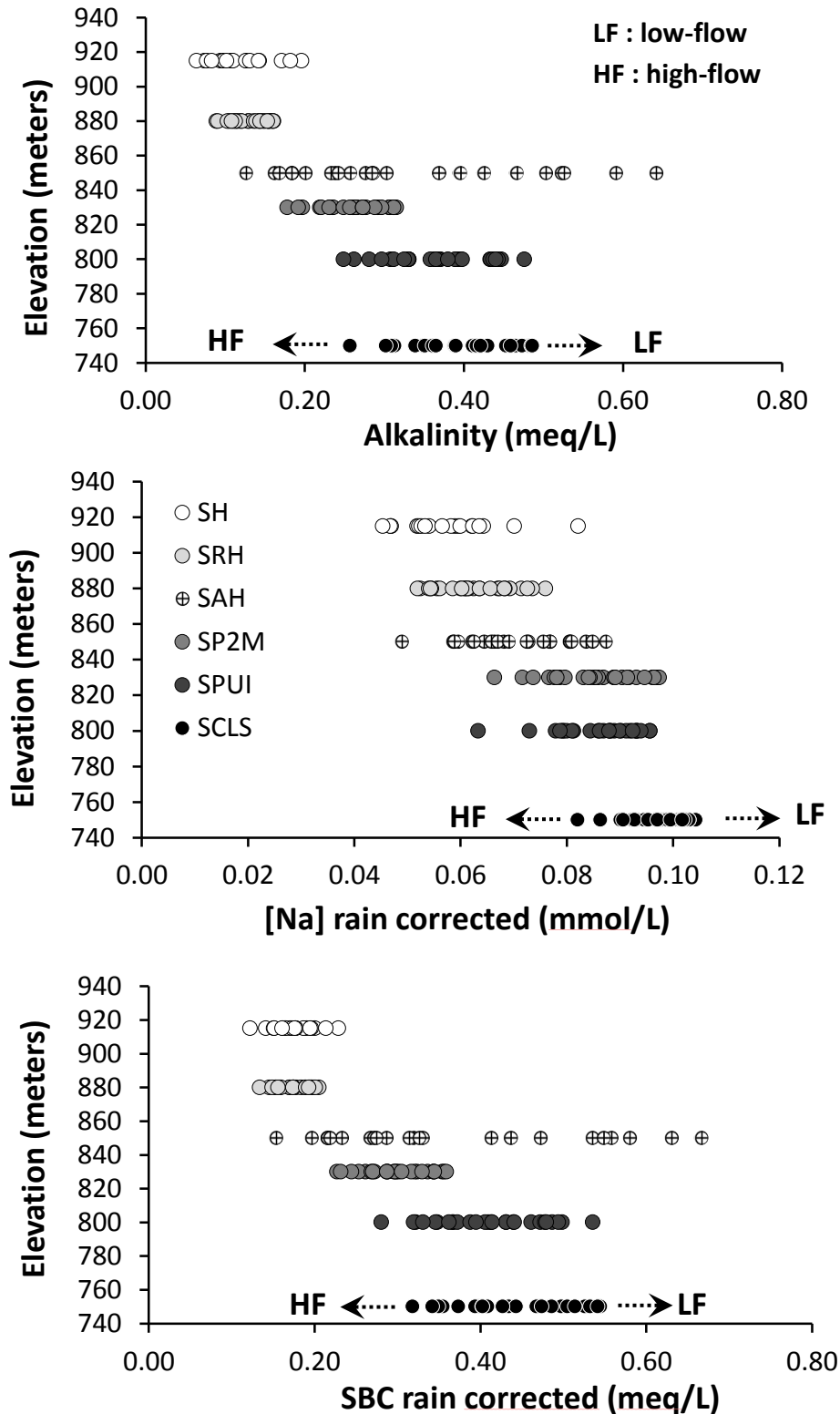


Figure III-2: Alkalinity, rainwater-corrected sum of base cation concentrations (SBC) and rainwater-corrected Na concentrations in the granitic spring waters as a function of spring elevation in the watershed. The rainwater-correction is based on the assumption that the Cl in the spring water is entirely brought by rain. The values for the rainwater corrections are the average 1990-1997 concentrations weighted by annual precipitations (Probst A., Unpublished data).

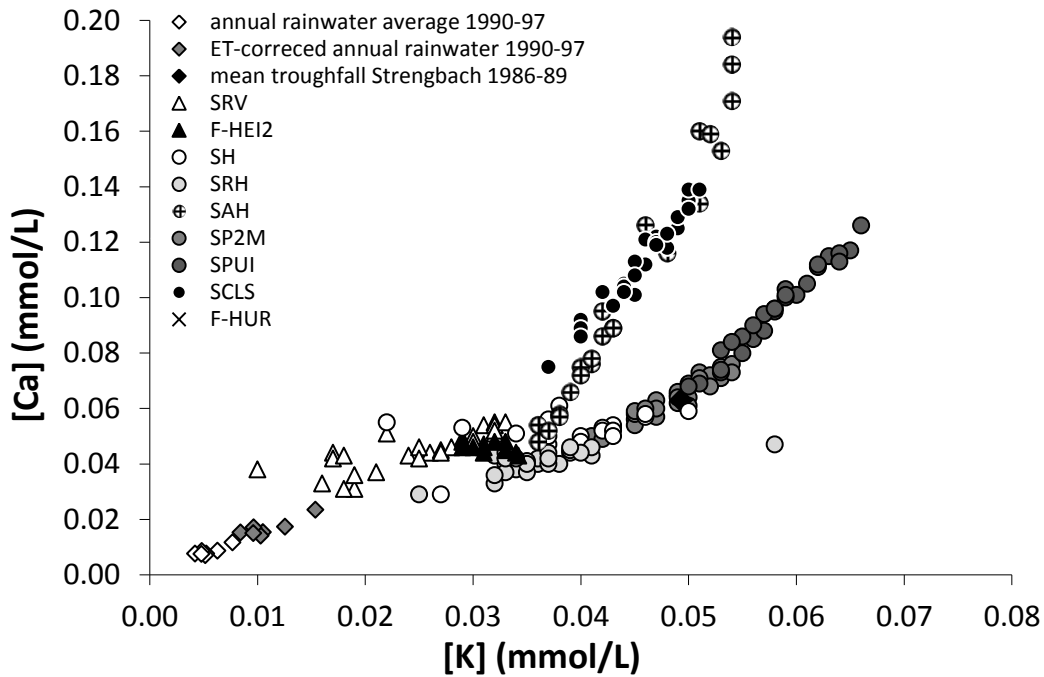


Figure III-3: K versus Ca concentration diagram for the water samples of the Ringelbach catchment. Ringelbach rainwater: weighted concentrations measured and corrected by evapotranspiration. The rainwater is corrected for evapotranspiration using an evapotranspiration potential value of 600 m yr^{-1} (Ambroise, 1995). Strengbach throughfall data: (Probst et al., 1992); rainwater data: Probst A. (Unpublished data).

4. Discussion

4.1 Chemical Differences between sandstone and granite waters

The systematic differences between the hydrochemical data of the sandstone and granitic waters (Fig. III-1) confirm the importance of the lithological control on the geochemical and isotopic characteristics of the waters at the catchment scale (e.g., Durand et al., 2005; Négrel and Petelet-Giraud, 2010; Riotte and Chabaux, 1999). During low-flow periods, most of the elemental concentrations in the SRV sandstone spring waters, such as Cl, SO_4 , Ca and K, are close to the rainwater concentrations corrected for evapotranspiration (ET) (Fig. III-3), which indicates that these chemical fluxes in sandstone are primarily derived from rainwater, as observed in other catchments (Nedeltcheva et al., 2006). Only the alkalinity, pH and Si contents are significantly higher than the ET-corrected rainwater concentrations (not shown), most likely because of the weathering of silicate minerals, i.e., quartz, feldspar and clay minerals, in the sandstone. The comparatively higher alkalinities and cation concentrations in the granitic spring waters (ANNEX 3c) indicate a significantly higher weathering contribution than that for the sandstone waters. Only the Cl and SO_4 concentrations remain approximately similar to the ET-corrected rainwater concentrations (not shown). This result is consistent with the classical interpretation that Cl is primarily of atmospheric origin in these waters; therefore, it can be used to estimate the atmospheric contribution to the concentrations of the other elements. The computed rainwater contribution to the alkalinity, cation and Si contents is small and typically does not exceed 30 %. It is also higher for the upslope springs (SRH, SH) than for the downslope springs and is nearly negligible for the borehole waters. In addition, in the elemental ratio diagrams, such as Ca/Na vs. Mg/Na (Fig. III-5a), the data points for the granitic

spring waters define linear trends, but neither rainwater nor sandstone-derived waters plot on these mixing trends indicating that these waters did not contribute to the chemical composition of granitic spring waters. The spatio-temporal variations of the elemental concentrations of the granitic spring waters must, therefore, be interpreted in terms of other processes such as variation in the nature and intensity of the water-rock interactions.

4.2 Origin of the spatio-temporal geochemical variation of the granitic spring waters

Generally, the pH, alkalinity, and conductivity values of the granitic spring waters increase with decreasing elevation of the spring in the watershed (Fig. III-2). This result suggests that the different spring waters suffered different interaction intensities with the granitic bedrock (a comparatively low water-rock interaction intensity for the upslope spring waters and more intense interactions for the downslope spring waters). The upslope springs of the Ringelbach Creek catchment (SH - SRH), which can dry up during very low-flow periods, are supplied by surficial waters that most likely did not strongly react with the bedrock because their water-paths are relatively short. For the downslope springs, it is proposed that they are fed by waters that interacted much more with the substratum because they circulated longer in the basement of the watershed due to their longer pathways to reach the lower elevation. Such flow pattern, already been suggested by previous studies (Burns et al., 2003; Rademacher et al., 2001), accounts for the broad correlation between the elevation of the granitic springs and the intensity of the weathering flux carried by the spring waters. This explanation also accounts for the correlation between the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the granitic spring waters and the elevation of the spring in the catchment (Fig. III-6). Due to alpha recoil and therefore preferential leaching of ^{234}U during water-rock interactions, ^{234}U is enriched in the waters compared to its parent ^{238}U (e.g., Andersen et al., 2009; Chabaux et al., 2003; 2008; DePaolo et al., 2006; 2012; Dosseto et al., 2008). An increase in the water transfer time within the bedrock due to a longer pathway will logically result in an increase in the ^{234}U enrichment of the water. Therefore, the data indicate that the primary parameter controlling the chemical characteristics of the granitic spring waters is the water transfer time within the catchment, which is likely controlled by the length of the water pathway within the bedrock.

In the concentration diagrams (Fig. III-3) and the concentration ratio diagrams (Fig. III-5), the data points for the different downslope spring waters define linear relationships between a low-flow end-member, which differs from one spring to another, and a high-flow end-member, which has chemical characteristics similar to those of the upslope spring waters. These linear trends might be interpreted in terms of mixing between rather shallow subsurface waters, which have geochemical characteristics close to those of the upslope spring waters, and different and “deeper” granitic waters, which have reacted more intensively with the bedrock. Because the deep granitic waters sampled in the F-HUR and F-HEI boreholes do not correspond to an end-member in any of the “mixing” trends defined in the above elemental and elemental ratio diagrams, they cannot be considered as these low-flow end-members. This result is confirmed by the Sr isotope data plotted in the mixing diagram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Ca/Sr (Fig. III-7), in which the water samples do not define mixing straight lines between a deep borehole water end-member and a spring water end-member. Thus, the granitic spring waters are disconnected from the deep granitic groundwater sampled in the boreholes and must be supplied by waters from a comparatively shallower water table.

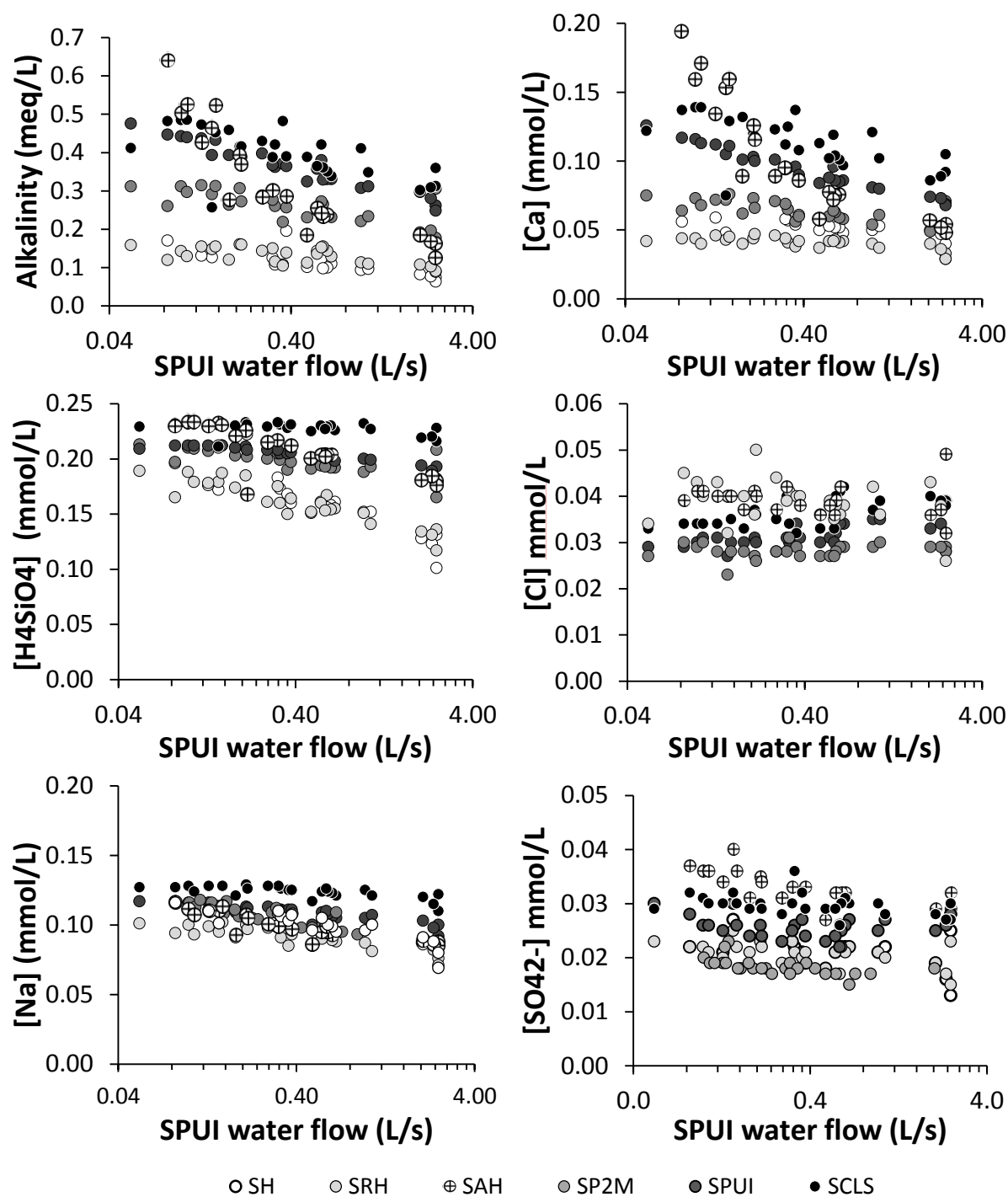


Figure III-4: Variation of major element concentrations as a function of the SPUI water flow for the granitic spring waters. It is assumed that the water flow variations over time are similar for all of the springs. The SPUI water flow is used as a representative indicator of the hydrologic conditions in the watershed.

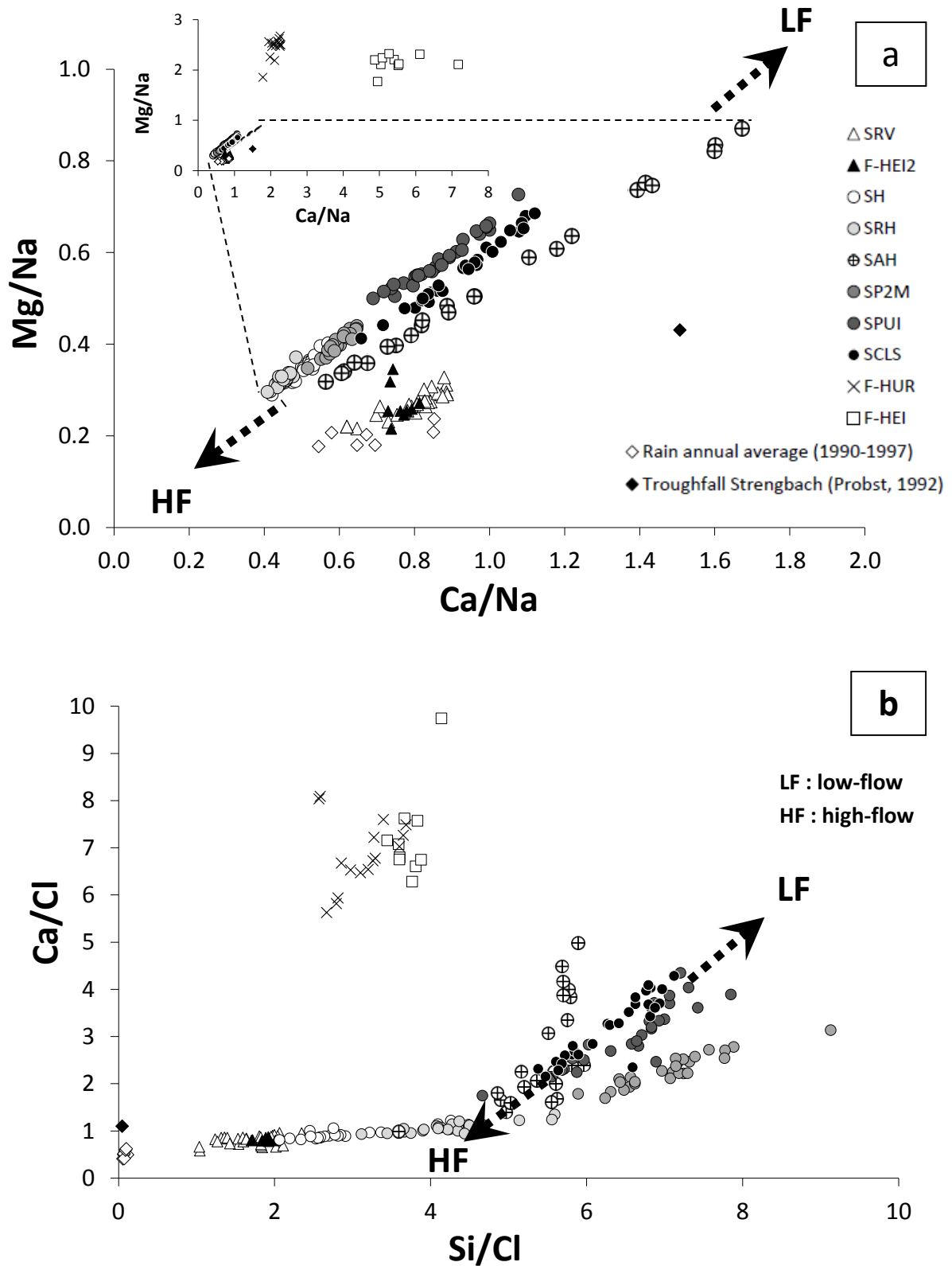


Figure III-5: Plot of the data points for the water samples in an Mg/Na versus Ca/Na diagram (a) and Ca/Cl versus Si/Cl diagram (b). Strengbach throughfall data: (Probst et al., 1992); rainwater data: Probst A. (unpublished data).

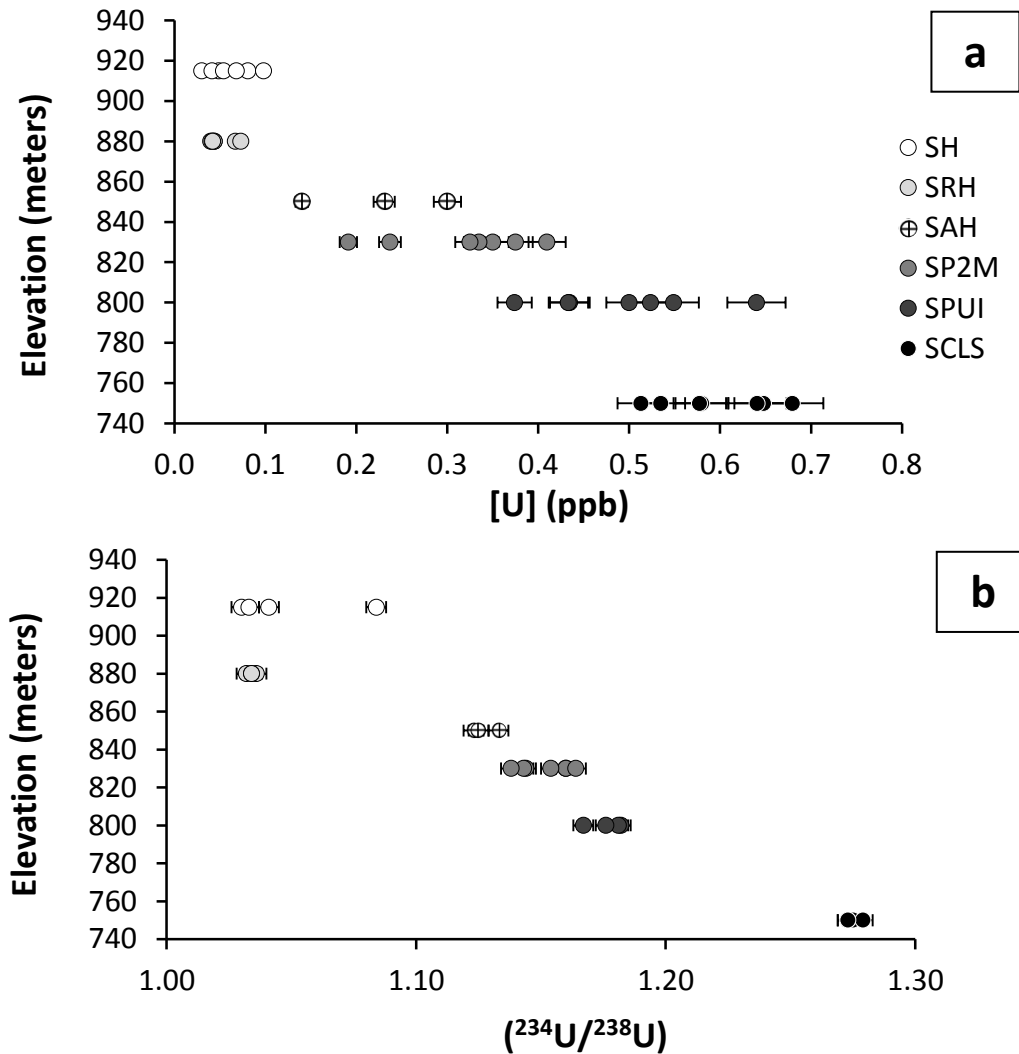


Figure III-6: Variation of the uranium concentrations (a) and uranium AR (b) of the granitic springs as a function of the elevation of the springs within the watershed.

In many catchments with steep slopes, thin soils and a sharp vertical contrast in hydraulic conductivity between very permeable soil layers and the slightly permeable bedrock, as is the case for the Ringelbach catchment (Ambroise and Viville, 1986; Viville et al., 1986), the soil-bedrock interface is expected to control the accumulation and direction of the water flows and allows the development of subsurface stormflows (e.g., Tromp-van Meerveld and Weiler, 2008; Uchida et al., 2002; Weiler et al., 2006 and references therein). In this type of flow regime, the linear trends observed in Fig. III-5 might correspond to a mixing between waters circulating in the less permeable upper-part of the regolith and deep soil horizons, which prevail during low-flow periods, and waters from the most surficial and highly permeable soil horizons, which prevail during high-flow events. In this scenario, these high-flow waters have a relatively short contact time with the surrounding rocks, thus having less intense water-rock interactions. For the downslope springs, this scenario could explain the decrease in the concentrations and concentration ratios with the increasing discharge, with values approaching those of the upslope springs at a high discharge. However, if it is assumed that these high-flow end-members have Sr isotope ratios similar to those of the up-slope spring waters, then significant variations in the Sr isotope ratio with discharge should be expected for the

SAH and the SCLS springs due to the differences that exist between the Sr isotope ratios of the upslope spring waters and of these two springs, which is not the case. This result suggests that rapid lateral stormflow above the soil-bedrock interface has no significant influence on the water quality of the individual springs, thus having no significant direct contribution to their dissolved loads. Therefore, chemical fluxes contributing to these springs likely arise from the fractured bedrock underlying this soil bedrock interface rather than from the overlying soil levels. Such a conclusion is consistent with similar conclusions obtained in the Rio Icacos basin at Puerto Rico (e.g., Kurtz et al., 2011; Dosseto et al., submitted).

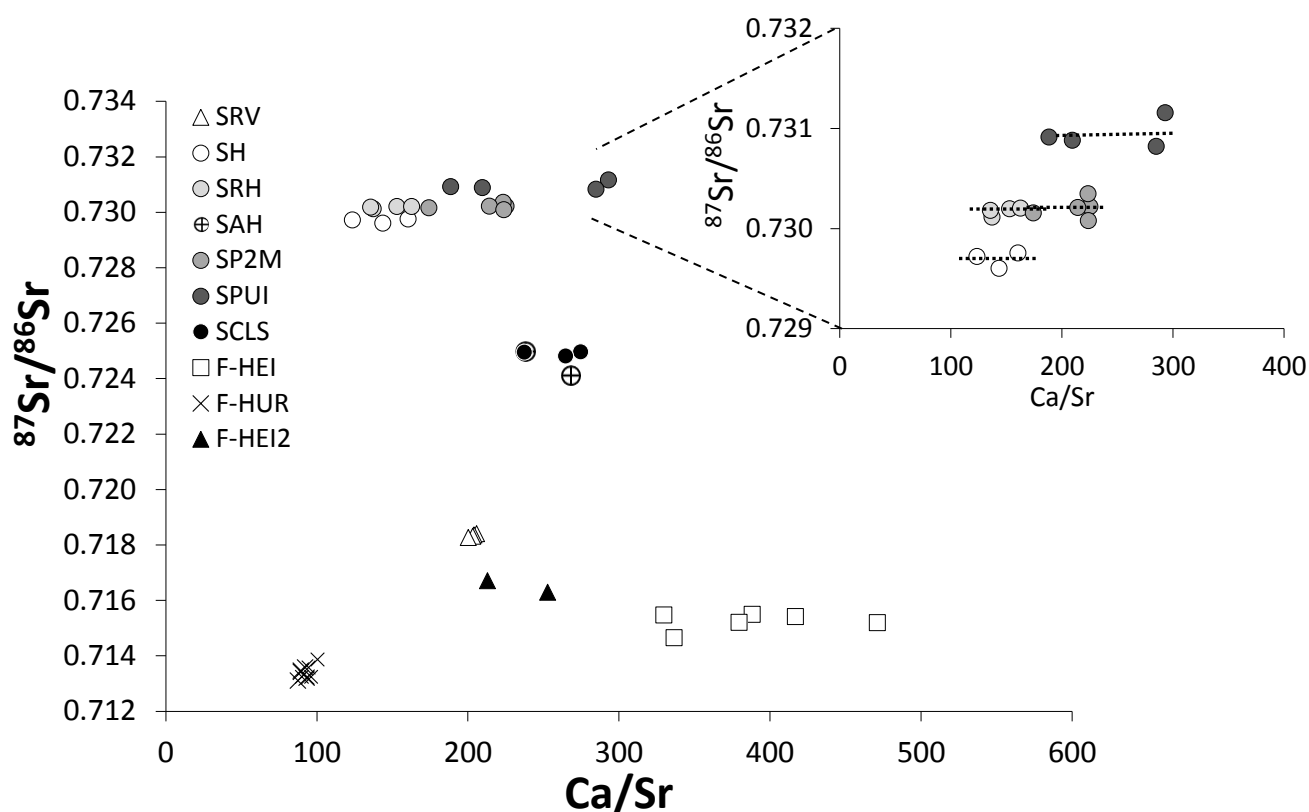


Figure III-7: Variation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios as a function of the Ca/Sr ratios.

The data also indicate that the Sr isotope ratios of the granitic spring waters are different from one spring to another and do not significantly change with changing discharge (Fig. III-7). In addition, in most of the “mixing” concentration or concentration ratio diagrams, each of the different springs shows its own geochemical characteristics and defines its own distinct, relatively sub-parallel, linear trend. These geochemical observations could indicate that there is no geochemical evidence of significant communications between the water pathways of the different granitic springs. The contrasting chemical and isotopic characteristics observed for the springs located along the “Hurlin-Bunker” fault and for the two springs located outside the fracture zone reinforce our interpretation that the hydrological flux controlling the chemical and isotopic composition of the granitic springs within the Ringelbach watershed must be associated with the fracture system that structures the granitic basement. The latter is marked in its upper part by foliated saprolite and bedrock, with fissures relatively parallel to the contemporary alteration morphology (cf § 2). Therefore, we propose that the individual physicochemical evolution and isotopic signatures of each of the spring waters

must be explained by the structure of the uppermost part of the bedrock and saprolite layers (Dewandel et al., 2006; Wyns et al., 2004; Wyns, 2012) which most likely enabled the formation of geochemically non- or slightly communicating water pathways.

Based on the above data, we proposed that the chemical compositions of the granitic spring waters in the Ringelbach catchment can be explained by the following: (1) the occurrence of relatively independent flow paths, controlled by the geometry of the fissure/fracture network structuring the Ringelbach regolith, and (2) the length of these water pathways, which, on average, increase with decreasing spring elevation along the slope. The geochemical variations in the spring waters with discharge, at the scale of a single spring, could correspond to a change in the water pathway, possibly by expanding to another level of porosity and permeability but in the same lithological unit during a high-flow event. This scenario explains the constancy of the Sr ratios of the spring waters with discharge. At this stage, for this scenario to be confirmed, more information on both the rock and water characteristics in the transmissive zone (including the near-surface fissured granite) along the slope of the watershed would be helpful. However, these results clearly indicate that hydro-geochemical studies at the watershed scale necessitate to consider the water circulation in the rock systems below the soil levels, i.e., in the fissured/fractured bedrocks to understand and correctly model the chemical fluxes carried by the spring waters.

4.3 Constraints of the hydro-geochemical characteristics from uranium

Based on the above interpretations, we propose the application of a simple one-dimensional reactive transport model adapted from models used by (Maher et al., 2004) or (Tricca et al., 2001) to the spatial variations in the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the granitic spring waters within the watershed to constrain weathering rates of the granite and residence time of waters within the watershed. This analysis will involve a comparison of the variation in the U activity ratios in the spring water samples with the variations in the U and Na concentrations; the latter is expected to be unaffected or only slightly affected by the precipitation of secondary phases involved during the weathering of the granite (e.g., Rasmussen et al., 2011).

Compared with other geochemical tracers, such as Sr isotope ratios, the U isotope ratios for rocks older than 1 Ma, as is the case for the Ringelbach granitic bedrock, can be considered to be at secular equilibrium, which provides a strong initial constraint independent of the source rock composition. Therefore the U activity ratios within the granitic spring waters will primarily be controlled by the water-rock interaction processes (e.g., Chabaux et al., 2008; Vigier et al., 2001).

- Model equations

In the simple one-dimensional reactive transport model used in this study, it is assumed that the chemical element and radionuclide transport is controlled by advection along a single flow path and is unaffected by diffusion or hydrodynamic dispersion. The model considers dissolution, precipitation and, for ^{234}U - ^{238}U nuclides, alpha recoil. All of the model parameters and rock characteristics are assumed to be constant along the water path. Because the U activity ratios of each of the granitic springs do not vary with time and because the U and Na concentrations of a given spring do not vary significantly from one year to another at a low discharge, the transport of U and Na can be

considered to be at steady state for U and Na concentrations and for U activity ratios during low-flow periods.

In this case, and by neglecting the radioactive decay of ^{234}U and ^{238}U in the water (due to the comparatively low residence time of water in the system relative to the half-life of ^{234}U and ^{238}U nuclides), the variations in the Na concentration, the ^{238}U and ^{234}U concentrations and the U activity ratio of the water along the water pathway obey the four following equations (see also Maher et al., 2004):

$$V \frac{d(\text{Na}_f)}{dz} = M_s R_d \text{Na}_s \quad (\text{eq.III-1})$$

$$V \frac{d(U_f)}{dz} = M_s [R_d U_s - R_p K_s U_f] \quad (\text{eq.III-2})$$

$$V \frac{d(U'_f)}{dz} = M_s \left[(\lambda f_\alpha + R_d \frac{\lambda}{\lambda'} r_s) U_s - R_p K_s U_f \frac{\lambda}{\lambda'} r_f \right] \quad (\text{eq.III-3})$$

$$V \frac{d(r_f)}{dz} = M_s R_d \frac{U_s}{U_f} (r_s - r_f) + \lambda' M_s f_\alpha \frac{U_s}{U_f} \quad (\text{eq.III-4})$$

where Na_f ($10^{-6} \text{ kg L}^{-1}$) and Na_s ($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$) are the Na concentrations in the water and rock, respectively. U_f and U'_f are the concentrations ($10^{-6} \text{ kg L}^{-1}$) of ^{238}U and ^{234}U in the fluid phase, U_s is the concentration ($10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$) of uranium in the solid phase, λ and λ' are the radioactive constants (yr^{-1}) of the ^{238}U and ^{234}U nuclides, respectively, and z is the distance (m) along the water pathway. V is the fluid velocity (m yr^{-1}), and R_d and R_p are the dissolution rate constant of the bedrock and the precipitation rate constant of the secondary mineral phases, respectively, expressed as the fractional mass dissolved and precipitated per unit time (yr^{-1}). K_s is the equilibrium distribution coefficient of U between the water and the precipitated solids (L kg^{-1}). M_s represents the solid mass-to-fluid volume unit ratio (kg m^{-3}) and is equal to $\rho_s(1-\Phi)/\Phi$ where ρ_s is the rock density (kg m^{-3}) and Φ is its porosity. The values r_f and r_s are the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the fluid and bedrock, respectively. The α -recoil loss factor f_α represents the fraction of ^{238}U decays that should result in the immediate ejection of the daughter atom from the bedrock grain.

Assuming no chemical fractionation between U and Na during rock dissolution and assuming the reactivity parameters, the bedrock U and Na concentrations and the U activity ratios are constant along the water pathway, these equations lead to the following relationships between the concentrations of U and Na and between r_f and $1/U_f$:

$$U_f = \left[U_{f0} - \frac{R_d U_s}{R_p K_s} \right] e^{-(\text{Na}_f - \text{Na}_{f0}) \left(\frac{R_p K_s}{R_d U_s} \right) \left(\frac{U_s}{\text{Na}_s} \right)} + \frac{R_d U_s}{R_p K_s} \quad (\text{eq.III-5})$$

$$r_f = \frac{U_{f0}}{U_f} \left(\frac{r_{f0} - r_s - \lambda' f_\alpha / R_d}{1 - U_{f0} \frac{R_p K_s}{R_d U_s}} \right) + \frac{U_{f0} \frac{R_p K_s}{R_d U_s} (-r_{f0} + r_s + \lambda' f_\alpha / R_d)}{1 - U_{f0} \frac{R_p K_s}{R_d U_s}} + r_s + \lambda' f_\alpha / R_d \quad (\text{eq.III-6})$$

where Na_{f0} , U_{f0} and r_{f0} are the initial Na concentration ($10^{-6} \text{ kg L}^{-1}$), the initial ^{238}U concentration ($10^{-6} \text{ kg L}^{-1}$) and the initial U activity ratio of the fluid phase entering the system, respectively.

If the bedrock U_s/Na_s ratio and the initial U_{f0} and Na_{f0} concentrations of the fluid entering the weathering system can be constrained, then the $R_p K_s / R_d U_s$ ratio of the system can be estimated from

eq. (III-5) by studying the variation in the U and Na concentrations in the spring waters. Multiplied by the uranium concentration in water, this parameter gives an indication of the U precipitation rate relative to the U dissolution rate during the water transfer within the bedrock. In addition, eq. (III-6) indicates that in an r_f vs. $1/U_f$ diagram, the data points for waters sampled at different locations along the water pathway must plot along a straight line, whose slope A and intercept B enable us to relate the terms $R_p K_s / R_d U_s$ and $\lambda f_\alpha / R_d$ according to the following equation:

$$\frac{\lambda' f_\alpha}{R_d} = B - r_s + A \left(\frac{R_p K_s}{R_d U_s} \right) \quad (\text{eq.III-7})$$

Therefore, the estimation of the $R_p K_s / R_d U_s$ ratio enables the estimation of $\lambda f_\alpha / R_d$ and, if the α -recoil loss factor (f_α) is known or can be determined, the estimation of the dissolution rates of the bedrock. Furthermore, integrating eq. (III-1) leads to the following equation:

$$U_f = \left[U_{f0} - \frac{R_d U_s}{R_p K_s + \frac{\lambda}{M_s}} \right] e^{-(M_s R_p K_s + \lambda) \frac{1}{V}} + \frac{R_d U_s}{R_p K_s + \frac{\lambda}{M_s}} \quad (\text{eq.III-8})$$

This equation only depends on the M_s/V ratio; the other parameters are known at this step, and the term λ/M_s can be neglected. Estimation of the water pathway and of the weathering system porosity (to determine the value of the M_s parameter) will lead to an estimation of the water velocity within the weathering system, therefore leading to an estimation of the water residence time within the hydrological system.

- Application to the Ringelbach springs

The above approach and equations are applied to the low-flow waters of the granitic springs in the Ringelbach catchment, which are expected to represent different evolution stages of waters circulating within the watershed with an increasing water path length when the elevation of the spring in the catchment decreases. The waters used to define the initial activity ratios and concentration values (r_{f0} , U_{f0} , Na_{f0}) in eqs. (III-5), (III-6) and (III-8) correspond to those entering the weathering system, i.e., waters with the geochemical characteristics of the upslope springs (SH and SRH). The broad linear array defined by the granitic spring waters in the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs. $1/[U]$ diagram (Fig. III-8) reinforces the interpretation that the evolution of the U concentration and the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratios in the granitic spring waters can be explained by a simple model in which the key parameters are the residence time and/or the duration of the water/rock interaction, which increases with the length of the water path. Only the spring SCLS, which emerges outside of the catchment, plots slightly outside the general linear trend defined by the other sources. This observation may result from slight variations in the nature of the water-rock interactions controlling the water geochemistry of the SCLS spring, such as a variation in the mineralogical composition of the bedrock drained by the SCLS waters or a variation in the secondary minerals that precipitate along the water pathway. However, it must be noted that the differences between the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ratios of the SCLS waters and those of the other springs remain quite low. This result most likely indicates that the potential differences in the nature of the water-rock interactions controlling the

water chemistry of these different springs remain limited; therefore, they will not be considered in the following discussion, and the SCLS data will be used to frame the model parameters.

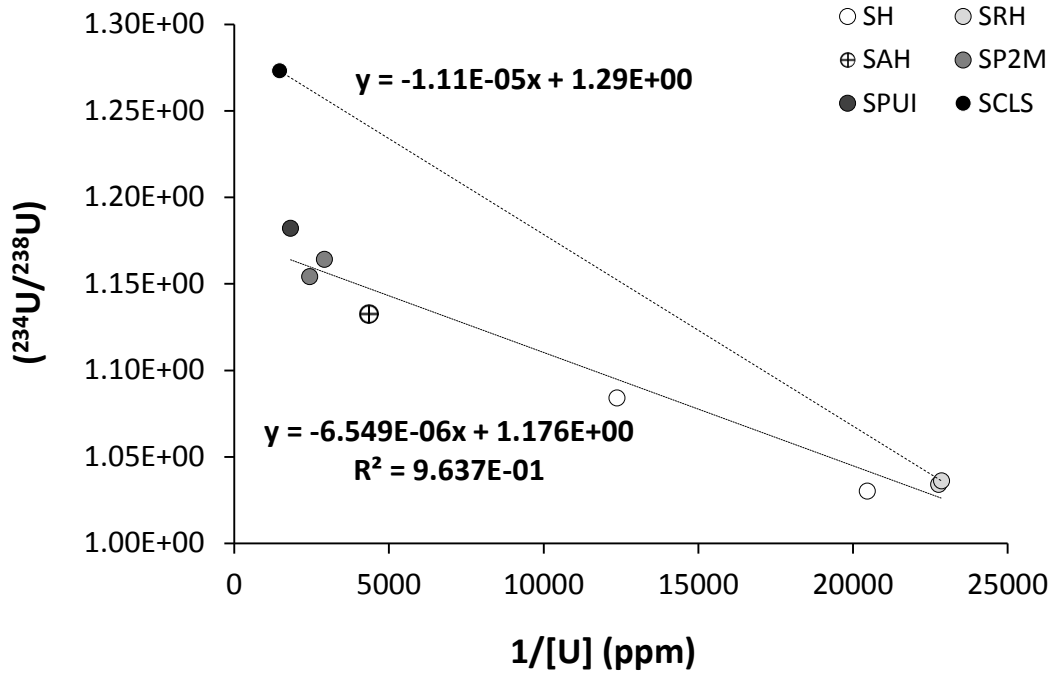


Figure III-8: Variations of the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios as a function of 1/[U] for the granitic spring waters.

To fit the data points for the granitic water samples in the U_f vs. Na_f diagram to a curve of eq. (III-5), the value of the U_s/Na_s ratio of the rock must be significantly higher than the analyzed U_s/Na_s values for saprolite or fresh granite (ANNEX 2e). Only the U_s/Na_s ratios of samples collected in the fault damage zones enable the simulation of a curve that fits the data points in the diagram Na_f vs. U_f (Fig. III-9). This result reinforces the interpretation that in the Ringelbach catchment, the water pathways are primarily controlled by the fracture systems structuring the bedrock. To fit the data of all of the springs using a single set of parameters, the R_pK_s/R_dU_s ratios must range between 100 and 750, implying a relatively low precipitation rate of uranium compared with its dissolution rate (Fig. III-9). This ratio can reach values of 1500, assuming that the different sources do not require modeling by a single set of parameters (Fig. III-9). Assuming secular equilibrium (i.e., $r_s=1$) for the granite before weathering and using the 100-1500 R_pK_s/R_dU_s ratios, the $\lambda f_\alpha/R_d$ ratios can be estimated from eq. (III-7). The knowledge of f_α (or at least a realistic estimate) permits the calculation of the dissolution rate R_d .

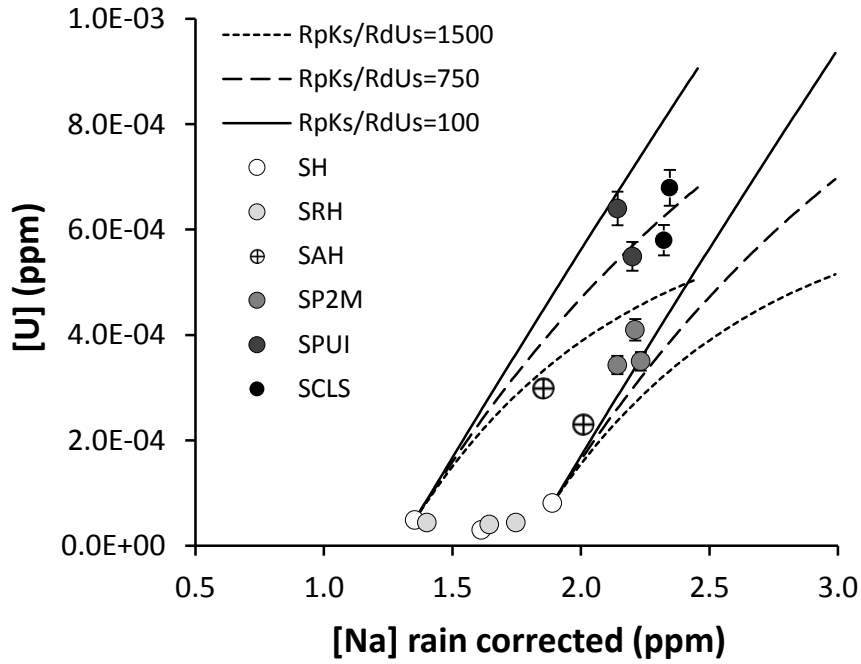


Figure III-9: Plot of the measured uranium concentrations during low-flow periods versus rainwater-corrected Na concentrations for the granitic spring waters compared with the model values. Simulations are made with a U/Na ratio characteristic of the breccia zone (see text) and for three different RpKs/RdUs values (100, 750, and 1500).

The α -recoil loss factor can be estimated from direct measurements of the specific surface area determined by BET gas adsorption and using an equation based on a geometric model (Luo et al., 2000). However, this method can significantly overestimate the f_α value due to the difference in scale between the size of the N_2 gas molecule (0.35 nm) and the length of the alpha recoil (approximately 30 nm in common mineral phases) (e.g., DePaolo et al., 2006, 2012; Maher et al., 2006). Considering this scale effect, the use of an equation based on the theoretical fractal model of Semkow (1991) has been proposed (Bourdon et al., 2009; Handley et al., 2013; Lee et al., 2010;) to calculate the f_α value according to the following equation:

$$f_\alpha = \frac{1}{4} \left[\frac{2^{D-1}}{4-D} \left[\frac{a}{L} \right]^{D-2} \right] (SSA) \rho_m L \quad (\text{eq.III-9})$$

where ρ_m is the mineral density (kg m^{-3}), considering the mean value for all of the silicate minerals, L is the α -recoil length, SSA is the specific surface area ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$), a is the diameter of the adsorbed molecule (N_2) and D is the fractal dimension of the surface. This latter parameter is determined from BET data (see Bourdon et al., 2009 and Aciego et al., 2011 for more details and justification).

For the Ringelbach case, using $L = 30 \text{ nm}$, $\rho_m = 2700 \text{ kg m}^{-3}$ and considering that the water predominantly flows in the upper part of the fissure granite layers, the fractal dimension D can be estimated from the SSA values of 3 samples available in this zone (Table III-1). Using these values in eq. (III-10) leads to an f_α value ranging from 0.007 to 0.021 with a mean value of 0.012 (Table III-1).

Samples	Depth (meters)	Specific area (m ² g ⁻¹)	fractal dimension (D)	f _α fractal (α-recoil length = 30 nm)
F-HUR_a	61.07	2.218	2.57	0.007
F-HUR_b	61.18	8.22	2.66	0.021
F-HUR_c	61.28	2.847	2.63	0.008
mean	61.18	4.43	2.62	0.012

Table III-1: The BET specific area and fractal dimension (D) determined from gas adsorption measurements $N\alpha[\ln(P_0/P)]^{D-3}$ (Avnir, D. and Jaroniec, M., 1989), where N is the relative adsorption and P_0 and P are the saturation and equilibrium pressures, respectively, measured during the BET surface area determination. The f_α value represents the α-recoil loss factor calculated from eq. III-10 for 3 cracked porphyritic granite samples. The α-recoil length (L) and the size of the N₂ gas molecule (a) are equal to 30 nm and 0.35 nm, respectively.

From each linear relationship in Fig. III-8 and considering the variation range of both the f_α value and the R_pK_s/R_dU_s ratio, a range of dissolution constants R_d can be calculated by using eq. (III-7): 7.21×10^{-8} to 2.15×10^{-7} yr⁻¹ for SCLS and 1.2×10^{-7} to 3.53×10^{-7} yr⁻¹ for the other down-slope springs. These ranges of values are consistent with the weathering rates measured for soil chronosequences compiled by Maher et al. (2004): 2×10^{-8} yr⁻¹ for the oldest soils, up to 10^{-4} yr⁻¹ for the youngest soils. Furthermore, using the empirical relationship between the dissolution rate and the age of the material ($R_d = 0.1/\text{Age}$) given in Maher et al. (2004), the above estimated R_d values would imply that the age of the weathered granite material is relatively old, approximately between 2.8×10^5 to 1.4×10^6 yr. This result, in turn, indicates that the weathering system of this old granite works on a relatively long time scale, characterized by time constants much greater than those of recent climatic variations, implying that in this granitic system weathering minerals may have recorded weathering conditions significantly different from the present-day ones.

As observed above, the estimated R_dU_s/R_pK_s ratios in the Ringelbach system range from 100 to 1500, whereas the values of the R_d and R_pK_s parameters depend *in fine* on the value retained for the α-recoil loss factor. This factor is, on average, equal to 0.012 for cracked porphyritic granite. Using such values and assuming the simplest and shortest water pathway for the granitic springs within the regolith, namely a path in the granitic regolith parallel to the slope of the watershed, which has a mean value of 20%, eq. (III-8) enables the estimation of the M_s/V ratios by fitting the model to the data. By taking an average porosity, which is representative of both the saprolite and the fractured granite weathering system (ANNEX 2a), the water velocity varies from 15 to 26 m yr⁻¹ (Fig. III-10). A resulting residence time between ≈9 and ≈16 years for the low-flow water of the downslope spring SPUI can be inferred. Compared with the neighboring Strengbach catchment, our estimation is higher than the mean residence time of 3.4 years calculated for stream water (Viville et al., 2006), especially because the Ringelbach catchment size is less than half that of the Strengbach catchment. Even lower transit time have been found for other catchments whose situation and area are comparable with the Ringelbach catchment and reported in McGuire et al. (2005). For example, for two mountain catchments of 0.413 and 0.612 km² and approximately one hundred meters in altitude, Burns and McDonnell (1998) have found a mean residence time of 3.4 months with an ¹⁸O tracer. For a mountain catchment of 0.273 km² and approximately 150 m in altitude, Buzek et al. (1995) have found a mean residence time between 13.2 and 18 months with an ¹⁸O tracer. For a mountain catchment of 0.51 km² and approximately 200 m in altitude, Kirchner et al. (2001) have found a mean residence time between 4.32 months using a Cl tracer. However, these significantly faster transit

times do not contradict our results; our study only estimates the transit time of water during low-flow periods, which is assumed to represent the transfer of water in the deep soil horizons of the hillslope, whereas all of the other mentioned studies estimate a mean residence time including both low-flow events and high-flow events.

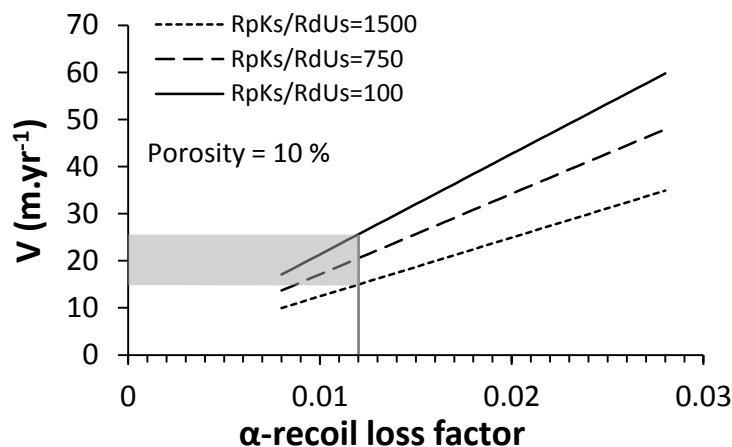


Figure III-10: Calculation of the water velocity (V) for a porosity of 10% as a function of the alpha recoil. Each curve is calculated for a fixed value of the parameter $RpKs/RdUs$ (i.e., 100, 750, and 1500).

This result highlights the fact that, at a small catchment scale, superficial flows can have low-flow and high-flow components characterized by quite different residence times in the hillslope. It also highlights the interest of the uranium activity ratio for the estimation of the residence time of these low-flow waters.

Conclusions

The data presented in this study confirm the importance of the lithological control (herein, granitic vs. sandstone bedrocks) on the geochemical and isotopic characteristics of the waters at the catchment scale. The data also highlight that at a scale of a small watershed (< a few km^2), large spatial variations in the chemical and isotopic compositions (Sr-U) of the spring waters on granitic lithology can occur along with significant temporal variations in the elemental concentrations and elemental concentration ratios of the waters for a given spring. The comparison of the geochemical characteristics of the granitic spring waters with those in rainwaters and sandstone waters and with the geochemical and isotopic compositions (Sr, U) of deep waters collected from 150 m deep boreholes indicates that the spatial and temporal geochemical variations in the granitic spring waters cannot be explained by mixing between a weathering end-member and a rainwater end-member or a sandstone weathering flux nor between surface waters and the deep groundwaters collected in the boreholes. The granitic springs in the Ringelbach catchment are primarily supplied by waters from relatively shallow water reservoirs.

The increase in the alkalinity, the major element (Na, Ca and Mg) concentrations, and especially the U activity ratios of the granitic spring waters with decreasing elevation of the spring in the watershed are important indicators that the length of the water pathway within the bedrock is a primary

parameter that requires consideration to explain the geochemical characteristics of the granitic spring waters. Furthermore, the geochemical and Sr isotopic characteristics of the granitic spring waters suggest that they have independent water pathways within the watershed, which are most likely controlled by the geometry of the fracture networks that provide the structure for the upper part of the Ringelbach bedrock. Based on this interpretation, the modeling of the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio variations in spring waters using a simple stationary 1D reactive transport model that considers dissolution, precipitation and alpha recoil leads to the determination of the dissolution rate of the granitic bedrock and the water residence time for the granitic springs within the catchment. These results highlight that the analysis of different springs emerging along the slope of a single watershed enables a simple method to characterize the different stages of water evolution along the water pathway. This type of approach should be helpful in the future to better constrain the mechanisms involved in the acquisition of the water chemistry at the scale of a small watershed.

Acknowledgments

This study was funded by the Région Alsace, France, and the CPER 2003-2013 “REALISE”. This study was also supported by the French program “Programme National de Recherche en Hydrologie” (PNRH 2001-04; ECCO/PNRH 2004-06), the EU Seventh Framework Programme (SoilTrec project), and the University of Strasbourg, France, which funded a PhD scholarship (2009-12) to Th. Schaffhauser. D. Million and S. Gangloff are acknowledged for their analysis of the major element concentrations of the water samples, and R. Boutin is acknowledged for the analysis of the major and trace element concentrations of the rock samples. F. Hubert and A. Aubert are thanked for the mineralogical determination of the rock samples by XRD. A. Probst (Ecolab, Toulouse, France) is warmly thanked for providing unpublished mean annual rain water concentrations, and L. Jouniaux (IPGS, Strasbourg, France) and J.M. Baltassat (BRGM, Orléans, France) for the unpublished porosity data. This paper benefited from informal and fruitful discussions with S. Weill, Ph. Negrel, and an in-house review by J. Honnorez. This manuscript was significantly improved by the comments and suggestions of two anonymous reviewers and of the editor M.E. Böttcher. This study is a contribution of the LHyGES/EOST.

Chapitre IV

Base théorique de la modélisation

1. Introduction

L'étude des variations spatiales et temporelles de la composition chimique et isotopique des eaux à l'échelle du petit bassin versant (chapitre II) est une première étape qui a apporté une contrainte indispensable sur son fonctionnement hydrogéochimique. L'interprétation des variations de la composition chimique et isotopique des eaux démontre notamment que l'alimentation des forages et des sources est contrôlée par des trajets d'eau complètement déconnectés les uns des autres, circulant probablement dans des réseaux de fissures différents. Cette étude a également confirmé que le temps d'interaction eau/roche est un facteur prépondérant contrôlant la composition chimique et isotopique des eaux. Etant sensible à ce paramètre, la mesure du fractionnement isotopique de l'uranium dans les eaux a ensuite permis de quantifier les processus d'altération et au premier ordre les flux d'eau à l'échelle des sources.

Sur la base de ces informations, une seconde étape de cette étude a consisté à modéliser les eaux de sources et des eaux de forages grâce à un modèle hydrogéochimique couplé simulant les interactions eau/roche. Comme le démontre un certain nombre d'études (Beaulieu et al., 2011; Goddérès et al., 2006; 2009; Maher, 2011; Moore et al., 2012; Steefel and Maher, 2009; Violette et al., 2010), cette approche complémentaire s'avère très intéressante pour comprendre les processus d'altération à la surface de la Terre et les paramètres qui les contrôlent. De façon générale, ce type de modélisation est de plus en plus utilisée pour résoudre de nombreuses problèmes en sciences de la terre ; notamment pour prévoir les effets d'une pollution sur la qualité des eaux souterraines (Lucas et al., 2010; Malmström et al., 2000), l'évolution des déchets nucléaires à long terme dans le cas d'un enfouissement (MacQuarrie and Mayer, 2005; Marty et al., 2010; Montes-H et al., 2005a; Montes-H et al., 2005b), l'effet d'un piégeage du CO₂ en profondeur sur la réactivité des minéraux (Carroll and Knauss, 2005; Daval et al., 2010) ou les conséquences des interactions eau/roche dans le cadre d'une exploitation géothermique profonde dans un granite fracturé (André et al., 2006; Fritz et al., 2010). Dans la plupart des cas, les processus chimiques, mécaniques et biologiques dans ces systèmes terrestres sont fortement couplés. La modélisation du système par un modèle couplé de transport/réactif est alors un outil d'interprétation pertinent pour démêler la complexité des processus d'interaction eau/roche et pour prévoir leur évolution au cours du temps (Steefel et al., 2005). Cette approche a également un rôle intégrateur et permet d'évaluer le rôle et l'importance relative des différents processus fondamentaux qui sont d'habitude étudiés isolément.

Cette étude propose donc d'utiliser le modèle hydrogéochimique KIRMAT (Kinetic Reactions and Mass transport) pour comprendre l'acquisition de la signature chimique des eaux profondes de type eaux de forages et des eaux de sources à l'échelle du bassin versant du Ringelbach. Le code de calcul KIRMAT combine les équations des réactions géochimiques et les équations de transport de masse dans une approche monodimensionnelle. Il est ainsi possible de modéliser l'évolution de la composition chimique d'une eau traversant un profil de roche de longueur déterminée. Enfin, il a été démontré que la précipitation de phases secondaires comme les argiles joue un rôle important en tamponnant la composition chimique de la solution et en empêchant l'arrivée à l'équilibre des minéraux primaires qui continuent alors de se dissoudre (Ganor et al., 2007; Maher et al., 2009). Conçu de façon à intégrer le concept de solution solide idéale pour simuler la précipitation et l'évolution de minéraux complexes comme les argiles (Fritz, 1985; Lucas et al., 2010; Marty et al., 2010; Tardy and Fritz, 1981), le logiciel KIRMAT est donc un outil pertinent pour discuter de

l'influence de la précipitation des argiles sur la composition chimique des eaux à l'échelle du bassin versant. De plus, le modèle peut également tenir compte des effets de retour sur la porosité, la perméabilité et les surfaces réactives permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes couplés entre l'évolution de la composition chimique de la solution et l'évolution de la minéralogie, de la porosité et du flux d'eau transporté au cours du temps. Néanmoins, la réalisation d'une telle modélisation, nécessite une très bonne connaissance à la fois des caractéristiques physiques (porosité, perméabilité) et minéralogiques de la roche traversée ainsi que du flux et de la composition chimique des eaux entrant dans le système.

C'est pourquoi, après avoir rappelé les bases théoriques de la modélisation et les principes fondamentaux du code de calcul KIRMAT, une caractérisation précise des roches et des eaux prélevées dans les forages sera entreprise (chapitre V). Cette caractérisation permettra par la suite une modélisation et une quantification des flux d'eau à l'échelle du bassin versant. Enfin, sur la base de ces informations, une modélisation des eaux profondes de type eaux de forages et des eaux de source sera effectuée (chapitre VI et VII). Elle aura pour objectif d'identifier les différents phénomènes de couplages intervenant dans les interactions eau/roche à l'échelle du bassin versant et ainsi de mieux comprendre l'acquisition de la signature chimique de ces eaux.

2. Historique

Le code de calcul KIRMAT est un modèle hydrogéochimique qui combine à la fois les équations des réactions chimiques avec la dissolution/précipitation et les équations de transport de masse (Gérard et al., 1998a). Il a été développé en utilisant la formulation géochimique et la méthode de résolution numérique du modèle KINDIS (Madé et al., 1994) qui ne tient pas compte du transport de masse. Le code thermocinétique KINDIS a été lui-même développé à partir du code purement thermodynamique DISSOL (Fritz, 1975, 1976, 1981) qui a pour origine le code PATH1 (Helgeson et al., 1970). Ce chapitre a pour objectif de rappeler les principes fondamentaux intégrés dans le code de calcul KIRMAT et d'expliquer succinctement son fonctionnement. Cette présentation permettra également de définir les différents paramètres nécessaires pour modéliser les eaux du bassin versant du Ringelbach.

3. Principes thermodynamiques fondamentaux

La thermodynamique a pour objet d'étudier les transformations du point de vue des variations et des échanges d'énergie afin de prévoir qu'elle peut être l'évolution du système que l'on considère. En l'occurrence ces transformations peuvent être des changements de phases ou des réactions chimiques (la dissolution ou la précipitation d'une phase minérale, la complexation, réaction acide-base...etc.). Le solvant, les espèces chimiques en solution et les minéraux constitutifs de la roche caractérisent un système eau-roche. Connaissant la nature et la quantité des constituants de ce système, le potentiel chimique de chacun des constituants du système peut être calculé. L'estimation du rapport entre le produit ionique d'activité et la constante d'équilibre thermodynamique pour

chaque minéral permet de définir l'état de saturation de la solution par rapport au minéral, donnée indispensable pour appliquer les équations de cinétiques de dissolution et de précipitation.

3.1 Potentiel chimique

Le potentiel $\mu_i(T,P)$ d'un élément chimique i (exprimé en J.mol^{-1}) se définit en thermodynamique comme la variation d'énergie ou d'enthalpie libre de Gibbs, noté G en fonction d'une modification de la quantité de moles de i (nombre de moles) pour une pression, température et quantité des autres solutés constantes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (\text{eq.IV-1})$$

Dans un système donné, le potentiel chimique est relié à l'activité de cet élément (a_i) par l'expression :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{eq.IV-2})$$

où R et T (K) représentent respectivement la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et la température absolue, μ_i^0 le potentiel chimique de référence de l'élément (J mol^{-1}).

L'activité a_i est déterminée par :

$$a_i = c_i \gamma_i \quad (\text{eq.IV-3})$$

Avec γ_i le coefficient d'activité de i et c_i la concentration de i (mol kg^{-1} d'eau). Ce coefficient d'activité va dépendre des interactions qui existent entre les différentes molécules dissoutes en solution. Ainsi, dans le cas d'une solution très diluée $a_i \approx c_i$. Pour des forces ioniques (I) inférieures à 0.2 mol L^{-1} , ce coefficient d'activité peut-être calculé par la formule de Debye-Hückel étendue :

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} + C_i I \quad (\text{eq.IV-4})$$

Où A et B représentent les constantes de Debye-Hückel caractéristiques du solvant et de la température, a_i^0 est un paramètre rendant compte de la taille de l'ion en solution et homogène à une longueur, z_i représente la charge de l'ion, C_i est une constante qui corrige l'écart à la loi de Debye-Hückel, et I est la force ionique de la solution.

La force ionique de la solution (I) dépend de la molalité n_i des espèces en solution et de leur charge z_i :

$$I = 1/2 \sum_i z_i^2 n_i \quad (\text{eq.IV-5})$$

3.2 Enthalpie libre réactionnelle et sens d'évolution d'une réaction chimique

Au cours d'une réaction chimique, pouvant se formaliser par une équation de type :



La réaction de l'équation IV-6 lie par sa stœchiométrie (ν_A , ν_B , ν_C et ν_D) les variations du nombre de moles dn_a , dn_b , dn_c et dn_d qui réagissent. Les relations suivantes sont vérifiées :

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi \quad (\text{eq.IV-7})$$

ξ est le degré d'avancement de la réaction. La variation d'enthalpie libre qui accompagne la réaction (équation IV-6) est directement dépendante de la variation des potentiels chimiques des réactifs A et B et des produits C et D à température et pression constante:

$$dG = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) d\xi \quad (dT=0 \text{ et } dP=0) \quad (\text{eq.IV-8})$$

Le terme entre parenthèse s'appelle l'enthalpie libre réactionnelle $\Delta_r G$. Plus précisément, il s'agit de la variation d'enthalpie libre molaire qui accompagne la réaction à un moment donné de son évolution, c'est-à-dire pour un degré d'avancement donné ou chaque espèce i a un potentiel chimique « instantané » μ_i .

$$\Delta_r G = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B \quad (dT=0 \text{ et } dP=0) \quad (\text{eq.IV-9})$$

En considérant l'expression du potentiel chimique de chaque constituant (équation IV-2) on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(a_C)^{\nu_C} (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} (a_B)^{\nu_B}} \quad (\text{eq.IV-10})$$

$$\text{avec } \Delta_r G^0 = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^0$ est généralement donnée sous une pression $P=1$ bar et une température standard de 298.15 K (25°C). Le calcul de la variation d'enthalpie libre de la réaction donne une information directe sur le sens de l'évolution de la réaction :

- $\Delta_r G < 0$, la réaction évolue dans le sens direct (A et B $\rightarrow$ C et D),
- $\Delta_r G > 0$, la réaction évolue dans le sens inverse (A et B $\leftarrow$ C et D).

3.3 Equilibre chimique et loi d'action de masse

D'après la propriété de l'enthalpie libre, la réaction atteint un état d'équilibre lorsque $dG = 0$. Dans le cas d'une réaction chimique constituée par les réactifs et les produits qui réagissent entre eux, l'équilibre est atteint lorsque la composition du système reste fixe, pour un degré d'avancement ξ' tel que :

$$\left| \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P,\xi=\xi'} = 0 \quad (\text{eq.IV-11})$$

Et donc $\Delta_r G=0$. A l'équilibre, dans un système fermé à température et pression constante on a donc :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{(a_C)^{v_C} (a_D)^{v_D}}{(a_A)^{v_A} (a_B)^{v_B}} \quad (\text{eq.IV-12})$$

Ou encore sous la forme la plus connue de la loi d'action de masse :

$$K_{(T)} = \frac{(a_C)^{v_C} (a_D)^{v_D}}{(a_A)^{v_A} (a_B)^{v_B}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad (\text{eq.IV-13})$$

Avec $K_{(T)}$ étant défini comme la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction chimique considérée.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{(T)} \quad (\text{eq.IV-14})$$

Pour un degré d'avancement ξ , l'équation IV-10 peut alors s'écrire :

$$\Delta_r G = -RT \ln K_{(T)} + RT \ln \frac{(a_C)^{v_C} (a_D)^{v_D}}{(a_A)^{v_A} (a_B)^{v_B}} \quad (\text{eq.IV-15})$$

Pour un degré d'avancement ξ , on définit le produit ionique d'activité de la réaction par :

$$Q_{(T)} = \frac{(a_C)^{v_C} (a_D)^{v_D}}{(a_A)^{v_A} (a_B)^{v_B}} \quad (\text{eq.IV-16})$$

D'où :

$$\Delta_r G = -RT \ln K_{(T)} + RT \ln Q_{(T)} = RT \ln \frac{Q_{(T)}}{K_{(T)}} \quad (\text{eq.IV-17})$$

Pour les réactions de dissolution minérale qui nous intéressent tout particulièrement, le rapport Q/K nous donne une information importante. Il représente le taux de saturation d'un minéral et permet de savoir si ce dernier est en équilibre ou non avec la solution. Si on considère la dissolution d'un minéral A (équation IV-6) dans le sens direct, on distingue trois cas de figure :

- $Q = K$, l'état d'équilibre est atteint, la réaction n'évolue plus.
- $Q < K$, la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral A, la réaction tend à atteindre l'équilibre en faisant réagir A et B pour former C et D.
- $Q > K$, la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral A, le minéral est stable mais la solution ne l'est pas et tend à revenir à l'équilibre en faisant précipiter C et D.

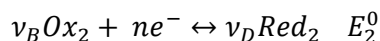
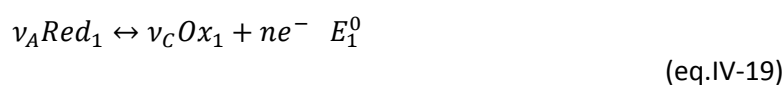
Dans le cas de figure d'un système ouvert, les variations de concentration causées par les réactions de dissolution/précipitation peuvent être compensées par les échanges de matière avec l'extérieur. Dans ce cas, les concentrations des différents constituants de la solution peuvent alors acquérir une stabilité mais l'équilibre chimique n'est pas atteint car $\Delta_r G \neq 0$, l'enthalpie libre de la réaction restant constant au cours du temps.

3.4 Les réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. L'espèce chimique qui accepte les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les donne, « réducteur » (Stumm and Morgan, 1981). Ces réactions exercent un contrôle important sur la chimie des espèces aqueuses en solution. Dénitrification des aquifères, mobilité des métaux lourds ou des radionucléides sont ainsi très dépendantes des conditions redox.

3.4.1 Equation de Nerst

Une réaction d'oxydoréduction donnée (équation IV-18), est fréquemment divisée en deux demi-réactions ou demi-piles faisant explicitement apparaître l'électron e^- :



En reprenant l'équation IV-10:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(a_{ox1})^{v_C} (a_{red2})^{v_D}}{(a_{red1})^{v_A} (a_{ox2})^{v_B}} \quad (\text{eq.IV-20})$$

Ou encore en exprimant cette relation en fonction de la force électromotrice aussi appelé équation de Nernst:

$$E_T = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox1})^{v_C} (a_{red2})^{v_D}}{(a_{red1})^{v_A} (a_{ox2})^{v_B}} \quad \text{avec } E_T = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad (\text{eq.IV-21})$$

Avec $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, la constante de Faraday et $E^0 = -\Delta G^0/nF$, la force électromotrice dans les conditions standard avec $[\text{red}] = [\text{ox}] = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ pour une température de 298 K.

3.4.2 Le potentiel d'oxydoréduction

Pour prévoir le sens spontané du transfert des électrons par rapport aux différents couples d'oxydoréduction présents en solution, on utilise le potentiel d'oxydo-réduction (E_h), ou potentiel redox, qui est une grandeur empirique exprimée en volt. Il traduit l'état d'oxydation ou de réduction du milieu. La mesure d'un potentiel d'oxydoréduction se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles.

La différence de potentiel est mesurée entre le milieu et un couple de référence, le plus souvent H^+/H_2 . La demi-réaction du couple de référence s'écrit :



Pour les conditions standards, P_{H_2} et $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, le potentiel standard de cette électrode ($E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$) à 298 K est par définition égal à 0.

Le potentiel électronique est défini comme l'activité de l'électron (a_{e^-}) en solution tel que :

$$pe = -\log a_{e^-} \quad (\text{eq.IV-23})$$

Ce dernier peut être directement déduit à partir du potentiel d'oxydoréduction (E_h en V) qui est proportionnel au potentiel électronique par la relation:

$$E_h = \frac{2.303RT}{F} pe \quad (\text{eq.IV-24})$$

3.4.3 Prise en compte de l'oxydoréduction dans le code KIRMAT

Introduit par (Fritz, 1981) et (Madé et al., 1994) comme espèce particulière dans le code géochimique KINDIS, l'électron est considéré comme une espèce aqueuse supplémentaire qui a une activité en solution mais une concentration nulle étant constamment fixé sur les espèces aqueuses ou transféré entre elles. Cette stratégie a été transposée dans le code de transport couplé KIRMAT (Gérard, 1996; Gérard et al., 1998b) qui est une évolution du code KINDIS par ajout du transport de masse. L'activité des électrons est directement déduite du potentiel d'oxydoréduction introduit par l'utilisateur grâce aux équations IV-23 et 24.

3.5 Spéciation des éléments en solution

Le calcul de la spéciation des éléments en solution est crucial pour déterminer le taux de saturation des différentes phases minérales présentes dans le système. Le logiciel KIRMAT calcule la spéciation chimique à partir de la composition chimique de la solution initiale introduite dans le fichier « paramètres » pour une température définie par l'utilisateur. La répartition des éléments présents sous forme d'espèces aqueuses est effectuée en considérant le système comme idéal (Gérard, 1996). Dans le modèle deux types d'espèces aqueuses se différencient : les espèces aqueuses de base et les espèces aqueuses complexes. Les espèces aqueuses de base vont constituer des espèces de références utilisées pour décrire les réactions d'hydrolyse des minéraux. Ces dernières sont fixées dans le modèle car elles vont directement conditionner les variations d'enthalpie libre des différentes réactions d'hydrolyses. La liste de ces espèces de bases comporte les espèces suivantes : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Sr^{2+} , F^- , Li^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_3$, H_4SiO_4 , NO_3^- , NH_4^+ , S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ . Ces espèces aqueuses sont combinées pour former l'ensemble des espèces aqueuses complexes. Le modèle KIRMAT détermine la concentration de chaque espèce aqueuse grâce à une base thermodynamique intégrée dans le fichier AQU.DAT contenant toutes les espèces de bases et les constantes d'équilibre relatives aux réactions entre les espèces de base et les espèces complexes. Cette opération approxime dans un premier temps la molalité de chaque espèce, la force ionique de la solution (équation IV-5) ainsi que les coefficients d'activités (équation IV-4). Une série d'itérations est ensuite effectuée visant à faire converger la force ionique et la neutralité de la solution pour fixer la répartition des espèces aqueuses en solution.

3.6 Constantes thermodynamiques des phases minérales

Les données thermodynamiques des réactions d'hydrolyses utilisées sont contenues dans la base de données MIN.DAT du modèle KIRMAT. Les constantes d'équilibres relatives à chaque minéral sont données pour plusieurs températures (0, 25, 60, 100, 150, 200, 250 et 300°C) quand elles sont disponibles. La température moyenne annuelle enregistrée sur le bassin versant du Ringelbach étant d'environ 10°C les simulations ont été fixées à cette température. Dans ce cas, le logiciel recalcule les différentes constantes thermodynamiques à 10°C par une interpolation polynomiale des valeurs de bases.

3.7 Solution solide d'argiles

La majorité des minéraux sont généralement considérées comme des minéraux "purs" caractérisés par une composition idéale fixée et stable. Cependant, dans le milieu naturel, la composition minéralogique d'un minéral peut évoluer par substitution d'éléments chimiques dans les sites du réseau cristallin. Ces substitutions peuvent intervenir soit au moment de la formation même du minéral soit pendant les processus de diagenèse ou d'altération. Les argiles tout particulièrement possèdent une structure en feuillets offrant la possibilité aux divers cations présents dans le milieu de se substituer aux éléments présents dans les différents sites du minéral et dans l'espace interfoliaire. Ainsi, suivant la composition de la solution aqueuse interagissant avec l'argile, des cations des sites du réseau cristallin peuvent être substitués par des ions présents dans le milieu. Ces phénomènes de substitution sont limités à la fois par la différence de taille et de charge des atomes ou des ions pouvant remplacer les éléments initiaux. Par exemple, un ion plus gros remplaçant l'ion initial va déformer le réseau cristallin. Si celui-ci ne possède pas la même valence, il entraînera également un déficit de charge qui devra être compensé.

Bien que ces échanges ne modifient en rien la structure du minéral, ses propriétés notamment thermodynamiques en sont affectées et doivent être traités d'une manière spécifique. Dans le code KIRMAT, le concept de solution solide (Fritz, 1985; Nourtier-Mazauric et al., 2005; Tardy and Fritz, 1981) est alors utilisé afin de décrire l'évolution des compositions stœchiométriques. Il s'agit d'un solide homogène de composition intermédiaire entre celles de minéraux purs représentant les pôles de la solution solide. Soit une phase minérale M assimilée à une solution solide composée de n pôles, p_i étant un des pôles purs, le potentiel chimique du pôle p_i dans la solution solide peut alors s'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(A_i) \quad \text{avec} \quad A_i = \lambda_i X_i \quad (\text{eq.IV-25})$$

Avec A_i représentant l'activité du pôle p_i dans la solution solide. Cette activité est égale à X_i , la fraction molaire du pôle i dans la solution solide multipliée par λ_i , le coefficient d'activité du minéral p_i définissant les interactions entre ce dernier et les autres pôles de la solution solide. Lorsque l'équilibre thermodynamique entre la solution aqueuse et la solution solide est atteint la loi d'action de masse pour un pôle de la solution solide s'écrit alors :

$$Q_i = \lambda_i X_i K_i \Leftrightarrow \frac{Q_i}{K_i} = \lambda_i X_i \quad (\text{eq.IV-26})$$

Q_i et K_i étant respectivement le produit d'activité et la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse du pôle p_i . Par définition la fraction molaire étant inférieure à 1, la formation des pôles de la solution solide se réalise pour une valeur du produit d'activité inférieure à celle nécessaire pour la formation du pôle pur. La solution solide peut donc être sursaturée par rapport à la solution aqueuse alors que simultanément les pôles purs peuvent être sous-saturés traduisant une plus grande stabilité pour la solution solide. Dans le code KIRMAT, le comportement de la solution solide « réel » est approchée par une solution solide idéale, c'est à dire où le coefficient d'activité de chaque pôle $\lambda_i = 1$. D'après les différentes équations, plus le pôle pur se rapproche de l'équilibre avec la solution aqueuse plus la fraction molaire dans la solution solide sera importante. Pour une

composition de solution aqueuse connue, le logiciel peut alors prédire la composition de la solution solide. Autrement dit, la composition chimique de la solution solide d'argiles sera variable, dépendante à la fois de l'évolution de la composition chimique des eaux simulées le long du profil simulé mais également de l'évolution de la solution au cours du temps. Pour des simulations à long terme, la solution solide d'argiles initialement à l'équilibre thermodynamique dans le profil peut devenir instable sous l'effet de la dissolution progressive des minéraux primaires fournissant les ions en solution. Cette instabilité peut mener à l'arrêt de la simulation, le logiciel KIRMAT ne pouvant gérer la destruction complète des pôles de la solution solide.

3.8 Conclusion

La description des différentes constantes thermodynamiques est fondamentale pour prévoir l'évolution d'un système. Dans le cadre de la modélisation des interactions eau/roche, la validité des simulations dépend directement des constantes thermodynamiques utilisées dans la spéciation des espèces aqueuses en solution. D'autre part, les constantes thermodynamiques des différents minéraux constituent des valeurs seuil déterminantes qui contrôlent soit la dissolution ou la précipitation des minéraux en fonction de la composition de la solution aqueuse. De plus, l'utilisation d'une solution solide idéale permet de rendre compte au premier ordre des interactions et du couplage complexe qu'il existe entre la solution aqueuse et les phases argileuses. Cependant, la complexité du système impose un certain nombre de contrainte. La première étant que l'utilisation du code géochimique KIRMAT impose de travailler dans un milieu physique saturé en eau dans sa porosité. La seconde concerne la solution solide qui une fois à l'équilibre avec la solution ne peut qu'être précipitée à l'équilibre thermodynamique sans contrôle cinétique pour l'instant (cf. le modèle Nanokin (Noguera et al., 2011)). Par cette approximation, on considère au premier ordre que la vitesse de précipitation est rapide par rapport à la vitesse de dissolution des minéraux primaires. En effet, la thermodynamique donne une information sur le sens des réactions mais pas sur leur vitesse. Pour cela il est nécessaire de prendre en compte l'aspect temporel du transport de masse et des vitesses de dissolution des minéraux primaires.

4. Cinétique des réactions

Deux types de réactions ont été précédemment caractérisés d'un point de vue thermodynamique : les réactions en phase homogène entre les différentes espèces aqueuses présentes en solution et les réactions d'interaction eau/roche concernant la dissolution/précipitation des minéraux. Les premières réactions sont rapides et considérées comme instantanées. En revanche, il est nécessaire de caractériser les vitesses de réaction (dissolution/précipitation) des minéraux primaires qui sont beaucoup plus lentes. Celles-ci sont caractérisées par des expériences de dissolution en laboratoire et décrites par les lois cinétiques classiques intégrées dans le code de calcul KIRMAT.

4.1 Cinétique de dissolution

Les lois cinétiques utilisées pour les réactions de dissolution/précipitation dans le code KIRMAT sont issues des travaux de (Aagaard and Helgeson, 1982; Lasaga, 1981) et résultent de la théorie de l'état transitoire (Eyring, 1935). La vitesse de dissolution d'un minéral dépend de la température du système, du pH de la solution et de l'affinité chimique de la réaction. D'après Murphy and Helgeson (1987), la loi cinétique globale s'écrit pour un domaine de pH :

$$V_d = k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n \left[1 - \exp\left(\frac{-A_f^1(T)}{RT}\right) \right] \quad (\text{eq.IV-27})$$

Avec V_d la vitesse de dissolution du minéral ($\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$), $k_d(T)$ la constante intrinsèque de dissolution ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mesurée expérimentalement à la température T (K). S est la surface réactive du minéral en contact d'un kilogramme de solution ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$), a_{H^+} est l'activité de l'ion H^+ en solution avec n l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'ion H^+ en solution. R représente la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et $A_f^1(T)$ l'affinité chimique de la réaction en (J mol^{-1}). Celle-ci est dépendante de la température, de la constante des gaz parfait ainsi que de $Q_{(T)}^1$ et $K_{(T)}^1$ respectivement le produit ionique d'activité et la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction :

$$A_f^1(T) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1}\right) \quad (\text{eq.IV-28})$$

L'équation IV-27 est équivalente à celle utilisée dans le code KIRMAT pour un domaine de pH et une température donnée:

$$V_d = k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n \cdot \left[1 - \frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1} \right] \quad (\text{eq.IV-29})$$

La vitesse de dissolution et la constante intrinsèque de dissolution sont respectivement exprimées dans le code en ($\text{mol an}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) et en ($\text{mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$).

Pour visualiser l'influence de l'affinité chimique sur la vitesse de réaction de dissolution, le terme $k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n$ peut être normalisé à 1 dans l'équation IV-29 (Marty, 2006):

$$V_d = 1 - \exp\left(\frac{-A_f^1(T)}{RT}\right) \quad (\text{eq.IV-30})$$

Ainsi, la vitesse de réaction normalisée peut être tracée en fonction de l'affinité chimique (Fig. IV-1). On constate que l'influence de l'affinité chimique sur la vitesse de dissolution est négligeable pour des valeurs d'affinité chimique élevées correspondant à un état loin de l'équilibre (Fig. IV-1). En revanche, pour une affinité chimique inférieure à $10\,000 \text{ J mol}^{-1}$ ou encore une valeur du $\ln(Q/K)$ supérieur à -3, la vitesse de réaction diminue sensiblement.

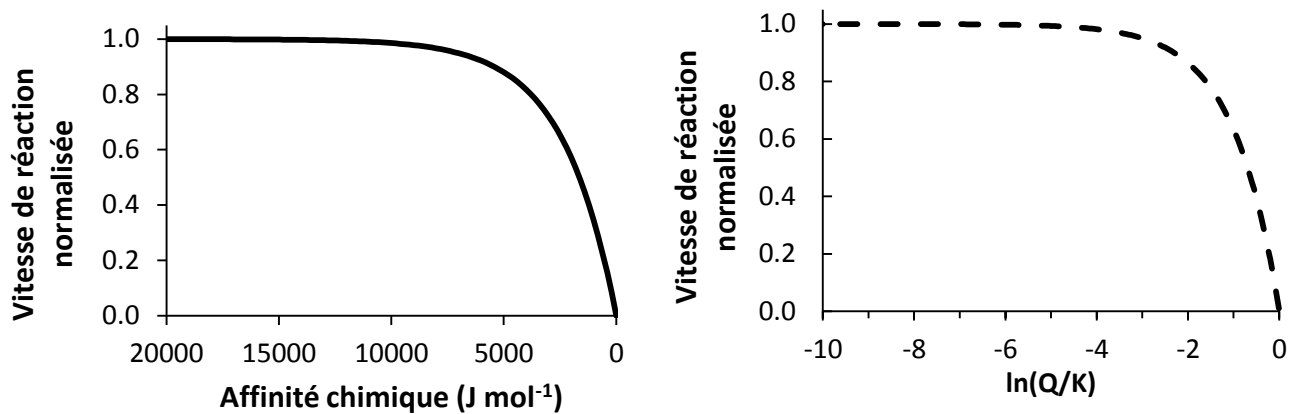


Fig. IV-1 : vitesse de réaction normalisée à 10°C en fonction de (a), l'affinité chimique, modifié de Marty et al 2006 et (b) du logarithme de indice de saturation (Q/K).

4.2 Constante intrinsèque de dissolution (k_d)

Les vitesses de dissolution mesurées en laboratoire sont généralement normalisées par rapport à la surface du minéral et exprimées en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Loin de l'équilibre de la réaction, leur variation en fonction du pH va permettre de déterminer les constantes cinétiques intrinsèques de chaque minéral ainsi que les ordres de réactions utilisées pour les différentes simulations de cette étude.

4.2.1 Constantes cinétiques : exemple de l'Albite

Les variations de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH ont été mesurées par (Chou and Wollast, 1984, 1985) à 25°C (Fig. IV-2). Elles peuvent être regroupées en trois différents domaines qui varient linéairement avec le pH. Pour des solutions acides, elles vont donc dépendre de l'ion H^+ et pour des solutions basiques, des ions OH^- .

Dans ce cas, pour chaque domaine de pH, loin de l'équilibre thermodynamique et pour une température de 25°C, l'équation IV-29 appliquée à l'albite s'écrit alors:

$$\begin{aligned}
 V_d &= 10^{-9.75} \cdot S_{Alb} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.45} & \text{pH} < 4.5 \\
 V_d &= 10^{-11.8} \cdot S_{Alb} & 4.5 < \text{pH} < 8 \\
 V_d &= 10^{-9.84} \cdot S_{Alb} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.3} & \text{pH} > 8
 \end{aligned}
 \tag{eq.IV-31}$$

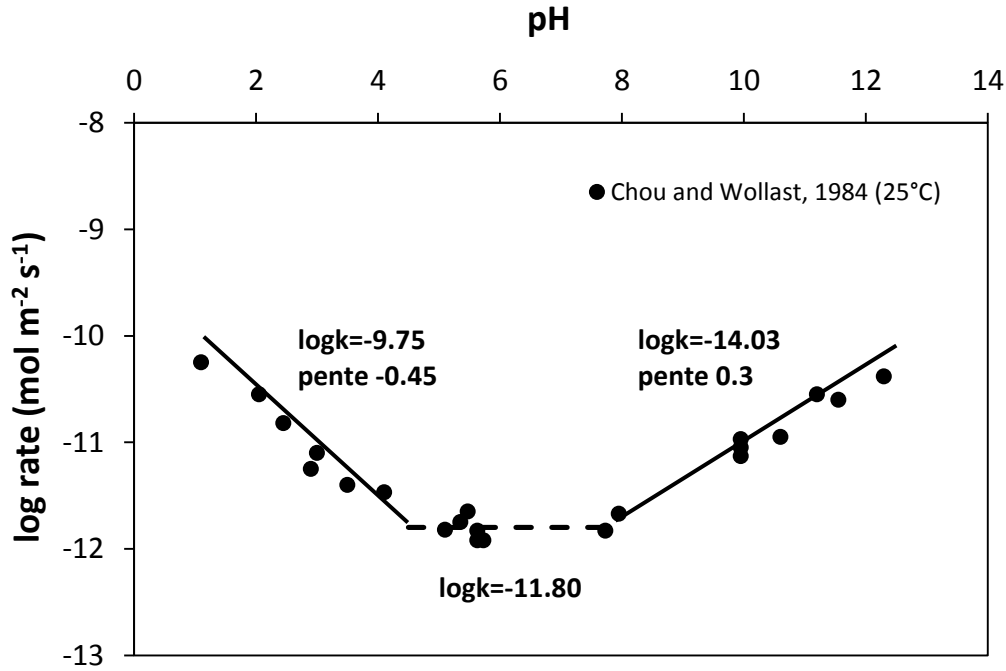


Fig. IV-2 : variation de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH. Les données sont issues de l'étude de (Chou and Wollast, 1984, 1985).

Dans le code KIRMAT, les vitesses de dissolution sont exprimées en fonction de la concentration de l'ion H^+ (en mol an^{-1}). On obtient donc pour chaque domaine de pH, loin de l'équilibre à 25°C:

$$V_{d \text{ alb.}} = k_{d \text{ alb.}} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot [H^+]^n \quad (\text{eq.IV-32})$$

Sous forme de logarithme :

$$\log(V_{d \text{ alb.}}) = \log(k_{d \text{ alb.}}) + \log(S_{\text{alb.}}) + n \log[H^+] \quad (\text{eq.IV-33})$$

Et dans le cas d'une surface réactive de l'albite égale à 1 m^2 , en exprimant la concentration des protons en fonction du pH :

$$\log(V_{d \text{ alb.}}) = \log(k_{d \text{ alb.}}) - n \cdot \text{pH} \quad (\text{eq.IV-34})$$

La relation linéaire observée (Fig. IV-2) est vérifiée et la constante intrinsèque de dissolution de l'albite et l'ordre de réaction n peuvent être déterminées graphiquement, celles-ci étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

$$\begin{aligned} V_d &= 5,61 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{Alb}} \cdot [H^+]^{0.45} & \text{pH} < 4.5 \\ V_d &= 5.00 \times 10^{-5} \cdot S_{\text{Alb}} & 4.5 < \text{pH} < 8 \\ V_d &= 2.94 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{Alb}} \cdot [H^+]^{-0.3} & \text{pH} > 8 \end{aligned} \quad (\text{eq.IV-35})$$

Où les vitesses de dissolution de l'albite V_d et les constantes intrinsèques de dissolution sont respectivement exprimées en mol an^{-1} et $\text{mol m}^{-2} \text{an}^{-1}$ pour une température de 25°C.

4.2.2 Energie d'activation et influence de la température

La valeur de la constante intrinsèque de dissolution $k_d(T)$ est dépendante de la température et peut être exprimée par la loi d'Arrhenius :

$$k_d(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{eq.IV-36})$$

Ou sous la forme logarithmique :

$$\log(k_d(T)) = \log(A) - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (\text{eq.IV-37})$$

Avec A ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) le facteur de fréquence qui représente une barrière de potentiel s'opposant à l'avancement de la réaction et E_a l'énergie d'activation de la réaction. S'appuyant sur l'équation IV-34, la mesure de la constante intrinsèque de dissolution pour un même pH à différentes températures permet de retrouver graphiquement la valeur de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence en traçant le $\log(k_d)$ en fonction de $1/T$. Le facteur $E_a/2.3R$ étant la pente formée par la droite et $\log(A)$ l'ordonnée à l'origine.

La majorité des expériences en laboratoire mesurant les constantes cinétiques des différents minéraux se fait à une température standard de 25°C. Cependant, dans le milieu naturel, les températures peuvent être très variables. A partir de l'équation IV-38 et des énergies d'activation provenant de la littérature, les constantes cinétiques intrinsèques peuvent donc être recalculées pour une autre température :

$$k_d^{283,25} = k_d^{298,15} \cdot e^{-\frac{E_a}{R}(1/283,25 - 1/298,15)} \quad (\text{eq.IV-38})$$

4.3 Surfaces réactives

Les surfaces réactives des minéraux c'est-à-dire les surfaces effectives qui réagissent avec la solution sont des paramètres essentiels pour estimer la vitesse de dissolution des différents minéraux. La détermination précise de ces surfaces reste encore discutable et plusieurs méthodes sont utilisées. Dans la littérature, elles sont le plus souvent mesurées directement par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Basée sur l'adsorption d'une molécule de gaz sur une surface solide, cette mesure (exprimée en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), prend en compte la rugosité de la surface à l'échelle atomique. Une deuxième méthode consiste à calculer une surface géométrique basée sur la morphologie des particules (e.g. Michau (1997)). Cette deuxième méthode a été appliquée dans le cadre de cette étude afin de tenir compte de la géométrie de la porosité dans un tel milieu fracturé et de tester son influence sur la composition chimique des eaux.

4.4 Conclusion

La description des paramètres cinétiques des différents minéraux testés en dissolution permet de prendre en compte l'aspect temporel de ces réactions de dissolution. Cependant, la détermination de ces paramètres présente une part d'incertitude. Basée sur des expérimentations effectuées en laboratoire, les vitesses de dissolution sont généralement surestimées par rapport à celles mesurées sur le terrain (Blum and Stillings, 1995; Drever, 2005; Ganor et al., 2005; White et al., 1996; White and Brantley, 2003).

Dans un milieu sans transport de masse, les vitesses de dissolution vont contrôler l'évolution de la composition chimique des eaux mais également l'arrivée à l'équilibre des différentes phases minérales. En effet, sur la base des constantes thermodynamiques déterminées précédemment, certains minéraux peuvent arriver à saturation et cesser de se dissoudre ou peuvent arriver à l'équilibre et commencer à précipiter au bout d'un certain temps d'interaction entre l'eau et la roche. Cet effet influence à son tour la chimie des eaux créant ainsi un effet de couplage important entre la dissolution et la précipitation.

Pour simuler l'évolution de la composition chimique des eaux à l'échelle d'un bassin versant, il est essentiel de prendre en compte le transport de l'eau qui est un paramètre supplémentaire influençant le temps de contact entre l'eau et la roche et donc la composition chimique des eaux.

5. Transport réactif et effets en retour

Pour prendre en compte le transport de masse, il est dans un premier temps nécessaire de bien caractériser le milieu poreux qui contrôle la circulation des fluides. Par la suite, cette partie a pour objectif de décrire succinctement le transport de masse et les effets en retour pris en compte dans le code KIRMAT(Gérard, 1996; 1998b).

5.1 Caractérisation du milieu poreux et représentation

5.1.1 Volume élémentaire représentatif (V.E.R)

Dans le milieu naturel notamment dans un milieu granitique plus ou moins fracturé et altéré, la complexité de la géométrie du réseau poreux est très importante. Pour rigoureusement rendre compte du transport de masse et des interactions eau/roche, il faudrait étudier le milieu sur plusieurs échelles de grandeur allant de la mesure microscopique à macroscopique de différents paramètres comme la porosité, la perméabilité...etc. En pratique, une caractérisation précise du milieu est très difficile à cause principalement des limites imposées par les différentes méthodes de mesures et d'autre part par le coût important qu'entraîne une telle caractérisation quantitative. Pour modéliser le système, la notion de volume élémentaire représentatif (V.E.R) est alors utilisée, c'est-à-dire qu'on se place à une certaine échelle et que l'on considère que les valeurs mesurées sur un certain volume poreux sont représentatives de l'ensemble du milieu. Cette approximation

correspond en réalité à un changement d'échelle qui a pour effet de moyenner et homogénéiser les propriétés du milieu le rendant ainsi continu.

5.1.2 Grandeurs physiques caractéristiques du milieu poreux

Plusieurs grandeurs physiques permettent de caractériser le milieu poreux à l'échelle du VER. Ces paramètres interviennent dans la quantification des phénomènes de transport de masse.

- *La porosité :*

La porosité totale ω_t correspond au rapport du volume de fluide sur le volume total :

$$\omega_t = \frac{V_{total\ fluide}}{V_{total\ roche}} \quad (eq.IV-39)$$

La porosité cinématique ω_c se définit comme la fraction de la porosité où l'eau libre peut circuler :

$$\omega_c = \frac{V_{circulant}}{V_{total\ roche}} \quad (eq.IV-40)$$

Cette porosité dépend fortement de la structure du réseau poreux et de son interconnexion. Elle va également être le siège du transport par convection et de la dispersion cinématique. Par opposition à la porosité cinématique, la porosité de diffusion est la fraction de porosité occupée par l'eau liée, adsorbée à la surface des minéraux ou présente dans les bras morts du réseau.

$$\omega_d = \frac{V_{immobile}}{V_{total\ roche}} \quad (eq.IV-41)$$

Les mesures de porosité par saturation du milieu poreux (ω) donnent une valeur de porosité représentant la somme de la porosité connectée et de diffusion. Celle-ci est fortement dépendante de l'échelle à laquelle est faite la mesure particulièrement dans un milieu fissuré (Drogue, 1988).

- *La perméabilité intrinsèque (k)*

Elle traduit la capacité du milieu poreux à laisser circuler les fluides. Elle est caractéristique du milieu poreux, indépendante des propriétés du fluide (viscosité, masse volumique) et est généralement exprimée en m^2 ou en Darcy ($1 \text{ Darcy} = 0.987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$). Sa valeur est généralement anisotrope. Identique dans les trois dimensions de l'espace, on parle alors de tenseur de perméabilité $\bar{k}$.

La géométrie des pores ou des fissures et surtout leur connexion contrôle fortement les valeurs de la perméabilité. Pour cette même raison, la perméabilité intrinsèque est très sensible au facteur d'échelle (Schulze-Makuch et al., 1999), en particulier pour les roches fissurées.

- La surface réactive ($m^2 \text{ kg}^{-1}_{H2O}$)

Il s'agit d'un paramètre très important dans la détermination des vitesses de dissolution par les lois cinétiques (Cf. paragraphe 3.1.).

5.2 Loi de Darcy

La loi de Darcy régit l'écoulement stationnaire d'un fluide incompressible au travers d'un milieu poreux sous l'effet d'un gradient hydraulique :

$$Q = A \cdot \vec{V} \cdot \vec{n} = A \cdot \bar{K} \cdot \frac{\Delta H}{L} \quad (\text{eq.IV-42})$$

Avec Q étant le débit exprimé en $m^3 \text{ an}^{-1}$, A la surface de la roche soumise à l'écoulement (m^2) et $\vec{V}$ la vitesse de Darcy ($m_{H2O} \text{ an}^{-1}$). Le gradient hydraulique $\Delta H/L$ est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval (exprimée en m) et L est la longueur de la roche soumise à l'écoulement. $\bar{K}$ est la conductivité hydraulique ($m \text{ an}^{-1}$) quantifiant la capacité d'un aquifère à laisser circuler un fluide sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle est exprimée sous forme tensorielle car généralement anisotrope. Celle-ci dépend d'une part des caractéristiques du milieu poreux notamment de la perméabilité intrinsèque mais également des caractéristiques du fluide (viscosité et masse volumique) :

$$\bar{K} = \frac{\rho \cdot g \cdot \bar{k}}{\mu} \quad (\text{eq.IV-43})$$

μ correspondant à la viscosité dynamique du fluide ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ρ à la masse volumique du fluide et g à l'accélération de la gravité (m s^{-2}).

A partir de la valeur de la vitesse de Darcy, il est possible de définir la vitesse d'écoulement moyenne du fluide v ($m \text{ an}^{-1}$) à l'échelle du VER dans la porosité cinématique (considéré isotrope) par la relation :

$$\vec{v} = \frac{\vec{V}}{\omega_c} \quad (\text{eq.IV-44})$$

5.3 Le transport de masse

Le transport de masse dans le code KIRMAT intègre la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. Ces fonctions requièrent le découpage du système étudié en mailles dont les propriétés physicochimiques doivent être fixées par l'utilisateur.

5.3.1 Effet du maillage

L'introduction du transport de masse nécessite de décrire physiquement les dimensions des mailles modélisées. Leurs sections (m^2) doivent être identiques sur tout le profil mais leurs longueurs (m) peuvent être variables. Le choix du maillage dans la discrétisation de l'espace est important. Celui-ci contrôle directement la résolution spatiale de la formation d'un éventuel front d'altération. La subdivision du profil a donc intérêt à être aussi fine que possible. Cependant en pratique, le choix du maillage est le plus souvent issu d'un compromis entre le degré de résolution et le temps de calcul généré par cette résolution. D'autre part, dans le cas de deux mailles consécutives de même section mais de longueurs différentes, une dilution plus importante dans la maille la plus grande est à prévoir, la quantité d'éléments apportée par le transport restant la même (Marty, 2006).

5.3.2 La convection

La convection se définit par le déplacement des solutés sous l'influence du mouvement de l'eau. Ce transport ne concerne que les éléments contenus dans la porosité cinématique (ω_c). Le flux massique convectif d'un élément chimique dissous est donné par l'expression :

$$\vec{\Phi}_{conv} = C \cdot \vec{V} \quad (\text{eq.IV-45})$$

Avec $\vec{\Phi}_{conv}$ le flux convectif ($\text{mol m}^{-2} \text{an}^{-1}$), C la concentration moyenne de l'élément dissous (mol m^{-3}) et $\vec{V}$ la vitesse de Darcy ($\text{m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{an}^{-1}$). Soit pour un volume élémentaire représentatif (VER) :

$$-\text{div}(C \cdot \vec{V}) = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-46})$$

Dans un système unidimensionnel (KIRMAT), le long d'un axe x parallèle à l'écoulement et normale à la surface S de la maille et pour une vitesse de Darcy constante, on obtient alors l'équation suivante :

$$-V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-47})$$

5.3.3 La dispersion cinématique

La dispersion cinématique est engendrée par l'hétérogénéité du champ de vitesses réel par rapport à la valeur moyenne v définie à l'échelle du VER. La dispersion cinématique s'applique à la fraction mobile du fluide présent dans la porosité cinématique. A l'échelle microscopique, à l'intérieur d'un capillaire, la distribution des vitesses n'est pas uniforme. Elle est maximale au centre du capillaire, les forces d'attraction du solide étant minimales et inversement au bord du capillaire. A une plus grande échelle, la géométrie du réseau poreux fait que le trajet du fluide n'est pas rectiligne mais variable entraînant un étalement longitudinal (dispersion longitudinale) et transversal (dispersion transversale) du champ des vitesses microscopiques locales.

Le flux de dispersion cinématique s'exprime par :

$$\vec{\Phi}_{disp} = -\bar{D} \cdot \text{grad } C \quad (\text{eq.IV-48})$$

Sur le volume du VER :

$$\text{div}(\bar{D} \cdot \text{grad } C) = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-49})$$

$\bar{D}$ est le tenseur de dispersion cinématique, dans les trois directions de l'espace x, y, et z :

$$\bar{D} = \begin{vmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{vmatrix} \quad (\text{eq.IV-50})$$

D_L et D_T étant respectivement le coefficient de dispersions longitudinale et transversale par rapport à l'écoulement.

Dans une direction de l'espace x, normale à la surface S d'un volume élémentaire et parallèle à l'écoulement on obtient :

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-51})$$

Les valeurs des coefficients D_L et D_T dépendent du module de la vitesse de Darcy :

$$D_L = \alpha_L |V| \text{ et } D_T = \alpha_T |V| \quad (\text{eq.IV-52})$$

Avec α_L et α_T les coefficients de dispersion cinématique intrinsèque également nommés dispersivité longitudinale et transversale. Ils ont la dimension d'une longueur (m). Ce sont des paramètres caractéristiques du milieu poreux au même titre que la perméabilité intrinsèque k. La dispersivité est également très sensible à l'échelle de mesure (Gelhar et al., 1992).

5.3.4 La diffusion moléculaire

Du fait de l'agitation moléculaire, un ion tend à se déplacer du milieu où il est le plus concentré vers le milieu où il est le moins concentré, entraînant ainsi une homogénéisation de la concentration de l'élément dans le système. D'après la seconde loi de Fick, la diffusion moléculaire peut se traduire par la relation :

$$\vec{\Phi}_{diff} = -D_0 \cdot \text{grad } C \quad (\text{eq.IV-53})$$

Avec Φ_{diff} le flux généré par la diffusion moléculaire et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre. Ce dernier dépend de la nature de l'ion, de la température, de la pression et de la composition de la solution. Dans le milieu poreux, la présence de matrice entraîne un ralentissement de la diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion moléculaire effective (D) est donc plus faible que celui en eau libre (D_0).

Ces deux coefficients de diffusion sont notamment reliés par la tortuosité du milieu poreux (τ) (sans unité) d'après Berner (1980) :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{\tau^2} \quad (\text{eq.IV-54})$$

Le flux d'éléments transportés par diffusion (Φ_{diff}) en milieu poreux est défini par :

$$\vec{\Phi}_{diff} = -\omega_t \cdot D \cdot \text{grad } C \quad (\text{eq.IV-55})$$

Pour un volume élémentaire représentatif :

$$\text{div}(\omega_t \cdot D \cdot \text{grad } C) = \omega \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-56})$$

La diffusion moléculaire agit à la fois dans la porosité cinématique (ω_c) et la porosité de diffusion ($\omega_d = \omega_t - \omega_c$). Gérard (1996) fait intervenir les deux porosités dans les équations de transport de masse considérant des coefficients effectifs D_1 et D_2 différents :

$$\text{div}(\omega_c \cdot D_1 \cdot \text{grad } C_1 + (\omega_t - \omega_c) \cdot D_2 \cdot \text{grad } C_2) = \omega_c \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega_t - \omega_c) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-57})$$

Avec D_1 et C_1 le coefficient de diffusion et la concentration de l'élément dans la porosité cinématique, D_2 et C_2 étant le coefficient de diffusion et la concentration dans la porosité de diffusion. De plus, en première approximation la tortuosité des deux porosités est considérée comme identique signifiant que D_1 et D_2 sont égaux, désigné D par la suite. Gérard (1996) en déduit la relation :

$$\text{div}(\omega_t \cdot D \cdot \text{grad } C_2 + \omega_c \cdot D \cdot (\text{grad } C_1 - \text{grad } C_2)) = \omega_t \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} + \omega_c \cdot \left(\frac{\partial C_1}{\partial t} - \frac{\partial C_2}{\partial t} \right) \quad (\text{eq.IV-58})$$

Sous forme différentielle en considérant la diffusion moléculaire dans une seule direction de l'espace x , parallèle à l'écoulement :

$$\omega_t \cdot D \cdot \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \omega_c \cdot D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \right) = \omega_t \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} + \omega_c \cdot \left(\frac{\partial C_1}{\partial t} - \frac{\partial C_2}{\partial t} \right) \quad (\text{eq.IV-59})$$

5.3.5 Flux total transporté

Le flux total transporté d'un élément conservatif Φ_T se traduit par la somme des effets des différents mécanismes de transport (Gérard, 1996):

$$\vec{\Phi}_T = \vec{\Phi}_{conv} + \vec{\Phi}_{disp} + \vec{\Phi}_{diff} \quad (\text{eq.IV-60})$$

Pour une direction de l'espace (x), parallèle à l'écoulement et orthogonale à la surface S du VER, avec une vitesse de Darcy V, l'expression du flux total également appelé équation de convection dispersion devient :

$$D^* \cdot \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right) + (\omega_t - \omega_c) \cdot D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \right) - V \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} = \omega_c \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega_t - \omega_c) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad (\text{eq.IV-61})$$

Avec :

$$D^* = \omega_c \cdot D + \alpha_L \cdot V \quad (\text{eq.IV-62})$$

5.4 Principe du modèle KIRMAT

Afin de résoudre les équations définissant le bilan du transport de masse et le bilan du flux géochimique, un découpage dans le temps et dans l'espace est nécessaire. Le profil est donc divisé en un ensemble de mailles (ou volume élémentaire représentatif) définies par leur longueur et leur section. Un ensemble de mailles contigües identiques peut être regroupé en une zone. Les paramètres fournis à KIRMAT peuvent ainsi être globaux (sur tout le profil) ou locaux (sur toutes les mailles d'une zone). Les conditions initiales en tout point de l'espace et les conditions aux limites doivent également être définies. La résolution de l'équation de convection dispersion est effectuée par une approche directe et une méthode numérique Eulérienne des différences finies (Gérard, 1996). Le modèle intègre les lois cinétiques de dissolution/précipitation mais garde la possibilité de traiter les phases minérales précipitées à l'équilibre thermodynamique. Les équations de bilan entre les réactions chimiques et celles du transport de masse associées sont résolues grâce à un algorithme à un pas, c'est-à-dire que les deux flux sont résolus simultanément. A l'intérieur d'une maille, une double perturbation de l'équilibre peut avoir lieu, induite par le transport de masse et/ou par réaction géochimique (dissolution et/ou précipitation). KIRMAT calcule alors la variation de quantité pour chaque élément (Fig. IV-3).

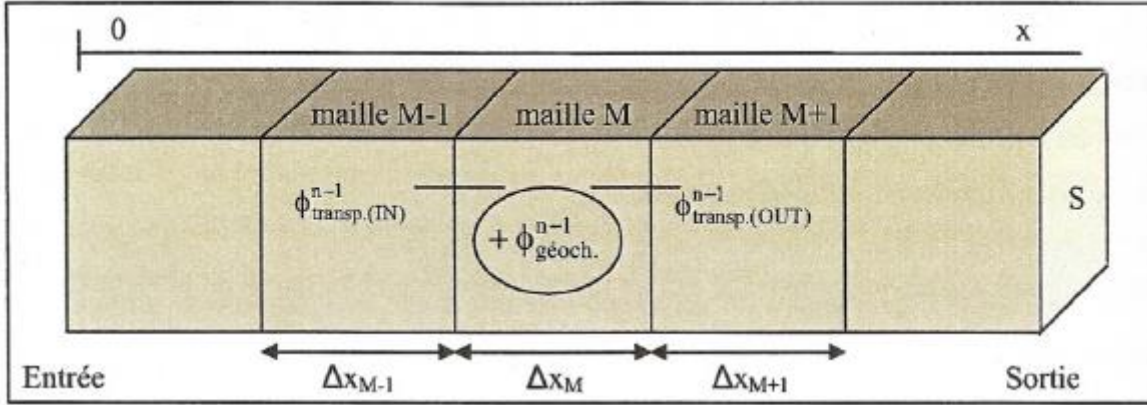


Fig. IV-3 : Représentation schématique de la perturbation dans le modèle KIRMAT (Gérard, 1996). Dans une maille M et pour un élément e, l'accumulation dans le fluide $\Delta m_e / \Delta t$ est égale à la somme entre le flux géochimique ($\phi_{géochem.}^{n-1}$) et la différence des flux entrant et sortant $\phi_{transport}^{n-1} = \phi_{transp(OUT)}^{n-1} - \phi_{transp(IN)}^{n-1}$.

Pour une maille M, la perturbation s'exprime par l'équation :

$$\frac{\Delta m_e}{\Delta t} = \phi_{transport}^{n-1} + \alpha_e \cdot \phi_{géochem.}^{n-1} \quad (\text{eq.IV-63})$$

Avec Δm_e (mole $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$) la variation de la concentration d'un élément chimique e, α_e le coefficient stœchiométrique de l'élément e, $\phi_{géochem.}^{n-1}$ ($\text{mol kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}} \text{T}^{-1}$) est le flux géochimique et $\phi_{transport}^{n-1}$ ($\text{mol kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}} \text{T}^{-1}$) la différence entre le flux sortant $\phi_{transp(OUT)}^{n-1}$ et entrant $\phi_{transp(IN)}^{n-1}$ par unité de temps.

5.5 Effets en retour

Le code KIRMAT a l'avantage d'intégrer un certain nombre d'effets en retour permettant de suivre l'évolution de différents couplages se déroulant durant les interactions eau/roche.

5.5.1 Evolution de la porosité

La dissolution et/ou la précipitation des minéraux au cours du temps va engendrer une variation du bilan volumique à l'intérieur d'une maille donnée. Pour quantifier cette modification, la variation du bilan volumique relatif pour un kilogramme d'eau ($\Delta B_{VR}, \text{m}^3 \text{kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$) est calculée pour un incrément n, faisant la différence entre les volumes précipités et dissous (Gérard, 1996). La valeur de la variation absolue est ensuite obtenue à partir de la masse d'eau dans la maille considérée et donc à partir de la porosité de l'incrément précédant :

$$\Delta B_{VA}^n = \Delta B_{VR}^n \cdot (1000 \cdot S \cdot \Delta x \cdot \omega^{n-1}) \quad (\text{eq.IV-64})$$

Où ΔB_{va} est le bilan volumique absolu (m^3), S la surface de contact de la maille avec les mailles adjacentes (m^2), Δx correspond au pas d'espace et ω la porosité. La nouvelle valeur du bilan volumique absolu est obtenue par :

$$B_{VA}^n = B_{VA}^{n-1} + \Delta B_{VA}^n \quad (\text{eq.IV-65})$$

Enfin la nouvelle porosité est calculée à partir de la porosité de l'incrément n-1 :

$$\omega^n = 1 - \left[\frac{S \cdot \Delta x \cdot (1 - \omega^{n-1}) + B_{VA}^n}{S \cdot \Delta x} \right] \quad (\text{eq.IV-66})$$

5.5.2 Evolution de la perméabilité intrinsèque

La relation utilisée dans le code KIRMAT qui relie la perméabilité intrinsèque (k , m^2) à différents paramètres caractéristiques du milieu poreux comme la porosité est une équation de type Carman-Kozeny d'après (Guéguen and Palciauskas, 1992) :

$$k = \frac{C_0}{\tau^2} \cdot \left(\frac{\omega^3}{(1 - \omega)^2 \cdot S_s^2} \right) \quad (\text{eq.IV-67})$$

Où C_0 est la constante expérimentale de l'équation Carman-Kozeny ; elle est calculée dans le modèle à partir de la perméabilité intrinsèque initiale fournie par l'utilisateur. S_s est la surface spécifique du milieu poreux par unité de volume du solide (m^{-1}).

Cette équation est modifiée par Gérard (1996) remplaçant la tortuosité par son expression en fonction de la porosité et du facteur de cimentation C (sans unité). A l'incrément n , l'équation suivante est alors utilisée :

$$k^n = C_0 \cdot \left[\omega^{(C-1)} \cdot \left(\frac{\omega^3}{(1 - \omega)^2 \cdot S_s^2} \right) \right]^n \quad (\text{eq.IV-68})$$

Il est intéressant de noter que le calcul de la nouvelle perméabilité dépend essentiellement de l'évolution de la porosité du milieu et donc des différentes interactions eau/roche.

La surface spécifique est initialement déterminée à partir de la somme des surfaces réactives des différents minéraux présent dans la maille.

$$S_s = \frac{\rho \cdot \omega}{1 - \omega} \sum S_m^{\text{réactive}} \quad (\text{eq.IV-69})$$

S_m , la surface réactive est exprimée en $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ et la masse volumique ρ en kg m^{-3} .

5.5.3 Evolution de la vitesse de Darcy

Un effet en retour sur la vitesse de Darcy peut également être appliqué grâce à la variation de la perméabilité au cours du temps. La valeur minimale de la perméabilité parmi celles calculées sur l'ensemble du profil à l'incrément n est retenue pour calculer la nouvelle vitesse de Darcy :

$$V_{\min i}^n = V_{\min i}^{n-1} \cdot \left(\frac{k_{\min i}^n}{k_{\min i}^{n-1}} \right) \quad (\text{eq.IV-70})$$

L'évolution de la vitesse de Darcy modifiera le flux apporté par le transport. Une diminution de sa valeur peut entraîner une arrivée à l'équilibre des phases minérales primaires ou secondaires plus rapidement dans le profil. Inversement, si la vitesse d'écoulement du fluide augmente les phases minérales auront tendance à s'éloigner de l'équilibre.

5.5.4 Evolution de la surface réactive

L'évolution de la surface réactive au cours du temps est un paramètre important puisqu'elle intervienne dans la détermination des vitesses de dissolution des phases minérales et contrôle donc en partie le flux géochimique. Dans le modèle KIRMAT, (Gérard, 1996) propose d'estimer la variation de la surface réactive d'un minéral à partir de la variation de la proportion volumique du minéral et de l'évolution de la porosité :

$$S^n = S^{n-1} \cdot \left(\frac{\omega^{n-1}}{\omega^n} \right) \cdot \left(\frac{X^n}{X^{n-1}} \right)^{2/3} \quad (\text{eq.IV-71})$$

Avec X la fraction volumique d'un minéral par unité de volume de roche et S la surface réactive ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$).

Dans le cas d'une diminution de la fraction volumique d'un minéral au cours du temps ($X^n < X^{n-1}$) engendrée par exemple par sa dissolution combinée à une ouverture de la porosité au cours du temps ($\omega^n > \omega^{n-1}$), la surface réactive du minéral va avoir tendance à diminuer.

6. Conclusion

Le code de calcul KIRMAT combine à la fois les équations de dissolution/précipitation contrôlant le flux géochimique et les équations de transport de masse intégrant la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion. Il permet non seulement de suivre l'évolution de la composition chimique des eaux le long d'un trajet dans une certaine roche, mais il fournit également une analyse qualitative et quantitative des différentes transformations minéralogiques pouvant intervenir dans les processus d'altération. Basé sur cette quantification, l'évolution de la porosité est recalculée pour chaque incrément de calcul. Différents effets en retour sur la perméabilité intrinsèque, la vitesse de

Darcy et les surfaces réactives des minéraux qui sont étroitement liées à la porosité peuvent également être pris en compte dans les différentes simulations. Les modèles hydrogéochimiques comme KIRMAT sont donc des outils pertinents pour essayer de mieux comprendre les variations de la composition chimique des eaux notamment à l'échelle d'un bassin versant car ils donnent directement accès aux différents couplages qui existent entre la dissolution des minéraux primaires, la précipitation des phases secondaires comme les argiles et le transport. Une telle modélisation nécessite à la fois une bonne connaissance de la composition chimique des eaux du bassin mais également une bonne caractérisation minéralogique et des propriétés physiques de la roche.

Chapitre V

Caractérisation du système profond

1. Introduction

Dans l'optique de la modélisation des eaux de forages et des eaux de sources, la caractérisation de la composition chimique des eaux ainsi que la caractérisation de la minéralogie et des propriétés physiques de la roche est indispensable. Dans le cadre cette étude, la caractérisation minéralogique du granite s'appuie essentiellement sur l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X ainsi que sur l'analyse de la composition chimique de la roche totale de 15 échantillons qui ont été prélevés le long des deux forages carotté F-HUR et F-HEI (11 proviennent du forage F-HUR et 4 du forage F-HEI). Sur la base de ces analyses et celles de la composition chimique des minéraux séparés effectuées lors d'études antérieures (Gagny, 1968; Wyns, 2012), la quantification des assemblages minéralogiques a pu être déterminée grâce à un calcul de norme (chapitre II). Le résultat des analyses chimiques et du calcul de norme est présenté dans ce chapitre ainsi que différents paramètres physiques caractérisant la roche comme la porosité et la perméabilité. Ces mesures ont été effectuées sur une série différente d'échantillons dans le cadre du programme "Caractérisation par forages d'aquifères de socle dans les Vosges".

La caractérisation de la composition chimique des eaux des forages a déjà été en partie abordée dans le chapitre II, cependant les variations temporelles et spatiales des eaux profondes n'ont pas été étudiées en détails. Cette analyse sera complétée par des tests de saturation des différents minéraux identifiés dans les échantillons carottés.

Enfin, grâce aux valeurs de perméabilité mesurées le long des forages, une modélisation hydrologique simple a pu être construite pour contraindre au premier ordre les flux d'eau à l'échelle du bassin versant.

2. Caractérisation du granite à partir des échantillons carottés

2.1 Le profil F-HUR

Aucune analyse de la composition chimique du grès n'a été effectuée. Seul des mesures de porosité et de perméabilité intrinsèque ont été réalisées au niveau de cette couche. Comme attendu pour ce type de roche sédimentaire, la porosité est relativement élevée avec une valeur moyenne de 15.8 % $\pm$ 3.4 pour 9 échantillons. La perméabilité intrinsèque mesurée pour deux échantillons est également relativement élevée, comprise entre 1.22×10^{-14} et $6.53 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ (ANNEXE 2a).

Dans le cas des roches granitiques, la composition chimique des échantillons est relativement contrastée le long du profil F-HUR. Selon l'élément chimique considéré, les variations observées avec la profondeur sont également très différentes (Fig. V-1). Les concentrations des éléments relativement immobiles comme le Ti ou le Zr sont globalement homogènes sur les 140 premiers mètres contrastant avec les échantillons les plus profonds (F-HUR50 et F-HUR53) qui sont caractérisés par des concentrations beaucoup plus faibles. Cette différence s'explique par la présence d'un granite au faciès légèrement différent du granite porphyroïde et identifié comme étant un granite à grain fin par (Wyns, 2012).

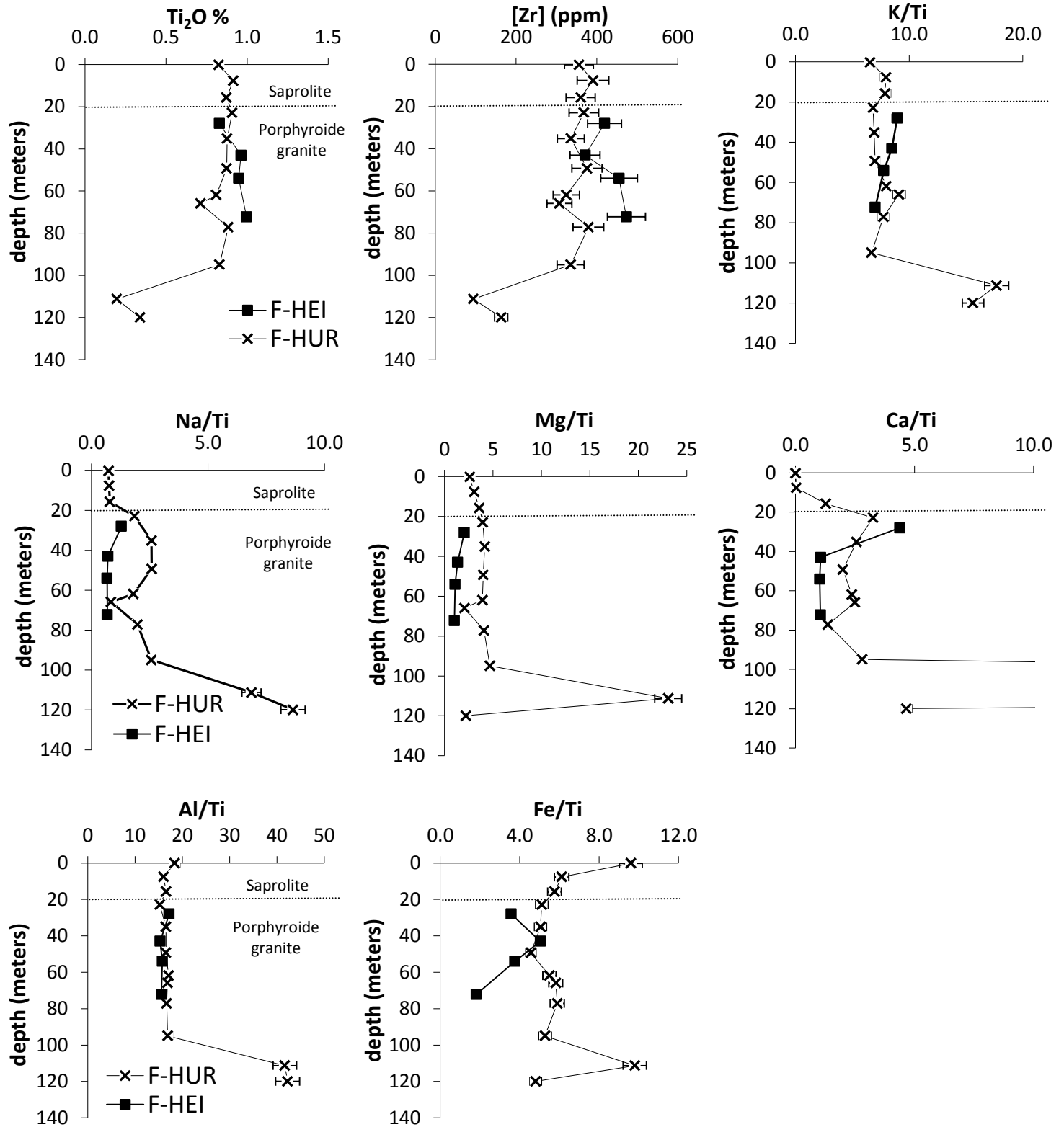


Figure V-1 : composition chimique des roches carottées le long des forages F-HUR et F-HEI en fonction de la profondeur qui sépare les échantillons de la limite entre la couche de grès et de saprolite. La couche de grès étant d'une épaisseur différente pour les deux forages, la profondeur de référence de valeur nulle est définie par la limite entre la couche de grès et de saprolite afin de rendre comparable la profondeur des échantillons des deux forages.

Les concentrations des éléments plus mobiles comme le calcium, le magnésium et le sodium normalisées au titane sont les plus faibles dans l'arène granitique comparée au granite porphyroïde suggérant un appauvrissement de ces éléments dans cette couche (Fig. V-1). A l'inverse, l'arène granitique est enrichie en fer et dans une moindre mesure en aluminium et silice par rapport au granite porphyroïde. La saprolite montre donc une nette différenciation chimique avec le granite porphyroïde. Dans le détail, la saprolite est également caractérisée par une nette évolution de la composition chimique en fonction de la profondeur ce qui se traduit dans la quantification de l'assemblage minéralogique (Tableau V-1). Le calcium est complètement lessivé dans la partie supérieure de la saprolite. La norme ne permet plus de faire apparaître des minéraux contenant du calcium comme l'amphibole ou l'anorthite qui sont présents dans le granite porphyroïde. La fraction volumique des minéraux primaires comme l'apatite, le feldspath et la biotite augmente avec la profondeur avant de se stabiliser autour de valeurs proches de celles du granite porphyroïde. Parallèlement à ces variations, la fraction volumique des phases secondaires comme les oxydes de fer, la kaolinite et l'illite diminue avec la profondeur. La fraction volumique de la smectite est quant à elle faible au sommet du profil et tend à augmenter en profondeur. Seules les teneurs en sodium sont constantes tout le long du profil ce qui se traduit dans le calcul de la norme par une fraction volumique de l'albite constante mais relativement faible par rapport aux valeurs du granite porphyroïde (Tableau V-1 et V-2). Bien que seuls deux échantillons aient été mesurés dans la saprolite, la porosité est bien supérieure à celle du granite, diminuant vers la profondeur de 16.5 % à 10.6 % (ANNEXE 2a). En accord avec les observations macroscopiques et minéralogiques (Wyns, 2012), les résultats obtenus suggèrent que la composition chimique et minéralogique de la saprolite est le résultat d'une altération relativement intense du granite porphyroïde sous-jacent incluant une illitisation significative des feldspaths et de la biotite dans les premiers mètres du profil. La composition minéralogique du granite porphyroïde du Ringelbach recalculée (Tableau V-2) est très similaire à celle calculée pour le granite des crêtes par (Gagny, 1968) avec cependant une fraction volumique du quartz plus élevée et une fraction volumique de l'amphibole globalement plus faible (Tableau V-2). Le rapport des fractions volumiques Anorthite/Albite, c'est-à-dire les rapports des deux pôles de la solution solide du plagioclase varient entre 5 % et 30 % ce qui est également cohérent avec les estimations de (Gagny, 1968). Le long du profil, les fractions volumiques du feldspath, du quartz, de la biotite et de l'albite ne varient pas significativement contrairement aux minéraux contenant du calcium comme l'anorthite et l'amphibole. Cette variabilité peut être partiellement induite par l'incertitude liée au calcul de la norme et notamment à la proportion réelle de dolomite présente dans roche qui a été fixée arbitrairement à 1 %. Enfin, l'analyse des fractions fines par diffraction des rayons X (ANNEXE 2b) indique également la trace d'argiles essentiellement de type illite et smectite qui n'ont pas pu être prises en compte dans le calcul de norme ce qui pourrait expliquer le léger excès d'aluminium observé pour la plupart des échantillons.

	Depth (meters)	QUARTZ	K-FELDSPAR	ALBITE	BIOTITE	AMPHIBOLE	ANORTHITE	APATITE	IRON OXIDE	KAOLINITE	ILLITE	SMECTITE	TiO ₂	TOTAL
F-HUR 17	28.27	32.4	16.6	5.6	9.6	0.0	0.0	0.2	3.4	3.7	27.0	1.6	0.3	100.0
F-HUR 21	35.75	27.6	29.4	6.1	15.6	0.0	0.0	0.3	1.4	2.3	15.9	1.3	0.2	100.0
F-HUR 24	43.81	29.5	26.8	5.7	15.0	0.0	0.6	1.3	0.9	0.3	10.8	9.1	0.1	100.0

Tableau V-1 : résultats du calcul de norme des échantillons prélevés dans la couche de saprolite le long du forage F-HUR.

	Depth (meters)	QUARTZ	K-FELDSPAR	ALBITE	BIOTITE	AMPHIBOLE	ANORTHITE	APATITE	IRON OXYDE	DOLOMITE	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	TOTAL	An/Ab
F-HUR 26	50.97	25.2	27.2	14.8	20.7	2.1	6.6	1.4	0.2	1.0	0.8	0	0	100.0	30.72
F-HUR 29	63.21	22.8	27.0	19.9	19.5	4.5	3.3	1.4	0.1	0.0	1.5	0	0	100.0	14.37
F-HUR 33	77.39	26.3	26.9	19.9	19.7	2.2	0.5	1.3	0.0	1.0	2.1	0	0	100.0	2.33
F-HUR 36	89.96	29.2	30.6	13.0	18.7	1.6	2.2	1.3	0.4	1.0	2.0	0	0	100.0	14.35
F-HUR 41	105.25	26.9	31.3	15.5	20.5	0.0	0.9	1.4	0.7	0.0	2.3	0	0.5	100.0	5.48
F-HUR 46	123.02	26.3	24.7	18.9	18.3	5.7	1.5	1.3	0.1	1.0	2.2	0	0	100.0	7.18
F-HUR 53	148.53	31.0	31.4	25.8	3.5	0.0	5.5	0.1	0.5	1.0	1.1	0.1	0	100.0	17.44

Tableau V-2 : résultats du calcul de norme des échantillons de granite prélevés le long du forage F-HUR.

	Depth (meters)	QUARTZ	K- FELDSPAR	ALBITE	BIOTITE	AMPHIBOLE	ANORTHITE	APATITE	IRON OXYDE	ILLITE	MONTMORILLONITE	KAOLINITE	TiO ₂	DOLOMITE	CALCITE	CaO	TOTAL
F-HUR 38	94.01	38.2	29.6	5.3	7.1	0.0	0.0	1.1	1.5	15.6	0.0	0.0	0.3	0	0	1.3	100.0

Tableau V-3 : résultats du calcul de norme des échantillons prélevés dans la zone de brèche de faille dans le forage F-HUR.

	Depth (meters)	QUARTZ	K-FELDSPAR	ALBITE	BIOTITE	AMPHIBOLE	ANORTHITE	APATITE	IRON OXYDE	DOLOMITE	CALCITE	MnO	TOTAL	An/Alb
F-HUR 50	139.35	16.6	19.7	12.1	4.5	0.0	4.5	0.1	0.6	19.9	21.5	0.4	100.0	27.3

Tableau V-4 : résultats du calcul de norme des échantillons prélevés au niveau d'une géode de calcite dans le granite fin du forage F-HUR.

	Depth (meters)	QUARTZ	K- FELDSPAR	ALBITE	BIOTITE	AMPHIBOLE	ANORTHITE	APATITE	IRON OXYDE	ILLITE	MONTMORILLONITE	KAOLINITE	TiO ₂	DOLOMITE	CALCITE	P ₂ O ₅	TOTAL
F-HEI 1	101.99	20.6	35.6	9.1	5.0	0.0	0.0	1.2	1.0	5.6	16.0	0.0	0.4	1.0	4.3	0.0	100.0
F-HEI 5	117.00	25.6	39.8	6.0	5.3	0.0	0.0	1.6	2.1	19.2	0.0	0.0	0.5	0.02	0.0	0.0	100.0
F-HEI 7	128.02	29.0	35.2	5.6	1.8	0.0	0.0	1.0	1.7	22.3	0.0	1.4	0.6	1.0	0.0	0.3	100.0
F-HEI12	146.25	30.4	31.8	6.0	1.3	0.0	0.0	0.6	0.8	23.9	0.0	2.6	0.6	1.0	0.0	0.9	100.0

Tableau V-5 : résultats du calcul de norme des échantillons prélevés le long du forage F-HEI.

La valeur moyenne de la porosité mesurée dans le granite porphyroïde est de $2.65 \% \pm 1.71$ avec un minimum de 0.51% et un maximum de 7.2% (ANNEXE 2a). La perméabilité intrinsèque est exponentiellement corrélée avec la porosité dans le profil F-HUR ($r^2 = 0.80$). Les valeurs mesurées sont très variables s'étalant sur plusieurs ordres de grandeur de 6.95×10^{-23} jusqu'à $2.85 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ avec une valeur moyenne de $9.71 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ (ANNEXE 2a).

Les échantillons F-HUR 38 et F-HUR 50 respectivement prélevés dans une zone de brèche et dans une zone minéralisée présentent des caractéristiques distinctes comparées au granite porphyroïde. Dans la zone minéralisée, le granite peut contenir jusqu'à 40% de carbonates d'après le calcul de norme (Tableau V-4). Les observations macroscopiques indiquent que ces minéraux colmatent le réseau de fractures (Wyns, 2012). La zone de brèche est appauvrie en certains éléments mobiles (Mg, Na) mais également enrichie en silice et en potassium par rapport au granite porphyroïde (Fig. V-1). Cela explique l'importance de la fraction volumique du quartz et les faibles valeurs trouvées pour l'albite et la biotite (Tableau V-3).

2.2 Le profil F-HEI

Le granite échantillonné le long du profil F-HEI correspond au même granite que le granite porphyroïde du forage F-HUR (Wyns, 2012). Cela est confirmé par le spectre étendu des terres rares normalisé à la croûte continentale (Fig. V-2).

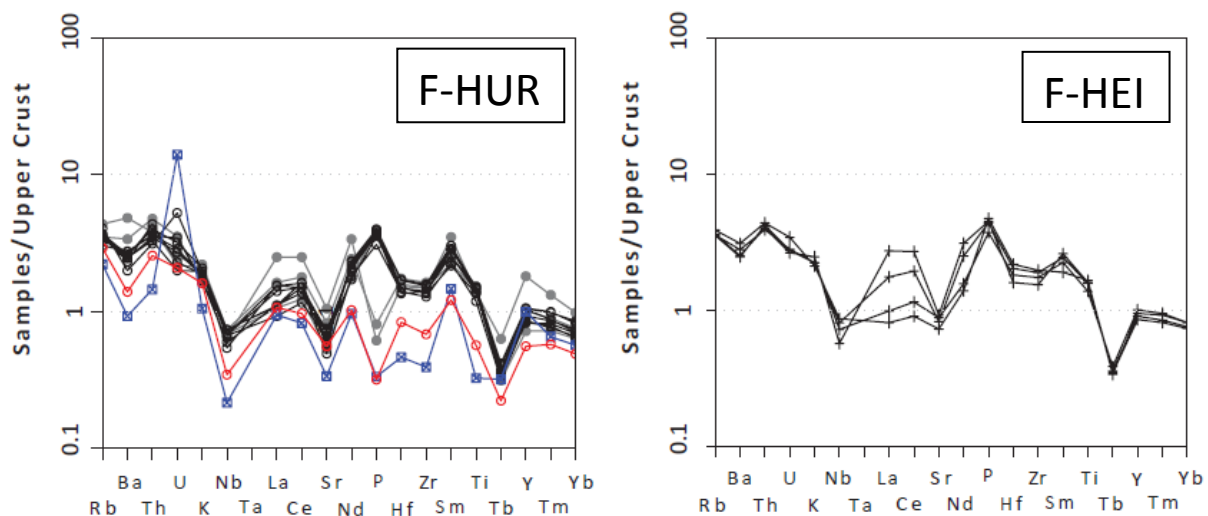


Figure V-2 : spectre des terres rares étendu normalisé à la croûte continentale (Taylor and McLennan, 1985) pour les échantillons prélevés le long du forage F-HUR (à gauche). Les figurés noirs représentent le granite porphyroïde, en gris les échantillons prélevés dans la saprolite, en rouge l'échantillon prélevé dans la brèche de faille (F-HUR 38) et en bleu l'échantillon prélevé au niveau de la géode de calcite (F-HUR 50). A droite, les échantillons de granite porphyroïde fissurés et altérés prélevés dans le forage F-HEI.

Cependant, d'après les observations microscopiques et macroscopiques, le granite prélevé dans le forage F-HEI est beaucoup plus altéré et fracturé que le granite du forage F-HUR (Fig. II-2). En accord

avec ces observations, la porosité mesurée est d'une part significativement plus élevée avec une valeur moyenne de $9.11 \% \pm 4.16$. La seule valeur de perméabilité mesurée ($2.15 \times 10^{-15} \text{ m}^2$) est également supérieure à celles du granite F-HUR. D'autre part, les concentrations de Na, Ca, et Mg et les rapports de ces concentrations normalisées au titane sont plus faibles dans le granite F-HUR (Fig. V-1). Cette différence suggère un appauvrissement de ces éléments confirmant ainsi l'idée d'un lessivage plus ou moins important par l'action des processus d'altération. Les fractions volumiques calculées pour les minéraux primaires comme la biotite et l'albite sont donc logiquement plus faibles comparées à celles du granite porphyroïde moins altéré du forage F-HUR (Tableau V-5). De plus, d'autres minéraux comme l'amphibole et l'anorthite ne peuvent pas être formés par le calcul de norme. A l'inverse, la concentration du K et du rapport K/Ti est plus élevée dans le granite F-HEI, expliquant la proportion volumique de feldspath potassique relativement importante. La fraction volumique des argiles (illite, smectite et kaolinite) est importante puisqu'elle représente environ 20 % du volume total de la roche. Enfin, bien que la dolomite soit un minéral très réactif, celle-ci est détectée par la diffraction des rayons X et présente dans le granite F-HEI.

3. Caractérisation de la composition chimique des eaux de forages

Plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées depuis 2006 jusqu'en 2010 (Chapitre II). Dans le cas des eaux du forage F-HUR, des eaux diluées injectées dans le puits pendant le forage semblent encore impacter la composition chimique pour les premières dates d'échantillonnage. De ce fait, les eaux présentées dans ce chapitre sont uniquement des eaux prélevées après une vidange complète des puits où toute trace de pollution résiduelle est écartée. Dans le cas du forage F-HEI, les premières analyses des eaux ont montré une forte pollution liée à la fuite de laitier pendant les opérations de forage, le pH des eaux allant jusqu'à une valeur de 11. Seuls les échantillons prélevés en cours de long pompage et les échantillons les plus profonds sont donc considérés comme représentatifs d'une eau non polluée. L'évolution temporelle de l'ensemble des eaux de forages et la chronologie des différentes opérations effectuées dans les puits sont présentées en ANNEXE 1c et 1d.

3.1 Les eaux de grès du forage F-HEI2

Tout comme les eaux de surfaces la composition chimique des eaux de forages est avant tout dépendante de la lithologie. Dans le puits F-HEI2 exclusivement creusé dans l'aquifère gréseux, les eaux de grès sont caractérisées par un pH légèrement acide variant de 6.3 à 6.7, une faible alcalinité entre $0.033 \text{ mmol L}^{-1}$ et $0.066 \text{ mmol L}^{-1}$ (Fig. V-3). Les caractéristiques chimiques de ces eaux sont très similaires à celle de la source SRV avec des concentrations faibles. La charge anionique est contrôlée par le chlorure et les sulfates alors que la charge cationique est contrôlée par le sodium. Les concentrations de P et de Fe sont en-dessous de leur limite de détection respective de $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ et de $0.01 \mu\text{mol L}^{-1}$ (ANNEXE 3f). La concentration d'aluminium est à la limite du seuil de détection de $0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Ces eaux diluées sont interprétées comme le résultat d'une faible interaction de l'eau de pluie avec des minéraux caractérisés par une faible altérabilité comme le feldspath potassique présent dans le grès ainsi que des minéraux comme l'anhydrite ou la barytine pouvant être présentes dans le colmatage des fissures (Chapitre III).

3.2 Les eaux du forage F-HUR

3.2.1 Les éléments majeurs

Les eaux profondes granitiques (F-HUR et F-HEI) sont caractérisées par des valeurs de pH et d'alcalinités beaucoup plus élevées que les eaux de grès ainsi que les eaux des sources reflétant une plus forte intensité d'interaction eau/roche (Fig. V-3). Cependant, la composition chimique des eaux des deux forages est très contrastée.

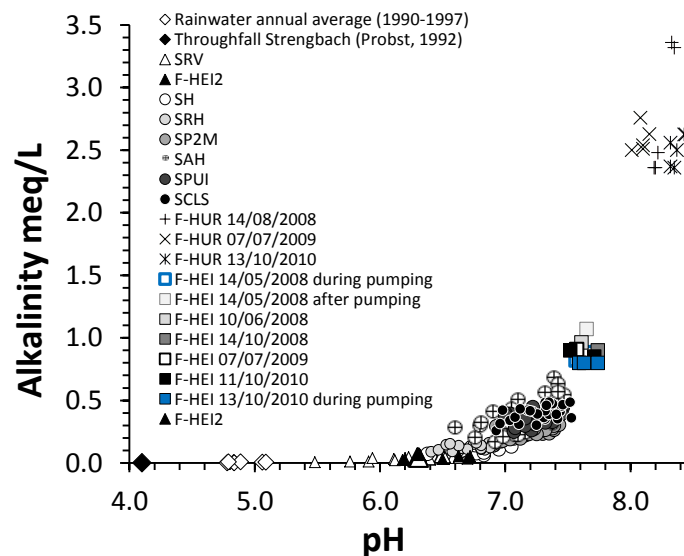


Figure V-3 : valeurs d'alcalinité en fonction du pH des eaux du bassin versant du Ringelbach.

L'épaisseur de la couche de grès étant très différente pour les deux forages carottés (74 mètres dans le cas du profil F-HEI et seulement de 28 mètres dans le cas du profil F-HUR), la représentation des différentes concentrations mesurées est faite en fonction de la profondeur en considérant la limite entre le grès et l'arène comme la profondeur de référence de valeur nulle. Dans le cas des eaux prélevées dans le puits F-HUR les valeurs de pH, d'alcalinité et toutes les concentrations sont plus élevées que dans le forage F-HEI (Fig. V-4).

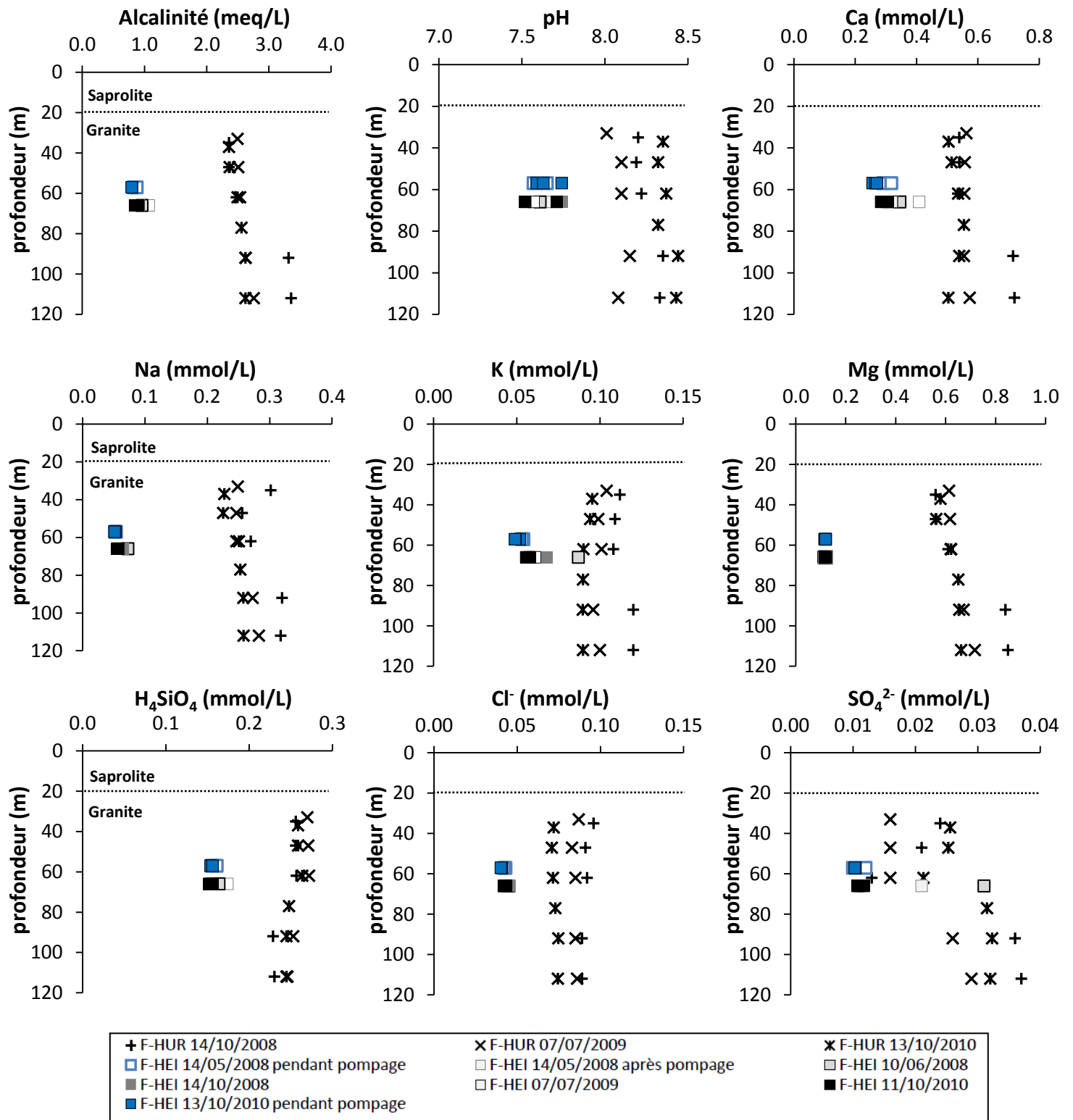


Figure V-4 : pH, alcalinité et concentrations des eaux de forages F-HUR et F-HEI en fonction de la distance par rapport à la limite entre la couche de grès et de saprolite. Les eaux du forage F-HEI sont essentiellement alimentées par une fracture à 131 mètres de profondeur (ou 57 mètres de la distance par rapport à la limite entre le grès et la saprolite). Les eaux prélevées pendant un pompage (carrés bleu) sont les eaux les plus représentatives de cette arrivée d'eau, elles ont donc été placées à une profondeur de 57 mètres.

D'une façon générale, les concentrations mesurées dans le puits F-HUR sont d'une part relativement stables dans le temps, les eaux étant prélevées tous les ans (2008, 2009 et 2010) et d'autre part stables le long de la colonne d'eau (5 échantillons étant prélevés à 5 profondeurs différentes) (Fig. V-4). Ce forage étant relativement peu transmissif, ces résultats suggèrent une homogénéisation de l'eau le long de la colonne. Dans le détail, le pH mesuré est cependant caractérisé par une variabilité temporelle significative, les valeurs étant comprises entre 8.01 et 8.44.

De plus, les eaux du 14/10/2008 montrent en général des variations de concentrations avec la profondeur légèrement plus marquées que pour les autres dates. Les eaux les plus profondes (à 92 et 112 mètres) sont caractérisées par des concentrations en Ca, Mg, Na et SO_4^{2-} ainsi que des valeurs de pH et d'alcalinité légèrement plus élevées que les eaux plus en surface. La concentration de silice mesurée est en revanche légèrement plus faible en profondeur. Enfin, les concentrations de phosphates et d'aluminium sont à la limite de la détection, comprises entre 0.2 et 0.55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ et celles de l'aluminium entre 0.07 et 0.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (ANNEXE 3f). Les concentrations de Fe sont quant à elles sous la limite de détection.

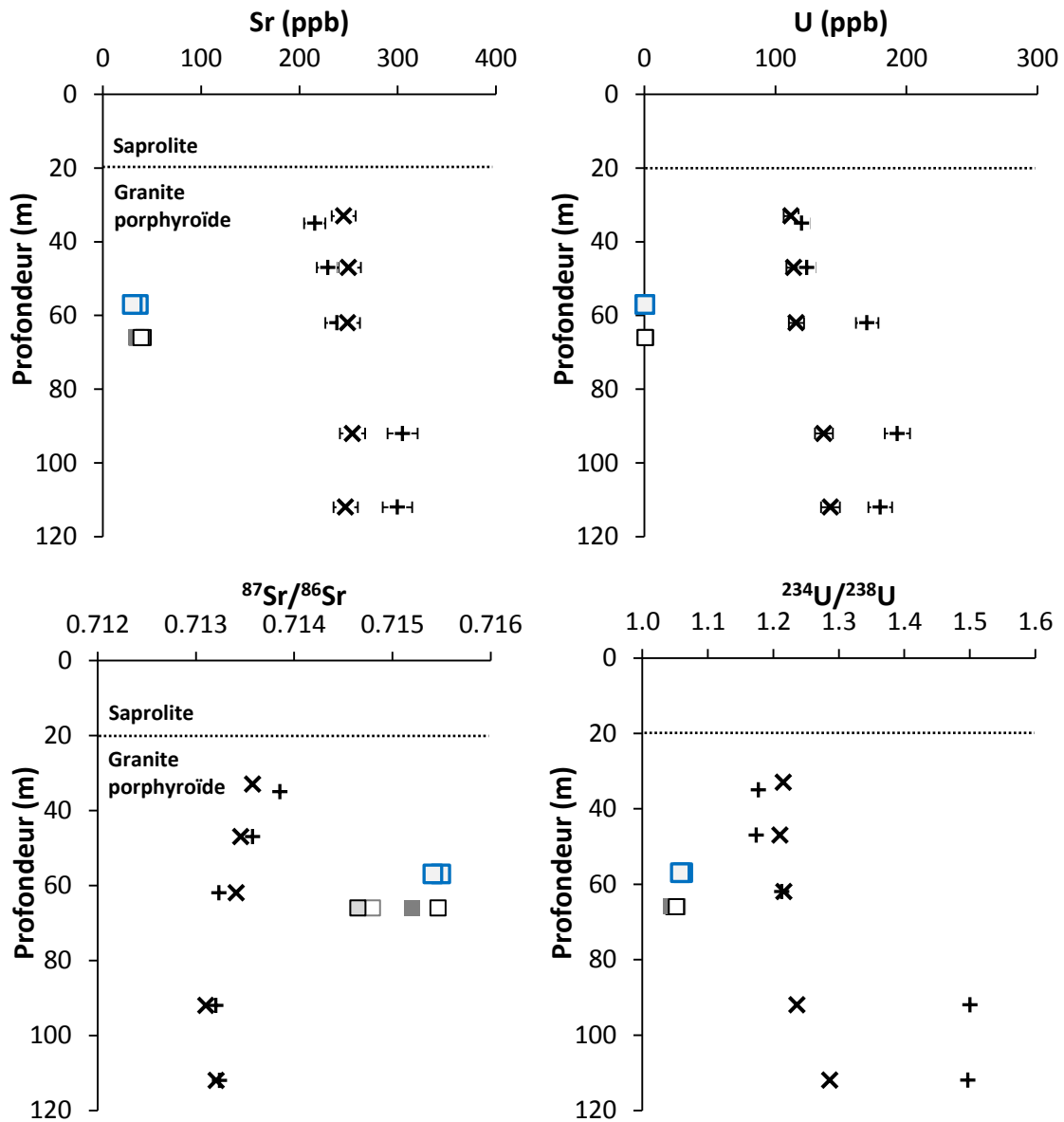
3.2.2 Concentration traces (U, Sr) et isotopes

Les concentrations de Sr et U sont très contrastées selon le forage étudié (Fig. V-5). Les eaux du forage F-HUR présentent les concentrations les plus élevées. Les variations temporelles sont relativement faibles et les concentrations mesurées le long de la colonne d'eau tendent à être légèrement plus élevées en profondeur. Cette tendance se vérifie également pour le déséquilibre de l'uranium, les valeurs mesurées étant comprises entre 1.2 et 1.5 (Fig. V-5). A l'inverse, les valeurs du rapport isotopique du strontium comprises entre 0.713 et 0.714 sont légèrement plus faibles en profondeur par rapport aux eaux prélevées plus en surface (Fig. V-5).

3.3 **Les eaux du forage F-HEI**

3.3.1 Les éléments majeurs

Dans le cas des eaux de forage F-HEI, la comparaison de la composition chimique des deux échantillons prélevés tour à tour à 140 mètres durant la campagne du 11/10/2010 indique une bonne reproductibilité (Fig. V-4). Seul le pH présente des variations significatives et semble sensible aux effets d'une perturbation des eaux liées à la méthode d'échantillonnage. Comparé aux valeurs des eaux du puits F-HUR, les valeurs du pH et de l'alcalinité (respectivement entre 7.5 et 7.7 et entre 0.80 et 1.07 meq L^{-1}) témoignent d'une intensité d'altération plus faible (Fig. V-3). Les concentrations mesurées sont également plus faibles comparées à celles des eaux du puits F-HUR et les variations temporelles sont globalement limitées excepté pour le potassium et les sulfates (Fig. V-3). Par ailleurs, la composition chimique des eaux prélevées à 140 mètres de profondeur est très proche des eaux prélevées pendant les opérations de pompages (Fig. V-4).



+ F-HUR 14/10/2008	x F-HUR 07/07/2009	□ F-HEI 14/05/2008 pendant pompage
□ F-HEI 14/05/2008 après pompage	□ F-HEI 10/06/2008	■ F-HEI 14/10/2008
□ F-HEI 07/07/2009		

Figure V-5 : concentrations U, Sr et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ des eaux de forages F-HUR et F-HEI en fonction de la distance par rapport à la limite entre la couche de grès et de saprolite. Les eaux du forage F-HEI sont essentiellement alimentées par une fracture à 131 mètres de profondeur (ou 57 mètres de la distance par rapport à la limite entre le grès et la saprolite). Les eaux prélevées pendant un pompage (carrés bleu) sont les eaux les plus représentatives de cette arrivée d'eau, elles ont donc été placées à une profondeur de 57 mètres en dessous de la limite grès/arène.

3.3.2 Concentration traces (U, Sr) et isotopes

Les concentrations en Sr mesurées dans les eaux du forage F-HEI sont stables au cours du temps tout comme les concentrations des éléments majeurs mais beaucoup plus faibles comparées à celles mesurées dans le forage F-HUR (Fig. V-5). Les rapports isotopiques du strontium sont légèrement plus élevés dans les eaux du forage F-HEI (valeurs comprises entre 0.7147 et 0.7155) que dans les eaux du forage F-HUR (Fig. V-5).

Les concentrations d'uranium sont de l'ordre de 1 ppb seulement alors qu'elles atteignent près de 200 ppb dans les eaux du forage F-HUR. Ce contraste s'observe également pour les rapports d'activités de l'uranium qui sont très proches de 1 dans le cas des eaux du forage F-HEI alors qu'ils varient entre 1.2 et 1.5 dans les eaux du forage F-HUR. Cette différence aussi bien au niveau des concentrations des éléments majeurs qu'au niveau des rapports d'activités de l'uranium est d'une part cohérente avec les différences minéralogiques observées. Le granite du forage F-HEI étant plus altéré comparé au granite du forage F-HUR, seul les minéraux les moins altérables sont encore présents fournissant une quantité moindre d'ion en solution. D'autre part le forage F-HEI étant beaucoup transmissif que le forage F-HUR en raison d'une fissuration plus importante, la vitesse de circulation des eaux et donc le temps de contact entre l'eau et la roche pourrait donc être un autre paramètre clé expliquant la variabilité de la composition chimique des eaux observées entre les deux forages.

4. Tests de saturation

L'analyse de la composition chimique des eaux profondes permet d'effectuer des tests de saturation par rapport aux différents minéraux identifiés le long des profils carottés. Cette analyse est effectuée avec le logiciel KINDIS (Chapitre IV) et donne une première indication sur les l'état de saturation des minéraux par rapports aux eaux des forages. De plus, grâce aux mesures du pH et de l'alcalinité des eaux, le logiciel KINDIS est en mesure de recalculer la pression partielle de CO₂ dans l'eau.

4.1 Paramètres utilisées

4.1.1 Composition chimique des eaux

Pour chaque échantillon, les concentrations des eaux décrites précédemment sont entrées dans le code de calcul KINDIS. Un certain nombre de variables introduites dans le logiciel KINDIS présentent néanmoins des incertitudes plus ou moins importantes. Il s'agit notamment des concentrations d'aluminium et de fer qui sont respectivement à la limite ($\approx 10^{-7}$ mol L⁻¹) et sous le seuil de détection des instruments de mesures. Dans un premier temps, les concentrations sont fixées à une valeur de 10^{-7} mol L⁻¹ pour l'aluminium et 10^{-10} mol L⁻¹ pour le fer. La prise en compte de la concentration totale d'aluminium dans le logiciel KINDIS présente une incertitude supplémentaire. L'aluminium en solution est très facilement complexé et adsorbé sur les phases colloïdales notamment organiques (Srinivasan et al., 1999) Les eaux étant filtrées à 0.45 µm, la mesure de la concentration d'aluminium

total intègre donc l'aluminium dissous mais également l'aluminium adsorbé et complexé. Le logiciel KINDIS recalcule la spéciation de chaque espèce en solution à partir de la concentration totale. Cependant, il n'est pas en mesure de prendre en compte les interactions avec les colloïdes organiques. De ce fait, la prise en compte de la concentration d'aluminium mesurée peut engendrer une surestimation de la concentration d'aluminium dissous par le logiciel KINDIS. Enfin, le pH des eaux de grès oscillant entre 6.3 et 6.7 (ANNEXE 3a), un potentiel d'oxydoréduction de 250 mV est estimé, cette valeur étant caractéristique d'un milieu intermédiaire entre des eaux en contact avec l'atmosphère et des eaux souterraines isolées (Garrels and Christ, 1967) Fig. V-6. Dans un second temps, l'influence de ces paramètres sur les indices de saturation des différents minéraux sera testée sur les eaux du forage F-HUR du 07/07/2009 (140 mètres de profondeur).

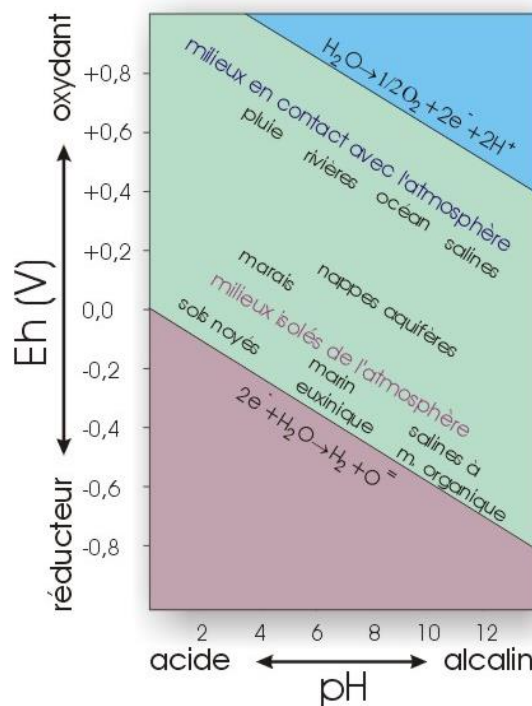


Fig. V-6 : diagramme Eh/pH domaine de stabilité de l'eau à 1 atmosphère, situations de solutions aqueuses de milieux naturels modifiée de (Garrels and Christ, 1967).

Tous les tests de saturation ont été effectués à une température de 10°C, la moyenne des températures de l'air enregistrées au niveau du bassin versant étant de 7.5°C avec une amplitude thermique annuelle de 15°C. De plus, les températures des eaux de sources captées sont également caractérisées par des valeurs comprises entre 7 et 10°C (ANNEXE 3g).

4.1.2 Minéraux et constantes thermodynamiques utilisées

Les minéraux testés ont été choisis dans la base de données commune de KINDIS et KIRMAT. Les minéraux sont sélectionnés afin que leur formule structurale corresponde au mieux à celle des

minéraux identifiés dans le granite des crêtes (ANNEXE 2f). La formule structurale des minéraux utilisés et leur constante thermodynamique à 25°C sont présentées dans le tableau V-6. Le logiciel KINDIS recalcule les différentes constantes thermodynamiques à une température de 10°C par interpolation.

Minéraux	Formule Structurale	Log K (25°C)
Quartz	SiO_2	-3.999
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	-20.178
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-19.488
Feldspath potassique	KAlSi_3O_8	-23.192
Biotite	$\text{Si}_3\text{AlFe}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$	9.482
Trémolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	61.670
Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-84.98
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-18.28
Illite	$\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{2.3}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0.6}$	-43.192
Montmorillonite	$\text{Si}_{3.83}\text{Al}_{1.84}\text{Mg}_{0.38}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0.4}$	-35.723
Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-39.140
Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-45.489
Silice amorphe	SiO_2	-2.714
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-15.045
Hématite	Fe_2O_3	-4.323
Anhydrite	CaSO_4	-4.390

Tableau V-6 : formules structurales des différents minéraux utilisés et leur constante thermodynamique d'équilibre pour une température de 25°C.

4.2 Résultats

4.2.1 Pression partielle de CO_2

Quelles que soient les eaux de forages, la pression partielle de CO_2 recalculée à partir du pH et de l'alcalinité de la solution est supérieure à celle de l'atmosphère dans la plupart des cas mais montre également une variabilité importante. Pour les eaux du forage F-HUR, les valeurs de pH sont significativement différentes d'une date à l'autre (Fig. V-4). La pression partielle de CO_2 recalculée à partir de ce même pH indique une valeur trois fois supérieure à celle de l'atmosphère (autour de 10^{-3} atm) pour les eaux de forages avec les pH les plus faibles (ANNEXE 4b). Pour les eaux de forages possédant les pH élevés, les valeurs de la pression partielle se rapprochent en revanche de celle de l'atmosphère. Sachant qu'un dégazage partiel de CO_2 entraîne une augmentation artificielle du pH dans les eaux et que les mesures de pH ont été faites en laboratoire plusieurs jours après le prélèvement des échantillons, un dégazage du CO_2 pourrait expliquer les variations de pH observées. Cette interprétation est en accord avec l'étude (Angeli, 2006) qui a montré l'effet du rééquilibrage de l'eau par rapport à l'atmosphère en mesurant l'évolution du pH d'une eau alcaline prélevée dans un ruisseau vosgien au cours du temps. Cette évolution se traduit par augmentation du pH au cours du temps. Dans ce cas, les échantillons du 07/07/2009 possédant les plus faibles pH sont potentiellement les eaux les moins affectées par un éventuel rééquilibrage du CO_2 . Ces eaux tout

comme pour une partie des eaux de grès, présentent une pression partielle supérieure à l'atmosphère. Du fait de la décomposition de la matière organique par les microorganismes dans les premiers mètres du sol, ce phénomène est bien connu pour les solutions de sol où la pression partielle de CO_2 peut atteindre des valeurs 10 voire 100 fois supérieures à celles de l'atmosphère (Dobranskyte et al., 2006; Drever, 1994; Dupré et al., 1999). Bien que ces eaux contiennent du carbone organique dissous (entre 0.1 et 0.7 ppmC, ANNEXE 3a), il est plus surprenant d'observer des valeurs supérieures à l'atmosphère pour des eaux prélevées à plus de 100 mètres de profondeur. Néanmoins, la présence de microorganismes hétérotrophes dans ce type d'environnement a été démontré par de nombreuses études (Bougon et al., 2012; Griebler and Lueders, 2009; Jain et al., 1997; Pedersen et al., 1997) et la dégradation de la matière organique par ces organismes pourrait constituer la source de carbone même à ces profondeurs. Dans le cas contraire, il faudrait envisager une autre source de carbone pour expliquer ces valeurs.

Pour les eaux de grès, la pression partielle de CO_2 est comprise entre une valeur atmosphérique 3.162×10^{-4} atm et une valeur de 1.49×10^{-3} atm (ANNEXE 4a). Pour les eaux du forage F-HEI, la pression partielle de CO_2 montre également des valeurs 2 à 3 fois supérieures à celles de l'atmosphère (ANNEXE 4c). Tout comme pour les eaux du forage F-HUR un rééquilibrage de la pression partielle de CO_2 ne peut être écarté.

4.2.2 Tests de saturation des eaux du forage F-HUR

Les tests de saturation effectués pour les eaux du forage Hurlin montrent que ces eaux sont généralement sous-saturées par rapport aux minéraux silicatés comme la biotite, l'anorthite, l'albite et l'amphibole (ANNEXE 4b). Ces eaux sont en revanche sursaturées par rapport aux argiles, à l'hématite, au feldspath potassique, au quartz ainsi qu'à la dolomite. Enfin, la calcite est considérée à l'équilibre vis-à-vis de la solution. En effet, étant donné les incertitudes sur le pH et l'alcalinité et les autres paramètres, (Nordstrom and Ball, 1989) ou (Plummer et al., 1990) considèrent par exemple que la calcite a atteint l'équilibre si les indices de saturation sont compris entre -0.1 et +0.1.

4.2.3 Tests de saturation des eaux du forage F-HEI

Concernant les indices de saturation, les minéraux testés sont globalement plus éloignés de l'équilibre dans le cas des eaux du forage F-HEI (ANNEXE 4c). En particulier, on constate que les eaux du forage F-HEI sont sous-saturées vis-à-vis des carbonates alors que les eaux du forage F-HUR montrent une légère sursaturation.

4.2.4 Tests de saturation des eaux du forage F-HEI2

Le résultat du test de saturation est très homogène pour l'ensemble des eaux (ANNEXE 4a). Les eaux de grès étant beaucoup plus diluées que les eaux des deux autres forages, elles sont sous-saturées par rapport à la plupart des minéraux silicatés du granite à l'exception du quartz et du feldspath potassique qui est à la limite de la saturation selon les échantillons d'eau. Concernant les minéraux

secondaires, l'indice de saturation de l'illite est proche de l'équilibre et la solution est sous-saturée par rapport à la montmorillonite. La solution est au contraire sursaturée par rapport à la kaolinite, l'apatite et l'hématite.

4.2.5 Tests de sensibilité

L'influence des concentrations d'aluminium en solution impacte l'indice de saturation de tous les minéraux contenant cet élément dans leur structure cristalline (ANNEXE 4d). En diminuant les concentrations d'aluminium de 10^{-7} mol L⁻¹ jusqu'à 10^{-9} mol L⁻¹, les minéraux composés d'aluminium s'éloignent de l'équilibre. Initialement sursaturée, la solution devient par exemple sous-saturée par rapport aux minéraux argileux quand la concentration d'aluminium diminue. Les variations de la concentration de fer en solution entraînent également une modification des indices de saturation de la biotite et de l'hématite (ANNEXE 4d). La variation du potentiel d'oxydoréduction ne joue que sur l'indice de saturation de l'hématite. Pour les eaux de grès, il est également intéressant de constater qu'une limite inférieure du potentiel d'oxydoréduction peut être fixée à une valeur de -140 mV. Au-delà de ce seuil, d'après le calcul de la spéciation des éléments dans le logiciel KINDIS, l'électroneutralité de la solution n'est plus respectée. En effet, dans des conditions oxydantes le soufre se trouve sous la forme d'ions sulfates SO_4^{2-} mais dans des conditions légèrement acides et dans le cas d'un milieu réducteur, le soufre est sous la forme de sulfure d'hydrogène H_2S ce qui peut expliquer le déficit de charges négatives observées. Dans ce cas, le potentiel d'oxydoréduction des eaux de grès doit nécessairement être supérieur à une valeur de -140 mV.

5. Modélisation hydrodynamique

Pour mieux contraindre les flux d'eau à l'échelle du bassin, une modélisation hydrologique 2D en saturation complète a été effectuée avec le logiciel COMSOL avec le module « Earth Science Module - Darcy's law » (Li et al., 2009). La géométrie ainsi que les limites hydrogéologiques sont difficiles à décrire précisément surtout dans ce type de milieu marqué par des contrastes importants de perméabilité. Cette modélisation a donc pour but de quantifier au premier ordre les flux d'eau contrôlant à la fois la circulation des eaux de source et des eaux profondes des forages.

La géométrie du modèle a été construite pour suivre approximativement la topographie du bassin versant en surface (Fig. V-7). Les trois lithologies observées le long des forages ont été implémentées dans le modèle. Elles correspondent à la couche de grès, de saprolite, de granite porphyroïde. Dans un second temps, le modèle tient également compte d'une couche superficielle le long de la pente comprenant le sol et le régolithe granitique plus ou moins altéré par des processus d'altération récents. Basée sur les perméabilités mesurées des échantillons carottés (ANNEXE 2a), la perméabilité de la couche de grès est fixée à 1.22×10^{-14} m². Les valeurs mesurées pour le granite porphyroïde sont beaucoup plus variables (entre 6.95×10^{-23} et 2.85×10^{-16} m²). Sachant que le granite est fissuré et que les valeurs de perméabilité mesurées sont grandement dépendantes de l'échantillonnage, la perméabilité la plus élevée a été sélectionnée pour cette couche (2.85×10^{-16} m²).

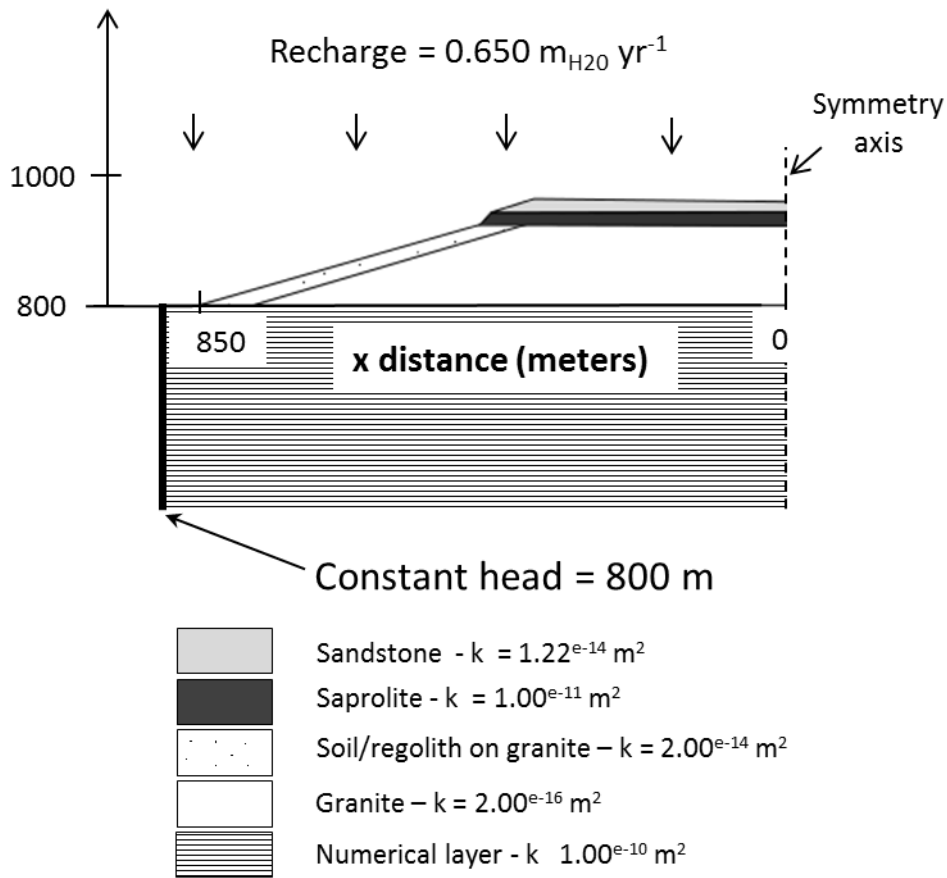


Figure V-7 : modèle hydrologique simple effectué avec le logiciel COMSOL. 5 couches ont été implémentées : le grès, la saprolite, le granite porphyroïde, une couche de régolithe superficielle et une couche numérique. Les valeurs de perméabilités utilisées sont issues de des mesures faites sur les roches carottées et de la littérature. Enfin, la valeur de perméabilité du régolithe a été ajustée pour que la nappe d'eau suive la topographie.

D'après une compilation de perméabilités mesurées dans l'horizon fissuré (Dewandel et al., 2006), cette valeur est parmi les plus faibles. Néanmoins, celle-ci est cohérente avec le fait que la plupart des fissures ont été recolmatées. La perméabilité de la couche de saprolite est approximée à une valeur de $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ d'après les valeurs trouvées dans la littérature (Mulla and McBratney, 2000). Le niveau de la nappe dans le massif étant très mal contraint, celui-ci est considéré au premier ordre comme situé légèrement en-dessous de la topographie existante. Les limites de l'aquifère étant inconnues, une couche numérique a été rajoutée avec une perméabilité très élevée ($1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) pour ne pas perturber les écoulements notamment le long de la pente du bassin versant. La profondeur de cette couche est fixée arbitrairement avec un flux d'eau nul à sa base. Pour les limites latérales, une charge constante a été retenue à 800 mètres d'altitude en raison de résurgence de plusieurs sources à ce niveau topographique. La valeur de l'infiltration à l'échelle du bassin versant est estimée à $0.65 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ à partir d'une estimation des précipitations annuelles moyenne de $1.25 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et d'un potentiel d'évaporation moyen de $0.6 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ (Ambroise, 1995).

Pour les premières simulations ne prenant pas en compte la couche de régolithe le long du versant, le niveau de la nappe simulé est beaucoup trop haut par rapport à la topographie. Deux paramètres peuvent potentiellement être ajustés pour faire baisser ce niveau : (1) le débit des sources, mais celui-ci n'a qu'une action locale et ne contribue pas significativement à la baisse du niveau d'eau de la nappe, (2) la valeur de la perméabilité du granite porphyroïde fissuré mais la valeur choisie fait déjà partie des valeurs mesurées les plus élevées. L'ajustement de ces paramètres n'est donc pas en mesure d'expliquer le niveau de la nappe à l'échelle du bassin versant et il faut donc reconsidérer la modélisation du système. Dans le cas du bassin versant du Ringelbach, les campagnes géophysiques de résistivité (ANNEXE 5) ont montré l'existence de zones plus conductrices le long de la pente des versants s'apparentant probablement à des zones plus altérées (Baltassat et al., 2005). Un second jeu de simulation a donc été testé en considérant une couche de régolithe plus perméable parallèle à la pente. Une valeur de perméabilité intermédiaire entre le granite porphyroïde et la saprolite a été fixée égale à $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2$. L'épaisseur de cette couche est ajustée à une valeur de 25 mètres pour permettre à la nappe d'eau de suivre approximativement la topographie du bassin versant. Bien que approximatif, ce modèle indique clairement l'existence de deux chemins d'eau différents à l'échelle du bassin versant, l'un alimentant les eaux de sources, l'autre les eaux profondes. Le flux d'eau alimentant les sources est essentiellement superficiel, circulant dans la couche de régolithe parallèle à la pente. Il est caractérisé par une vitesse de Darcy relativement élevée, autour d'une valeur moyenne de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ qui est cohérente avec les valeurs estimées par la modélisation des isotopes de l'uranium (Chapitre III). En effet, avec des vitesses d'écoulement estimées entre 15 et 26 m yr^{-1} et en faisant l'hypothèse d'une porosité moyenne de 10 %, les vitesses de Darcy estimées sont comprises entre 1.6 et $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. D'après la modélisation hydrologique COMSOL, la vitesse de Darcy peut être légèrement plus élevée dans le premier mètre de la couche de régolithe et vers le bas du versant atteignant au maximum une valeur de $4 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Un flux vertical, plus lent, d'environ $0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ dans la saprolite et $0.1 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ dans le granite porphyroïde fissuré est à l'origine des eaux profondes prélevées dans le puits F-HUR. Concernant les eaux du puits F-HEI, la modélisation montre que localement dans le cas d'une fissure ouverte, le flux d'eau peut atteindre $0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Dans les deux cas, la plupart de l'eau est drainée par le flux d'eau superficiel, le flux alimentant les eaux profondes étant beaucoup plus faible. Le bilan hydrique effectué à l'exutoire du bassin (Ambroise et al., 1996) confirme ce résultat : aucun flux d'eau profond n'est nécessaire pour boucler le bilan confirmant ainsi que les flux superficiels sont beaucoup plus importants. Enfin, ces résultats sont également en accord avec les interprétations faites à partir des variations de la composition chimique et isotopique des eaux du bassin versant (Chapitre III) : le chemin d'eau alimentant les sources et le chemin d'eau alimentant les eaux de forages semble à priori déconnecté.

6. Conclusion

L'étude des différents échantillons de roches carottés le long du forage F-HUR et F-HEI a permis de définir les caractéristiques pétrographiques de l'arène granitique et du granite porphyroïde. La composition chimique et minéralogique de l'arène ainsi que la porosité mesurée suggèrent que la formation de l'arène granitique est issue d'une altération du granite porphyroïde. De plus, bien que les granites des forages F-HUR et F-HEI appartiennent au même granite, les résultats des analyses chimiques et minéralogiques en accord avec les observations macroscopiques et microscopiques

montrent que le granite porphyroïde du forage F-HEI est plus altéré et fracturé que le granite du forage F-HUR.

Ce contraste se retrouve également pour la composition chimique et isotopique des eaux prélevées dans les deux forages. Les eaux du forage F-HEI sont plus diluées et caractérisées par un pH et une alcalinité plus faible comparés aux eaux du forage F-HUR suggérant une intensité d'interaction eau/roche plus faible. Les rapports d'activités des isotopes de l'uranium proche de 1 dans le cas des eaux du forage F-HEI sont cohérents avec une circulation d'eau plus rapide que dans le cas du forage F-HUR où les valeurs des rapports d'activité des eaux sont plus élevées compris entre 1.2 et 1.5. Pour chaque puits, les variations temporelles et spatiales de la composition chimique des eaux sont en revanche relativement faibles indiquant une homogénéisation probable à l'intérieur de la colonne d'eau.

Grâce à la caractérisation de la composition chimique des eaux profondes, l'indice de saturation des minéraux identifiés ainsi que la pression partielle de CO₂ des eaux a pu être recalculée. Ainsi, dans le cas des eaux du forage F-HUR, les indices de saturation des minéraux sont globalement plus proches de l'équilibre que pour les eaux du forage F-HEI. Les carbonates (dolomite et calcite) sont notamment sursaturés ou très proches de l'équilibre dans le premier cas alors qu'ils sont sous-saturés dans le second cas. Recalculée à partir de leur pH et de leur alcalinité, la pression partielle de CO₂ de l'ensemble des eaux varie entre des valeurs proches de l'atmosphère et des valeurs jusqu'à trois fois supérieure à cette valeur (environ 10⁻³ atm). Cette variabilité de la pression partielle de CO₂ dans les eaux pourrait s'expliquer par un rééquilibrage de la pression partielle de CO₂ plus ou moins important selon les échantillons.

Enfin, les mesures de la perméabilité de la roche effectuée le long des profils carottés ont également abouti à l'estimation des flux d'eau à l'échelle du bassin versant grâce à la construction d'un modèle hydrologique simple. En accord avec les interprétations géochimiques des eaux du bassin, ce modèle confirme l'idée d'une déconnection entre les chemins d'eau alimentant les sources et les chemins d'eau alimentant les eaux de forages. Sur la base de cette interprétation, la modélisation des eaux profondes et des eaux de surfaces sera donc faite de façon indépendante, dans deux chapitres différents.

Chapitre VI

Modélisation des eaux profondes

1. Introduction

Le site du Ringelbach est un des rares bassins versants à être équipés de forages semi-profonds (jusqu'à 150 mètres de profondeur) permettant d'avoir accès à une zone profonde encore très peu étudiée. Présenté dans le chapitre V, une première étape de description de ce milieu a permis une caractérisation du granite, de la composition chimique des eaux profondes et une estimation des flux d'eau. Se basant sur ces résultats, une modélisation hydrogéochimique couplée est réalisée dans ce chapitre afin de comprendre l'acquisition de la signature chimique des eaux profondes et les différents paramètres qui contrôlent les processus d'altération en profondeur. Comme cela a été décrit précédemment, les deux forages F-HUR et F-HEI présentent des caractéristiques très différentes aussi bien au niveau de la roche qu'au niveau de la composition chimique des eaux prélevées. De ce fait, deux cas extrêmes vont être étudiés : une altération d'une colonne verticale de granite relativement frais dans le cas du forage F-HUR et une altération d'un granite déjà altéré et fracturé dans le cas du forage F-HEI. Le modèle donnant accès à l'évolution de la roche au cours du temps, ce jeu de simulations permettra également de discuter de la mise en place de la saprolite entre la couche de grès et du granite fracturé.

2. Stratégie de modélisation et paramètres utilisés

Le forage F-HEI est localisé au sommet de la butte Heidenkopf et le forage F-HUR relativement proche du sommet de la butte Hurlin (Fig. II-1 et 2). Dans ces deux zones, une direction d'écoulement verticale est donc considérée comme cela est le cas dans la modélisation hydrodynamique (Chapitre V). L'évolution de la composition chimique des eaux le long de cette ligne d'écoulement verticale est simulée avec le modèle hydrogéochimique KIRMAT présenté dans le chapitre IV. Les paramètres utilisés pour chaque profil se basent sur la description pétrographique respective des échantillons prélevés le long des deux profils F-HUR et F-HEI (Chapitre V). La composition chimique des eaux simulées est directement comparée à la composition chimique mesurée des eaux des forages F-HUR et F-HEI. Dans un premier temps, ces eaux constitueront les variables de contrôle de la modélisation. Dans un second jeu de simulations, elles seront utilisées comme variables d'ajustement.

2.1 Le forage F-HUR

2.1.1 Paramètres hydrodynamiques utilisés

Basés sur les résultats du modèle hydrologique, les flux d'eau sont respectivement fixés à $0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ dans la saprolite et de $0.1 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ dans le granite porphyroïde (Chapitre V). La modélisation des eaux profondes F-HUR est réalisée en deux étapes en raison du caractère unidimensionnel du modèle KIRMAT qui ne peut gérer qu'une seule valeur de flux d'eau dans la colonne. Une première étape consiste à simuler l'évolution de la composition chimique d'une eau de grès traversant 20 mètres de saprolite (Fig. VI-1). Dans un second temps, l'eau simulée ayant traversé la saprolite va elle-même réagir avec le granite porphyroïde sur une longueur de 100 mètres.

La dispersivité longitudinale est grandement dépendante de l'échelle d'observation (Gelhar et al., 1992). Se basant sur cette étude, une valeur de 1 mètre a été fixée pour les simulations dans l'arène et le granite porphyroïde. Dans ce type de milieux où l'écoulement est essentiellement contrôlé par les réseaux de microfissures, la diffusion est considérée comme nulle car négligeable devant la convection et la dispersion.

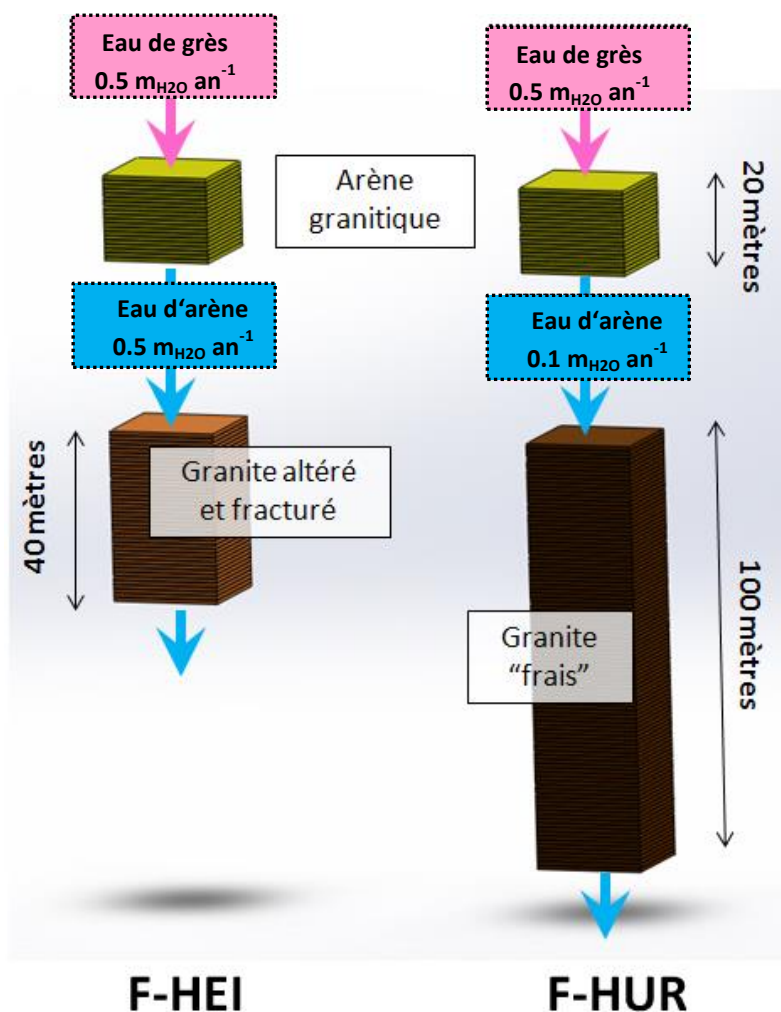


Figure VI-1 : schéma récapitulatif présentant les paramètres des différentes simulations visant à modéliser les eaux profondes F-HEI et F-HUR.

2.1.2 Caractéristiques de la composition chimique des eaux initiales et entrante

La composition chimique de l'eau entrante dans la couche de saprolite est celle de l'eau de grès prélevée dans le forage F-HEI2 le 07/07/2009 à 55 mètres de profondeur (ANNEXE 3a). Dans le code de calcul KIRMAT, une composition chimique d'une eau initialement présente dans la porosité doit également être définie. La composition chimique de l'eau choisie est la même que la solution d'entrée, l'eau de grès prélevée dans le forage F-HEI2 le 07/07/2009. Cette eau initiale n'a pas d'influence sur le profil de concentration final pour un temps de simulation supérieur au temps de

résidence de l'eau dans la colonne. La concentration de phosphate dans les eaux de grès étant sous le seuil de détection ($< 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), elle est fixée à une valeur arbitraire de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Les concentrations d'aluminium et de fer des eaux initiales sont respectivement fixées à $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$, le modèle ne permettant pas une sursaturation initiale de la solution solide d'argiles. Le pH des eaux de grès oscillant entre 6.3 et 6.7 (ANNEXE 3a), un potentiel d'oxydoréduction de 250 mV est imposé, cette valeur étant caractéristique d'un milieu intermédiaire entre des eaux en contact avec l'atmosphère et des eaux souterraines isolées (Garrels and Christ, 1967) Fig. V-6.

La composition de l'eau initiale et de l'eau entrante dans le granite porphyroïde est la composition de la solution obtenue après avoir interagi avec 20 mètres d'arène. Seul les concentrations d'aluminium et de fer de la solution initiale vont être modifiées et respectivement fixées à $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ tout comme précédemment.

Pour l'ensemble de ces simulations, la pression partielle de CO_2 est supposée constante, fixée à une valeur de 10^{-3} atm , c'est-à-dire une valeur représentative des eaux les moins affectées par un éventuel rééquilibrage de la pression partielle de CO_2 dans le forage F-HUR (Chapitre V). D'autre part, dans le cas d'un milieu fermé avec une pression partielle non constante, les pH des eaux simulées atteignent rapidement des valeurs de pH proche de 10, bien trop basiques par rapport à celles mesurées dans les eaux du forage F-HUR ce qui invalide cette option de simulation.

2.1.3 Caractéristiques pétrographiques de la roche utilisées

Les minéraux sélectionnés pour chaque zone sont testés en dissolution cinétique dans les différentes simulations. La composition minéralogique prise en compte pour les 20 premiers mètres de saprolite se base sur le calcul de norme des trois échantillons prélevés dans cette couche (F-HUR17, F-HUR21 et F-HUR24). Le profil est donc découpé en trois zones (Fig. VI-2), la composition minéralogique de chaque zone correspondant à l'un des trois échantillons (Tableau VI-1). Le granite porphyroïde pris en compte dans les simulations est considéré en première approximation comme « frais » et homogène le long de tout le profil et sa composition minéralogique est celle de l'échantillon F-HUR26 (Tableau VI-1). La valeur de la porosité retenue dans les simulations est de 3 %. Cette valeur est représentative de la moyenne des porosités mesurées dans le granite porphyroïde (ANNEXE 2a).

La valeur des surfaces réactives est calculée à partir d'un modèle géométrique simple. Dans le cas du forage F-HUR présentant un granite relativement « sain », la surface réactive est estimée en fonction de la taille et de la forme générale des grains. Se basant sur les observations macroscopiques, la forme des minéraux est considérée cubique et de taille millimétrique pour la plupart des minéraux, seul le feldspath potassique est de taille centimétrique et les argiles sont caractérisées par une dimension de $10 \mu\text{m}$.

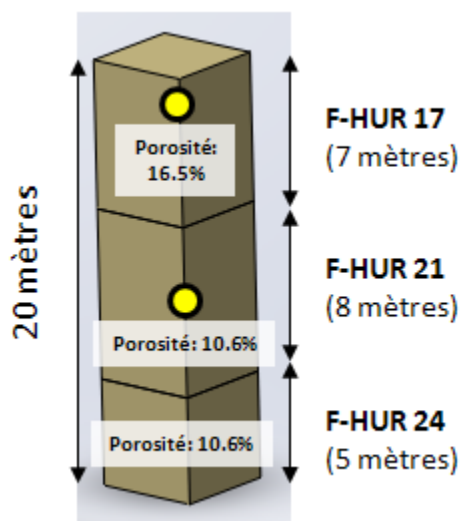


Figure VI-2: schéma présentant les caractéristiques pétrographiques de l'arène prises en compte dans les simulations. La localisation des mesures de porosités est représentée par un rond jaune. Pour la dernière zone, aucune porosité n'a été mesurée, la valeur prise en compte dans les simulations a été considérée égale à la précédente c'est-à-dire 10.6 %.

	Saprolite			Granite porphyroïde « frais »
Minéraux	F-HUR17 (porosité=16.5 %)	F-HUR21 (porosité=10.6 %)	F-HUR24 (porosité=10.6 %)	F-HUR26 (porosité=3 %)
Quartz	32.4	27.6	29.5	25.4
Albite	5.6	6.1	5.7	14.9
Feldspath potassique	16.6	29.4	26.8	27.5
Anorthite	0	0	0.6	6.6
Biotite	9.6	15.6	15	21
Amphibole	0	0	0	2.2
Apatite	0.2	0.3	1.3	1.2
Hématite	3.4	1.4	0.9	0.2
Dolomite	0	0	0	1
Kaolinite	3.7	2.3	0.3	0
Illite	27	15.9	10.8	0
Montmorillonite	1.6	1.3	9.1	0

Tableau VI-1 : composition minéralogique exprimée en % volumique prise en compte dans les simulations.

La surface totale d'une particule en contact avec la solution (S_p^{total} en $m^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$) est recalculée à partir de la relation :

$$S_p^{total} = V_p \cdot \frac{S_{cube}}{V_{cube}} \quad (\text{eq.VI-1})$$

V_p étant le volume en contact avec la solution ($\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1}$) et S_{cube} et V_{cube} étant respectivement la surface du cube et le volume du cube exprimé en (μm^2 et μm^3).

Le volume du minéral par kilogramme d'eau est calculé grâce à la porosité (ω) à partir de la relation :

$$V_p = X_p \cdot \frac{(1 - \omega) \cdot 1000 / \rho}{\omega} \quad (\text{eq.VI-2})$$

où X_p est la fraction volumique du minéral considéré et ρ la masse volumique du fluide (g cm^{-3}). La valeur des surfaces réactives calculée pour chaque minéral est présentée dans le tableau VI-2.

	Saprolite			Granite porphyroïde « frais »
Minéraux	F-HUR17 surface réactive calculée ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$)	F-HUR21 surface réactive calculée ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$)	F-HUR24 surface réactive calculée ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$)	F-HUR26 surface réactive calculée ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$)
Quartz	9.84	13.99	14.91	49.28
Albite	1.7	3.07	2.89	28.91
Feldspath potassique	0.5	1.49	1.36	5.34
Anorthite	0	0	0.31	12.8
Biotite	2.91	7.87	7.6	40.74
Amphibole	0	0	0	4.27
Apatite	0.06	0.14	0.65	2.33
Hématite	1.03	0.7	0.46	0.39
Dolomite	0	0	0	1.94
Kaolinite	561.73	592.11	76.93	0
Illite	4099.09	4035.52	2727.29	0
Montmorillonite	242.91	338.24	2310.96	0
Total	4919	4993	5143	146

Tableau VI-2 : Surface réactive pour chaque minéral (en $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}_{H_2O}$) prise en compte dans les simulations.

Dans le cas du granite porphyroïde, la somme des surfaces obtenues est de $146 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$. L'ouverture moyenne des fissures dans un bloc de granite de 1 m^3 est alors estimée à $7 \text{ }\mu\text{m}$ en tenant compte d'une porosité de 3 %. A titre de comparaison, l'ouverture des fissures estimée est très similaire à celle mesurée par (Sausse et al., 2001) pour un granite vosgien similaire : le granite du Brézouard, les valeurs oscillant entre 1 et $10 \text{ }\mu\text{m}$. De plus, à partir de la caractérisation du réseau de fissures et d'un modèle géométrique, cette étude a estimé une surface réactive de $234 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ pour ce granite. Cette valeur est également comparable à la surface réactive totale calculée pour l'échantillon de granite porphyroïde F-HUR 26.

2.1.4 Constantes thermodynamiques des minéraux

A partir de l'assemblage minéralogique déterminé précédemment, la liste des minéraux utilisés dans les différentes simulations est choisie dans la base de données MIN.DAT du logiciel KIRMAT. Ce choix est fait pour que la formule structurale des minéraux sélectionnés corresponde au mieux à celle des minéraux identifiés dans le granite des crêtes (ANNEXE 2f). La formule structurale et la constante thermodynamique à une température de 25°C de chaque minéral ont été présentées dans le tableau V-6.

2.1.5 Constantes cinétiques des minéraux utilisées

Les différents minéraux constituant l'assemblage minéralogique de chaque zone vont être testés en dissolution cinétique. Les constantes cinétiques associées à chaque minéral ont été déterminées grâce aux données de la littérature. Le choix de ces constantes est détaillé ci-dessous pour chaque minéral :

✓ *Albite*

Les variations de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH ont été mesurées par Chou and Wollast (1984); (1985) à 25°C (Fig. VI-3). D'après la relation linéaire observée (Fig. VI-3), la constante intrinsèque de dissolution de l'albite et l'ordre de réaction n peuvent être déterminés graphiquement, ceux-ci étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

$$\begin{aligned} V_d &= 5,61 \times 10^{-3} \cdot S_{Alb} \cdot [H^+]^{0.45} & \text{pH} < 4.5 \\ V_d &= 5.00 \times 10^{-5} \cdot S_{Alb} & 4.5 < \text{pH} < 8 \\ V_d &= 2.94 \times 10^{-7} \cdot S_{Alb} \cdot [H^+]^{-0.3} & \text{pH} > 8 \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-3})$$

Les vitesses de dissolution de l'albite V_d et les constantes intrinsèques de dissolution sont respectivement exprimées en mol an^{-1} et $\text{mol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour une température de 25°C .

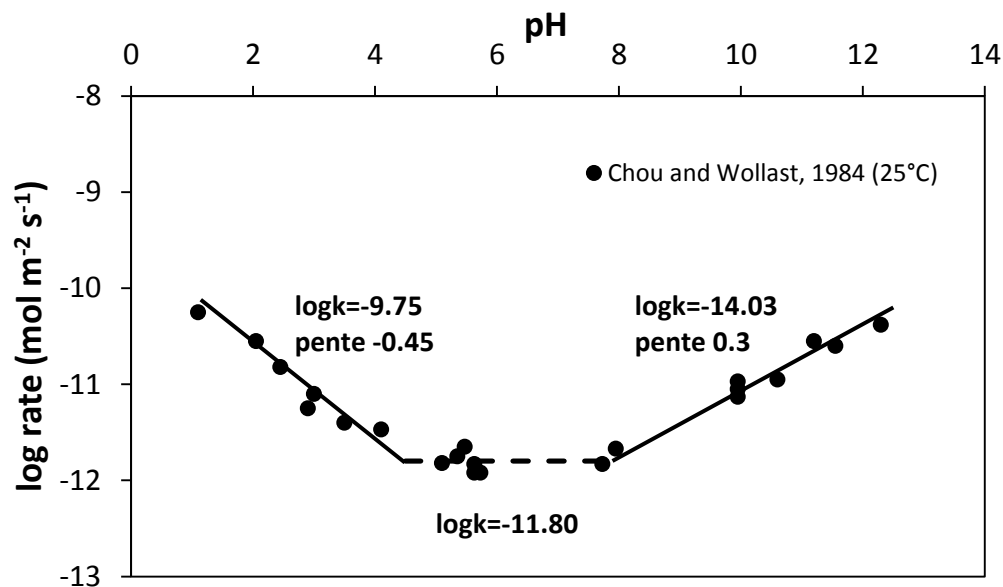


Figure VI-3 : variation de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH. Les données sont issues de l'étude de (Chou and Wollast, 1984, 1985).

✓ Anorthite

La constante intrinsèque de l'anorthite dans le domaine neutre a été obtenue à partir des études de Amrhein and Suarez (1992) et Berg and Banwart (2000), les mesures étant faites à une température de 25°C (Fig. VI-4).

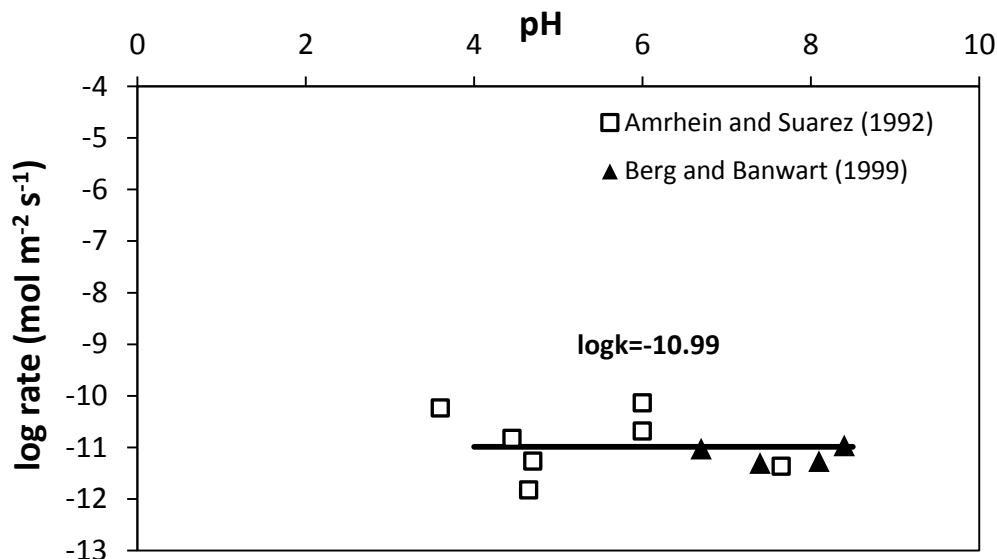


Figure VI-4 : variation de la vitesse de dissolution de l'anorthite en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues des études de (Amrhein and Suarez, 1992; Berg and Banwart, 2000).

Loin de l'équilibre et pour une température de 25°C, la vitesse de dissolution en milieu neutre s'écrit :

$$V_d = 3.23 \times 10^{-4} \cdot S_{Ano} \quad 4 < \text{pH} < 8.5 \quad (\text{eq.VI-4})$$

✓ *Feldspath potassique*

Les constantes intrinsèques du feldspath potassique ont été déterminées à partir des études de Lundström and Öhman (1990) et Schweda (1989) menées à 25°C (Fig. VI-5).

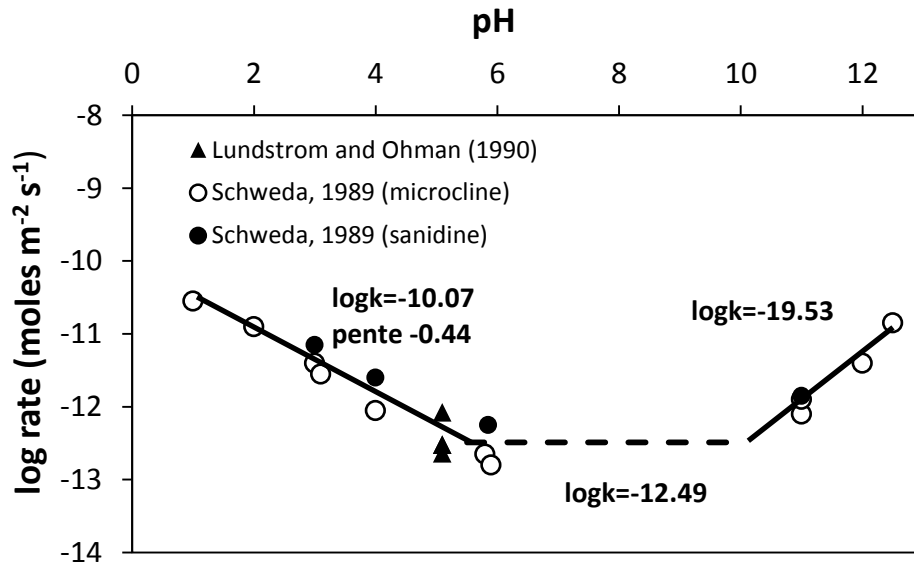


Figure VI-5 : variation de la vitesse de dissolution du feldspath potassique en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues des études de Schweda (1989) et Lundström and Öhman (1990).

Loin de l'équilibre, les vitesses de dissolution pour chaque domaine de pH à une température de 25°C peuvent se définir par :

$$\begin{aligned} V_d &= 2.68 \times 10^{-3} \cdot S_{Feld} \cdot [H^+]^{0.44} & \text{pH} < 4.5 \\ V_d &= 1.02 \times 10^{-5} \cdot S_{Feld} & 4.5 < \text{pH} < 10 \\ V_d &= 9.31 \times 10^{-13} \cdot S_{Feld} \cdot [H^+]^{-0.69} & \text{pH} > 10 \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-5})$$

✓ Quartz

Les variations de la vitesse de dissolution du quartz ont été tirées de l'étude bibliographique détaillée de (Dove, 1994) (Fig. VI-6). Les droites formées par ces données donnent accès à la constante intrinsèque de dissolution et l'ordre de réaction par rapport aux ions H^+ , la vitesse de dissolution ($\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$) à 25°C loin de l'équilibre, se traduit par les équations :

$$\begin{aligned} V_d &= 3.15 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{Quartz}} & 3 < \text{pH} < 6 \\ V_d &= 2.50 \times 10^{-9} \cdot S_{\text{Quartz}} \cdot [H^+]^{-0.5} & \text{pH} > 6 \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-6})$$

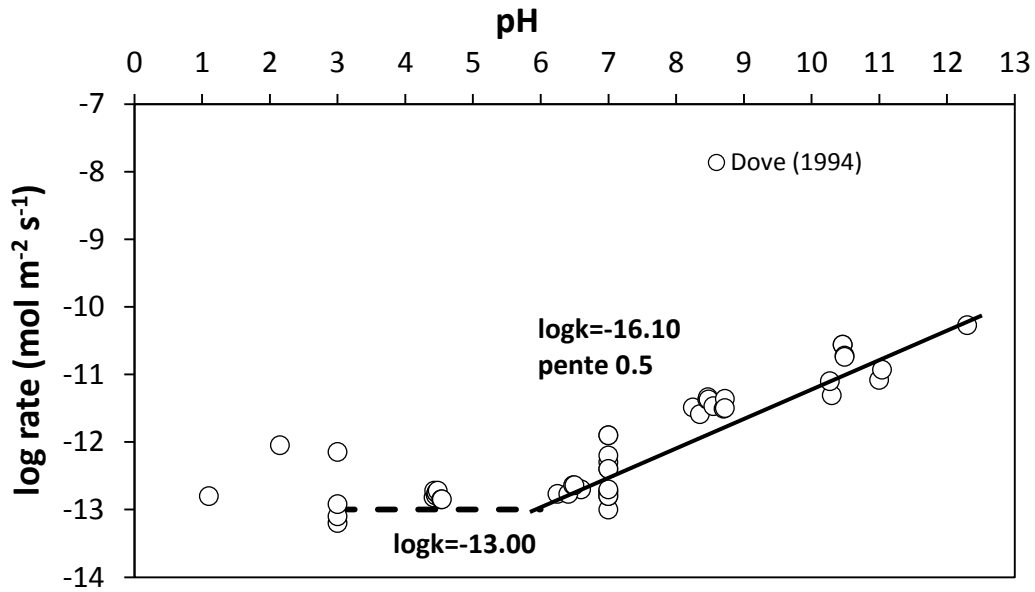


Figure VI-6 : variation de la vitesse de dissolution du quartz en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues de l'étude de Dove (1994).

✓ Biotite

Les données qui ont servi à caractériser les variations de la vitesse de dissolution en fonction du pH proviennent des études de Acker and Bricker (1992) et Malmström and Banwart (1997) où les expériences ont été menées à 25°C (Fig. VI-7). D'après la figure VI-7, pour les différents domaines de pH, la vitesse de dissolution à 25°C, loin de l'équilibre peut être décrite par les équations :

$$\begin{aligned} V_d &= 4.56 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{Bio}} \cdot [H^+]^{0.41} & \text{pH} < 5 \\ V_d &= 2.39 \times 10^{-5} \cdot S_{\text{Bio}} & 5 < \text{pH} < 8 \\ V_d &= 1.09 \times 10^{-13} \cdot S_{\text{Bio}} \cdot [H^+]^{-1.05} & \text{pH} > 8 \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-7})$$

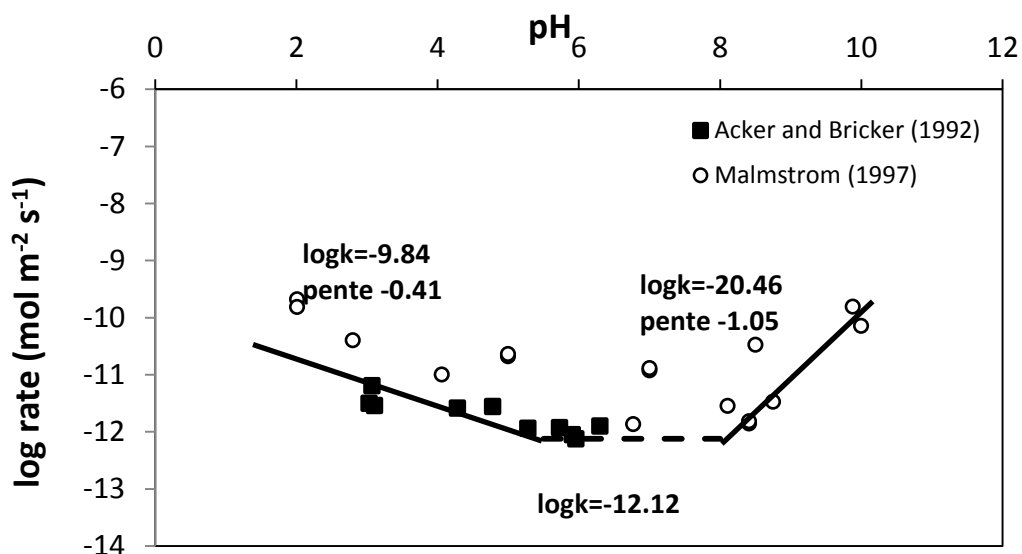


Figure VI-7 : variation de la vitesse de dissolution de la biotite en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues de l'étude de Acker and Bricker (1992) et Malmström and Banwart (1997).

✓ Amphibole

Les mesures des différentes constantes cinétiques de l'amphibole sont tirées des études de Nickel (1973), Cygan et al. (1989), Zhang (1990), Frogner and Schweda (1998) et de Golubev et al. (2005) (Fig. VI-8). Celles-ci ont toutes été mesurées à 25°C.

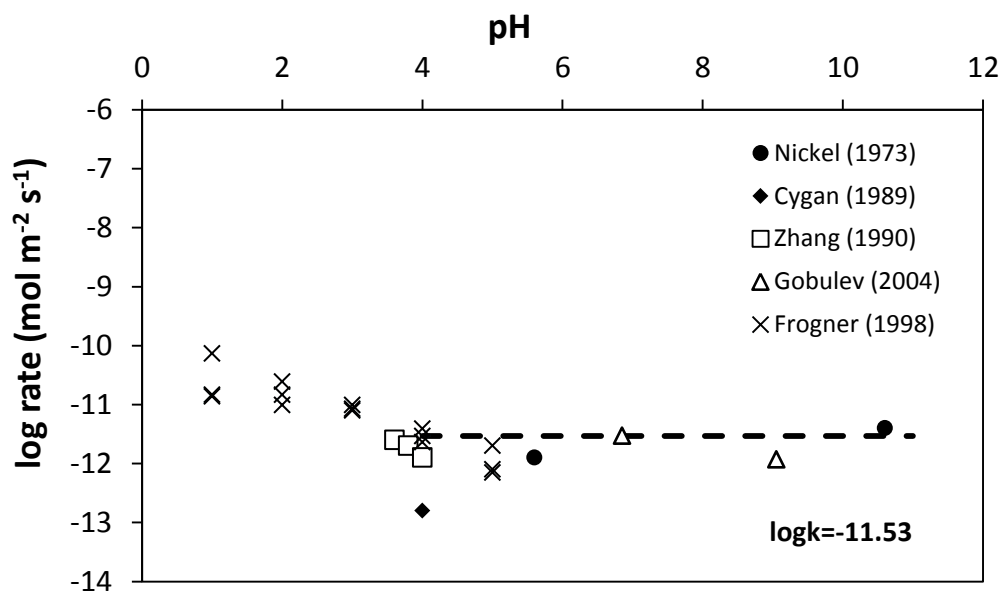


Figure VI-8 : variation de la vitesse de dissolution de l'amphibole en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues de l'étude de Nickel (1973), Cygan et al. (1989), Zhang (1990), Frogner and Schweda (1998) et de Golubev et al. (2005).

La vitesse de dissolution de l'amphibole semble constante pour un pH supérieur à 4, d'où la relation :

$$V_d = 9.31 \times 10^{-5} \cdot S_{Amph} \quad \text{pH} > 4 \quad (\text{eq.VI-8})$$

Avec la vitesse de dissolution exprimée en mol an^{-1} , à 25°C, loin de l'équilibre.

✓ Illite

Les données utilisées pour caractériser les vitesses de dissolutions de l'illite proviennent de l'étude de Köhler et al. (2003) (Fig. VI-9).

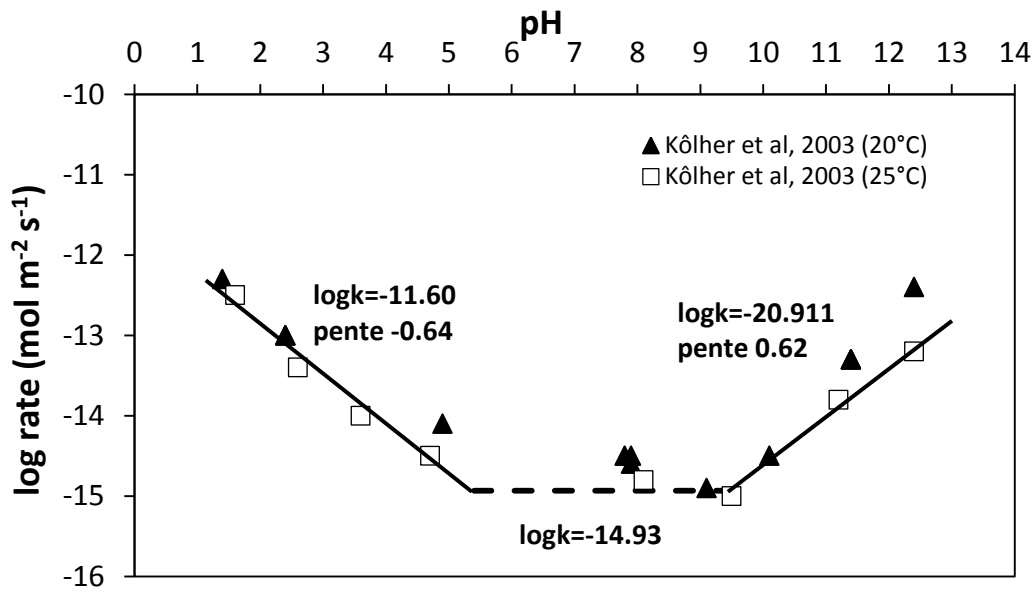


Figure VI-9 : variation de la vitesse de dissolution de l'illite en fonction du pH à une température de 20 et 25°C. Les données sont issues de l'étude de Köhler et al. (2003).

Elles ont été mesurées pour une température de 20 et 25°C, seules les valeurs à 25°C ont été utilisées.

Les paramètres décrivant la dissolution de l'illite pour les différents domaines de pH sont obtenues d'après les relations linéaires figure VI-9 pour une température de 25°C et loin de l'équilibre:

$$\begin{aligned} V_d &= 7.92 \times 10^{-5} \cdot S_{Ill} \cdot [H^+]^{0.64} & \text{pH} < 5 \\ V_d &= 3.71 \times 10^{-8} \cdot S_{Ill} & 5 < \text{pH} < 9.5 \\ V_d &= 3.88 \times 10^{-14} \cdot S_{Ill} \cdot [H^+]^{-0.62} & \text{pH} > 9.5 \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-9})$$

Avec la vitesse de dissolution V_d en mol an^{-1} .

✓ **Montmorillonite**

Les variations de la vitesse de dissolution de la montmorillonite en fonction du pH sont issues de l'étude de Rozalén et al. (2008), (2009) (Fig. VI-10). Ces mesures ont été effectuées à une température de 25°C.

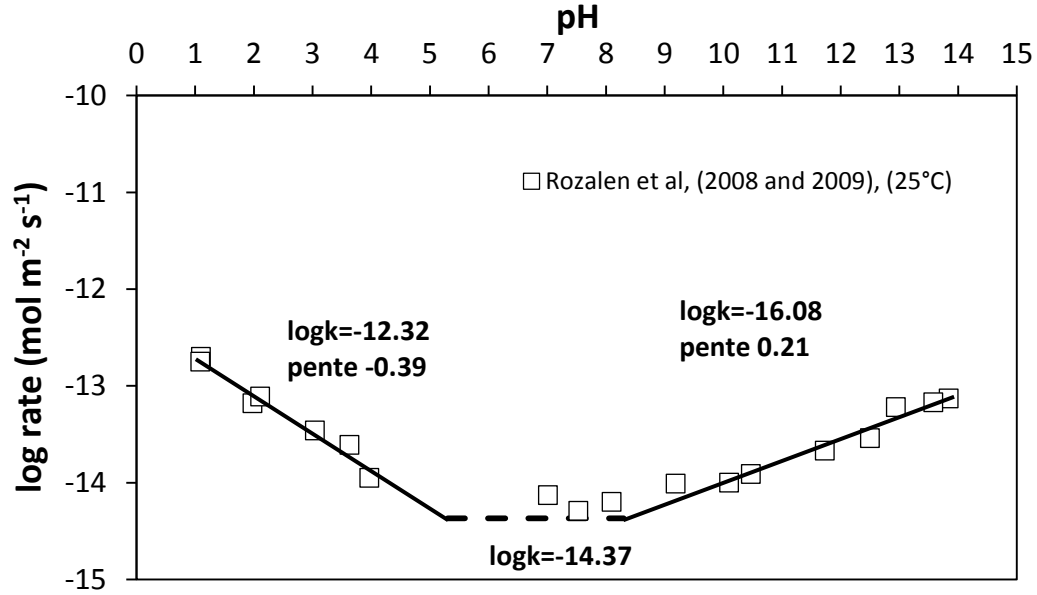


Figure VI-10 : variation de la vitesse de dissolution de la montmorillonite en fonction du pH à une température de 25°C. Les données sont issues de l'étude de Rozalén et al. (2008), (2009).

Elles ont permis de définir les différents paramètres contrôlant la vitesse de dissolution de la montmorillonite pour les différents domaines de pH à une température de 25°C :

$$\begin{aligned}
 V_d &= 1.51 \times 10^{-5} \cdot S_{Mont} \cdot [H^+]^{0.39} & \text{pH} < 5 \\
 V_d &= 1.35 \times 10^{-7} \cdot S_{Mont} & 5 < \text{pH} < 8.5 \\
 V_d &= 2.62 \times 10^{-9} \cdot S_{Mont} \cdot [H^+]^{-0.21} & \text{pH} > 8.5
 \end{aligned}
 \quad (\text{eq.VI-10})$$

Où la vitesse de dissolution V_d est exprimée en mol an^{-1} .

✓ **Kaolinite**

Les variations de la vitesse de dissolution de la kaolinite en fonction du pH sont tirées de l'étude de Carroll-Webb and Walther (1988) (Fig. VI-11).

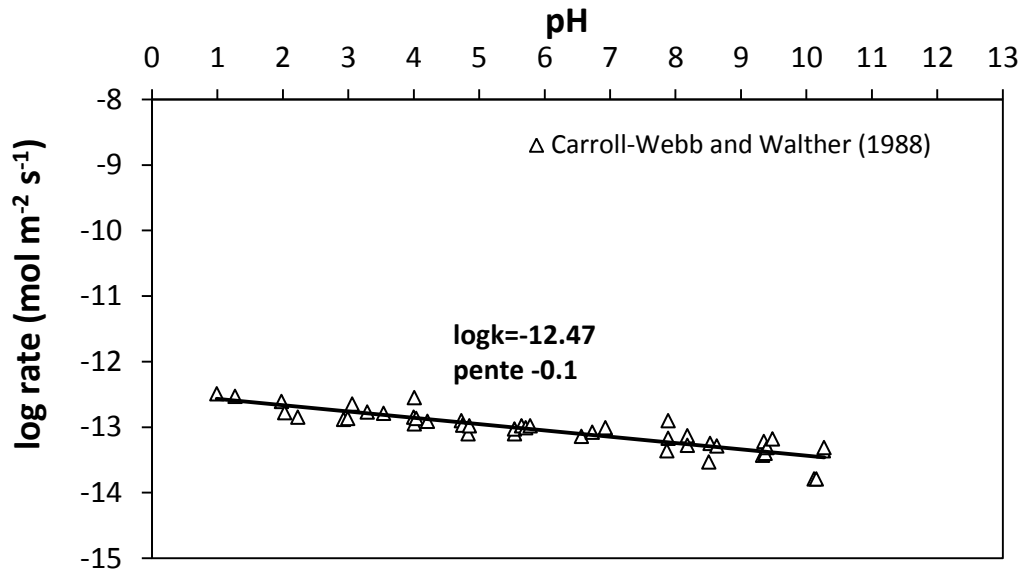


Figure VI-11 : variation de la vitesse de dissolution de la kaolinite en fonction du pH à une température de 25°C.
Les données sont issues de l'étude de Carroll-Webb and Walther (1988).

La relation linéaire observée permet de contraindre les paramètres cinétiques à 25°C tel que :

$$V_d = 1.07 \times 10^{-5} \cdot S_{Kaol} \cdot [H^+]^{0.1} \quad (\text{eq.VI-11})$$

V_d étant la vitesse de dissolution exprimée en mol an⁻¹.

✓ **Dolomite**

La cinétique de dissolution de la dolomite en fonction du pH a été précisément mesurée par Pokrovsky et al. (2005) à 25°C (Fig. VI-12). La vitesse de dissolution de la dolomite varie uniformément avec le pH et se transcrit par la relation :

$$V_d = 1.37 \times 10^2 \cdot S_{dolo} \cdot [H^+]^{0.27} \quad (\text{eq.VI-12})$$

Etant loin de l'équilibre à une température de 25°C.

Il est important de constater que la vitesse de dissolution de la dolomite est très largement supérieure à celles des minéraux silicatés. Pour des valeurs de pH neutres, il y a environ 5 ordres de grandeur de différence par rapport l'anorthite, le minéral le plus réactif des minéraux silicatés.

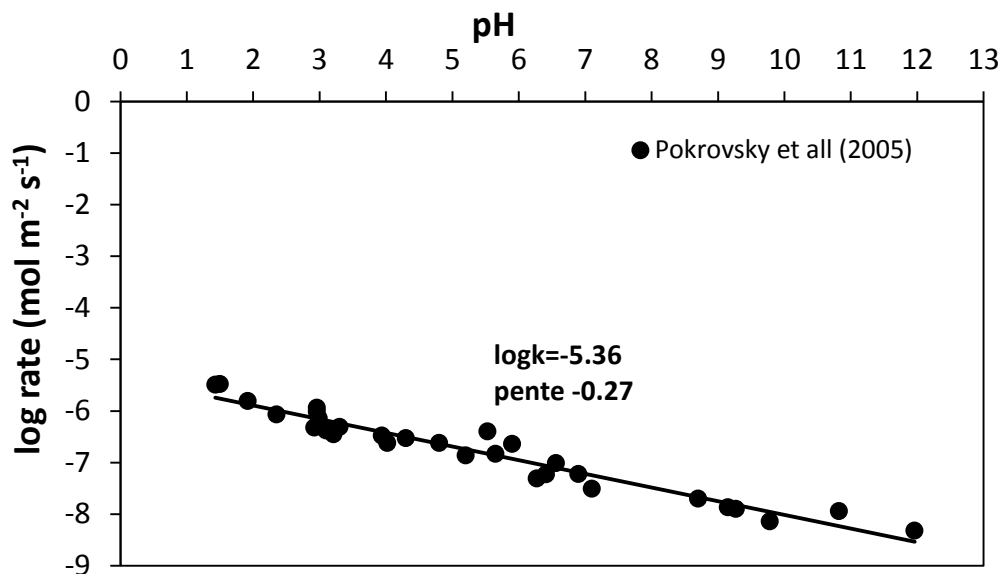


Figure VI-12 : variation de la vitesse de dissolution de la dolomite en fonction du pH à une température de 25°C.
Les données sont issues de l'étude de Pokrovsky et al. (2005).

✓ Apatite

Les variations de la constante de dissolution de l'apatite à 25°C en fonction du pH ont été décrites par Guidry and Mackenzie (2003) (Fig. VI-13).

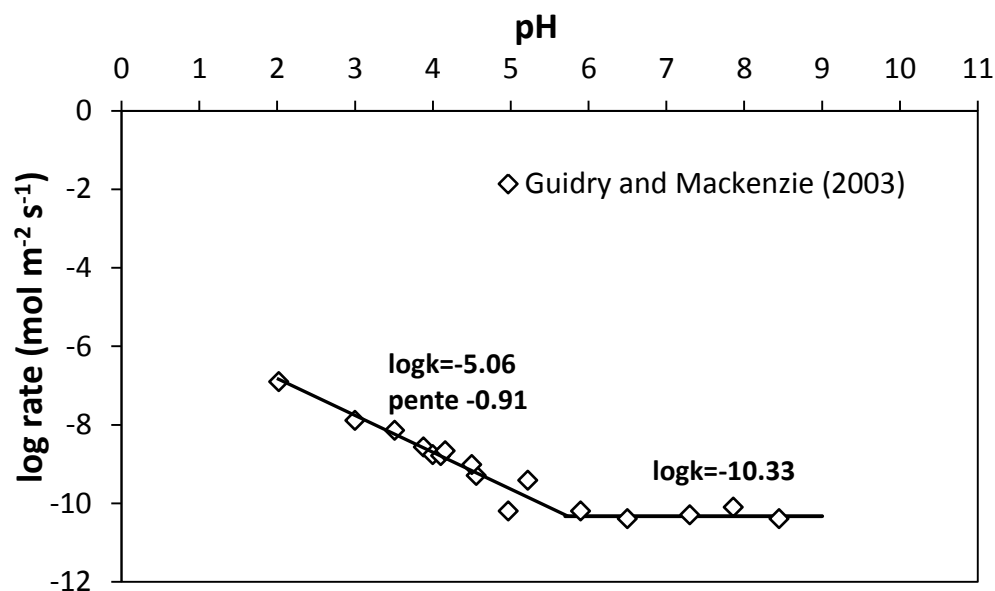


Figure VI-13 : variation de la vitesse de dissolution de l'apatite en fonction du pH à une température de 25°C.
Les données sont issues de l'étude de Guidry and Mackenzie (2003).

A partir de cette étude et des relations linéaires obtenues figure VI-13, la vitesse de dissolution dans les différents domaines de pH à une température de 25°C peut s'écrire :

$$\begin{aligned} V_d &= 2.75 \times 10^2 \cdot S_{ap} \cdot [H^+]^{0.91} & \text{pH} < 5.7 \\ V_d &= 1.48 \times 10^{-3} \cdot S_{ap} & 5.7 < \text{pH} \end{aligned} \quad (\text{eq.VI-13})$$

2.1.6 Minéraux précipitant à l'équilibre thermodynamique

La plupart des minéraux en dissolution cinétique ne sont pas autorisés à précipiter s'ils arrivent à l'équilibre et cessent de se dissoudre (quartz, feldspath potassique, albite, anorthite, biotite, amphibole, apatite et dolomite) considérant leur vitesse de précipitation négligeable dans les conditions de pression/température de surface. Les minéraux autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique ainsi que leur formule structurale et leur constante thermodynamique à l'équilibre à 25°C sont présentés dans le tableau VI-3. Parmi ces minéraux : les argiles présentes dans la saprolite peuvent précipiter à l'équilibre thermodynamique étant donné leur grande réactivité. D'autres minéraux comme l'hématite, la gibbsite, la silice amorphe et la calcite sont également autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique. Ces derniers font partie des minéraux qui peuvent éventuellement se former pendant les processus d'altération. De plus, certains d'entre eux comme l'hématite et la calcite ont également été identifiés dans les échantillons prélevés le long des deux profils carottés F-HUR et F-HEI.

Minéraux	Formule Structurale	Log K (25°C)
Silice amorphe	SiO ₂	-2.714
Gibbsite	Al(OH) ₃	-15.045
Hématite	Fe ₂ O ₃	-4.323
Kaolinite	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	-39.140
Illite	Si _{3.5} Al _{2.3} Mg _{0.25} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.6}	-43.192
Montmorillonite	Si _{3.83} Al _{1.84} Mg _{0.38} O ₁₀ (OH) ₂ K _{0.4}	-35.723
Solution solide d'argiles	variable	
Calcite	CaCO ₃	-8.370

Tableau VI-3 : constante thermodynamique à l'équilibre (à une température de 25°C) et formule structurale des minéraux autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique.

Enfin, les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X des boues de forage ont permis de confirmer la présence de smectite et d'illite tout comme dans les échantillons carottés du forage F-HUR (ANNEXE 2b et c). Cependant les formules structurales exactes de ces argiles, ne sont pas connues. Pour simuler la précipitation des argiles et l'évolution de leur composition chimique durant les processus d'altération, une solution solide de 15 pôles a été utilisée dans les différentes simulations. Celle-ci a été construite pour définir une large gamme de composition minéralogique possible. Les différents pôles et leur constante thermodynamique sont donnés dans le tableau VI-4.

Minérales	Formule structurale	Log K (25°C)
PYROPHYLLITE	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-45.489
TALC	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	25.162
K-MUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$	-53.169
FE3-PYROPHYLLITE	$\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	14.028
CA-MUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.5}$	-52.436
MG-MUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.5}$	-52.436
NA-MUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$	-52.363
CA-FERRIMUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlFe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.5}$	4.606
MG-FERRIMUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlFe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.5}$	4.606
K-FERRIMUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlFe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$	3.873
NA-FERRIMUSCOVITE	$\text{Si}_3\text{AlFe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$	4.679
CA-PHLOGOPITE	$\text{Si}_3\text{AlMg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.5}$	19.371
MG-PHLOGOPITE	$\text{Si}_3\text{AlMg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.5}$	19.371
K-PHLOGOPITE	$\text{Si}_3\text{AlMg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$	18.638
NA-PHLOGOPITE	$\text{Si}_3\text{AlMg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$	19.444

Tableau VI-4 : données thermodynamique des différents pôles utilisés dans la solution solide d'argiles.

2.1.7 Température

La moyenne des températures de l'air enregistrées étant de 7.5°C avec une amplitude thermique annuelle de 15°C, les simulations ont été effectuées à une température de 10°C. Le logiciel KIRMAT va alors recalculer les différentes constantes thermodynamiques à une température de 10°C par une interpolation polynomiale (Chapitre IV-2.6). Les constantes cinétiques dépendantes de la température seront également recalculées à une température de 10°C grâce à l'équation IV-38 et aux différentes énergies d'activation fournies par la littérature (Tableau VI-5).

Minéraux	Logk 25°C (mol m ⁻² an ⁻¹)	Energie activation (kJ mol ⁻¹)	Logk 10°C (mol m ⁻² an ⁻¹)
Quartz	-5.502	85 (Dove, 1994)	-6,278
Anorthite	-3.501	40 (Madé, 1991)	-3,872
Albite	-4.437	58.6 (Blum and Stillings, 1995)	-4,981
K-Feldspath	-5.000	38 (Helgeson et al., 1984)	-5.354
Biotite	-4.621	35 (Goddéris et al., 2006)	-5.247
Amphibole	-4.031	94.4 (Palandri and Kharaka, 2004)	-4.907
Apatite	-2.686	34.73 (Guidry and Mackenzie, 2003)	-3.009
Dolomite	137.41	34.0 (Pokrovsky et al., 2005)	66.431
Illite	-7.301	14.0 (Köhler et al., 2003)	-7.431
Montmorillonite	-6.871	22.8 (Rozalen et al., 2009)	-7.082
Kaolinite	-5.001	29.3 (Ganor et al., 1995)	-5.273

Tableau VI-5 : Constantes cinétiques en milieu neutre à 25°C, énergie d'activation avec leur référence et les constantes cinétiques recalculées à une température de 10°C pour les différents minéraux.

2.1.8 Les effets en retour

Les simulations prennent en compte les différents effets en retour des réactions géochimiques au contact des solutions sur la porosité, la perméabilité, la vitesse de Darcy et les surfaces réactives selon les principes énoncés dans la partie 3.5 du chapitre IV.

2.1.9 Durée des simulations et maillage

La composition chimique de la solution initialement en contact avec la roche dans le modèle est totalement artificielle. Sachant que le temps de résidence de l'eau dans la colonne de granite porphyroïde (d'une longueur de 100 mètres) est d'environ 30 ans en considérant une vitesse de Darcy de $0.1 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et une porosité de 3 %, la durée minimum des simulations est donc fixée au-dessus de cette limite à une valeur arbitraire de 100 ans afin d'éliminer l'impact de la composition chimique de l'eau de départ. La longueur des mailles élémentaires composant le profil est de 1 mètre dans le cas de ces simulations. Pour observer les effets des processus d'altération à long terme et notamment l'évolution de la minéralogie au cours du temps, de plus longues simulations sur une période de 10 000 ans ont été effectuées. En fonction de l'instabilité de la solution solide d'argiles dans les simulations à long terme mentionnée dans le chapitre IV paragraphe 2.7, la longueur des mailles élémentaires est fixée à 1 ou 10 mètres selon les cas.

2.1.10 Les variables de contrôle et représentations graphique des simulations

L'épaisseur de la couche de grès est très différente pour les deux forages carottés, de 70 mètres dans le cas du profil F-HEI et seulement de 28 mètres dans le cas du profil F-HUR. Pour cette raison, la représentation des simulations ainsi que les données mesurées sont présentées en fonction de la profondeur en considérant la limite entre le grès et l'arène comme la profondeur de référence de valeur nulle.

Les différentes concentrations des eaux mesurées le long du profil F-HUR vont constituer les variables de contrôle permettant de valider la cohérence des simulations. Comme cela est décrit dans le chapitre V-3, les concentrations mesurées sont relativement stables dans le temps et le long du profil probablement à cause d'une homogénéisation de l'eau dans le puits. De ce fait, seule la valeur moyenne est prise en compte dans la comparaison avec les valeurs simulées. Les quantités de minéraux primaires dissous et les quantités de minéraux secondaires produits sur une période de temps de 10 000 ans donnent également une indication sur la cohérence de l'évolution de la roche simulée et jouent le rôle garde-fou. Enfin, d'après les résultats obtenus, les différentes concentrations mesurées dans le forage F-HUR seront utilisées comme variables d'ajustement dans un second jeu de simulations. Le pH, l'alcalinité et la concentration de silice en solution n'ont pas été ajustés. Ces variables intègrent le résultat de l'ensemble des interactions eau/roche. Pour ces simulations elles constitueront donc les variables de contrôle et de validation de la modélisation.

2.2 Le forage F-HEI

Pour le forage F-HEI, la même stratégie de modélisation est adoptée avec une circulation d'eau verticale traversant tour à tour 20 mètres de saprolite et une couche de granite porphyroïde. Dans le cas du forage F-HEI, l'épaisseur de cette couche est plus faible que pour le forage F-HUR, n'excédant pas 40 mètres (Fig. VI-1).

2.2.1 Caractéristiques de la composition chimique de l'eau initiale et entrante

La composition chimique de l'eau initiale et de l'eau entrante dans la couche de saprolite est la même que pour les simulations du forage F-HUR, à savoir l'eau de grès prélevée dans le forage F-HEI2 le 07/07/2009 (ANNEXE 3a).

2.2.2 Caractéristiques pétrographiques de la roche utilisées dans les simulations

Pour ces simulations les caractéristiques pétrographiques de la saprolite sélectionnées précédemment sont conservées (Tableau VI-1 et 2). Les minéraux autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique ainsi que les effets en retour sont les mêmes que pour les simulations des eaux du forage F-HUR.

La différence majeure pour la modélisation des eaux du forage F-HUR se situe dans la définition des propriétés minéralogiques, physiques et hydrodynamique du granite porphyroïde. D'après les différentes observations et résultats obtenus par la caractérisation des échantillons carottés, le granite prélevé dans le forage F-HEI est plus altéré et fracturé que le granite du forage F-HUR. De plus, le puits F-HEI est caractérisé par une forte transmissivité, les eaux étant essentiellement alimentées par une fracture ouverte située à 131 mètres de profondeur (Lods et al., 2011). De ce fait, la composition minéralogique du granite utilisée est celle de l'échantillon F-HEI12 qui se rapproche le plus de cette zone de faille (Tableau VI-6). Se basant sur les mesures de porosités, la valeur retenue dans les simulations est de 9 % au lieu de 3 % pour le granite F-HUR.

Pour rendre compte des interactions eau/roche dans un tel système fracturé, la surface réactive est cette fois-ci approximée par deux plans de faille. En tenant compte, d'une porosité de 9 % et d'une ouverture de fracture de l'ordre du centimètre, la surface réactive totale est estimée à $0.1 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$. Le scénario de cette simulation implique donc un recadrage du volume élémentaire représentatif (VER) à l'échelle d'une fracture. C'est-à-dire que le flux d'eau et le flux chimique issu des interactions eau/roche à l'intérieur des microfissures du granite est négligé. Cela explique en partie que la valeur de la surface réactive est bien plus faible que celle calculée pour le granite F-HUR ($145 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$). La surface réactive de chaque minéral est déduite à partir de la surface totale et de la proportion volumique des minéraux présents dans l'échantillon F-HEI12, (Tableau VI-6).

F-HEI "granite fissuré et altéré" (porosité = 9 %)		
Minéraux	Fraction volumique (%)	Surface réactive calculée ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$)
Quartz	30.4	0,0304
Feldspath potassique	31.8	0,0318
Albite	6.0	0,006
Biotite	1.3	0,0013
Apatite	0.6	0,0006
Oxydes de fer	0.8	0,0008
Illite	23.9	0,0239
Kaolinite	2.6	0,0026
Dolomite	1.0	0,001

Tableau VI-6 : composition minéralogique exprimée en % volumique et surfaces réactives prises en compte dans les simulations des eaux du forage F-HEI.

2.2.3 Paramètres hydrodynamiques utilisés

D'après la modélisation hydrodynamique, le flux d'eau circulant dans un tel système fracturé atteint une valeur de $0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. En considérant une vitesse de Darcy de $0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et une porosité de 9 %, le temps que met l'eau à parcourir une distance de 40 mètres est de 7.2 ans soit un temps de résidence plus court que pour les eaux simulées du forage F-HUR qui était d'environ 30 ans.

2.2.4 Durée des simulations et maillage

La longueur de la maille élémentaire est fixée à 1 mètre pour les simulations modélisant une altération du profil pendant une période de 100 ans. Pour une durée plus longue de 10 000 ans, la longueur de la maille élémentaire est fixée à 3 mètres. Cette valeur est le compromis entre une bonne résolution du maillage, la longueur totale du profil étant de 40 mètres seulement et l'optimisation du temps de calcul.

2.2.5 Les variables de contrôle de la modélisation et la représentation graphique

La composition chimique des eaux simulées est directement comparée à la composition chimique mesurée des eaux de forages F-HEI qui ont été prélevées soit pendant de long pompage soit à une profondeur de 140 mètres après les pompages. Les échantillons prélevés pendant de longs pompages reflètent au mieux la composition chimique des eaux circulant dans le massif granitique fracturé. D'autre part, les échantillons prélevés à 140 mètres sont localisés au plus proche de la faille à 131 mètres constituant la principale zone d'alimentation des eaux de ce forage. Ces eaux sont donc les eaux plus représentatives d'un écoulement en milieu fracturé où toute trace de pollution

liées aux opérations de forages est également écartée (ANNEXE 1d). Tout comme pour les simulations du forage F-HUR, les concentrations moyennes de ces eaux constitueront à la fois les variables de contrôle et d'ajustement de la modélisation.

3. Résultats et discussion

3.1 Modélisation des eaux profondes F-HUR

3.1.1 Simulations avec constantes cinétiques de la littérature

Les différents paramètres décrits précédemment sont testés dans un premier jeu de simulation qui est caractérisé par des constantes cinétiques issues de la littérature et des surfaces réactives calculées à partir d'un modèle géométrique.

✓ Evolution de la roche au bout de 10 000 ans d'altération

Après une période d'altération de 10 000 ans, les quantités de minéraux détruits dans le granite porphyroïde sont importantes pour certains minéraux (Fig. VI-14). Environ 60 % de l'anorthite et 20 % d'amphibole ont été dissous. Ce pourcentage reste en-dessous de 10 % pour la biotite et l'albite.

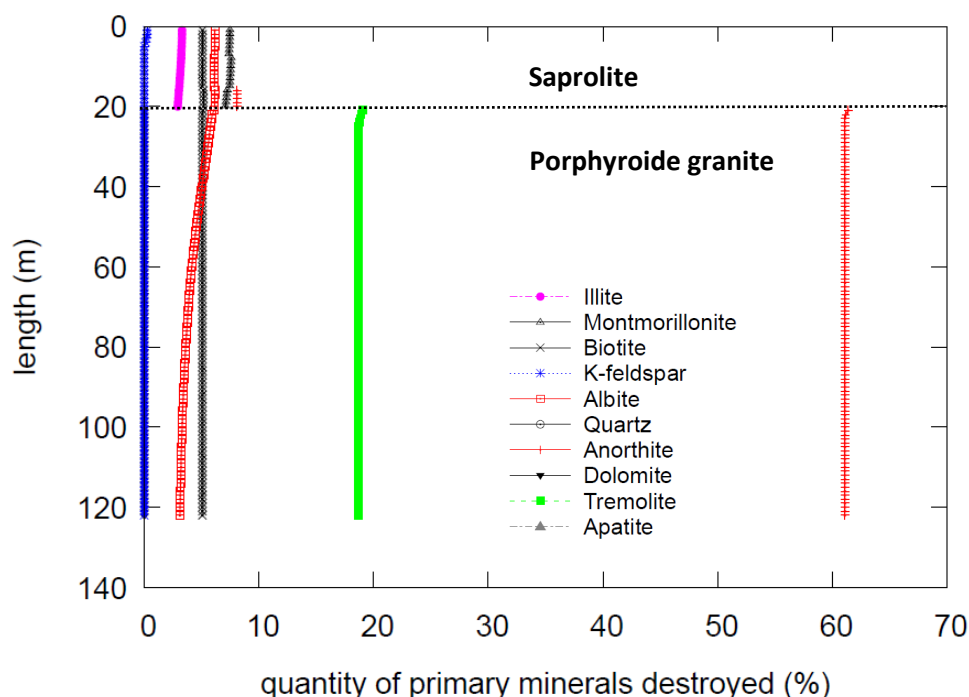


Figure VI-14 : quantité de minéral détruit (en % de moles) le long du profil F-HUR après une période d'altération de 10 000 ans. Les quantités détruites ont été calculées à partir des variations de volume de chaque minéral par rapport au volume initial. Cette valeur a ensuite été multipliée par la masse volumique et divisée par la masse molaire de chaque minéral.

Pour les autres minéraux comme le quartz, le feldspath potassique, l'hématite, l'apatite et la dolomite les quantités détruites sont très faibles voire inexistantes car ces minéraux atteignent rapidement l'équilibre thermodynamique comme le montre les indices de saturations des eaux simulées (Fig. VI-15). Les minéraux qui précipitent à l'équilibre thermodynamique sont les minéraux classiques se formant durant les processus d'altération.

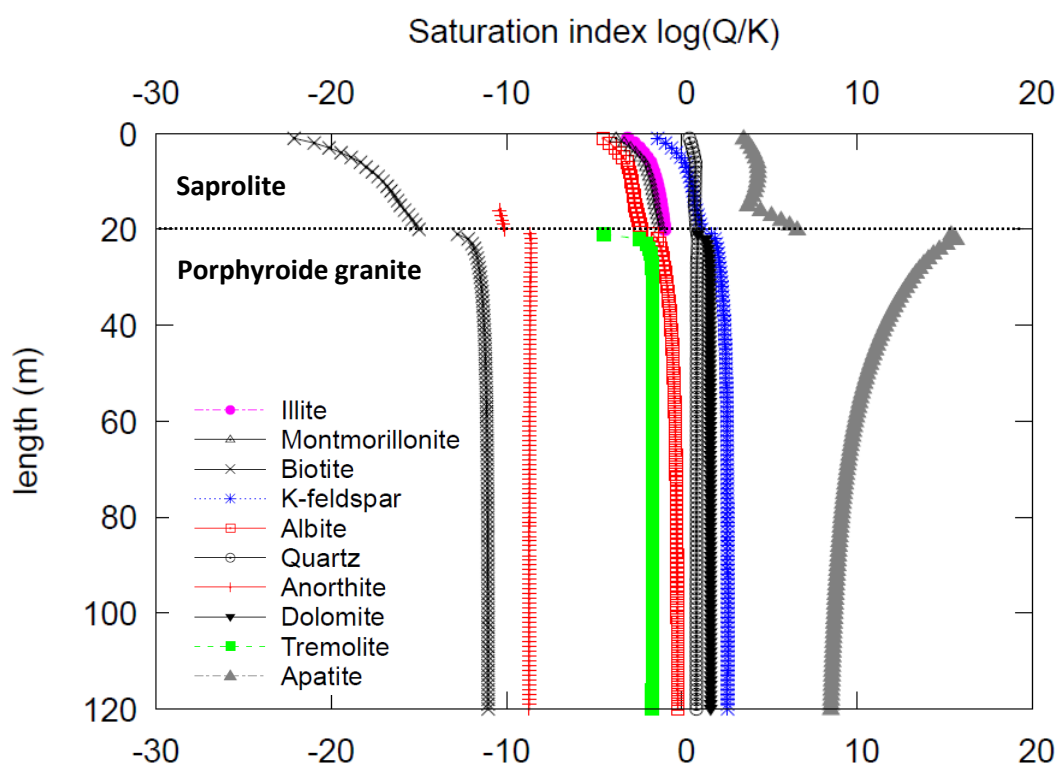


Figure VI-15 : Indices de saturation des différents minéraux en dissolution cinétique le long du profil F-HUR.

Dans l'ordre d'apparition, l'hématite précipite tout le long du profil (Fig. VI-16). La kaolinite précipite seulement dans la partie supérieure de la saprolite. La solution solide d'argiles atteint l'équilibre dans les premiers mètres de la saprolite et se forme tout le long du profil. Sa composition chimique s'apparente à une smectite mais évolue avec la profondeur. Au bout de 10 000 ans, la composition chimique moyenne de l'argile dans la saprolite $K_{0,01}Ca_{0,04}Mg_{0,06}Al_2(Si_{3,77}Al_{0,23})O_{10}(OH)_2$ indique qu'elle est essentiellement composée d'aluminium et de silice. Plus en profondeur dans le granite porphyroïde, la composition moyenne de l'argile précipité $K_{0,14}Na_{0,06}Ca_{0,1}Mg_{0,44}Al_{1,76}Fe_{0,01}(Si_{3,37}Al_{0,63})O_{10}(OH)_2$ affiche une substitution plus importante de la silice dans le tétraèdre par l'aluminium. Le magnésium ainsi que le calcium sont présent dans l'octaèdre, le potassium va essentiellement se trouver dans la couche interfoliaire.

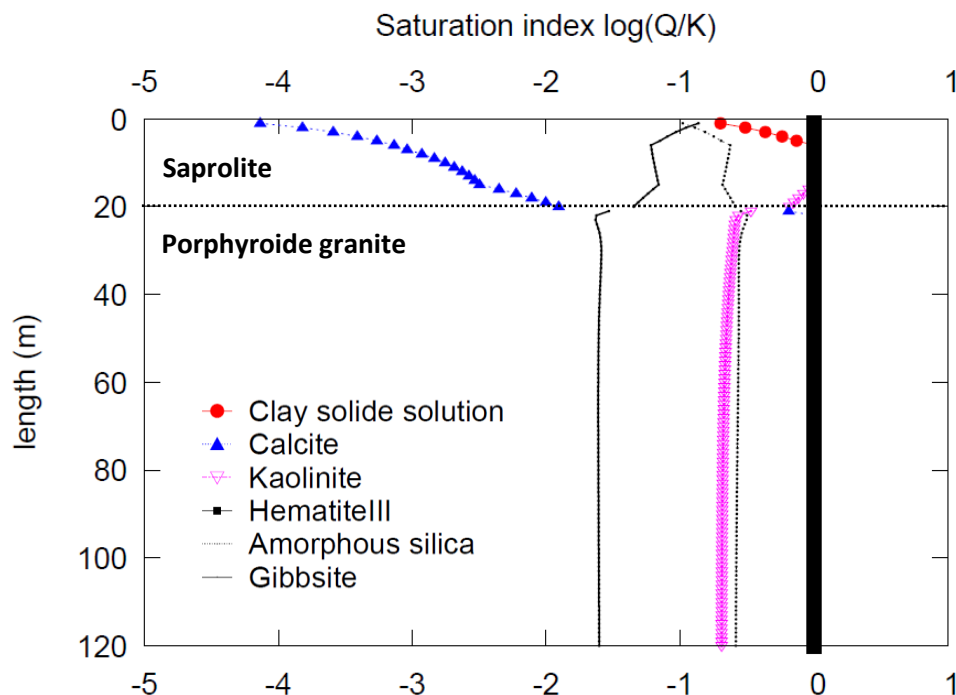


Figure VI-16 : Indices de saturation de la solution par rapport aux différents minéraux autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique le long du profil F-HUR.

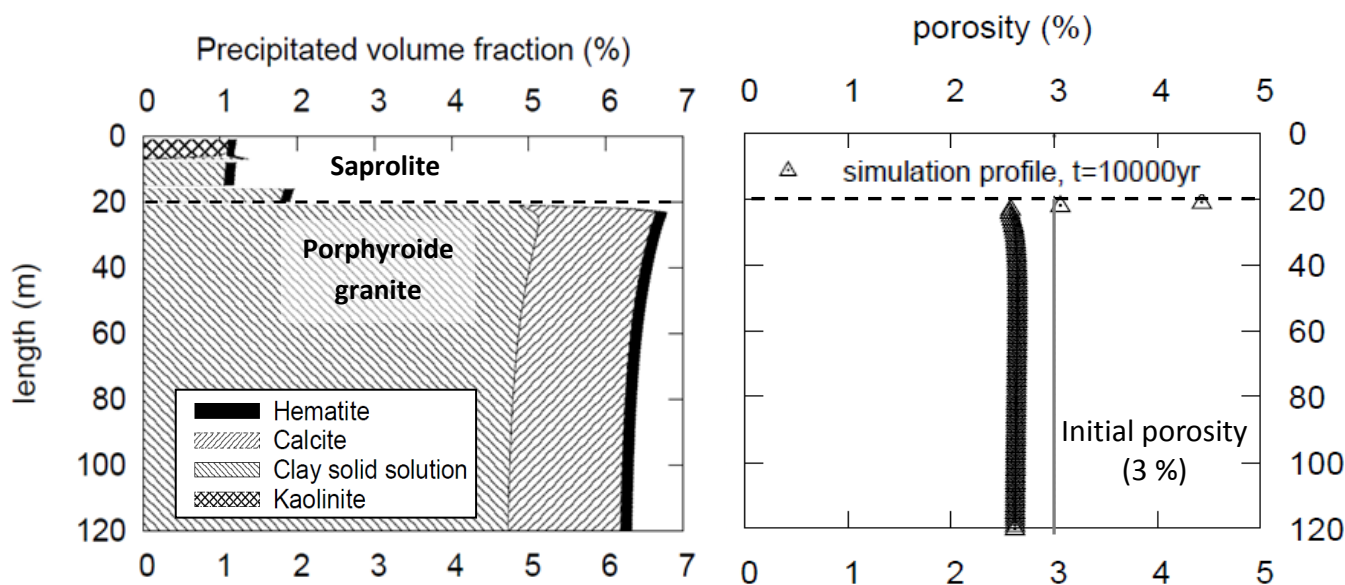


Figure VI-17 : évolution du volume précipité en % par rapport à la roche totale et de la porosité le long du profil F-HUR.

Enfin, la calcite atteint l'équilibre juste après le passage de l'arène, dans les premiers mètres du granite porphyroïde. D'après la simulation, les quantités de phases secondaires produites sont également très importantes représentant 7 % du volume total de la roche au bout de 10000 ans d'altération du granite porphyroïde (Fig. VI-17). Ces quantités importantes de phases secondaires

précipitées expliquent également l'évolution de la porosité dans le granite porphyroïde. Au sommet de cet horizon, la porosité tend à s'ouvrir jusqu'à une valeur de 4.5 % mais après l'arrivée à l'équilibre de la solution solide d'argiles et de la calcite la porosité tend à se refermer (Fig. VI-17).

✓ *Composition chimique des eaux simulées*

Les profils des concentrations simulées sont stables dans le temps. Pour une durée d'altération de 100 ans ou 10000 ans, les simulations ne montrent que de faibles variations de concentrations le long du profil (Fig. VI-18 and 19). La légère augmentation observée pour la plupart des concentrations au cours du temps est une conséquence des effets en retour pris en compte dans les simulations. Les différences observées s'expliquent par la fermeture progressive de la porosité en profondeur. Basé sur les équations IV-65, 67 et 69, le flux d'eau est dépendant de l'évolution de la porosité. La diminution de la porosité cause la diminution de la perméabilité et donc la réduction du flux d'eau dans tout le profil augmentant ainsi le temps d'interaction eau/roche au cours du temps (Fig. VI-25d). Seule la concentration de calcium diminue légèrement avec le temps en raison de la dissolution importante de l'anorthite fournissant principalement le calcium en solution. D'après l'effet en retour intégré dans la simulation (équation IV-70), la diminution significative de la fraction volumique entraîne une diminution de la surface réactive et donc une baisse de la vitesse de dissolution de l'anorthite. Dans ce cas, les effets en retour sur la surface réactive et sur le flux d'eau vont avoir tendance à se compenser, expliquant la stabilité des concentrations de calcium au cours du temps. Que ce soit pour la simulation sur 100 ou 10000 ans, l'augmentation de l'alcalinité et du pH le long du profil indiquent une augmentation de l'intensité des interactions eau/roche. Les valeurs de pH et d'alcalinité sont maximales à la base du profil atteignant respectivement une valeur de 8.5 et 7 meq L⁻¹ (Fig. VI-18a and b). La valeur du potentiel d'oxydoréduction initialement de 250 mV au sommet de l'arène n'est plus que de 127 mV à la base du profil.

Le profil des concentrations simulées est différent d'un élément à l'autre, le comportement de chaque élément étant le résultat de la compétition entre la cinétique de dissolution qui va libérer des ions en solution et la précipitation des phases secondaires qui vont incorporer ces éléments dans leur structure cristalline. Le sodium est relativement peu retenu dans les phases précipitées. De ce fait, la concentration de cet élément tend à augmenter rapidement le long du profil jusqu'à atteindre une valeur de 5.0 mmol L⁻¹ (Fig. VI-19). En revanche, le magnésium, la silice et dans une moindre mesure le potassium sont facilement incorporés dans les argiles tout comme le calcium qui peut également précipiter sous forme de calcite. Pour ces éléments, les variations de concentrations observées le long du profil sont plus complexes (Fig. VI-19). Dans un premier temps les concentrations augmentent de façon significative dans la saprolite et au sommet du profil de granite porphyroïde, la dissolution étant prépondérante sur la précipitation. Dans un second temps, l'arrivée à l'équilibre thermodynamique de phases secondaires autorisées à précipiter entraîne la diminution de la concentration avec la profondeur avant d'atteindre un nouvel équilibre. Dans le cas du calcium, il s'agit de l'arrivée à l'équilibre de la calcite et dans le cas du magnésium et de la silice d'un pôle de la solution solide d'argiles, le talc. La stabilité des profils de concentrations au cours du temps est donc également liée au rôle prépondérant de la solution solide d'argiles dont la composition est variable et dépend des ions en solution. Celle-ci précipite toujours en équilibre avec la solution et tamponne ainsi les variations de concentrations des ions dissous en solution.

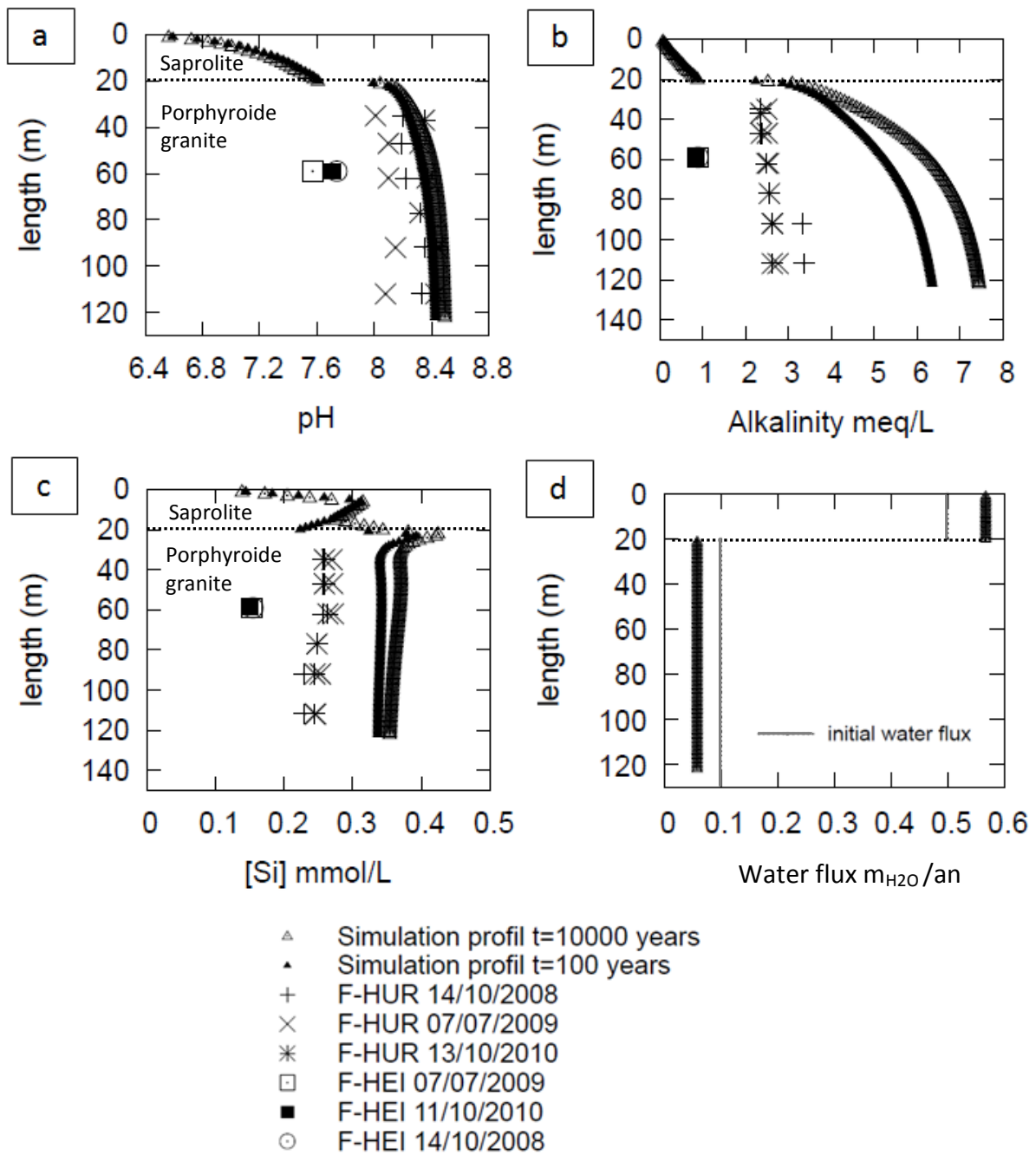


Figure VI-18 : évolution (a) du pH, (b) de l'alkalinité, (c) de la concentration de silice et (d) du flux d'eau simulé le long du profil F-HUR après 100 et 1000 d'altération. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

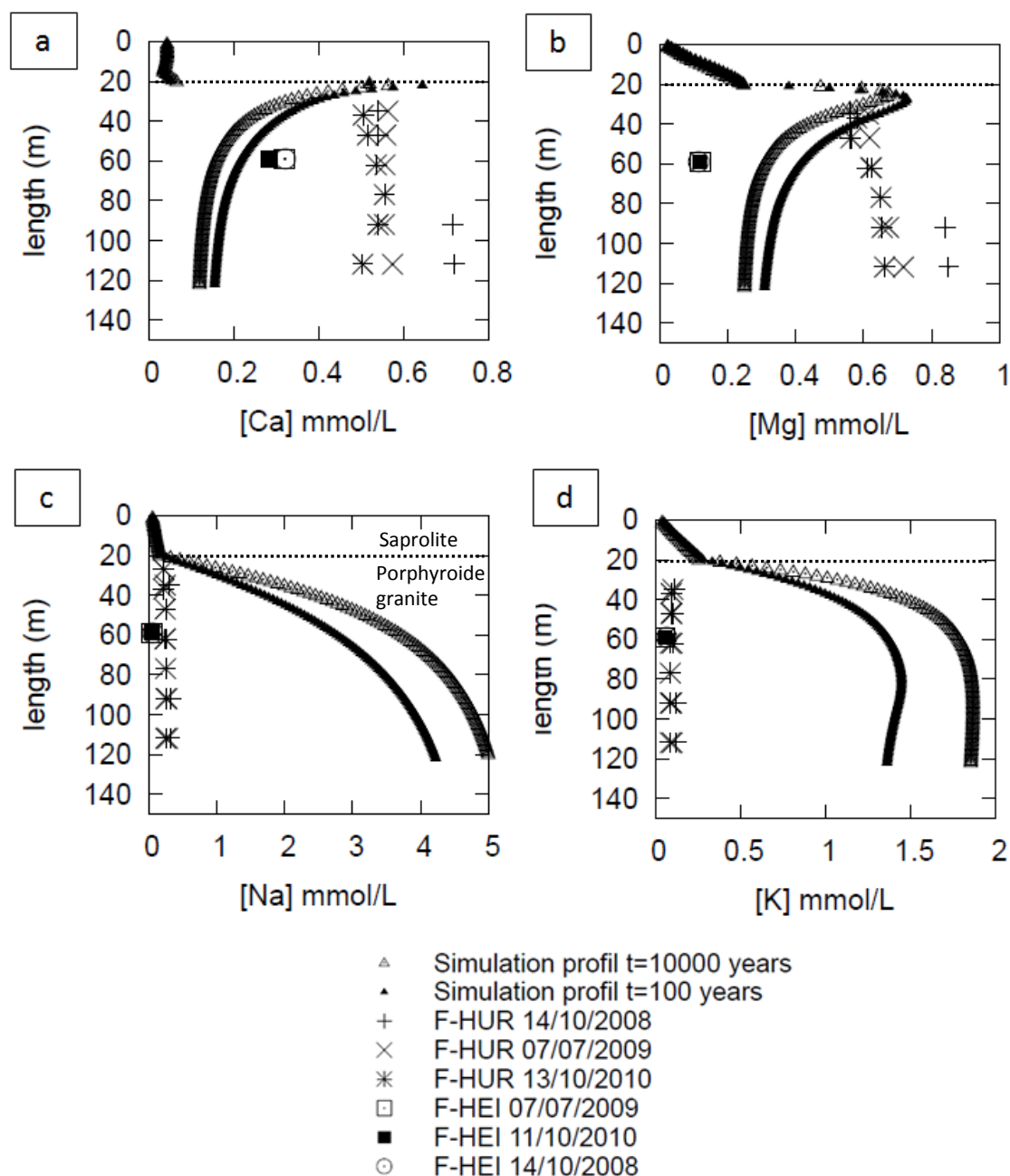


Figure VI-19 : évolution des concentrations (a) de calcium, (b) de magnésium, (c) de sodium et (d) du potassium simulées le long du profil F-HUR après 100 et 1000 d'altération. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

✓ Différences entre la composition chimique des eaux simulées et des eaux mesurées

Confrontant les concentrations simulées à celles des eaux mesurées dans le forage F-HUR, on constate de façon générale que le modèle n'arrive pas à rendre compte des différentes concentrations mesurées (Fig. VI-18 and 19). Les valeurs de l'alcalinité, du pH et des concentrations (K, Na, et Si) sont significativement supérieures aux données mesurées. La précipitation rapide dans le profil des phases secondaires provoque une évolution rapide des concentrations de Ca et Mg vers

de faibles valeurs qui ne sont pas compatibles avec les valeurs mesurées. De plus, les quantités de minéraux détruits (allant jusqu'à 60 % pour l'anorthite) et la quantité de minéraux secondaires produits autour de 7 % sont importantes. Associant la différence relativement importante des caractéristiques des eaux simulées par rapport aux eaux du forage F-HUR et l'évolution minéralogique relativement rapide de la roche sur une période de 10 000 ans, les résultats obtenus par ce jeu de simulations semblent indiquer que les vitesses de dissolution des minéraux primaires sont trop rapides dans la simulation par rapport à la réalité.

Le fait que toutes les concentrations simulées montrent une différence systématique avec les valeurs mesurées est difficilement explicable par une simple hétérogénéité du granite porphyroïde. Malgré les variations liées à l'incertitude du calcul de norme, la composition minéralogique du granite porphyroïde est relativement homogène le long du profil carotté (tableau V-2). Dans ce cas, l'erreur faite sur les vitesses de dissolutions pourrait provenir d'une surestimation de deux paramètres : les constantes cinétiques (k_d) et/ou les surfaces réactives (S) des minéraux (équation IV-27). L'estimation de ces deux paramètres comporte de fortes incertitudes. De nombreuses études ont montré la surestimation de plusieurs ordres de grandeur des constantes cinétiques mesurées en laboratoire comparée à celles mesurées sur le terrain (Blum and Stillings, 1995; Drever, 2005; Ganor et al., 2005; White et al., 1996; White and Brantley, 2003). Les différents mécanismes responsables de cette différence sont probablement multiples et encore débattus à l'heure actuelle, ils sont décrits en détail dans l'étude de (White and Brantley, 2003). Ainsi, l'efficacité de la surface de contact entre la solution et le minéral ; la durée d'altération : (Taylor and Blum, 1995) montre par exemple une diminution du taux d'altération en fonction de l'âge de profil de sol de moraines glaciaires ; le vieillissement des surfaces avec la formation des défauts (defects) et les figures de corrosion (etch pits) ; la formation de couches lessivées ou de revêtements de surface ; le degré de sous-saturation (Alekseyev et al., 1997) ; l'influence de certains éléments inhibiteurs en solution comme Al^{3+} notamment pour la dissolution des feldspaths alcalins (Oelkers et al., 1994) font partie des raisons invoquées pour expliquer les différences observées. Plus récemment, des études ont montré l'importance du rôle de la chimie de la solution dans les micropores (Lichtner and Kang, 2007; Moore et al., 2012). Une autre étude montre que le broyage des minéraux effectué pour les expériences de dissolution peut causer l'apparition de nouvelles faces cristallines qui tend à augmenter artificiellement la mesure de la vitesse de dissolution du minéral (Hellmann et al., 2012). L'autre paramètre qui a pu être surestimé dans les simulations est la surface réactive des différents minéraux. Leurs estimations par un modèle géométrique considèrent un milieu homogène. Cependant sachant que l'eau va avoir tendance à préférentiellement circuler dans le réseau de microfissures du granite, une surestimation des surfaces réactives est donc également possible.

✓ **Conclusion**

Les résultats de ce premier jeu de simulations n'arrivent pas à rendre compte de la composition chimique des eaux du forage F-HUR. En mettant en relation l'évolution minéralogique relativement rapide du granite avec la composition chimique des eaux simulées, les différences observées entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées peuvent s'expliquer par une surestimation des vitesses de dissolutions des minéraux primaires. Ce biais peut provenir soit d'une surestimation des

constantes cinétiques de dissolution issues de la littérature soit d'une surestimation des valeurs des surfaces réactives, l'estimation de ces deux paramètres comportant de fortes incertitudes.

3.1.2 Simulations avec des vitesses de dissolution ajustées

Pour les mêmes durées d'altération de 100 et 10 000 ans, un second jeu de simulations a été testé en ajustant la vitesse de dissolution des minéraux pour que les concentrations simulées soient cohérentes avec les concentrations mesurées dans les eaux du forage F-HUR. Ainsi, les vitesses de dissolution de la biotite et l'albite qui contrôlent respectivement les concentrations de potassium et de sodium en solution ont été divisées par un facteur 50. La vitesse de dissolution des autres minéraux (anorthite, amphibole, dolomite et apatite) qui contrôle le calcium et le magnésium en solution a été réduit d'un facteur 10. Le pH, l'alcalinité et la concentration de silice intègrent le résultat des différentes réactions intervenant dans les interactions eau/roche et constituent donc les paramètres de contrôle et de validation.

✓ *Cohérence des simulations*

Les vitesses de dissolutions étant plus lentes, les concentrations simulées sont globalement plus faibles (Fig. VI-20 et 21). Comparé au premier jeu de simulation, celles-ci sont logiquement en accord avec les valeurs concentrations mesurées. Néanmoins, bien que les concentrations simulées soient issues d'un ajustement de la vitesse de dissolution des minéraux, les valeurs d'alcalinité et des concentrations de silice sont très cohérentes avec les valeurs mesurées dans les eaux du forage F-HUR (Fig. VI-20 et 21). De plus, les valeurs de pH ont également diminué le long du profil se rapprochant des valeurs des eaux du 07/07/2009 potentiellement les eaux les moins affectées par un rééquilibrage du CO₂ par rapport à l'atmosphère (Fig. VI-21a). Le pourcentage de minéraux détruits et précipités au bout de 10 000 ans d'altération semble également plus satisfaisant.

Dans l'arène, les quantités de minéraux détruits sont faibles ce qui est en accord avec le fait que les minéraux les plus altérables ont déjà été en grande partie dissous dans cet horizon fortement altéré. Au bout de 10 000 ans d'altération, 0.8 % d'anorthite a été dissous, 0.1 % d'albite et de biotite et moins de 0.1 % de feldspath potassique (Fig. VI-22).

La solution simulée est également sous-saturés par rapport aux minéraux argileux comme la montmorillonite et l'illite présents dans l'arène (Fig. VI-23). Les quantités détruites atteignent respectivement 0.8 % et 0.3 % au bout de 10 000 d'altération. Ces résultats expliquent également la faible évolution des concentrations le long du profil par rapport à la composition chimique de l'eau de grès qui entre dans le système. Parmi les minéraux secondaires, seules la kaolinite et l'hématite sont à l'équilibre thermodynamique et précipitent dans cette partie du profil. Cette faible dynamique entraîne une évolution très lente de la porosité qui tend à s'ouvrir. Initialement de 16.5 % au sommet du profil elle atteint une valeur de 16.53 % au bout de 10 000 d'altération.

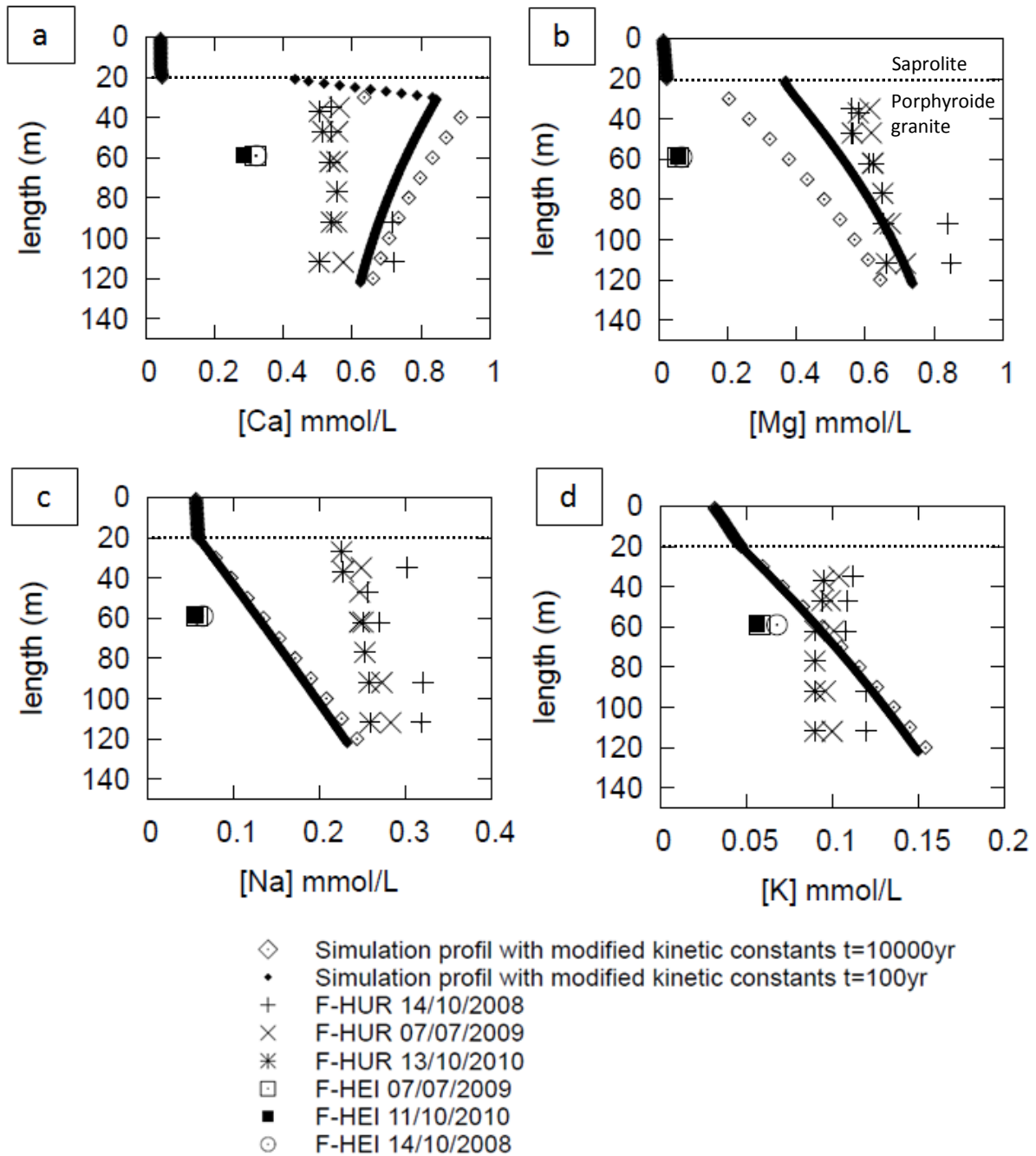


Figure VI-20 : évolution des concentrations (a) de calcium, (b) de magnésium, (c) de sodium et (d) du potassium simulées le long du profil F-HUR après 100 et 1000 d'altération avec des vitesses de dissolution ajustées. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

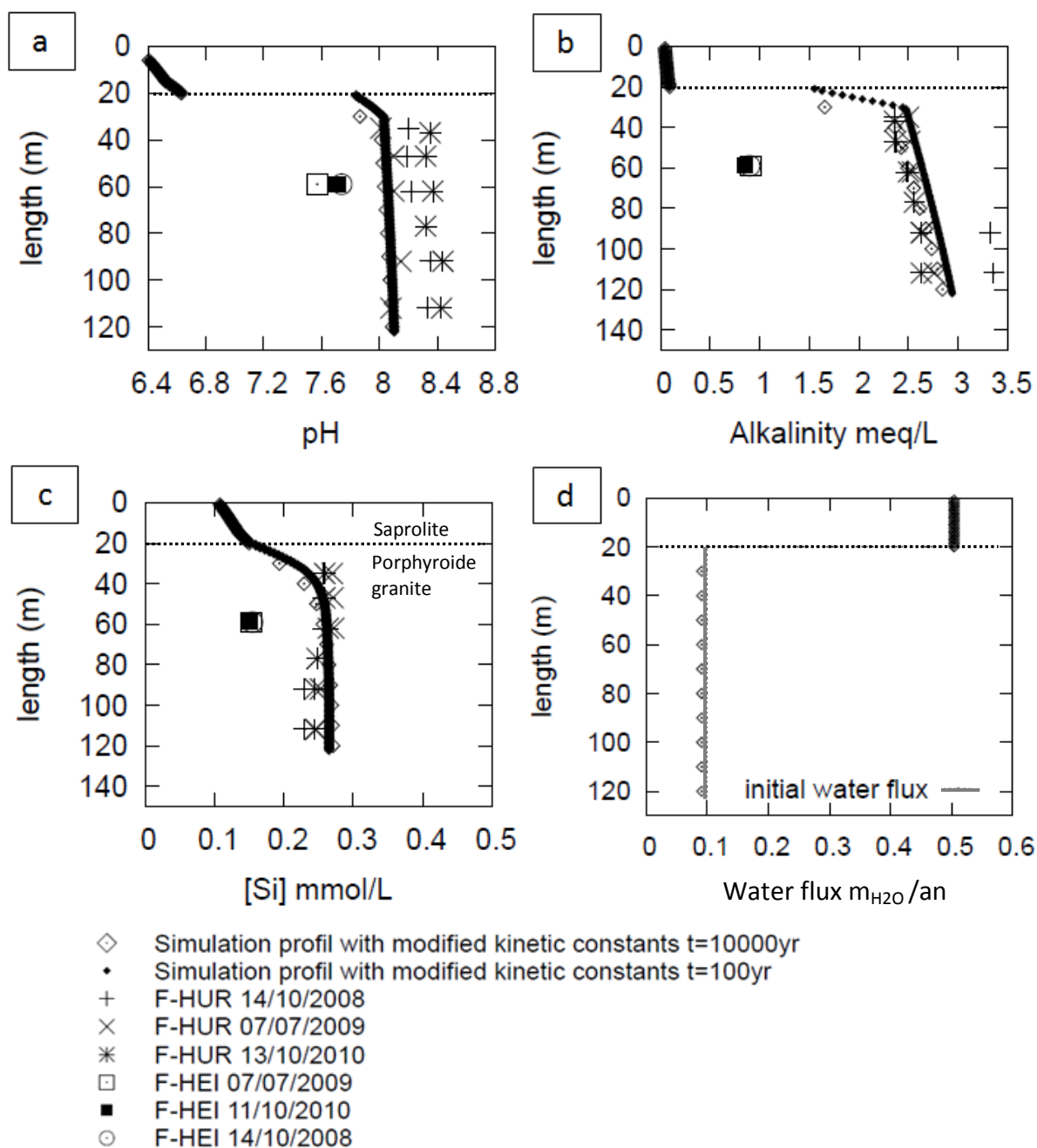


Figure VI-21 : évolution (a) du pH, (b) de l'alcalinité, (c) de la concentration de silice et (d) du flux d'eau simulé le long du profil F-HUR après 100 et 1000 d'altération et avec des vitesses de dissolution ajustées. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

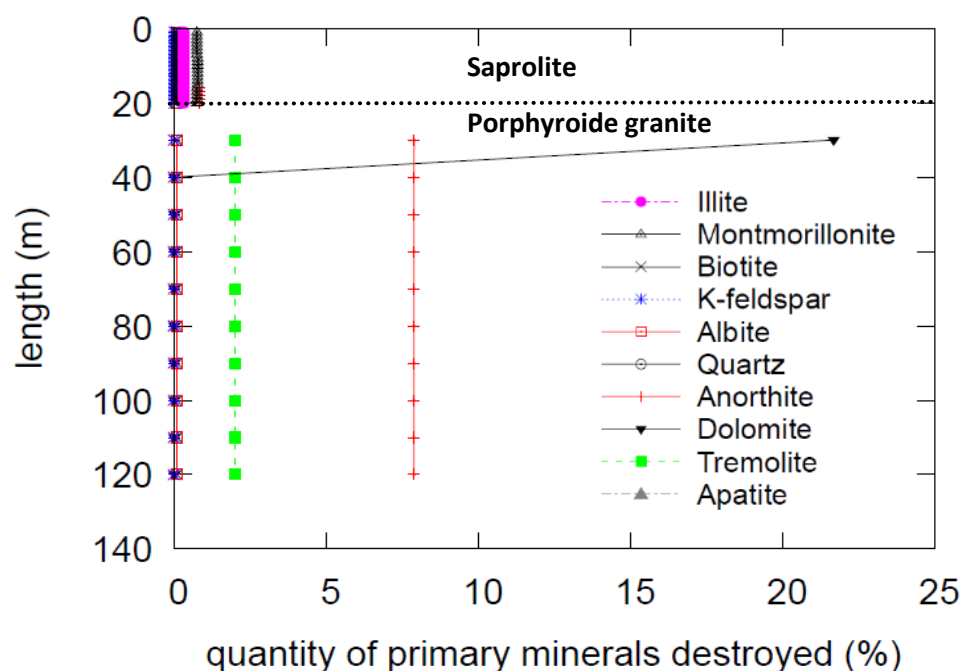


Figure VI-22 : quantité de minéral détruit (en % de moles) le long du profil F-HUR après une période d'altération de 10 000 ans avec ajustement des constantes cinétiques. Les quantités détruites ont été calculés à partir des variations de volume de chaque minéral par rapport au volume initial. Cette valeur a ensuite été multipliée par la masse volumique et divisée par la masse molaire de chaque minéral.

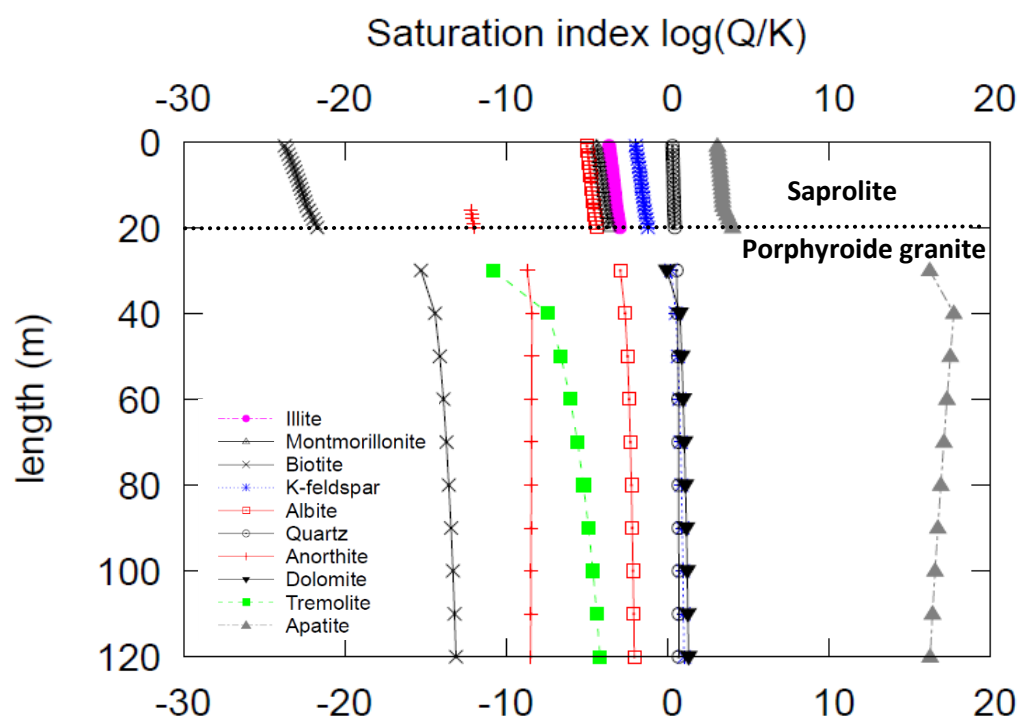


Figure VI-23 : Indices de saturation des différents minéraux en dissolution cinétique le long du profil F-HUR avec ajustement des constantes cinétiques.

En comparaison avec le premier jeu de simulations, les quantités détruites dans le granite porphyroïde sont plus faibles et s'élèvent à 8 % pour l'anorthite, 2 % pour l'amphibole et 0.1 % pour l'albite et la biotite (Fig. VI-22). La dolomite précédemment sursaturée sur tout le profil devient sous-saturée dans les 10 premiers mètres du granite porphyroïde (Fig. VI-23), les concentrations des eaux simulées étant devenues globalement plus faibles. Caractérisée par une forte réactivité (Tableau VI-5), la dolomite est dissoute à 20 % au sommet du profil du granite porphyroïde. Concernant le volume de minéraux précipités, il ne représente moins de 1 % du volume total après une période de 10 000 ans d'altération (Fig. VI-24).

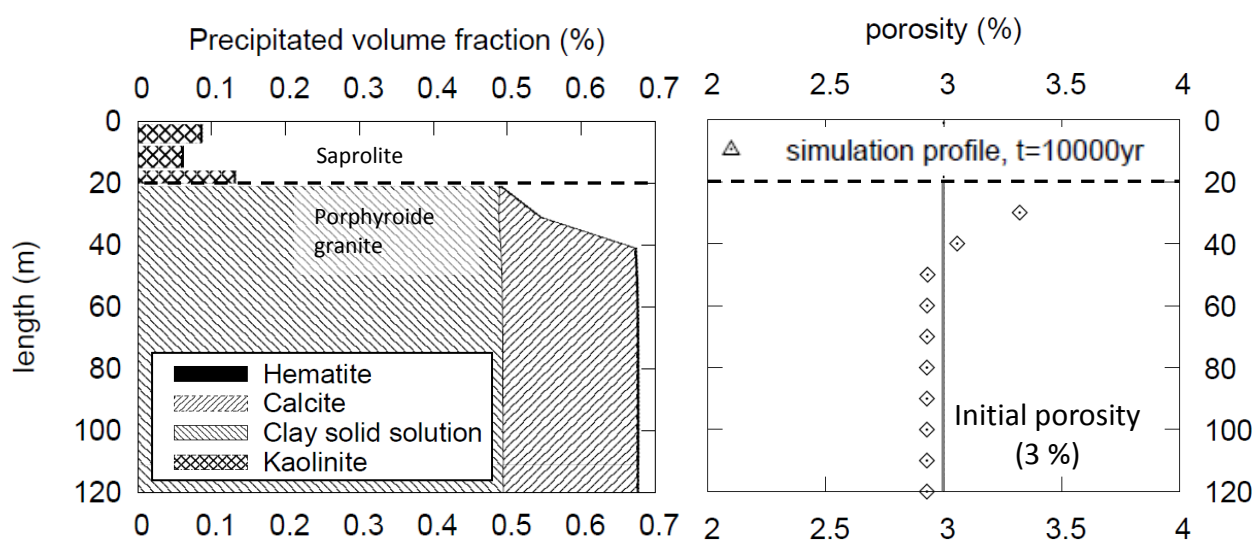


Figure VI-24 : évolution du volume précipité en % par rapport à la roche totale et de la porosité le long du profil F-HUR pour les simulations avec une vitesse de dissolution ajustée.

✓ Rôle des phases secondaires

Par rapport au premier jeu de simulations, la solution solide d'argiles et la calcite arrivent à l'équilibre et précipitent plus en profondeur dans le granite porphyroïde (Fig. VI-25). La composition de la solution solide formée exclusivement dans l'horizon de granite porphyroïde $K_{0,01}Na_{0,003}Ca_{0,239}Mg_{0,142}Al_{1,992}Fe_{0,04}(Si_{3,255}Al_{0,766})O_{10}(OH)_2$ montre quelques différences comparées à celle formée dans le premier jeu de simulations. En particulier, celle-ci contient moins de potassium et de magnésium et plus de calcium. Le fait que la solution solide contienne peu de sodium et de potassium indique que les concentrations de ces éléments en solution sont principalement contrôlées par la vitesse de dissolution des minéraux primaires contenant du potassium et du sodium à savoir la biotite pour le potassium (le feldspath potassique est rapidement à l'équilibre par rapport à la solution) et l'albite pour le sodium. En revanche, les concentrations de silice, de magnésium et de calcium en solution vont dépendre à la fois de la vitesse de dissolution des minéraux primaires contenant ces éléments et de la précipitation de la solution solide d'argiles ainsi que de la calcite pour le calcium.

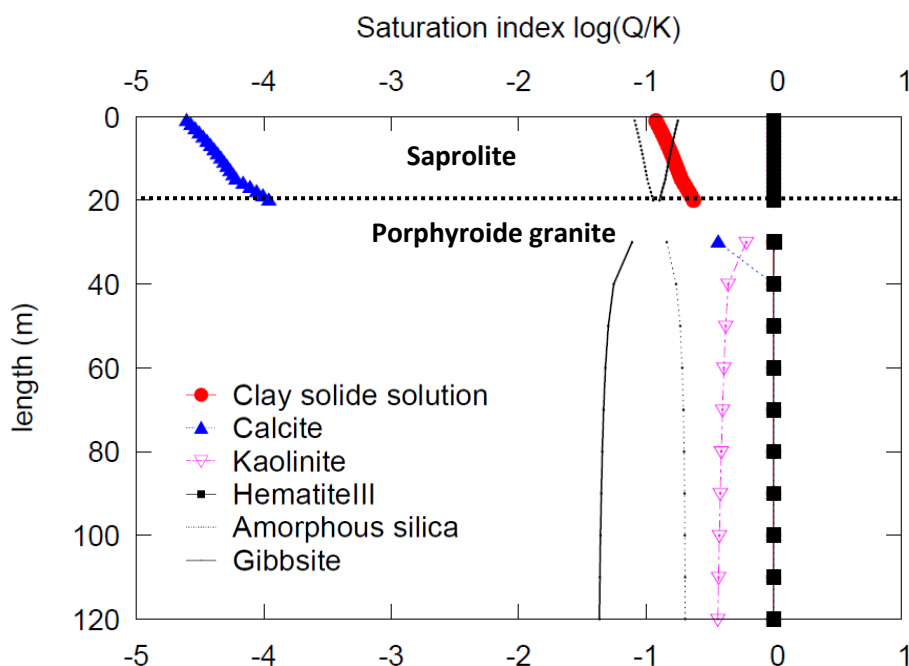


Figure VI-25 : Indices de saturation des différents minéraux par rapport à la solution autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique le long du profil F-HUR.

La précipitation des phases secondaires joue également un rôle important dans l'évolution de la porosité le long du profil du granite porphyroïde. Dans les vingt premiers mètres après la couche d'arène, la dissolution rapide de la dolomite combinée à l'absence de précipitation de la calcite entraîne une ouverture de la porosité (Fig. VI-24). Initialement de 3 %, la porosité atteint une valeur légèrement inférieure à 3.5 % au bout de 10 000 ans d'altération. En profondeur, la précipitation combinée de la solution solide d'argiles et de la calcite a pour effet de refermer la porosité. La valeur de la porosité obtenue au bout de 10 000 ans d'altération est alors de 2.9 % environ.

✓ *Evolution des profils de concentrations simulées au cours du temps*

De façon générale, comparant les simulations d'une durée de 100 ans ou 10 000 ans, l'évolution des concentrations le long du profil est relativement faible au cours du temps. Dans l'arène granitique cette différence est infime en raison de la lente évolution de sa minéralogie et de sa porosité. Dans le granite porphyroïde, la fermeture de la porosité entraîne une légère diminution du flux d'eau par les effets en retour intégrés dans la modélisation (Fig. VI-21d). Cet effet explique la très légère augmentation des concentrations de sodium et de potassium au cours du temps, du fait d'une augmentation du temps de contact entre l'eau et la roche. En effet, les quantités détruites de biotite et d'albite fournissant respectivement le Na et le K en solution sont relativement faibles ce qui ne modifie pas fondamentalement les surfaces réactives de ces minéraux. En revanche, concernant les minéraux constitués de magnésium et de calcium, les quantités sont plus importantes notamment pour la dolomite qui est détruite à hauteur de 20 % au sommet du profil. La légère augmentation du temps d'interaction eau-roche n'est pas en mesure de compenser la diminution des surfaces

réactives de ces minéraux causée par leur dissolution et par l'ouverture de la porosité dans le haut du profil (équation IV-70). Cette variation explique donc la légère diminution des concentrations de magnésium au cours du temps. Pour l'alcalinité et la concentration de calcium au sommet du profil, cette même tendance est visible. En raison de la diminution de l'alcalinité et des concentrations de calcium en solution, l'arrivée à l'équilibre thermodynamique de la calcite est également légèrement retardée ce qui explique la légère évolution du calcium en solution entre les simulations d'une durée de 100 ans et de 10 000 ans dans la partie basse du profil.

✓ **Conclusion**

Les simulations dont les vitesses de dissolutions ont été ajustées rendent mieux compte à la fois des concentrations mesurées dans les eaux du forage F-HUR mais également des variables de contrôles (pH, alcalinité et concentration de silice en solution). Au bout de 10 000 d'altération, l'évolution de la roche semble également plus réaliste que dans le cas des simulations sans ajustement. La modélisation des eaux profondes F-HUR a clairement mis en évidence l'influence du couplage entre la dissolution et la précipitation des minéraux sur la composition chimique des eaux le long du profil. Pour un flux d'eau donné, l'allure des différents profils de concentrations simulées est le résultat d'une compétition entre les cinétiques de dissolution des minéraux primaires qui vont libérer des ions en solution et la précipitation des phases secondaires qui vont incorporer ces éléments dans leur structure cristalline. Cela est particulièrement le cas pour le magnésium, le calcium et la silice qui sont facilement incorporés dans les phases secondaires (principalement la solution solide d'argiles et la calcite). Mais la précipitation de ces phases secondaires contrôle également la fermeture de la porosité en profondeur et donc différents effets en retour dépendants de ce paramètre comme le flux d'eau et la surface réactive des minéraux. Enfin, ce jeu de simulations a confirmé l'importance des phases mineures présentes dans le granite comme la dolomite. Comme cela a été montré par la dissolution expérimentale de granites (White et al., 2005) ou à l'échelle du bassin versant par le biais de bilans de flux chimique (Oliva et al., 2004), la dissolution de ces phases peut contribuer de façon significative à la signature chimique des eaux profondes. Bien que la dolomite atteigne rapidement l'équilibre thermodynamique, sa très forte réactivité par rapport aux minéraux silicatés explique les quantités détruites importantes observées dans les premiers mètres du granite porphyroïde.

3.1.3 Conséquence sur la formation de l'arène granitique

La couche de saprolite entre le granite porphyroïde et le grès triasique est interprétée comme un profil d'altération pré-triasique d'après (Wyns, 2012). Cependant, cette interprétation se base sur la seule étude pétrographique de la roche et des minéraux secondaires néoformés mais aucune datation n'a été réalisée sur ce site. La modélisation à long terme de l'évolution minéralogique d'un granite pourrait apporter un nouvel éclairage sur la formation de l'arène granitique.

D'après le second jeu de simulations caractérisé par l'ajustement des vitesses de dissolution, la composition chimique des eaux de grès a très peu évolué après avoir interagi avec 20 mètres d'arène (Fig. VI-20 et 21). De ce fait, prenant une composition initiale d'eau de grès ou d'une eau ayant réagi avec l'arène, l'évolution de la minéralogie le long du profil de granite porphyroïde au cours du temps

peut être considérée comme identique. La simulation effectuée sur une période de 10 000 ans pourrait donc évaluer l'hypothèse d'une formation d'une saprolite récente en considérant des conditions hydrodynamiques actuelles. L'évolution d'une colonne de granite altéré sur une plus grande échelle de temps n'a pas pu être testée. En premier lieu, à long terme, la solution solide d'argile devient instable au sommet du profil et tend à se dissoudre complètement (Chapitre IV-2.7). La disparition complète des pôles de la solution solide provoque l'arrêt des simulations. De plus, la dimension 1D du modèle montre également ces limites dans ce cas. Basé sur les équations IV-65, 67 et 69, le flux d'eau est dépendant de l'évolution de la porosité qui tend à se fermer en profondeur. La diminution de la porosité cause la diminution de la perméabilité et donc la réduction du flux d'eau dans tout le profil au cours du temps (Fig. VI-21d). En réalité, le contraste de porosité et de perméabilité entre les deux parties du profil devrait générer un flux latéral qui ne peut être simulé par un modèle 1D. Les simulations effectuées sur une période 10 000 ans donnent uniquement des indications sur les premiers stades de la formation d'une éventuelle couche d'arène. Une comparaison de ces résultats avec le stade final de la saprolite actuelle peut cependant fournir des premiers éléments d'interprétation.

D'après le second jeu de simulations caractérisé par l'ajustement des vitesses de dissolution, l'altération de la colonne de granite porphyroïde montre la formation rapide de deux zones distinctes le long du profil. Dans les 20 premiers mètres du profil c'est-à-dire l'épaisseur actuelle de l'arène, la porosité tend à s'ouvrir mais décroît avec la profondeur (Fig. VI-24). Une fois dépassés les 20 premiers mètres, la porosité tend à se refermer à cause de la précipitation des phases secondaires (argile et calcite). Cette subdivision pourrait jouer le rôle de front d'altération et être à l'origine de la formation de la saprolite, les phases secondaires jouant ainsi un rôle majeur. Dans le cadre d'une telle hypothèse, le temps nécessaire pour atteindre les porosités mesurées dans l'arène (entre 10 et 16 %) a été calculé par extrapolation des valeurs simulées sur une période de 10 000 ans. Ce calcul indique qu'une durée d'altération approximative de 500 000 ans est nécessaire pour obtenir une gamme de porosité comparable. L'évolution de la porosité n'est cependant pas linéaire, les minéraux les plus altérables disparaissant au fur et à mesure au cours du temps, il s'agit donc d'une valeur minimum. Les minéraux caractérisés par une vitesse de dissolution rapide comme l'amphibole et l'anorthite ne sont à priori plus présents dans la saprolite actuelle. Dans ce cas, en extrapolant les quantités détruites obtenues par la simulation sur une période de 10 000 ans, une dissolution complète de ces minéraux est atteinte au bout d'une durée d'altération approximative de 130 000 ans pour l'anorthite et 500 000 ans pour l'amphibole. Cela suggère que les processus d'altération à l'origine de la formation de la saprolite ont fonctionné au minimum pendant une période de 500 000 ans ce qui est également cohérent avec l'évolution de la porosité. Concernant le feldspath potassique, celui-ci arrive rapidement à saturation et ne peut qu'être dissous dans les premiers mètres du profil (Fig. VI-23) ce qui est en accord avec le calcul de norme (Tableau VI-1). La formation de phases secondaires comme l'hématite, la kaolinite et la solution solide d'argiles de type smectite est également compatible avec les observations. Du fait de la faible résolution du maillage, la kaolinite n'est pas autorisée à précipiter pour la simulation à long terme (Fig. VI-25). Cependant, celle-ci se forme dans les premiers mètres du profil dans le cas des simulations sur 100 ans où le maillage élémentaire est seulement de 1 mètre.

En revanche, la modélisation n'est pas en mesure d'expliquer la formation de l'illite qui a été détectée par l'analyse de diffraction des rayons X dans la saprolite. Ce résultat suggère qu'à l'échelle

de 10 000 ans, la formation d'illite ne peut être expliquée par une altération météoritique. De plus, il est peu probable que l'illite se forme à plus long terme dans le profil. La dissolution progressive des minéraux du granite et le lessivage des éléments solubles à long terme entraîne une évolution de la composition chimique de la solution qui va elle-même contrôler la nature et la profondeur des phases minérales qui vont précipiter. Du fait de l'appauvrissement du milieu en éléments solubles au cours du temps, la précipitation d'argile comme la kaolinite est favorisée contrairement à l'illite. La formation de l'illite est donc plus certainement une conséquence d'un changement de pression et de température causé par un épisode d'enfouissement comme l'avance l'étude de (Wyns, 2012).

✓ *Conclusion*

D'après la modélisation à long terme sur une période de 10 000 ans, l'altération d'un granite dans des conditions hydrodynamiques actuelles tend à former une saprolite de composition minéralogique cohérente avec les observations faites sur le terrain. Par extrapolation des données obtenues par la simulation, la mise en place de l'arène impliquerait une altération active pendant une durée minimum de 500 000 ans et un découplage complet entre le haut et le bas du profil. D'après les simulations, la précipitation des phases secondaires, la solution solide d'argiles et la calcite jouent un rôle prépondérant dans ce découplage en contrôlant la fermeture de la porosité en profondeur. Cependant, de nombreuses incertitudes subsistent liées d'une part aux paramètres pris en compte dans les simulations et d'autre part aux limites du logiciel KIRMAT qui n'autorise qu'une modélisation 1D sur une durée relativement courte par rapport aux temps de formation estimés de la saprolite.

3.1.4 Concentration d'aluminium mesurée et simulée

Les concentrations d'aluminium totales mesurées dans les eaux profondes sont généralement proches de la limite du seuil de détection (10^{-7} mol L⁻¹) (ANNEXE 3f). Quelles que soient les simulations, avec ou sans ajustements des vitesses de dissolution, les valeurs de concentration d'aluminium simulées sont plus faibles que celles mesurées comprises entre 1×10^{-9} et 3×10^{-9} mol L⁻¹ le long du profil. Comme déjà évoqué dans le chapitre V, cette différence peut provenir de l'incertitude liée à la forme de l'aluminium en solution et de sa prise en compte dans le modèle KIRMAT. L'aluminium mesuré dans les eaux filtrées à 0.45 µm est l'aluminium total (Fig. VI-26). Celui-ci se trouve principalement adsorbé sur les phases colloïdales et sous forme de monomère non-labile associé avec le carbone dissous (Saito et al., 2012; Srinivasan et al., 1999; Tipping et al., 2002). Il est également sous forme de monomère inorganique c'est-à-dire sous forme de complexe de groupement hydroxyle de sulfate et de fluor. Dans le logiciel KIRMAT, seule la spéciation de l'aluminium avec les différents groupements hydroxyles est prise en compte. De ce fait, les simulations des eaux profondes ne peuvent pas rendre compte des concentrations totales d'aluminium en solution, ces dernières surestimant les quantités d'aluminium disponible pour la précipitation de la solution solide d'argiles et l'activité de l'espèce Al³⁺.

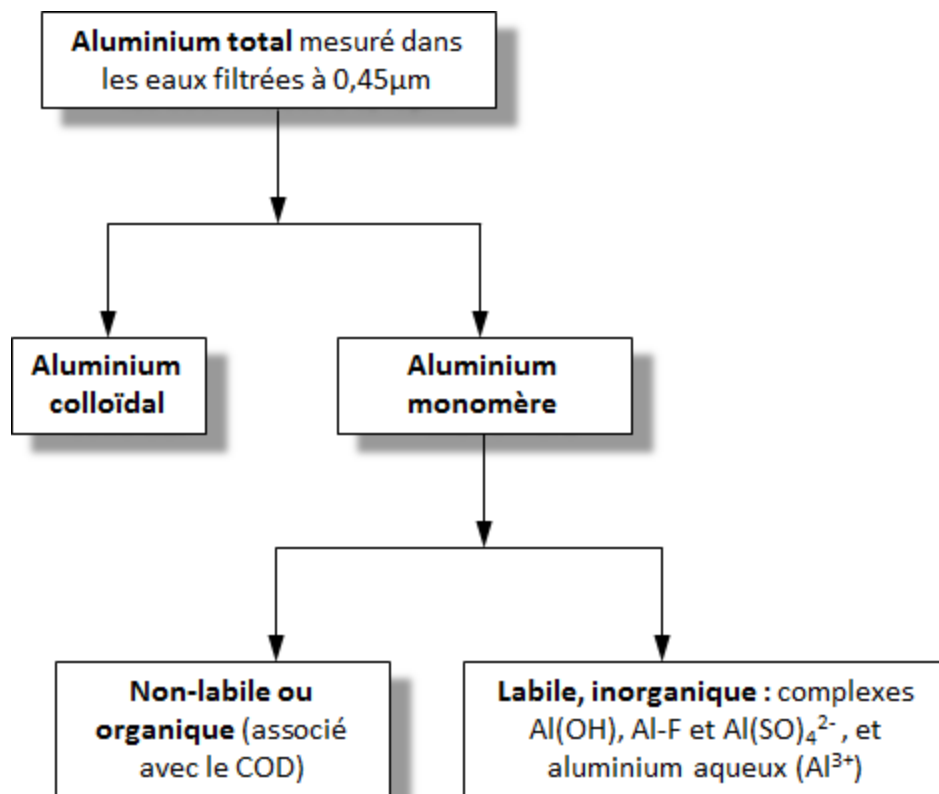


Figure VI-26 : diagramme illustrant les différentes formes d'aluminium en solution. Le COD correspond au carbone organique dissous.

Par ailleurs, la précipitation trop importante de l'aluminium dans la solution solide d'argiles pourrait également expliquer les faibles concentrations d'aluminium obtenues par la modélisation. Dans ce cas, certains minéraux pourraient être maintenus artificiellement à sous-saturation par rapport à la solution alors qu'ils auraient dû atteindre l'équilibre thermodynamique. Comme le montrent les tests de saturations effectués pour différentes concentrations d'aluminium (ANNEXE 4d), ce biais n'aurait pas de conséquence sur les minéraux dépourvus d'aluminium dans leur structure cristalline comme la dolomite, la trémolite ou l'apatite. D'autre part, pour des minéraux comme la biotite et l'anorthite, le calcul des indices de saturations des eaux de forage F-HUR pour une concentration d'aluminium égale à $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ montre que ces minéraux sont loin de l'équilibre (ANNEXE 4d). En effet, leur indice de saturation se trouve au-delà du seuil critique ($\log(\Omega) < -3$) où l'influence de l'affinité chimique sur la vitesse de dissolution devient significative (Fig. IV-1). La sous-estimation de la concentration d'aluminium par le modèle n'a donc pas d'influence significative pour ces minéraux. Dans le cas de l'albite, l'influence de la solution solide d'argiles sur le maintien de sa sous-saturation pourrait se poser. L'indice de saturation de l'albite calculé pour les eaux de forage pour une concentration d'aluminium égale à $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (ANNEXE 4d) est très proche de l'équilibre comparé à celui obtenu par les simulations ce qui aurait pu conduire à une surestimation de la vitesse de dissolution et donc des concentrations en sodium en solution. Bien que ce biais soit indirectement corrigé par l'ajustement de la vitesse de dissolution de l'albite, le maintien de la dissolution de l'albite sur tout le profil pourrait expliquer l'absence de front d'altération pour ce minéral.

3.2 Modélisation des eaux du forage F-HEI

La colonne de granite dans le forage F-HEI étant moins épaisse que pour le forage F-HUR (40 mètres au lieu de 100 mètres), la composition chimique des eaux du forage F-HEI pourrait simplement s'expliquer par un temps de contact entre l'eau et la roche plus court lié au trajet d'eau. Cependant, d'après les simulations précédentes des eaux du forage F-HUR, les concentrations des eaux simulées après un trajet de 40 mètres dans le granite porphyroïde sont encore bien trop élevées par rapports à celles mesurées dans les eaux du forage F-HEI (Fig. VI-20 et 21). De ce fait, il est nécessaire de prendre en compte la géométrie et le degré d'altération du granite qui est beaucoup plus fracturé et altéré dans le cas du forage F-HEI. Les simulations présentées dans cette partie tiennent compte d'une surface réactive totale approximée par deux plans de faille se traduisant par une surface beaucoup plus faible que pour le granite porphyroïde du forage F-HUR. Tout comme pour les simulations des eaux du forage F-HUR, la vitesse de dissolution des minéraux a dû être ajustée. En particulier, la vitesse de dissolution de la dolomite dû être ajustée d'un facteur 50, les concentrations de magnésium et de calcium étant trop élevées par rapport à celles mesurées. D'autre part ces fortes concentrations entraînent également l'arrivée à l'équilibre de la solution solide d'argile qui va précipiter et induire une diminution des concentrations de silice de potassium et de sodium en solution le long du profil. Les valeurs obtenues ne sont pas compatibles avec les valeurs mesurées. Tout comme pour la modélisation des eaux du forage F-HUR, l'incertitude à la fois de la mesure des constantes cinétiques et des surfaces réactives justifie un tel ajustement. De plus, dans le cas de la dolomite, la fraction volumique et la surface réactive réellement en contact avec la solution dans un tel système fracturé est difficilement quantifiable ce qui rajoute une incertitude supplémentaire.

✓ *Evolution de la roche et de la composition chimique des eaux simulées*

Les résultats des simulations montrent que la solution est sous-saturée par rapport à la plupart des minéraux primaires et en particulier la dolomite (Fig. VI-26). Bien que sa constante cinétique ait été divisée d'un facteur 50, après 10 000 ans d'altération, les quantités détruites le long du profil varient entre 20 et 35 % (Fig. VI-27). Les faibles valeurs des surfaces réactives ainsi qu'un flux d'eau plus élevé ($0.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$), ont pour conséquence de maintenir la dissolution ce minéral sur l'ensemble du profil comme le confirme également le calcul des indices de saturation des eaux du forage F-HEI (ANNEXE 4c). La constante cinétique de la dolomite est de 5 ordres de magnitude plus élevée que celle des minéraux silicatés (Tableau VI-5) ce qui explique les quantités détruites importantes au bout de 10 000 ans d'altération. La dissolution rapide de ce minéral va contrôler les concentrations de magnésium, de calcium et l'alcalinité en solution (Fig. VI-28 et 29).

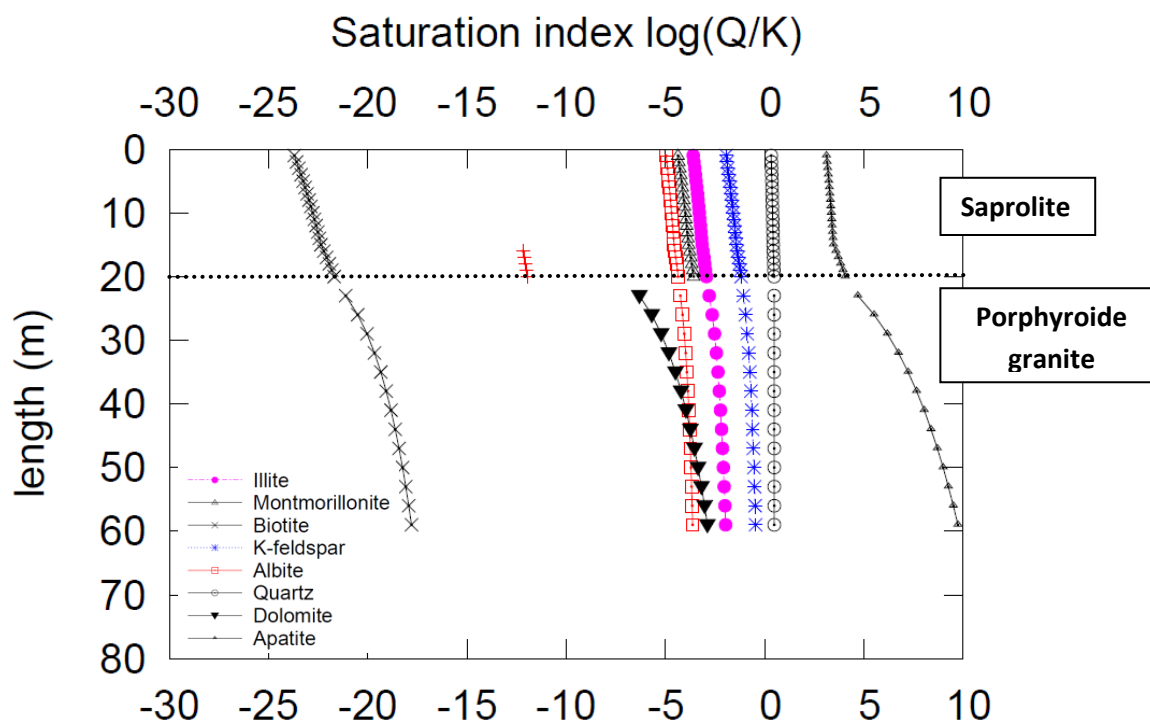


Figure VI-26 : Indices de saturation des différents minéraux en dissolution cinétique le long du profil F-HEI au bout de 10 000 d'altération.

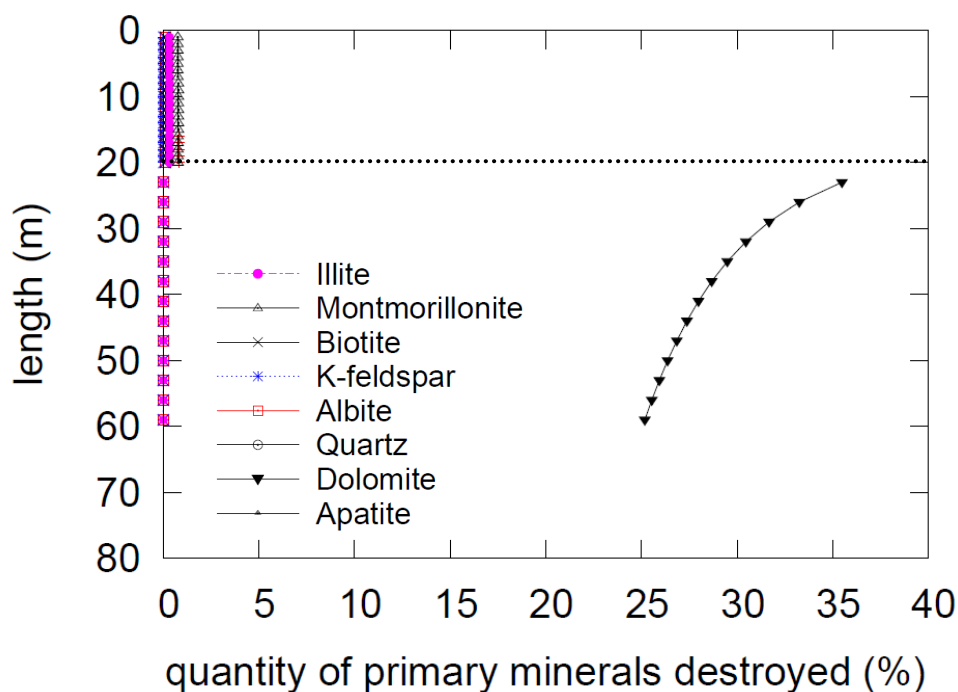


Figure VI-27 : quantités de minéraux détruits (en % de moles) le long du profil F-HEI après une période d'altération de 10 000 ans. Les quantités détruites ont été calculées à partir des variations de volume de chaque minéral par rapport au volume initial. Cette valeur a ensuite été multipliée par la masse volumique et divisée par la masse molaire de chaque minéral.

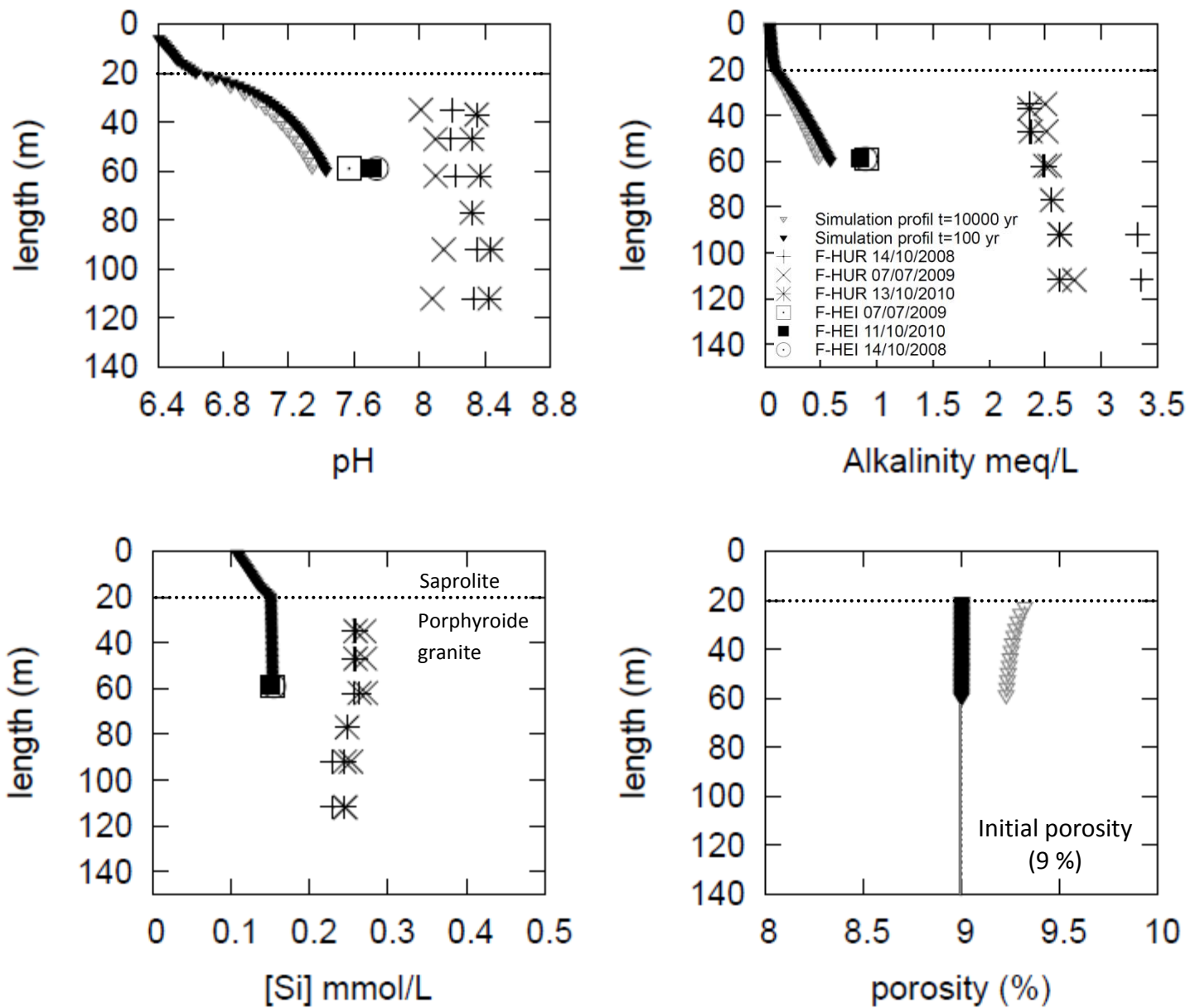


Figure VI-28 : évolution (a) du pH, (b) de l'alkalinité, (c) de la concentration de silice et (d) de la porosité simulée le long du profil F-HEI après 100 ans (figurés triangulaires gris) et 10 000 ans (figurés triangulaires noirs) d'altération. La vitesse de dissolution de la dolomite a été divisée par 50. Les valeurs simulées sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

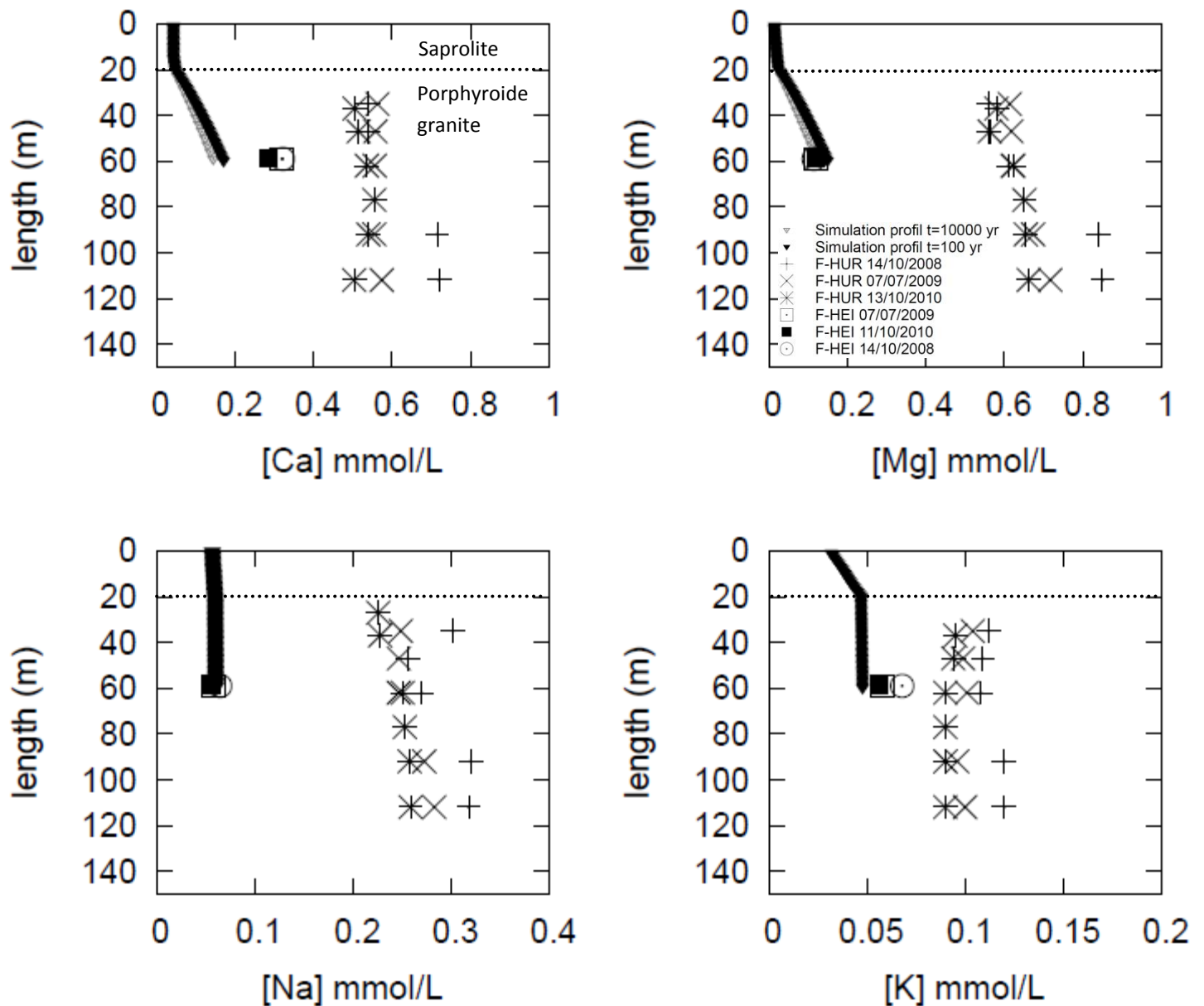


Figure VI-29 : évolution des concentrations (a) de calcium, (b) de magnésium, (c) de sodium et (d) du potassium simulées le long du profil F-HEI après 100 ans (figurés triangles gris) et 10000 ans (figurés triangles noirs) d'altération I. La vitesse de dissolution de la dolomite a été divisée par 50. Les valeurs simulées sont comparées à celles mesurées dans les eaux des forages F-HUR et F-HEI.

Elle entraîne également une diminution de la surface réactive au cours du temps ce qui explique la légère diminution du pH, de l'alcalinité et des concentrations de calcium et magnésium au cours du temps. A l'inverse, la vitesse de dissolution des minéraux silicatés fournissant le sodium, le potassium et la silice en solution est relativement faible. Ainsi, seul 0.01 % d'albite et de biotite sont détruits au bout de 10 000 d'altération, ce qui explique les variations très faibles de ces concentrations à la fois aux cours du temps et le long du profil. La kaolinite et l'hématite précipitent à l'équilibre thermodynamique sur tout le profil.

La calcite et la solution solide d'argiles restent sous-saturées par rapport à la solution. L'absence de la précipitation de ces phases secondaires et surtout la destruction rapide de la dolomite entraînent une légère « ouverture » de la porosité sur tout le profil (Fig. VI-30). Initialement de 9 %, la porosité est comprise entre 9.2 et 9.3 % après 10 000 d'altération.

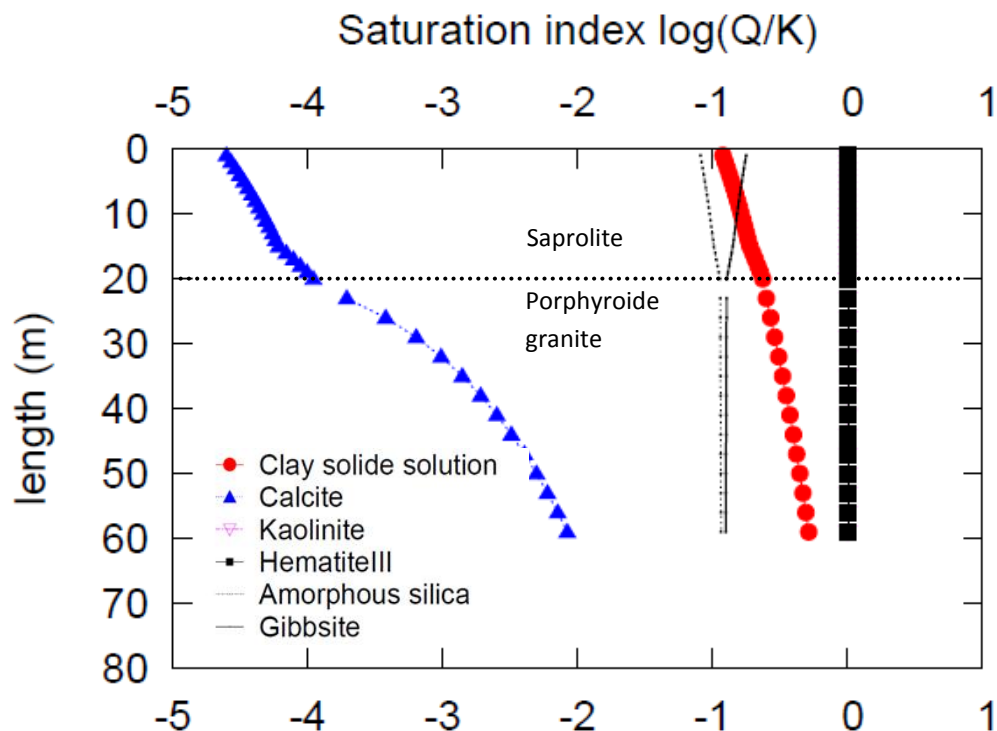


Figure VI-30 : Indices de saturation des différents minéraux autorisés à précipiter à l'équilibre thermodynamique le long du profil F-HUR.

✓ Cohérence des simulations

Comparée aux eaux du forage F-HEI, la composition chimique des eaux simulées est cohérente avec les concentrations mesurées (Fig. VI-28 et VI-29). Seule la concentration de calcium et l'alcalinité simulées sont légèrement sous-estimées. D'après les observations microscopiques (Wyns, 2012), la calcite est également présente localement dans le remplissage des fractures. Celle-ci est sous-saturée en solution et sa dissolution qui n'est pas prise en compte dans les simulations pourrait contribuer à augmenter l'alcalinité et la concentration de calcium en solution. La contribution des minéraux silicatés au budget géochimique des eaux du forage F-HEI doit être relativement faible et explique la faible évolution des concentrations de Si, et Na et K mesurées le long du profil.

✓ Conclusion

Ces simulations montrent que la composition chimique des eaux de forage F-HEI peut s'expliquer par des interactions eau/roche rapides dans un milieu fracturé avec une contribution majeure des carbonates colmatant partiellement les fractures. Comparant les simulations des eaux profondes du

forage F-HEI avec celles du forage F-HUR, la surface réactive prise en compte dans les simulations liée à la géométrie de la porosité est le principal paramètre qui va déterminer la composition chimique des eaux profondes. Les variations des surfaces réactives influencent de manière significative la vitesse de dissolution des minéraux dissous. Des valeurs élevées tendent à faire augmenter les concentrations en solution plus rapidement favorisant ainsi une arrivée à l'équilibre thermodynamique de certaines phases primaires et des phases secondaires autorisées à précipiter. La dissolution plus rapide des minéraux silicatés apporte assez d'ion en solution pour maintenir la dolomite à saturation. Ce résultat pourrait expliquer la présence de la dolomite dans les zones altérées malgré sa grande réactivité. En revanche, dans des zones fracturées, caractérisées par des surfaces réactives plus faibles et une circulation d'eau plus rapide, la dolomite présente dans le colmatage des fissures reste sous-saturée en solution. Sa dissolution rapide contrôle fortement la composition chimique des eaux notamment pour le Ca, Mg et l'alcalinité.

4. Conclusion

Deux forages carottés de 150 mètres de profondeurs ont permis d'avoir accès à la zone profonde du petit bassin versant du Ringelbach. D'après la caractérisation du granite et des eaux des forages, deux environnements relativement différents ont pu être mis en évidence. Le forage F-HUR peu transmissif se caractérise par un granite relativement peu altéré alors que le forage F-HEI est plus transmissif avec une fissuration et une altération du granite plus importante. Cette caractérisation a permis de construire une modélisation hydrogéochimique. Les minéraux primaires identifiés dans le granite sont dissous en prenant en compte leurs cinétiques de dissolution respectives alors que les minéraux secondaires formés sont précipités à l'équilibre thermodynamique. Pour chacune des simulations une solution solide d'argiles à 15 pôles a été intégrée pour simuler la précipitation des argiles. Deux cas extrêmes ont été envisagés pour chacun des deux forages, la composition chimique des eaux étant un paramètre de contrôle et de validation du modèle. Dans le cas de la modélisation des eaux de forage F-HUR, une solution de grès entrante dans le système a tour à tour interagi avec 20 mètres de saprolite et 100 mètres d'un granite porphyroïde relativement « frais ». Les surfaces réactives des minéraux ont été calculées à partir d'un modèle géométrique simple se basant sur la taille et la forme des minéraux. Dans le cas de la modélisation des eaux de forage F-HEI, la même solution de grès va réagir le long de 20 mètres d'arène et 40 mètres de granite fissuré et altéré. Pour tenir compte de la géométrie du milieu fracturé, la surface réactive totale a été approximée par deux plans de faille.

Malgré les incertitudes liées à la cinétique de dissolution des minéraux primaires, ces différentes simulations ont permis de mieux comprendre les processus d'altération se déroulant dans les milieux granitiques jusqu'à une centaine de mètres de profondeur. Comme cela a été montré pour les systèmes pédogéniques (e.g. (Chadwick and Chorover, 2001)), la composition chimique des eaux profondes est à la fois contrôlée par les cinétiques de dissolution/précipitation des minéraux, la vitesse du flux d'eau transporté et par les effets de seuils thermodynamiques. Ces seuils déterminent l'arrivée à l'équilibre des phases primaires qui cessent alors de se dissoudre ou des phases secondaires autorisées à précipiter. Plus encore que la composition minéralogique du granite, la surface réactive et la géométrie de la porosité peuvent jouer un rôle important dans les processus

d'altération et l'acquisition de la composition chimique des eaux profondes. Dans le cas d'une altération d'un granite relativement frais, les surfaces réactives importantes tendent à faire augmenter les concentrations en solution plus rapidement favorisant ainsi une arrivée à l'équilibre thermodynamique de certaines phases primaires et des phases secondaires autorisées à précipiter. La modélisation des eaux profondes confirme l'importance de la précipitation des phases secondaires comme la calcite et la solution solide d'argiles. D'une part ces minéraux tamponnent la composition chimique de la solution, principalement les concentrations de calcium, de magnésium et de silice. D'autre part, d'après les effets de retours incorporés dans le modèle, les minéraux précipités jouent un rôle prépondérant dans l'évolution de la porosité, leur précipitation entraînant la fermeture de la porosité en profondeur et la diminution du flux d'eau. Cet effet de couplage pourrait donc être un facteur prépondérant à l'origine de la formation de la couche de saprolite. Les interprétations ne permettent pas de conclure sur une éventuelle mise en place récente de la saprolite observée. Néanmoins, la modélisation hydrogéochimique est un outil intéressant qui, avec une meilleure prise en compte des paramètres hydrologiques et suffisamment de contraintes sur le système, pourrait dans le futur permettre d'évaluer le temps nécessaire à la formation d'un profil d'altération ainsi que son évolution en réponse à des forçages climatiques.

Représentatives d'un milieu plus fracturé, de faibles surfaces réactives et une circulation d'eau plus rapide favorisent la dissolution de minéraux très réactifs comme la dolomite qui était très proche de l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une altération d'un granite relativement frais. Cet effet de seuil peut expliquer le fait que la dolomite soit encore présente en profondeur, bien qu'elle soit très réactive. De plus, dans le cas de la modélisation des eaux de forage F-HEI, les minéraux carbonatés comme la dolomite colmatant partiellement le réseau de fracture contribuent de façon significative à l'acquisition de la signature des eaux dans ce type de milieu fracturé. Enfin, dans ce type de milieu, la solution reste sous-saturée par rapport aux minéraux secondaires tels que la calcite et la solution solide d'argiles. L'évolution de la porosité est alors également très différente comparé à la dynamique d'un milieu moins fracturé, la dissolution rapide de la dolomite engendrant une ouverture de la porosité sur tout le profil.

Chapitre VII

Modélisation des eaux de sources

1. Introduction

Ce chapitre présente la modélisation des variations géochimiques des eaux de source du bassin du Ringelbach. Elle se base sur l'interprétation des variations géochimiques et isotopiques des eaux de source (Chapitre III) qui suggère que le trajet de l'eau et par conséquent le temps de contact entre l'eau et la roche est un des facteurs prépondérants expliquant l'évolution graduelle de la composition chimique et isotopique des eaux de sources le long du versant. De plus, les différentes sources sont probablement alimentées par des eaux suivant des chemins relativement indépendants les uns des autres, contrôlés par la géométrie du réseau de fractures structurant le granite. Cette interprétation implique que l'évolution de la composition des eaux de sources peut être simulée par une eau parcourant un chemin unidimensionnel, qui sera considéré comme étant parallèle à la pente et ce en cohérence avec les résultats des modélisations hydrogéologiques (Chapitre V). La modélisation hydrogéochimique des eaux de sources entreprise dans ce chapitre se fera comme pour les eaux profondes par le code de calcul KIRMAT. L'objectif principal est de caractériser de façon complémentaire aux approches de traçages géochimiques développées dans le chapitre III, les paramètres clefs expliquant la composition géochimique des sources, leurs variations d'une source à l'autre et leurs variations avec le débit. L'utilisation du modèle KIRMAT permettra également de discuter du rôle de phases mineures comme la dolomite et l'apatite présentes dans le granite, le rôle des phases secondaires précipitées et plus généralement l'impact de l'évolution de la roche au cours du temps sur la composition chimique des eaux de sources.

1.1 Stratégie de modélisation

Les différentes étapes de la modélisation des eaux de sources sont présentées dans la figure VII-1. Basée sur l'étude géochimique des eaux des sources, l'hypothèse d'un chemin d'eau 1D parallèle à la pente a été faite. Une eau entrante de grès va tout d'abord interagir avec 60 mètres d'arène granitique. Cette longueur du trajet d'eau dans l'arène a été estimée en tenant compte de l'épaisseur de cette couche (20 mètres) et d'une pente moyenne de 20° (Fig. VII-2). La solution simulée obtenue à la sortie de l'arène va constituer la solution entrante et initiale interagissant avec 500 mètres d'un même granite plus ou moins altéré. Les caractéristiques pétrographiques du granite et notamment son degré d'altération demeurent inconnues dans cette couche de régolithe superficielle. Une première étape de modélisation a donc pour objectif d'altérer un granite relativement « sain » dans les conditions de surfaces pour obtenir différents stades d'altération de ce même granite. Les variations de la composition minéralogique générées par les processus d'altération et leurs influences sur la composition chimique des eaux pourront donc être testées. Différentes vitesses de Darcy ont également été testées pour simuler les variations du débit des sources (Fig. VII-1). Ces simulations visent à comprendre les relations entre l'hydrologie et les processus d'interaction eau-roche. Il s'agit ainsi de vérifier si les variations de la composition chimique observées avec le débit peuvent s'expliquer par une simple variation du flux d'eau et donc du temps de contact avec la roche.

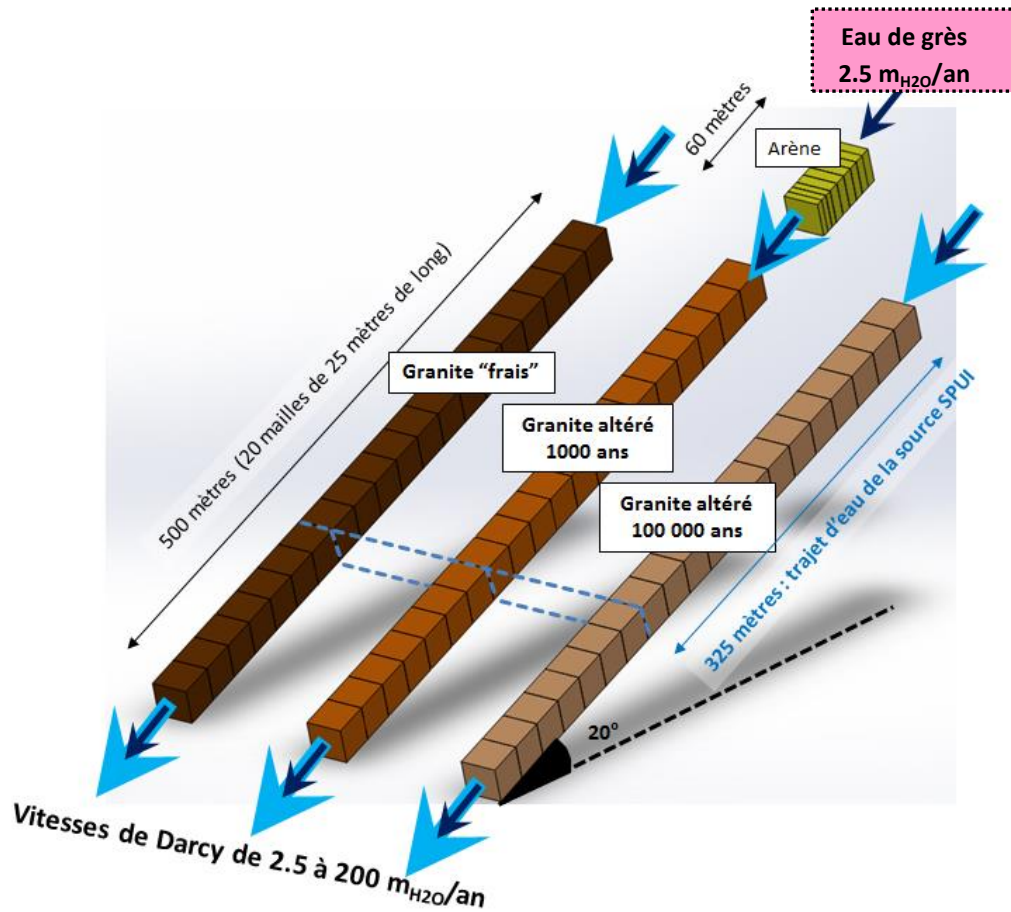


Figure VII-1 : schéma conceptuel des différentes simulations effectuées. Les résultats des simulations sont comparés à la composition chimique des eaux de la source SPUI.

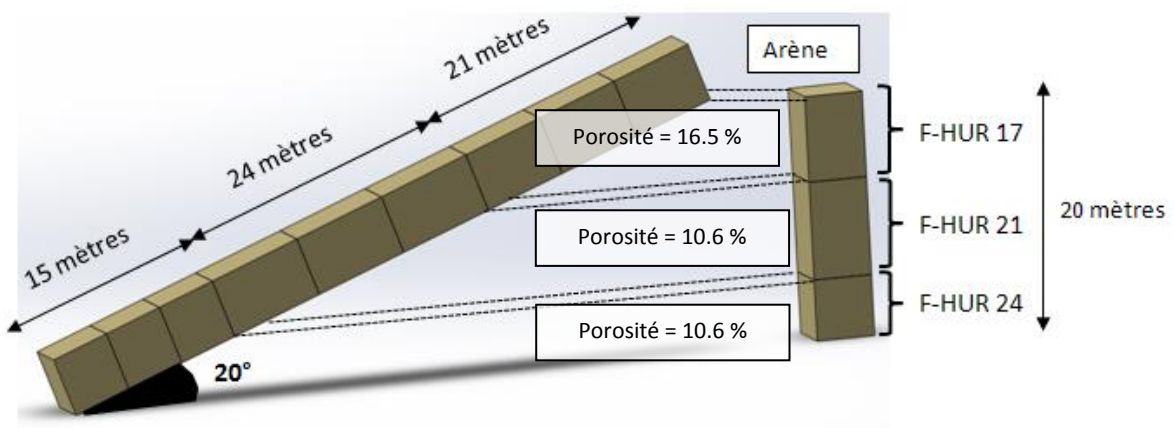


Figure VII-2 : caractéristiques pétrographiques prises en compte pour l'arène granitique le long du versant.

1.2 Méthode et paramètres utilisés dans les simulations

1.2.1 Paramètres hydrodynamiques

Comme vu précédemment dans le chapitre V, une modélisation hydrodynamique 2D avec le logiciel COMSOL a permis d'estimer au premier ordre les vitesses de Darcy à l'échelle du bassin versant en supposant que la nappe d'eau épouse la topographie. En accord avec diverses études hydrogéochimiques (Buttle et al., 2004; Freer et al., 2002; McGlynn et al., 2002; Sidle et al., 2000; Tani, 1997; Uchida et al., 2002; Weiler et al., 2006), la modélisation hydrodynamique estime que les sources sont alimentées par une eau superficielle s'écoulant parallèlement à la pente (Fig. V-2) avec une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ en moyenne au niveau de la couche d'arène et du régolithe superficiel. L'épaisseur de cette couche de granite plus ou moins altérée doit être fixée à 25 mètres. Cette valeur est cohérente avec l'épaisseur de la couche affectée par les processus d'altération (entre 2 et 20 mètres) calculée grâce à la modélisation des isotopes de l'uranium des eaux de sources (chapitre III-5.4).

La quantification des vitesses de Darcy est une estimation du premier ordre. D'une part, l'incertitude sur les valeurs de perméabilités utilisées pour chaque couche est relativement importante notamment pour la couche de régolithe superficiel caractérisée par une valeur de perméabilité à la limite inférieure des valeurs mesurées dans ce type de milieu (Dewandel et al., 2006). Une perméabilité plus élevée avec une épaisseur du régolithe plus faible engendrerait une vitesse de Darcy plus élevée. D'autre part, les vitesses ne sont pas homogènes à l'échelle du massif, elles sont notamment plus importantes au niveau des émergences des sources et généralement plus élevées dans la partie superficielle de la couche de régolithe et en bas de versant. Pour ces différentes raisons, la valeur de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ est considérée comme une valeur minimale représentative au premier ordre des vitesses d'écoulement en période de bas-débit à l'échelle du bassin versant. Par la suite, différentes vitesses de Darcy ont été testées (5, 10, 25, 50, 100 et $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$) pour simuler les variations du débit des sources sur plusieurs ordres de grandeur (0.05 à 2.5 L s^{-1} pour la source SPUI) (chapitre III).

La dispersivité longitudinale est grandement dépendante de l'échelle d'observation (Gelhar et al., 1992). Se basant sur cette étude, une valeur de 1 m a été fixée pour les simulations type arène (d'une longueur de 60 mètres) et 3 m pour les simulations d'une longueur de 500 mètres dans le granite superficiel.

Pour les différentes simulations, la valeur de la diffusion est nulle. Dans ce type de milieux où l'écoulement est essentiellement contrôlé par les réseaux de fractures, la diffusion est négligeable devant la convection et la dispersion.

1.2.2 Composition chimique de l'eau de grès initiale et entrante

La solution d'entrée et la solution initiale qui vont interagir avec 60 mètres d'arène est la même que pour la modélisation des eaux profondes, une eau de grès prélevée dans le forage F-HEI2 à une profondeur de 55 mètres le 07/07/2009 (ANNEXE 3a). Sa composition chimique est représentative

des eaux de grès qui sont caractérisées par une conductivité et une alcalinité relativement faible ainsi qu'un pH légèrement acide. De plus, cet échantillon caractérisé par une pression partielle de CO_2 recalculée légèrement supérieure à l'atmosphère (10^{-3} atm) est potentiellement le moins touché par un éventuel rééquilibrage atmosphérique. La concentration de phosphate dans les eaux de grès étant sous le seuil de détection ($< 10^{-7}$ mol L^{-1}), elle est fixée à une valeur arbitraire de 10^{-8} mol L^{-1} . Les concentrations d'aluminium et de fer des eaux initiales sont respectivement fixées à 10^{-10} mol L^{-1} et 10^{-15} mol L^{-1} . un potentiel d'oxydoréduction de 250 mV est imposé, cette valeur étant caractéristique d'un milieu intermédiaire entre des eaux en contact avec l'atmosphère et des eaux souterraines isolées (Garrels and Christ, 1967) (Fig. V-6).

1.2.3 Caractéristiques pétrographiques de l'arène et du granite « sain »

Les caractéristiques pétrographiques de l'arène granitique traversée en bordure de versant étant inconnues, la minéralogie et la porosité du profil vertical de l'arène construit dans le cadre de la modélisation des eaux profondes sont transposées sur une longueur de 60 mètres (Fig. VII-2).

Ainsi, la composition minéralogique de l'arène superficielle est découpée en trois zones. Dans les 21 premiers mètres, elle est similaire à l'échantillon F-HUR 17, puis à l'échantillon F-HUR 21 sur 24 mètres et enfin à l'échantillon F-HUR 24 dans les 15 derniers mètres. La porosité retenue est de 16.5 % dans la zone sommitale et de 10.6 % pour les deux zones plus profondes.

Le granite initial considéré comme « sain » a les caractéristiques minéralogiques de l'échantillon F-HUR 26 et une porosité de 3 % (Tableau VI-1). Pour les différents minéraux, les valeurs des surfaces réactives de l'arène et du granite porphyroïde sélectionné sont identiques à celles calculées pour la modélisation des eaux profondes (Tableau VI-2). Ces minéraux ne sont pas autorisés à précipiter s'ils arrivent à l'équilibre et cessent de se dissoudre.

Dans un premier temps, la valeur des constantes cinétiques a été choisie parmi les valeurs courantes de la littérature à une température de 10°C (Tableau VI-5). Tout comme pour la modélisation des eaux profondes, ce jeu de paramètre n'arrive pas à rendre compte de la composition chimique des sources, surestimant les concentrations en solution par rapport à celles mesurées. La vitesse de dissolution des différents minéraux a donc été ajustée en divisant toutes les constantes cinétiques par un facteur 10 restant ainsi cohérent avec les simulations des eaux profondes.

1.2.4 Modélisation d'un granite altéré

Afin d'obtenir la composition minéralogique d'un granite à différents stades d'altération, une maille de 1 m^3 de granite « sain » présentant toutes les caractéristiques décrites précédemment est altérée durant une période de 100 000 ans. Pour rester cohérent avec le chemin d'eau simulé, la composition chimique de la solution d'entrée et la solution initiale est celle de l'eau de grès ayant déjà réagi avec 60 mètres d'arène granitique avec une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. La composition minéralogique du granite altéré est présentée dans les tableaux VII-1 et VII-2 pour une durée d'altération de 1000 et 100 000 ans. Les caractéristiques pétrographiques du même granite à

trois stades d'altération différents vont donc être testées pour constituer le régolithe superficiel sur une longueur de 500 mètres. Cette extrapolation implique que l'on considère une homogénéité de la composition minéralogique du granite et des processus d'altération qui l'ont affecté sur toute la longueur du trajet.

Minéraux	% volumique	Surface réactive ($m_2 \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	Porosité (%)
Quartz	25.7	37.34	
Albite	15.0	21.90	
Anorthite	6.6	9.65	
Biotite	21.2	30.84	
K-Feldspath	27.8	4.05	
Apatite	1.2	1.77	
Trémolite	2.2	3.23	
Kaolinite	6.23E-02	8.58E-04	
Hematite	1.65E-03	7.62E-05	
Total	100	108.77	3.99

Tableau VII-1 : caractéristiques pétrographiques du granite altéré pendant une période de 1000 ans.

Minéraux	% volumique	Surface reactive ($m_2 \text{ kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)	Porosité (%)
Quartz	26.0	27.92	
Albite	14.4	15.75	
Anorthite	2.9	4.09	
Biotite	20.5	22.33	
K-Feldspath	28.1	3.01	
Apatite	1.3	1.23	
Trémolite	1.9	2.13	
Kaolinite	4.6	0.01	
Hematite	0.1	0.001	
Total	100	76.48	5.38

Tableau VII-2 : caractéristiques pétrographiques du granite altéré pendant une période de 100 000 ans.

1.2.5 Maillage, durée des simulations et effets en retour

Pour optimiser le temps de calcul des simulations, chacune des trois zones de l'arène a été découpée en 3 mailles (Fig. VII-2) et le régolithe superficielle en 20 mailles de 25 mètres de longueur (Fig. VII-1). Les durées des simulations ont été fixées pour que celles-ci soient supérieures au temps de résidence

de l'eau une fois entrée dans la colonne c'est-à-dire entre quelques mois dans le cas d'une vitesse de Darcy rapide de $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et 20 ans pour la vitesse de Darcy la plus lente de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Les simulations tiennent également compte des effets en retour sur la porosité et les surfaces réactives (Chapitre IV-5.4), le flux d'eau est gardé constant.

1.2.6 Méthode de comparaison entre les eaux simulées et les eaux de sources

Pour une longueur de trajet d'eau à déterminer, la variation de la composition chimique des eaux simulées en fonction des différentes vitesses de Darcy est comparée avec les variations mesurées dans les eaux de la source SPUI en fonction du débit. Cette longueur du trajet de l'eau alimentant la source SPUI est estimée à 325 mètres en faisant l'hypothèse d'un écoulement d'eau exclusivement parallèle à la pente (Fig. VII-1). Ce calcul prend en compte une pente moyenne de 20° , et une différence d'altitude de 110 mètres entre le point de départ : la limite inférieure de la couche d'arène granitique situé à 920 mètres d'altitude environ, et la source SPUI situé à 810 mètres (Fig. II-1 et 2, cartes : localisation des sources).

Les vitesses de Darcy utilisées dans les simulations sont converties en débit en faisant l'hypothèse que la valeur minimale ($2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$) est à l'origine du débit minimal mesuré pour la source SPUI. La vitesse de Darcy étant reliée au débit par une surface, cette hypothèse implique une surface de 1000 m^2 environ soit un carré de 32 mètres de côtés. Cette surface n'a aucune réalité physique, elle est une conséquence du caractère unidimensionnel du modèle. Elle est supposée constante pour toutes les simulations. Pour les autres sources dont le débit n'a pas été mesuré précisément, l'allure des courbes de concentrations est représentée en fonction du débit de la source de référence SPUI.

2. Résultats et discussion

2.1 Evolution d'une eau de grès traversant l'arène granitique.

La composition chimique des eaux simulées après avoir interagi avec 60 mètres d'arène granitique est présentée figure VII-3. Comparée à l'eau de grès qui rentre dans le système, l'eau de sortie est enrichie en cations et en silice en raison de la dissolution des minéraux silicatés qui sont sous-saturés en solution excepté le quartz. Le flux cationique d'altération calculé pour chaque minéral sur l'ensemble du profil montre que la biotite ainsi que les argiles sont les principaux contributeurs des cations en solution notamment du Mg et du K (Fig. VII-4). L'albite et l'anorthite fournissent respectivement le Na et le Ca en solution. La solution est sursaturée par rapport à l'apatite le long de tout le profil. Seule la kaolinite est à l'équilibre avec la solution et précipite. On constate que la composition chimique des eaux simulées est globalement similaire à celle des sources de haut-versant (SH et SRH) localisées en-dessous de la couche d'arène (Fig. VII-3). Ce résultat suggère que la composition chimique de ces eaux est probablement le résultat d'une interaction eau/roche peu intense avec un granite déjà fortement altéré. Seule la concentration en sodium simulée est légèrement sous-estimée.

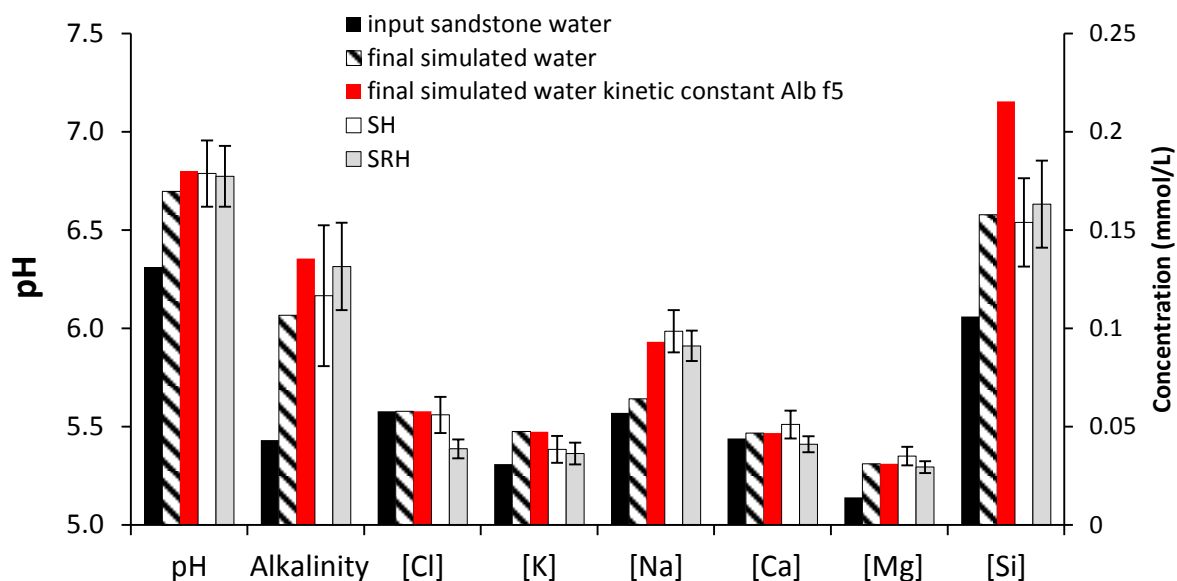


Figure VII-3 : Composition chimique de la solution d'entrée (eau de forage F-HEI2 en noir), composition chimique de la solution simulée après avoir traversé 60 mètres d'arène granitique avec une vitesse de Darcy de 2.5 m/an (hachurés), composition chimique de la solution simulée après avoir traversé 60 mètres d'arène granitique avec une vitesse de dissolution de l'albite multipliée par 5, composition chimique moyenne des sources de haut versant (SH et SRH) avec leur écarts types.

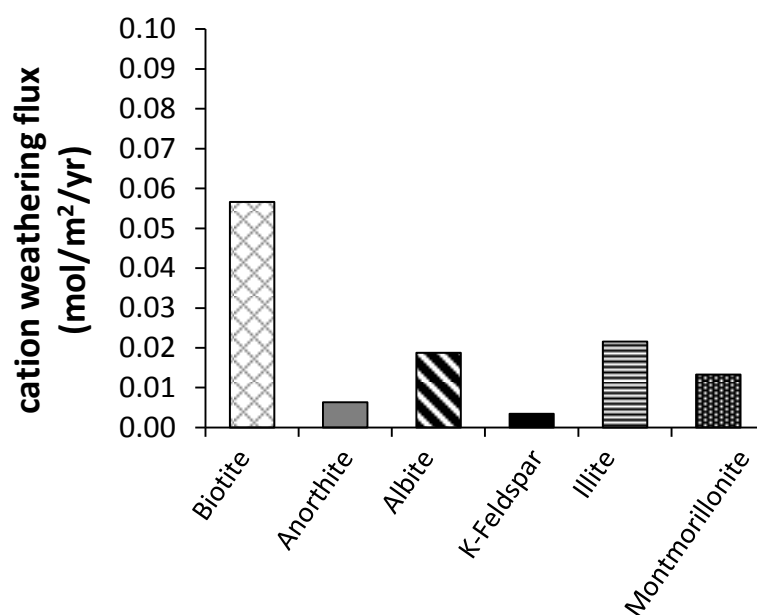


Figure VII-4 : flux d'altération cationique relatif à chaque minéral intégré sur toute la longueur de l'arène granitique. Ce flux a été calculé à partir de la différence de volume de chaque minéral entre deux temps (Δt) considérant que tous les minéraux sont restés dans les mêmes conditions thermodynamiques durant cette période. Grâce à la masse volumique et la masse molaire de chaque minéral, le flux chimique est obtenu. Le flux chimique cationique est ensuite calculé à partir de la stœchiométrie de chaque minéral.

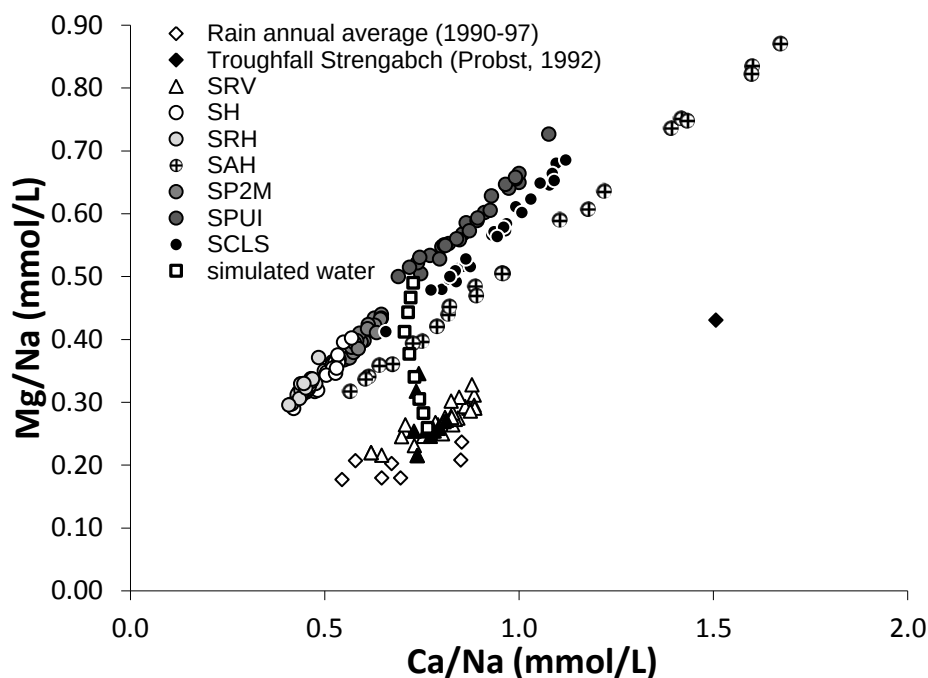


Figure VII-5 : Rapports de concentration Ca/Na en fonction de Mg/Na. L'évolution des eaux simulées le long du profil vertical est représentée par des carrés blancs.

Cela explique également l'évolution de la composition chimique des eaux simulées le long du trajet de 60 mètres d'arène dans le diagramme Ca/Na vs Mg/Na, les eaux simulées s'éloignant légèrement des caractéristiques des sources de haut-versant (Fig. VII-5). Pour arriver à simuler des concentrations de sodium similaires à celle des sources de haut-versant, il faudrait multiplier la vitesse de dissolution de l'albite par un facteur 5 (Fig. VII-3). Cependant dans ce cas, c'est la concentration de silice simulée qui serait surestimée par rapport à ces sources.

2.2 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite « sain »

Les indices de saturation des différents minéraux le long du profil sont présentés figure VII-6 pour les vitesses de Darcy extrêmes de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ respectivement. Tout comme dans l'arène granitique, l'apatite est sursaturée vis-à-vis de la solution quel que soit le régime hydrologique. Les indices de saturation indiquent également que la solution est sous-saturée vis à vis de tous les minéraux silicatés excepté le quartz et le feldspath potassique. Pour un écoulement rapide, les minéraux primaires tendent à s'éloigner de l'équilibre (Fig. VII-6b). Cela est particulièrement visible pour la dolomite qui se dissout seulement dans la première maille pour une vitesse de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ alors qu'elle se dissout dans les 9 premières mailles pour une vitesse de $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Ce minéral très réactif est caractérisé par une constante cinétique d'environ 5 ordres de grandeur plus élevée que les silicates (Tableau VI-5). Concernant les minéraux secondaires, la kaolinite, la silice amorphe et la gibbsite sont toujours sous-saturés vis-à-vis de la solution alors que l'hématite et la solution solide d'argiles précipitent à l'équilibre quel que soit le régime hydrologique (Fig. VII-7).

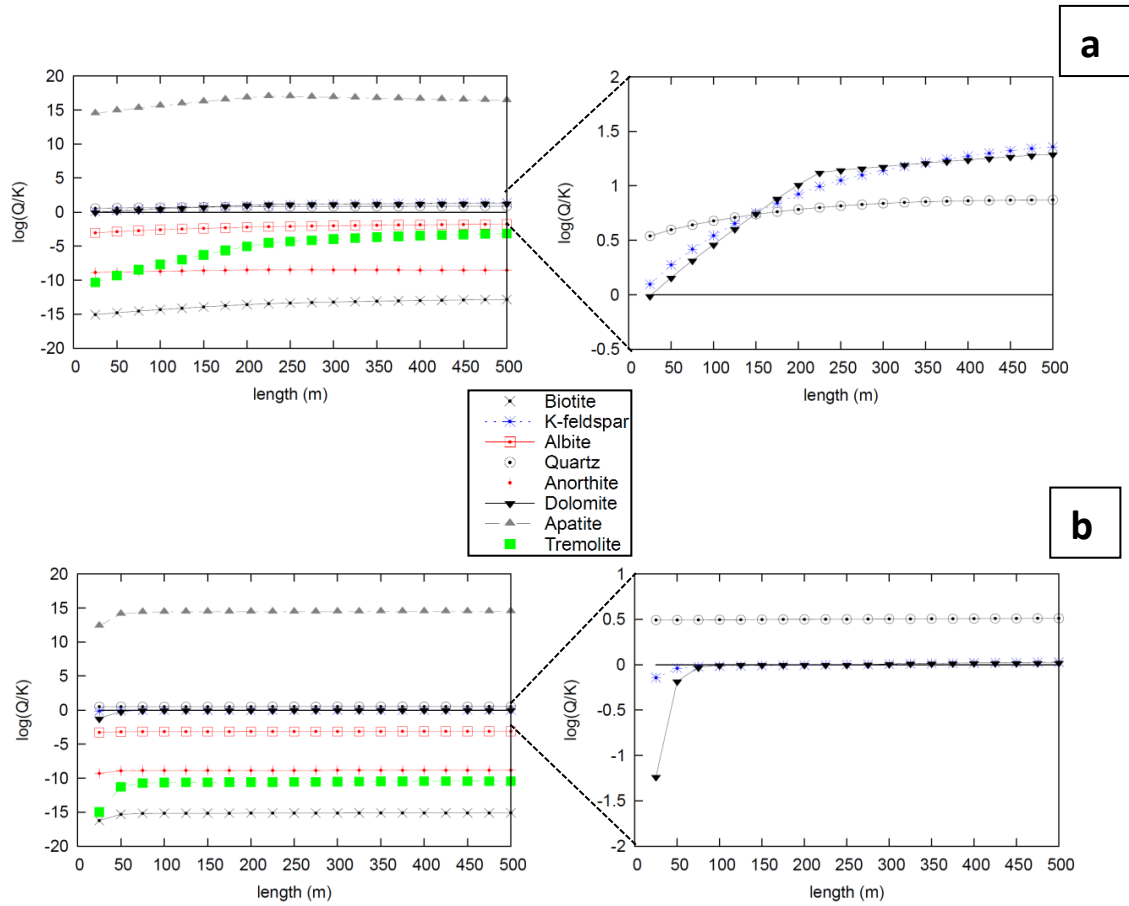


Figure VII-6 : indices de saturation des minéraux primaires par rapport à la solution dans le cas de l'altération d'un granite « frais » avec (a) une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et (b) une vitesse de darcy de $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$.

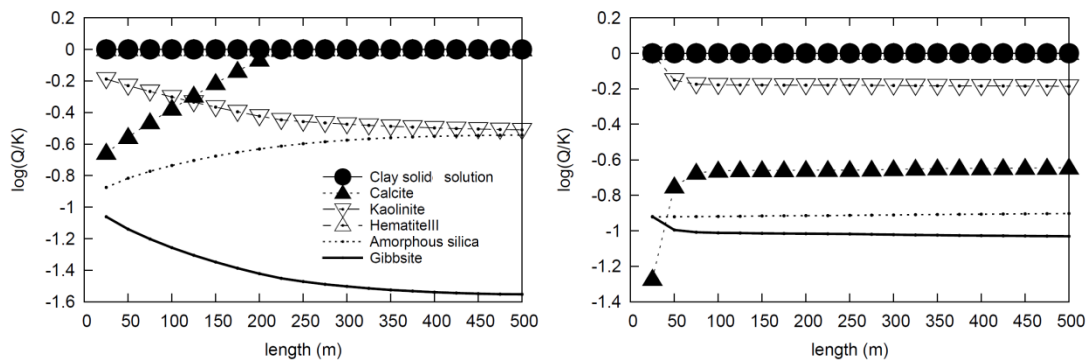


Figure VII-7 : indice de saturation des minéraux secondaires par rapport à la solution dans le cas de l'altération d'un granite porphyroïde « frais » avec une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ (à gauche) et une vitesse de darcy de $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ (à droite).

Pour les écoulements lents, la calcite arrive à l'équilibre et précipite au milieu du profil. Comparant les eaux de la source SPUI avec les eaux simulées, on constate que les eaux simulées n'arrivent pas à rendre compte de la composition chimique de la source SPUI en fonction du débit (Fig. VII-8). Celles-ci sont caractérisées par des concentrations en Ca et Mg ainsi que des valeurs de pH et d'alcalinité trop élevées par rapport à celles mesurées pour la source SPUI. Cette différence s'explique par la dissolution de la dolomite dans les premières mailles du profil. Sa forte réactivité entraîne une mise en solution importante des ions Mg, Ca et bicarbonates qui vont eux-mêmes déplacer l'équilibre des carbonates et expliquer le pH légèrement basique des eaux simulées. L'altération d'un granite relativement « frais » ne peut donc pas expliquer les variations géochimiques des sources.

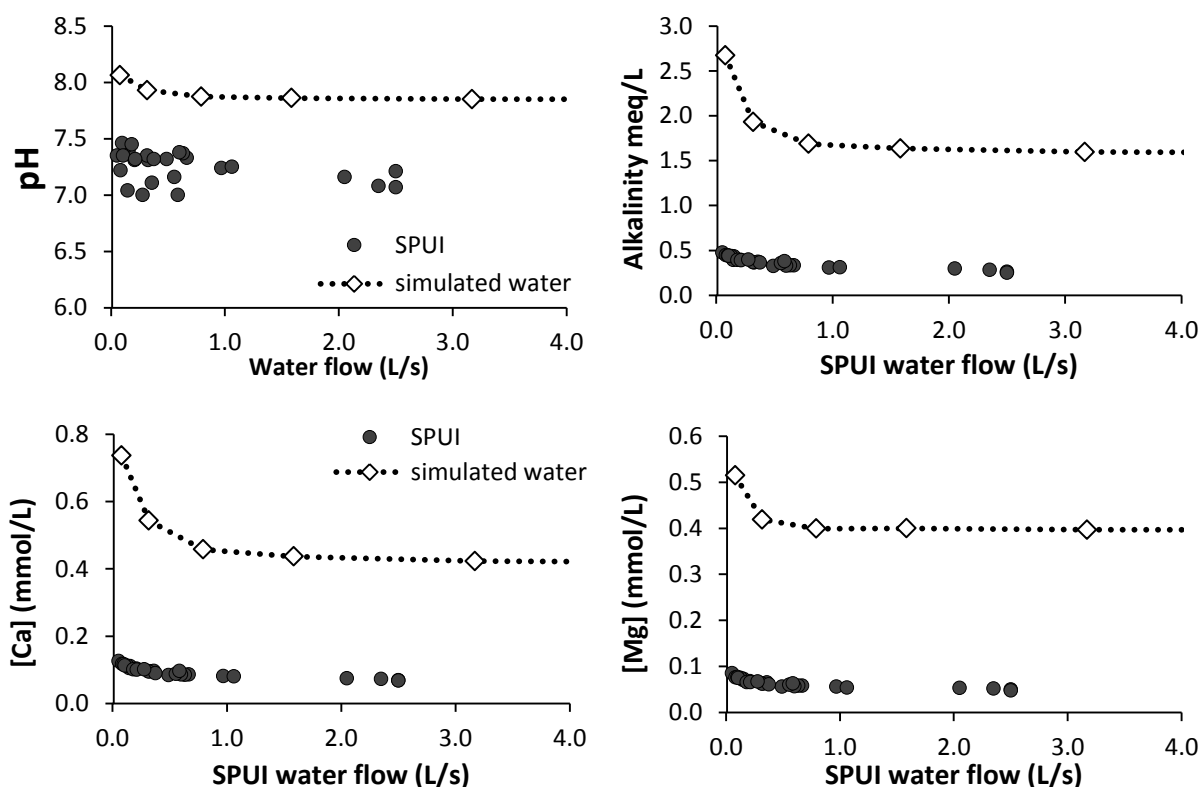


Figure VII-8 : composition chimique de la source SPUI comparée avec la composition chimique obtenue avec le modèle dans le cas de l'altération d'un granite porphyroïde « sain ».

2.3 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite altéré

2.3.1 Caractéristiques pétrographiques des granites altérés

L'évolution de la composition minéralogique du granite porphyroïde « sain » lors de l'altération par une eau d'arène montre que le pourcentage volumique des minéraux les plus altérables tend à diminuer entraînant une ouverture de la porosité passant de 3 à 5.4 % au bout de 100 000 ans d'altération (Tableau VII-2). Contrairement à la simulation des eaux profondes, dans les conditions de surfaces, avec une vitesse de darcy élevée de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$, la dolomite reste sous-saturée par

rapport à la solution et est totalement dissoute en moins d'une centaine d'année seulement. Parmi les minéraux silicatés, l'anorthite et l'amphibole sont les minéraux qui s'altèrent le plus rapidement. Au bout de 100 000 ans d'altération, la quantité détruite est respectivement de 57.6 % et 17.7 % (Fig. VII-9) alors qu'elle est beaucoup plus faible pour le feldspath potassique (0.3 % détruit). Cela se traduit par une diminution sensible du pourcentage volumique de l'anorthite et de la trémolite alors que les minéraux les moins altérables comme le quartz et le feldspath potassique voient leur valeur légèrement augmenter au cours du temps. Les minéraux secondaires précipités sont la kaolinite et l'hématite qui atteignent respectivement un pourcentage volumique de 4.6 % et 0.1 % au bout de 100 000 ans.

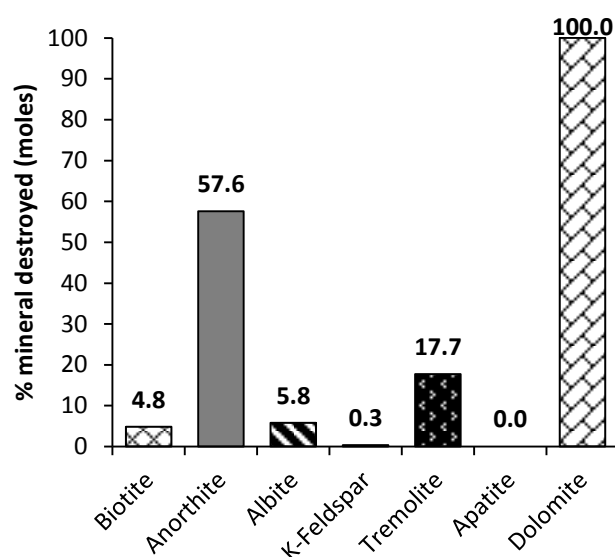


Figure VII-9 : pourcentage de minéraux détruits au bout de 100 000 ans d'altération exprimé en moles.

2.3.2 Evolution d'une eau d'arène traversant 500 mètres de granite altéré

Le long du profil de 500 mètres, les évolutions des indices de saturation des minéraux primaires et des minéraux secondaires sont très similaires dans le cas d'un granite qui a été altéré sur une période de 1000 ans ou 1000 000 ans. Seuls les résultats des simulations pour un granite altéré durant 100 000 ans sont présentés figure VII-10 pour des vitesses de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ et $200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Quel que soit le régime hydrologique, la solution simulée est sursaturée par rapport au quartz et à l'apatite. Excepté pour le feldspath potassique, la solution simulée est sous-saturée par rapport aux autres minéraux silicatés tout le long du profil. Ces résultats montrent que les mêmes minéraux sont dissous par rapport à l'altération d'un granite « sain » à l'exception de la dolomite qui a complètement disparu (Fig. VII-9). Les minéraux secondaires précipités sont en revanche différents par rapport aux simulations d'un granite porphyroïde « frais », le flux d'ions mis en solution étant beaucoup plus faible dans le cas d'un granite altéré à cause de la disparition de la dolomite. La kaolinite est à l'équilibre le long du profil et la calcite est sous-saturée par rapport à la solution quel que soit le régime hydrologique. La dynamique de précipitation de la solution solide d'argiles n'est

pas la même selon les régimes hydrologiques. Pour une vitesse d'écoulement lente (Fig. VII-10a), la solution solide d'argiles a la particularité d'être à l'équilibre et de précipiter sur la majorité du profil.

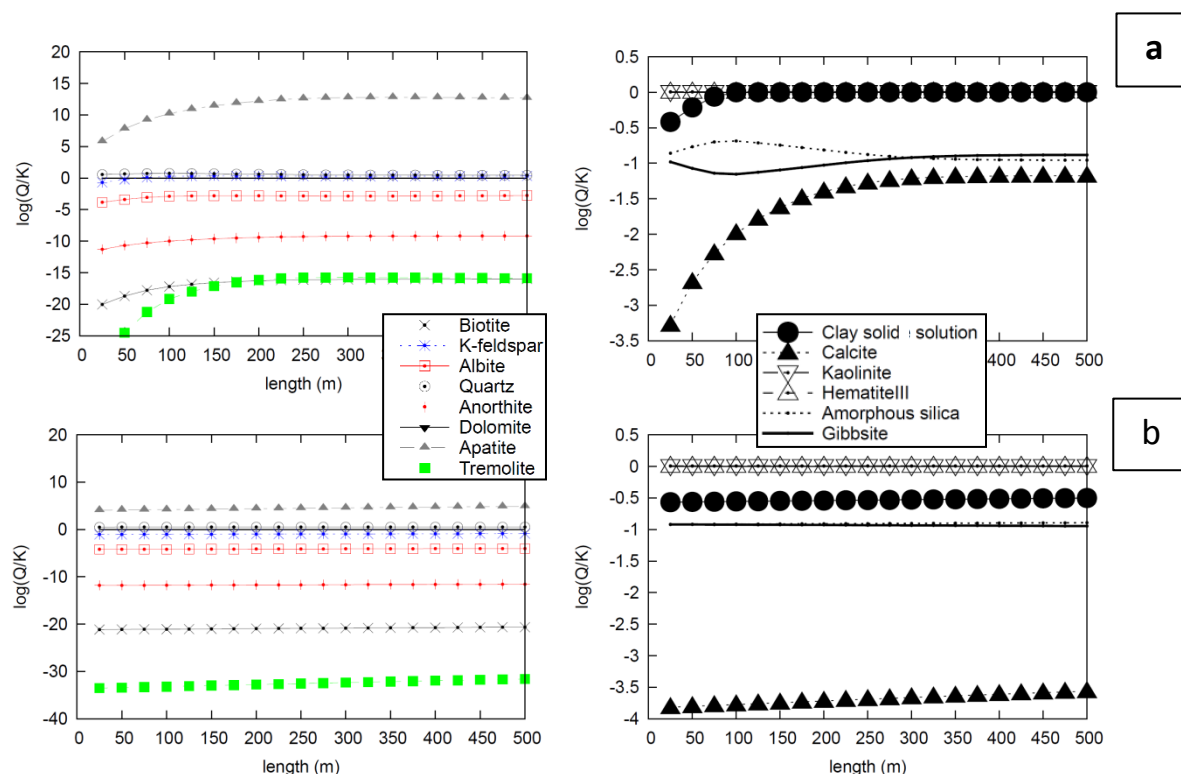


Figure VII-10 : degré de saturation des minéraux primaires et secondaires par rapport à la solution dans le cas de l'altération d'un granite altéré pendant une période de 100 000 ans avec (a) une vitesse de Darcy de 2.5 m_{H2O} an⁻¹ et (b) une vitesse de Darcy de 200 m_{H2O} an⁻¹.

L'argile précipitée est de type smectite composée de calcium et magnésium avec très peu de fer et de sodium. Avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement, cette dernière s'éloigne progressivement de l'équilibre et devient sous-saturée en la solution sur tout le profil pour une vitesse de Darcy supérieure à 25 m_{H2O} an⁻¹ (Fig. VII-10b). Comparant les variations de la composition chimique des eaux de la source SPUI avec les eaux simulées en fonction du débit, on constate que les concentrations simulées arrivent à rendre compte au premier ordre de la composition chimique de la source SPUI (Fig. VII-11). D'après les différents résultats des simulations, la variation temporelle de la composition chimique de la source SPUI ne peut donc que s'expliquer par l'altération d'un granite altéré sans dolomite. Par opposition aux eaux profondes, la vitesse d'écoulement de l'eau, relativement rapide en bordure du massif, limite le temps d'interaction eau/roche maintenant ainsi la sous-saturation de la dolomite et donc sa dissolution.

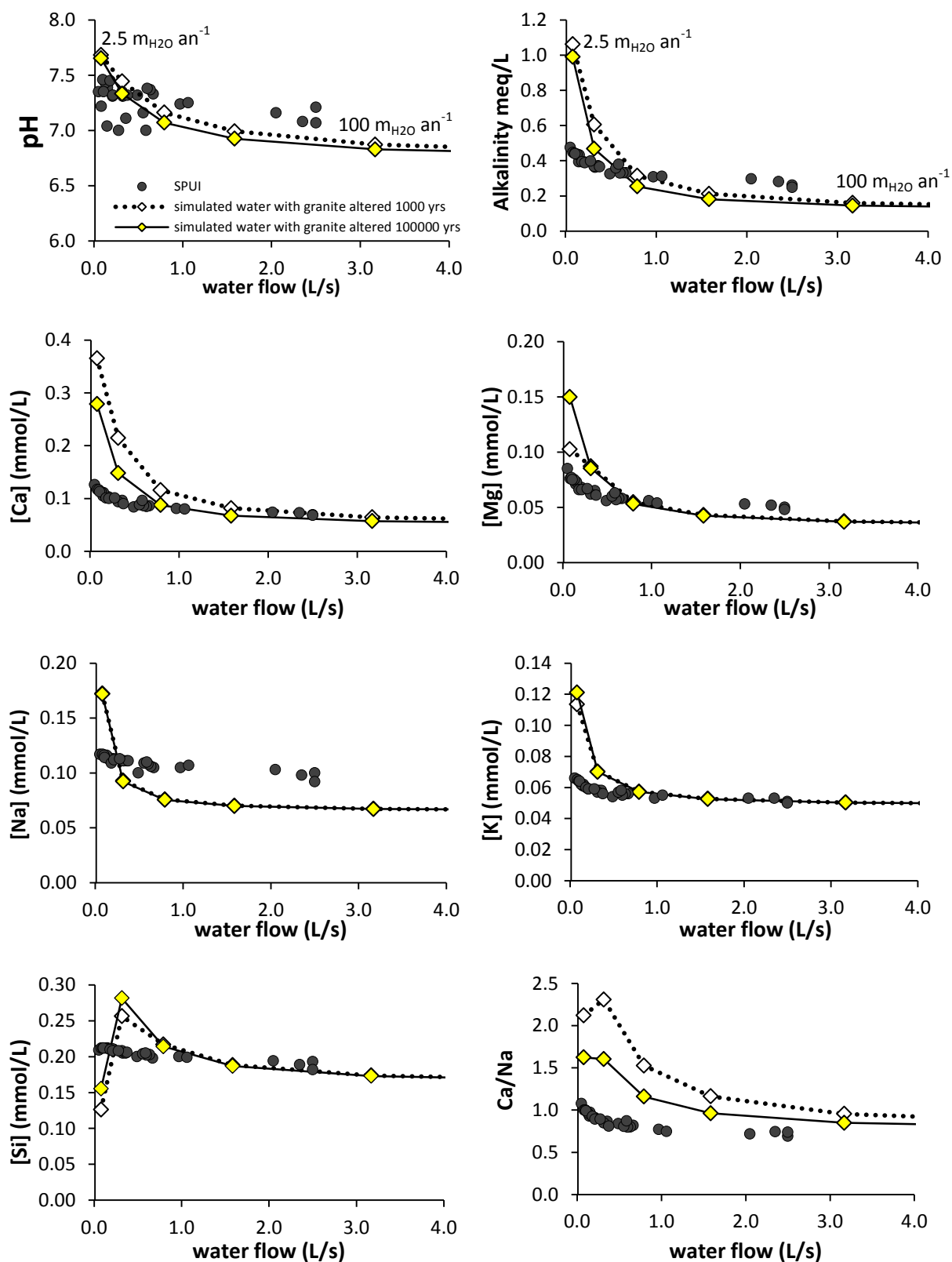


Figure VII-11 : composition chimique de la source SPUI comparée avec la composition chimique obtenue avec le modèle dans le cas de l'altération d'un granite altéré.

Cette première conclusion pourrait également expliquer le fort contraste des valeurs du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observé entre les eaux de sources et les eaux profondes prélevées dans les forages (Fig. III-8). Dans l'hypothèse d'une dolomite caractérisée par une faible valeur du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comparée aux minéraux silicatés, son absence en surface pourrait alors expliquer les valeurs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativement élevées mesurées dans les eaux de sources. Dans le massif de la Forêt Noire, bordant le côté Est du fossé rhénan, des mesures faites sur des carbonates prélevés dans des veines hydrothermales montrent néanmoins une grande variabilité des rapports isotopiques allant de 0.711 à 0.722 (Baumann and Hofmann, 1988). Cette hypothèse reste donc à confirmer par l'analyse isotopique des minéraux séparés.

L'allure des courbes de concentrations simulées en fonction du débit est différente selon l'élément considéré (Fig. VII-11). Elle est le résultat d'une compétition entre la vitesse du transport et la vitesse des réactions d'altération. Pour des vitesses d'écoulement très rapides, l'apport d'ions en solution par la dissolution des minéraux silicatés est quasiment négligeable du fait du faible temps d'interaction eau/roche. Le transport étant le facteur prépondérant, c'est donc la composition de la solution d'entrée qui va contrôler la composition chimique des eaux simulées. Si le granite contient de la dolomite, le flux dissous n'est en revanche plus négligeable devant le transport. Ce minéral étant beaucoup plus réactif que les minéraux silicatés, sa dissolution affecte la composition chimique des eaux simulées même en période de haut-débit (Fig. VII-8). Lorsque que la vitesse d'écoulement diminue, le flux dissous apporté par les minéraux silicatés devient significatif devant le flux d'entrée et explique l'augmentation des concentrations en solution. Cette augmentation est différente pour chaque élément, elle dépend de la cinétique de dissolution des minéraux contenant l'élément considéré. Enfin, pour des vitesses d'écoulement lentes, à partir d'un certain seuil, le temps d'interactions eau/roche est suffisant pour que la solution solide d'argiles arrive à l'équilibre et précipite. Dans ce cas, la différence entre le flux dissous et le flux précipité va être un facteur clé contrôlant la composition chimique des eaux. Pour une faible vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$, le flux dissous et précipité intégré sur une longueur de 325 m a été comparé pour tous les cations (Fig. VII-12). La solution solide d'argiles incorporant principalement du calcium et du magnésium (ANNEXE 5), l'influence de la précipitation de l'argile sur la concentration de ces éléments en solution est probablement significative. En revanche, le flux chimique précipité du sodium est très faible par rapport au flux dissous ce qui confirme l'approximation faite dans la modélisation de l'uranium des eaux de sources (Chapitre III-5.4). La concentration de sodium dans les eaux en complément de celle de l'uranium avait été utilisée pour contraindre les taux d'altération et de précipitation partant de l'hypothèse que le sodium était exclusivement dissous et non précipité.

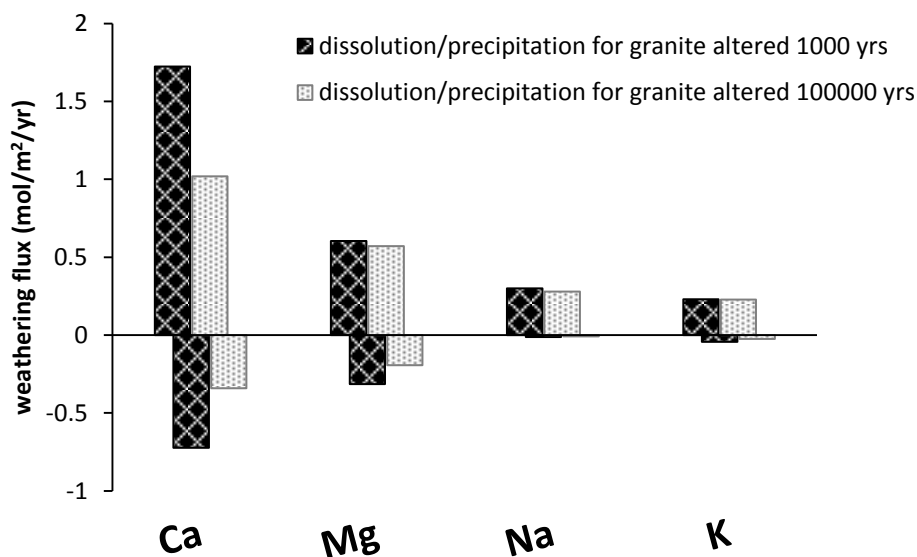


Figure VII-12 : comparaison du flux chimique dissous et précipité intégré sur une longueur de 325 mètres entre la simulation d'un granite altéré 1000 (en noir) et 100000 ans (en gris) pour les simulations avec une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$. Le flux chimique a été calculé à partir de la différence de volume de chaque minéral entre le temps (Δt) des deux derniers incréments de la simulation. Grâce à la masse volumique et la masse molaire, le flux chimique de chaque minéral est obtenu. Le flux chimique de chaque élément est calculé à partir de la stœchiométrie de chaque minéral et finalement additionné.

Dans le cas de la silice, les simulations montrent une plus grande variabilité temporelle des concentrations en fonction du débit comparée aux données (Fig. VII-11). Plus encore que les cations, la silice en solution est facilement incorporée dans les phases argileuses (notamment la solution solide d'argiles mais également la kaolinite). Pour des vitesses de Darcy rapides, la solution solide d'argiles étant sous-saturée en solution (Fig. VII-10), seule la kaolinite entraîne la précipitation de silice et le flux dissous apporté par les minéraux primaires est alors prépondérant sur le flux précipité. Cela explique dans un premier temps l'augmentation de la concentration de silice avec la diminution du débit. À partir d'une vitesse de 10 m an^{-1} , la solution solide d'argiles arrive à l'équilibre et commence à précipiter dans le profil. Celle-ci rentre en compétition avec la kaolinite qui commence à se dissoudre à l'équilibre thermodynamique. Au-delà d'un certain seuil, pour une vitesse de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$, le flux de silice précipité par la solution solide d'argiles devient prépondérant sur le flux dissous expliquant la diminution brutale des concentrations dans les eaux simulées (Fig. VII-11). Ce couplage entre la dissolution et la précipitation est directement visible à l'échelle des sources du bassin versant. Pour les sources de haut-versant (SH et SRH), il y a une nette augmentation de la concentration en silice avec la diminution du débit (Fig. VII-13). Ces sources sont caractérisées par un trajet d'eau et un temps de résidence relativement courts qui nous placent dans le cas où le flux de silice dissous est prépondérant sur le flux de silice précipité. Pour la source la plus basse (SCLS), caractérisée par un trajet d'eau potentiellement beaucoup plus long, la concentration en silice reste constante avec le débit. Ce comportement est observé pour de nombreuses rivières et est connu sous le nom de « comportement chemostatique » (Clow and Mast, 2010; Gaillardet et al., 1999; Godsey et al., 2009).

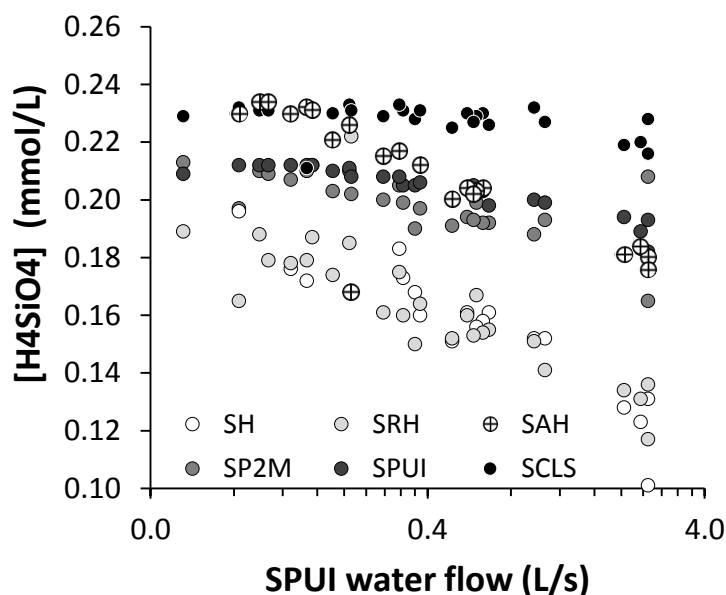


Figure VII-13 : évolution de la concentration en silice des sources en fonction du débit de la source SPUI.

Dans ce cas, il a été proposé que le temps de résidence de l'eau est suffisamment long pour atteindre un équilibre entre les quantités de silice apportée par la dissolution des minéraux primaires et les quantités de silice précipitées par les phases argileuses quel que soit le débit (Maher, 2011). Pour les sources intermédiaires comme la source SPUI, la concentration de silice augmente dans un premier temps avec la diminution du débit jusqu'à atteindre progressivement un palier pour les débits les plus faibles (Fig. VII-13). Cela suggère une arrivée progressive à l'équilibre entre le flux dissous et le flux précipité engendré par une augmentation du temps de résidence et donc une diminution de la vitesse d'écoulement de l'eau. Cette interprétation est cohérente avec les résultats des simulations qui montrent l'arrivée progressive à l'équilibre de la solution solide d'argiles pour de faibles vitesses d'écoulement. Durant la période de bas-débit, le flux de silice précipité serait alors plus important et en équilibre avec le flux dissous expliquant le « comportement chemostatique » observé pour ces sources. Cependant, contrairement aux eaux de sources, les eaux simulées montrent une diminution de la concentration de silice pour les débits les plus faibles. Cette différence pourrait venir du fait que les phases argileuses sont en mode thermodynamique dans le modèle c'est-à-dire qu'elles se dissolvent ou précipitent aussi vite que nécessaire. Ne tenant donc pas compte de la cinétique de précipitation des argiles, le flux des éléments précipité et plus particulièrement celui de la silice pourrait dans ce cas être surestimée par rapport à la réalité pour les périodes de bas-débit.

Enfin d'après les résultats de ces simulations, les variations de concentrations observées pour les sources peuvent simplement s'expliquer par une variation des vitesses d'écoulement de l'eau et donc du temps d'interaction eau/roche selon les conditions hydrologiques. Les vitesses de Darcy iraient de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ en période de bas-débit (valeur fixée par le modèle hydrodynamique) jusqu'à une valeur légèrement inférieure à $100 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$ en période de haut-débit.

2.3.3 Influence du degré d'altération du granite sur la composition chimique de l'eau

La variabilité des concentrations des eaux simulées selon le degré d'altération du granite traversé est globalement assez faible et différente d'un élément à l'autre (Fig. VII-10). Au bout de 100 000 ans d'altération, la proportion volumique des minéraux les plus altérables ainsi que leur surface réactive ont diminué entraînant une diminution du flux d'élément dissous avec le temps (Fig. VII-9). Cela est particulièrement visible pour le calcium en solution principalement contrôlé par la dissolution de l'anorthite qui a vu sa proportion volumique et sa surface réactive divisées par deux. Dans le cas de la simulation avec une vitesse de Darcy fixé à $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$, le flux dissous et précipité intégré sur une longueur de 325 m ont été comparés pour chaque élément (Fig. VII-12). On constate pour le calcium que le flux dissous est bien plus important que le flux précipité pour les deux simulations. Au cours du temps, la diminution du flux dissous pour cet élément entraîne également une diminution du flux précipité ce qui explique la diminution des concentrations en solution au cours du temps (Fig. VII-11). Pour d'autres éléments comme le magnésium et le potassium, le flux précipité diminue plus rapidement que le flux dissous au cours du temps ce qui explique pourquoi la valeur de ces concentrations est légèrement supérieure dans le cas d'un granite altéré 100 000 ans. Enfin, il est intéressant de constater que le flux chimique précipité du sodium est très faible par rapport au flux dissous ce qui confirme l'approximation faite dans la modélisation de l'uranium des eaux de sources (chapitre III-5.4). La concentration de sodium dans les eaux en complément de celle de l'uranium avait été utilisée pour contraindre les taux d'altération et de précipitation partant de l'hypothèse que le sodium était exclusivement dissous et non précipité. Pour un granite porphyroïde altéré pendant 100 000 ans, le modèle arrive également au premier ordre à simuler les rapports de concentrations Ca/Na et Mg/Na de la source SPUI (Fig. VII-14).

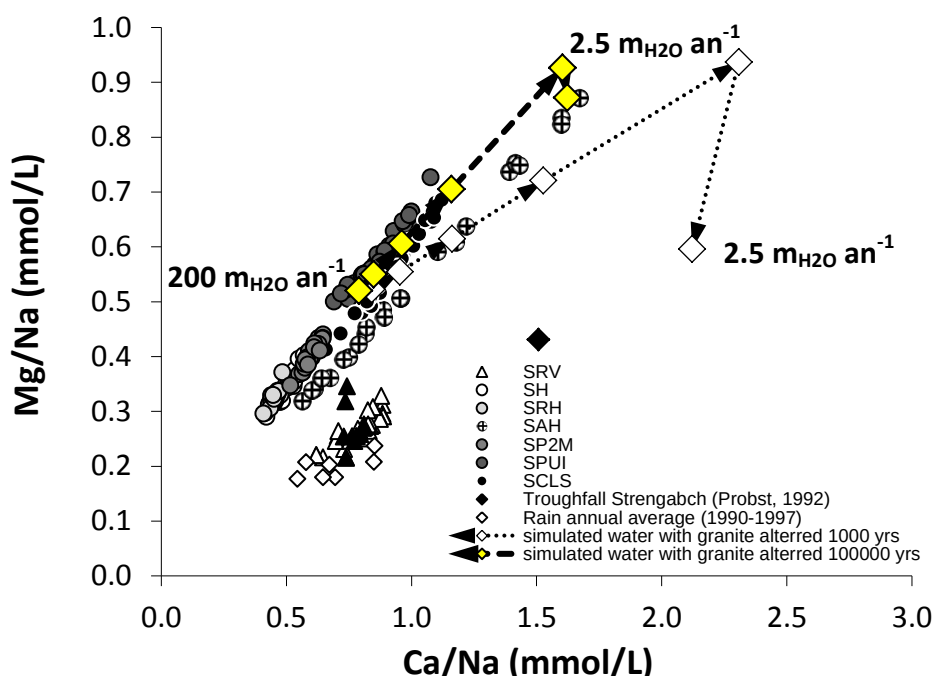


Figure VII-14 : rapport de concentrations Mg/Na en fonction de Ca/Na (en moles) pour les différentes sources du Bassin versant du Ringelbach et pour les eaux simulées. Chaque point simulé représente la composition chimique des eaux ayant traversé 325 mètres de granite plus ou moins altéré pour une vitesse de Darcy donnée. Les flèches se dirigent des vitesses élevées ($200 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$) vers les plus faibles ($2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$).

Les rapports de concentrations simulés forment une droite, les valeurs les plus faibles étant caractéristiques des vitesses d'écoulement les plus rapides et inversement les valeurs les plus élevées sont caractéristiques des vitesses d'écoulement les plus faibles. Cette tendance correspond respectivement aux haut-débits et bas-débit de la source SPUI. Ce résultat démontre clairement que les droites formées par les variations temporelles de la composition des sources peuvent s'interpréter en termes de temps d'interaction eau/roche différent selon le régime hydrologique et non pas en termes d'un simple mélange conservatif entre deux masses d'eau.

De plus, on constate que la pente formée par les deux simulations dans ce diagramme est directement dépendante de la durée d'altération qu'a subie le granite (Fig. VII-14). Comme vu précédemment, le flux de calcium est principalement contrôlé par la dissolution de l'anorthite. La dissolution rapide de ce minéral par rapport aux autres minéraux silicatés au cours du temps entraîne une diminution de Ca en solution relativement aux autres éléments et explique pourquoi la pente de la droite (Mg/Ca) augmente avec le temps. Dans le cas de l'arène granitique caractérisée par un degré d'altération important, le calcium est le premier élément à être entièrement lessivé. La modélisation montre dans ce cas que l'évolution de la pente Mg/Ca d'une eau traversant cette couche d'arène granitique est négative (Fig. VII-5). Le degré d'altération moyen de la roche pourrait donc expliquer les différentes pentes formées par chaque source. Néanmoins, cette différence entre les sources peut également provenir de l'hétérogénéité de granite vu la variabilité et l'incertitude sur la proportion volumique des minéraux contenant du calcium (Tableau IV-2).

2.3.4 Variations spatiales : comparaison entre les sources et les simulations

Le débit des autres sources granitiques du bassin versant n'ayant pas été mesuré, il n'est pas possible de les confronter avec précision aux résultats de la modélisation. Cependant, en normalisant toutes les sources au débit de la source SPUI, il est possible de comparer l'allure des courbes obtenues avec celles du modèle. Dans ce cadre, la figure VII-15 compare la composition chimique des différentes sources en fonction du débit avec la composition des eaux simulées pour différentes longueurs de trajets d'eau. Outre le trajet de 325 mètres approximant le trajet de l'eau de la source SPUI, deux autres trajets extrêmes ont été illustrés. Un trajet court (25 mètres) représentant les sources de haut-versant et un trajet long (500 mètres) représentant les sources les plus basses en altitude. On constate que la modélisation arrive à simuler à la fois l'allure des courbes des sources de haut-versant caractérisée par de faibles variations de concentrations et l'allure des sources de bas-versant caractérisée par des variations de concentrations plus importantes avec le débit. La modélisation confirme donc que la variation géochimique des sources avec le débit dépend également fortement de la longueur du trajet de l'eau dans le bassin versant. Ainsi, à l'échelle de ce dernier, le trajet de l'eau et la vitesse d'écoulement qui contrôlent le temps d'interaction eau/roche sont des paramètres-clés expliquant respectivement la variabilité spatiale et temporelle de la composition chimique des sources.

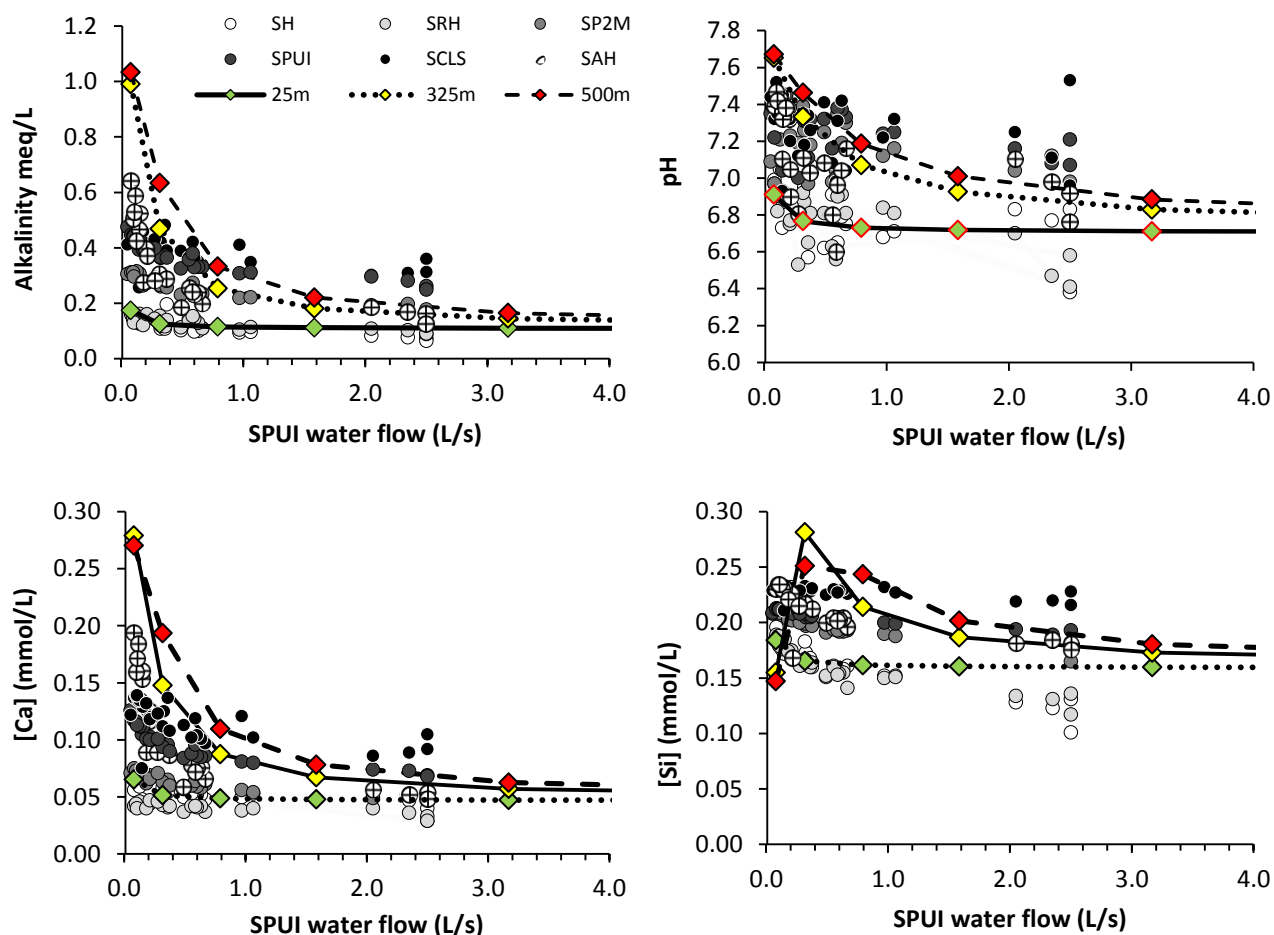


Figure VII-15 : composition chimique des sources en fonction du débit SPUI comparé avec les eaux simulées obtenues avec le modèle dans le cas de l'altération d'un granite altéré 100 000 ans. Chaque couleur représente une longueur de trajet : en vert 25 mètres, en jaune 325 mètres et en rouge 500 mètres.

2.4 Limites et incertitudes de la modélisation

2.4.1 Le plagioclase

Dans l'estimation de la proportion des minéraux et dans les différentes simulations, le choix a été fait de différencier les deux pôles de la solution solide du plagioclase, l'albite et l'anorthite. La constante cinétique des plagioclases est dépendante du pourcentage d'anorthite dans la solution solide. Plus le pourcentage d'anorthite est important plus la vitesse de dissolution de la solution solide de plagioclase est importante (Blum and Stillings, 1995). Les constantes cinétiques utilisées varient d'un ordre de grandeur entre l'albite et l'anorthite (Tableau VI-5). Dans le granite des crêtes, le pourcentage d'anorthite dans la solution solide de plagioclase est estimé à environ 30% (Gagny, 1968). En tenant compte des constantes cinétiques des deux pôles de la solution solide, le flux de calcium dissous est donc en toute rigueur surestimé. Ce biais est toutefois pris en compte dans les différentes simulations dans l'ajustement de la vitesse de dissolution de l'anorthite.

2.4.2 L'apatite

Les différentes simulations indiquent que l'apatite utilisée ne contribue pas à la chimie des eaux simulées, ces dernières étant toutes sursaturées par rapport à l'apatite. Ce résultat diffère des études faites sur le bassin versant du Strengbach composé d'un granite plus pauvre en calcium par rapport à celui du Ringelbach (Fichter et al., 1998). Dans ce bassin versant, il a été montré que la signature isotopique du Sr et Nd des eaux est principalement contrôlée par la dissolution du plagioclase et de l'apatite (Aubert et al., 2001). Bien que observée dans les premiers mètres du sol, l'apatite est surtout présente sous forme d'inclusion dans des minéraux beaucoup moins réactifs tel que le quartz (Fichter et al., 1998). Une modélisation géochimique des eaux du Strengbach a ainsi montré la nécessité de faire intervenir 10 % seulement de la fraction volumique estimée de l'apatite pour arriver à expliquer les concentrations de Ca observées dans les sources (Goddéris et al., 2006). Dans le cas des simulations des eaux du Ringelbach, l'utilisation d'une apatite de composition différente, une hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pourrait expliquer la différence des résultats obtenue entre les deux différentes modélisations. Pour vérifier cette hypothèse, un test avec une fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ doit être envisagé. Cependant, la modélisation de la dissolution de l'apatite est complexe en raison de l'incertitude liée au comportement du phosphate et du fluorure (dans le cas de la fluoroapatite) une fois libérés en solution. Le phosphate est généralement très peu concentré dans les eaux naturelles entre 0.005 et 0.02 mg L^{-1} (Dunne and Leopold, 1978). D'une part, il est très vite adsorbé et prélevé par la biomasse étant un élément essentiel à la vie. A titre de comparaison, le phosphate apporté par l'altération dans les sols est estimé entre 10 et 20 Tg an^{-1} (Bennett et al., 2001a; Newman, 1995) alors que le prélèvement par les plantes est estimé entre 70 et 200 Tg an^{-1} (Smil, 2000) signifiant que la source du phosphore des plantes vient principalement du recyclage de la litière. Ce paramètre ne peut pas être pris en compte dans la modélisation des interactions eau/roche par le modèle KIRMAT. D'autre part, des expériences de précipitation de phosphate de fer (strengite) et d'aluminium (variscite) ont montré que ces minéraux phosphatés peuvent précipiter rapidement et ainsi également réguler le phosphore dissous dans les eaux naturelles (Roncal-Herrero et al., 2009). La précipitation de ces phases secondaires serait alors également à prendre en compte dans le modèle.

2.4.3 La dynamique des argiles

Enfin, la dynamique de dissolution/précipitation des argiles en fonction du régime hydrologique peut jouer un rôle dans l'évolution de la composition chimique des eaux. Le modèle KIRMAT ne permet pas d'introduire une variabilité du flux d'eau au cours du temps pour une même simulation. De ce fait, l'impact de la dissolution des argiles sur la composition chimique des eaux n'est pas pris en compte dans les simulations notamment en période de haut-débit où la solution solide est sous-saturée par rapport à la solution et pourrait se dissoudre.

2.4.4 Ecoulement du flux d'eau

Une limite de ces différentes simulations est également liée au caractère 1D du modèle KIRMAT. Les différentes simulations ne tiennent compte que d'un seul trajet d'eau alors qu'à l'échelle du bassin

versant, l'écoulement tridimensionnel rajoute une complexité supplémentaire. Notamment en période de haute-eaux, les couches superficielles très conductrices sont potentiellement des zones contributives significatives qui pourraient alimenter les zones de fracture du granite superficiel. La contribution de ces eaux diluées entraînerait une surestimation des vitesses d'écoulement en périodes de hautes eaux.

3. Conclusion

Une modélisation hydrogéochimique des eaux de sources du bassin versant du Ringelbach a été effectuée avec le logiciel KIRMAT afin de comprendre l'acquisition de la signature chimique des eaux dans un milieu granitique fissuré. Sur la base des interprétations des variations spatiales et temporelles de la composition chimique et isotopiques des eaux du bassin versant et de la modélisation hydrodynamique des flux d'eau à l'échelle du massif, l'évolution géochimique des eaux alimentant les sources est simulée par des interactions eau-roche le long d'un trajet d'eau parallèle à la pente. Plusieurs simulations ont été effectuées en tenant compte de différents stades d'altération d'un même granite initialement relativement peu altéré et prélevé dans un des forages profonds. Afin de simuler les variations de débits des sources, une gamme de vitesses d'écoulement possibles a également été testée. Les résultats des simulations montrent que la composition chimique des eaux des sources haut-versant est probablement le résultat d'une interaction avec une arène granitique déjà fortement altéré. Dans le cas des sources situées en bas de versant, l'eau alimentant ces sources a dû interagir avec un granite altéré dont la dolomite présente initialement a déjà été complètement dissoute. Ce résultat pourrait expliquer les valeurs des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui sont très contrastées entre les eaux de sources et les eaux profondes grandement contrôlées par la dissolution de ce minéral. Les simulations confirment également le rôle prépondérant à la fois du trajet de l'eau et de la vitesse d'écoulement. Ces paramètres peuvent à la fois expliquer la variabilité spatiale mais également temporelle de la composition chimique des eaux de source. Ainsi, les relations linéaires observées dans les diagrammes de rapports de concentrations (Ca/Na vs Mg/Na) pour chaque source ne représentent probablement pas un simple mélange conservatif d'eau mais traduisent une variation des temps d'interaction eau-roche selon le régime hydrologique. Différentes pour chaque élément, les courbes de concentration en fonction du débit sont le résultat d'une compétition entre la vitesse de transport et la vitesse de réactions des interactions eau-roche. En période de bas-débit caractérisée par des temps d'interactions longs, la solution solide d'argiles atteint l'équilibre thermodynamique. La précipitation des argiles de types smectites joue un rôle important principalement en tamponnant le calcium, le magnésium et surtout la silice en solution qui vont être piégés dans la structure du minéral.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était de mieux contraindre les paramètres qui contrôlent les processus d'altération en se focalisant plus particulièrement sur le rôle de l'hydrologie. Pour répondre à cette problématique, cette étude c'est basée sur l'interprétation des variations spatiales et temporelles de la composition chimique et isotopique (U, Sr) des eaux à l'échelle d'un petit bassin versant en milieu tempéré et faiblement impacté par les activités humaines. L'étude à la fois des eaux de sources et des eaux de forage « profond » (jusqu'à 150 mètres de profondeur) a également permis d'évaluer la connectivité entre ces deux compartiments hydrologiques. Dans un second temps, grâce à la caractérisation minéralogique et pétrographique de la roche le long de deux forages profonds carottés, une modélisation hydrogéochimique a permis d'évaluer plus précisément les différents processus fondamentaux contrôlant la composition chimique des eaux.

Cette étude a montré l'intérêt majeur d'une approche pluridisciplinaire dans la compréhension des processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant. Elle se déroule en plusieurs étapes et passe par l'étude du contexte hydrogéologique, l'étude géochimique des eaux, la caractérisation des propriétés physiques et minéralogique de la roche et enfin par la modélisation qui intègre toutes ces différentes données.

En premier lieu, l'étude de la composition géochimique des eaux indique que le temps de résidence de l'eau est probablement un paramètre clé avec l'hétérogénéité de la roche pouvant expliquer la variabilité spatiale de la composition chimique et isotopique des eaux du bassin. Plusieurs points confortent cette interprétation :

- La signature chimique des eaux de pluies ou de grès est rapidement perdue.
- D'après la composition chimique des eaux aucune relation de mélange conservatif dans les diagrammes de rapports de concentration (notamment Mg/Na vs. Ca/Na et Ca/Cl vs. Si/Cl) n'est constatée entre les eaux de sources et les eaux profondes prélevées dans les forages, ces dernières témoignant pourtant d'une intensité d'altération plus importante que les eaux des sources. Les valeurs des concentrations de Sr et des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux du bassin sont très contrastées entre les eaux de sources et les eaux des forages et encore une fois aucune relation de mélange n'est clairement observée. Par ailleurs, d'après les isotopes du Sr, aucune relation de mélange n'est observée entre les sources, les variations temporelles de chacune d'entre elles étant complètement indépendantes.
- Une augmentation progressive des concentrations moyennes, des valeurs de pH et d'alcalinité ainsi que du déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) des eaux de sources est observée le long d'un gradient altitudinal. Cette évolution progressive marque une augmentation de l'intensité des processus d'altération le long de ce gradient et est interprétée par une augmentation de la longueur du trajet de l'eau et donc de son temps de résidence.

Ainsi, sur la base de ces résultats, s'appuyant à la fois sur une bonne connaissance du contexte hydrogéologique, et de l'ensemble des informations acquises par les mesures géophysiques (mesures de résistivité et RMP) et par les observations macroscopiques des roches carottées, cette étude propose un schéma de fonctionnement hydrogéochimique du bassin versant du Ringelbach

transposable pour les bassins versants montagneux caractérisés par un substrat granitique fracturé plus ou moins altéré (Fig. VIII-1).

Dans ce schéma, le chemin des eaux de sources est complètement déconnecté par rapport à celui des eaux profondes de type eaux de forages. En conséquence, le flux d'altération de petits bassins versant peut dans certain cas être sous-estimé, la contribution du flux profond n'étant pas pris en compte dans la plupart des études. De plus, le trajet d'eau de chaque source est également complètement indépendant et contrôlé par la géométrie du réseau de fractures. La composition chimique des eaux est alors essentiellement contrôlée par le temps de résidence de l'eau et la composition minéralogique de la roche traversée.

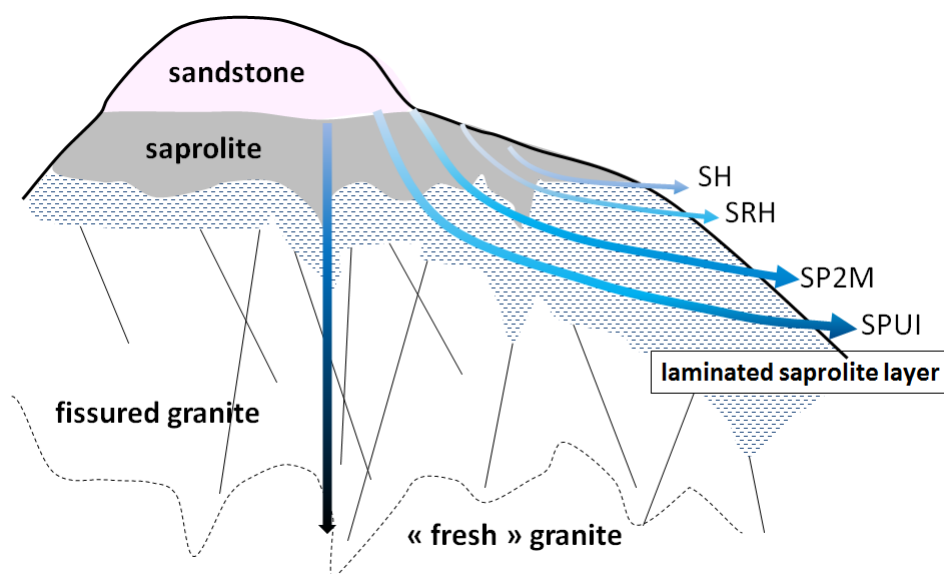


Figure VIII-1 : schéma de fonctionnement hydrogéochimique du bassin versant du Ringelbach.

Cette étude a également montré le potentiel de l'utilisation du déséquilibre des isotopes de l'uranium dans les eaux pour quantifier des taux d'altérations et estimer le temps de résidence de l'eau à l'échelle d'un petit bassin versant. A partir des interprétations précédentes, l'utilisation des équations classiques de transport/réactif a permis de simuler l'évolution du déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) le long d'un trajet parallèle à la pente. Ainsi, un taux d'altération compris entre 7×10^{-8} et 3.5×10^{-7} (g/g) an^{-1} ainsi qu'une vitesse d'écoulement entre 15 et 26 m an^{-1} est estimé pour les sources granitiques en période de basses eaux. Cette fourchette de valeurs est en accord avec la valeur de 25 m an^{-1} (vitesse de Darcy de 2.5 $\text{m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{an}^{-1}$ pour une porosité superficielle de 10 %) estimée de façon indépendante par la modélisation hydrologique 2D (COMSOL) des flux d'eau du bassin. Pour la source SPUI située en bas de versant, le temps de résidence calculé varie entre 9 et 16 ans en faisant l'hypothèse d'un chemin de l'eau rectiligne parallèle à la pente. Cette fourchette de valeurs est en revanche supérieure au temps de résidence évalué pour différents bassins versants de mêmes tailles, aux caractéristiques topographiques et climatiques similaires. Cette différence n'est pas en contradiction avec nos résultats puisque notre étude estime les flux d'eau en période de bas-débit qui sont supposés représenter le transfert de l'eau dans les horizons

profonds du versant, alors que toutes les autres études mentionnées estiment un temps de séjour moyen des eaux de rivières intégrant à la fois les périodes de haut-débits et bas-débits. Ce résultat met en évidence le fait que, les écoulements superficiels peuvent avoir des temps de résidence très contrastés selon le régime hydrologique à l'échelle d'un petit bassin versant.

Dans un second temps, une modélisation hydrogéochimique effectuée avec le logiciel KIRMAT a permis d'affiner la compréhension des processus d'altération pour les différents compartiments hydrologiques du bassin versant. Cette approche s'appuie sur les différentes concentrations des eaux qui constituent les variables de contrôle du modèle, les flux d'eau estimés ainsi que sur les caractéristiques physiques et minéralogiques des échantillons prélevés le long des forages. Les principales conclusions à tirer de cette modélisation sont les suivantes:

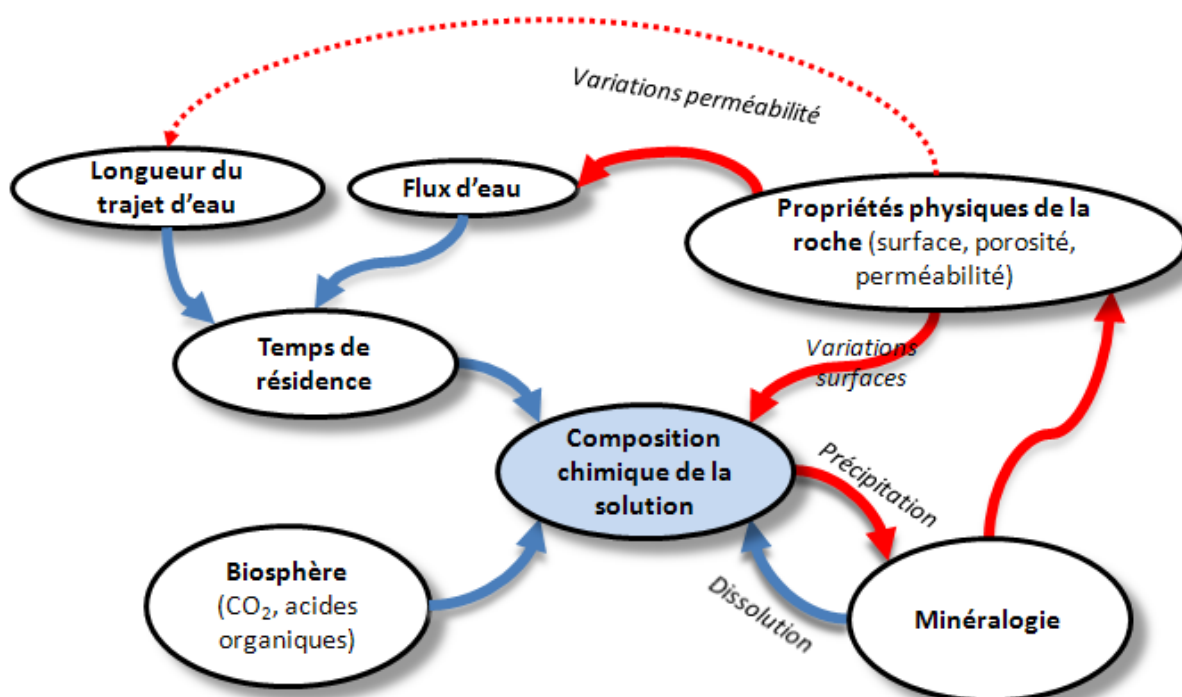


Figure VIII-2 : diagramme schématique présentant les facteurs et les différents liens contrôlant la composition chimique des eaux à l'échelle d'un petit bassin versant pour des conditions climatiques (température et précipitation) données.

- Que ce soit dans le cas des eaux profondes ou des eaux de sources, les simulations confirment l'importance à la fois du trajet de l'eau et des variations du flux d'eau qui jouent directement sur le temps d'interaction entre l'eau et la roche et donc sur la composition chimique des eaux (Fig. VII-1). Ainsi, dans les différents diagrammes de rapport de concentrations, la relation linéaire formée par les eaux de chaque source peut s'interpréter en termes d'une variation des temps d'interaction eau-roche selon le régime hydrologique et non plus en termes d'un simple mélange conservatif.

- Les caractéristiques hydrogéologiques des deux forages (F-HUR et F-HEI) étant très contrastées, cette étude modélisatrice a pu mettre en avant l'importance des propriétés physiques de la roche pour expliquer les variabilités de la composition chimique de ces eaux. En effet, les caractéristiques

physiques de la roche comme la perméabilité, la valeur ainsi que la géométrie de la porosité (présence de failles plus ou moins colmatées, densité de fracture, taille des ouvertures...etc.) sont des facteurs prépondérants. Ces derniers impactent fortement à la fois l'hydrologie du bassin versant (chemin et flux d'eau) et la composition chimique des eaux en contrôlant les surfaces de contacts qui vont réagir avec la roche (Fig. VIII-1).

- Il apparaît que la minéralogie et particulièrement les carbonates présents en trace jouent un rôle important dans l'acquisition de la signature chimique des eaux en raison de leurs très fortes réactivités par rapport aux silicates. La contribution de ces minéraux dans le flux d'altération est plus importante pour les eaux profondes que pour les eaux de sources d'après les différentes simulations. En effet, la dissolution complète de la dolomite en surface pourrait notamment expliquer les valeurs isotopiques de strontium très contrastées observées entre les eaux de sources et les eaux de forages. Par ailleurs, ce point rappelle qu'une bonne caractérisation minéralogique est essentielle pour estimer la contribution des différents flux chimiques.

- La cinétique de dissolution des minéraux est un facteur important mais la composition chimique des eaux à l'échelle du bassin versant est également gouvernée par des effets de seuils thermodynamiques qui entraînent l'arrêt de la dissolution de certains minéraux primaires et surtout la précipitation de phases secondaires (oxydes/argiles/calcites). A travers cette étude, il a été montré que la modélisation hydrogéochimique est un outil particulièrement pertinent pour comprendre la complexité de ce feedback (Fig. VIII-2 flèches en rouges). En effet, la précipitation des argiles est prise en compte dans le modèle par une solution solide d'argile et plusieurs effets en retour (sur la porosité, la perméabilité et la surface réactive) simulent les effets de couplage qui en découlent. Dans le cas des eaux profondes, les différentes simulations indiquent que les phases secondaires précipitées (argiles type smectite, calcites) tamponnent principalement la concentration de calcium, magnésium et silice en solution mais entraînent également une fermeture de la porosité en profondeur. Ce type de mécanisme pourrait contribuer au découplage entre l'évolution du profil d'altération et la roche mère participant à la mise en place des effets « bouclier » constatées dans les environnements très peu érosifs (Gaillardet et al., 1999; Meybeck, 1987). Concernant la modélisation des eaux de sources, les simulations montrent que les argiles de type smectite sont caractérisées par une dynamique saisonnière. En effet, la solution solide d'argile ne précipite qu'en période de bas-débit influençant l'allure des courbes de concentration en fonction du débit durant cette période pour les éléments mentionnés précédemment (Ca, Mg et Si).

PERSPECTIVES

Par cette étude, la modélisation hydrogéochimique a montré son potentiel à mieux appréhender les différents couplages affectant les processus d'altération à l'échelle d'un petit bassin versant. Cependant, le modèle a ses limites et un certain nombre d'implémentations et d'améliorations pourraient être envisageables dans le futur :

-Les analyses isotopiques (Sr et U) des minéraux séparés et de la roche totale n'ont pas pu être finalisées durant cette étude. Ces mesures, notamment le rapport isotopique du strontium seraient intéressantes pour estimer plus précisément la contribution de chaque minéral au flux d'altération à

la fois pour les eaux de sources et les eaux profondes. D'autre part, l'hypothèse de l'état d'équilibre stationnaire dans la roche faite dans le cadre de la modélisation du déséquilibre de l'uranium pourra être vérifiée. Cette première étape permettrait également d'envisager une future modélisation avec le modèle KIRMAT en intégrant les isotopes dans le code de calcul. Cette démarche est largement réalisable puisqu'elle a déjà été effectuée pour le code de calcul KINDIS (sans transport) pour évaluer l'apport du flux d'altération par rapport au flux atmosphérique dans les sols (Probst et al., 2000). Cette modélisation pourra vérifier nos interprétations faites sur la base des éléments majeurs et revenir notamment sur les contrastes importants observés pour les valeurs du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre les eaux profondes et les eaux de sources. La contribution de chaque minéral au flux d'altération pourra également être discutée. Cette quantification serait particulièrement intéressante pour les eaux profondes qui sont la plupart du temps ignorées dans le calcul des flux d'altération.

- La modélisation de la composition chimique des eaux à l'échelle d'un bassin versant par le modèle KIRMAT a notamment montré ses limites à cause du caractère unidimensionnel du code de calcul. En effet, il serait intéressant d'implémenter une dimension supplémentaire dans le code de calcul pour arriver à mieux prendre en compte les différents chemins de l'eau à l'échelle du bassin versant et les conséquences des effets en retour sur la perméabilité (Fig. VII-1 flèches pointillées). Cependant, il s'agit d'une opération assez lourde qui aura pour conséquence d'augmenter les temps de calcul de façon considérable. Ainsi, l'ajout d'une dimension supplémentaire (2D) augmenterait les temps de calcul d'une puissance 2.

- La prise en compte d'une variation du flux d'eau et de la composition chimique de la solution d'entrée au cours du temps dans une même simulation serait également intéressante pour mieux comprendre la dynamique saisonnière du fonctionnement hydrogéochimique des sources et l'impact des argiles sur cette dynamique.

- Enfin, dans les différentes simulations, le rôle de la biosphère est pris en compte de façon partielle et indirecte en maintenant la pression partielle de CO_2 fixée et supérieure à celle de l'atmosphère. Comprendre le couplage qu'il existe entre la biosphère et les processus d'altération est un verrou scientifique important. Une meilleure prise en compte de la biosphère dans les codes de calcul hydrogéochimique pourrait permettre à déconvoluer ces interactions et ainsi nous aider à quantifier l'influence de cette dernière dans les processus d'altération. Cependant, la prise en compte de la biosphère dans ce type de modèle est un challenge important. Celle-ci commence à être mise en place pour des applications spécifiques avec par exemple les modèles Bio-KINDIS et Bio-KIRMAT, une évolution des modèles KINDIS et KIRMAT. Ces codes de calculs en développement dans le laboratoire intègrent en plus des réactions géochimiques classiques (dissolution/précipitation), des réactions de biooxydation. Le développement de ces modèles a notamment été motivé par le besoin de mieux comprendre l'influence des bactéries dans les processus de biolessivage mis au point pour extraire les métaux comme le cuivre des minerais sulfurés.

Bibliographie

- Aagaard, P., Helgeson, H.C.**, 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *American Journal of Science* 282, 237-285.
- Aciego, S., Bourdon, B., Schwander, J., Baur, H., Forieri, A.**, 2011. Toward a radiometric ice clock: uranium ages of the Dome C ice core. *Quaternary Science Reviews* 30, 2389-2397.
- Acker, J.G., Bricker, O.P.**, 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3073-3092.
- Alekseyev, V.A., Medvedeva, L.S., Prisyagina, N.I., Meshalkin, S.S., Balabin, A.I.**, 1997. Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1125-1142.
- Allen, M.R., Ingram, W.J.**, 2002. Constraints on future changes in climate and the hydrologic cycle. *Nature* 419, 224-232.
- Ambroise, B., Viville, D.**, 1986a. Spatial variability of textural and hydrodynamical properties in a soil unit of the Ringelbach study catchment, Vosges (France). *Geomorphol. Suppl.* Band 58, 21-34.
- Ambroise, B., Viville, D.**, 1986b. Spatial variability of textural and hydrodynamic properties in a soil unit of the Ringelbach study catchment, Vosges (France). *Zeitschrift für Geomorphologie, Supplement Band* 58, 21-34.
- Ambroise, B.**, 1995. Topography and the water cycle in a temperate middle mountain environment: the need for interdisciplinary experiments. *Agricultural and Forest Meteorology* 73 (3-4), 217-235.
- Ambroise, B., Freer, J., Beven, K.**, 1996. Application of a generalized TOPMODEL to the small Ringelbach catchment, Vosges, France. *Water Resour. Res.* 32, 2147-2159.
- Amrhein, C., Suarez, D.L.**, 1992. Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1815-1826.
- Amundson, R., Richter, D.D., Humphreys, G.S., Jobbágy, E.G., Gaillardet, J.**, 2007. Coupling between Biota and Earth Materials in the Critical Zone. *Elements* 3, 327-332.
- Anderson, S.P., Drever, J.I., Humphrey, N.F.**, 1997. Chemical weathering in glacial environments. *Geology* 25, 399-402.
- Anderson, S.P., Blum, J., Brantley, S.L., Chadwick, O., Chorover, J., Derry, L.A., Drever, J.I., Hering, J.G., Kirchner, J.W., Kump, L.R., Richter, D., White, A.E.**, 2004. Proposed initiative would study Earth's weathering engine. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 85, 265-269.
- Anderson, S.P.**, 2005. Glaciers show direct linkage between erosion rate and chemical weathering fluxes. *Geomorphology* 67, 147-157.
- André, L., Rabemanana, V., Vuataz, F.-D.**, 2006. Influence of water-rock interactions on fracture permeability of the deep reservoir at Soultz-sous-Forêts, France. *Geothermics* 35, 507-531.
- Andrews, J.A., Schlesinger, W.H.**, 2001. Soil CO₂ dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO₂ enrichment. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 149-162.
- Angeli, N.**, 2006. Evolution de la composition chimique des ruisseaux vosgiens: Analyse rétrospective et effet d'un amendement calco-magnésien.
- Angéli, N., Dambrine, E., Boudot, J.P., Nedeltcheva, T., Guérol, F., Tixier, G., Probst, A., Party, J.P., Pollier, B., Bourrié, G.**, 2009. Evaluation of streamwater composition changes in the Vosges Mountains (NE France): 1955–2005. *Science of The Total Environment* 407, 4378-4386.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A.**, 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 387-406.
- Avnir, D., Jaroniec, M.**, 1989. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir* 5, 1431-1433.
- Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T., Pauwels, H., Molenat, J., Pierson-Wickmann, A.-C., Durand, V., Bour, O., Tarits, C., Le Corre, P., Fourre, E., Merot, P., Davy, P.**, 2008. Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Applied Geochemistry* 23, 2686-2707.

- Baltassat, J.M., Legchenko, A., Ambroise, B., Mathieu, F.L., P.; Wyns, R.; Mercier, J.L. Schott, J.J., 2005. Magnetic resonance sounding (MRS) and resistivity characterisation of a mountain hard rock aquifer: the Ringelbach catchment, Vosges Massif, France. *Near Surface Geophysics* 3, 267-274
- Banfield, J.F., 1990. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays Clay Miner.* 38, 77-89.
- Bastviken, D., Sandén, P., Svensson, T., Ståhlberg, C., Magounakis, M., Öberg, G., 2006. Chloride Retention and Release in a Boreal Forest Soil: Effects of Soil Water Residence Time and Nitrogen and Chloride Loads. *Environmental Science & Technology Environ. Sci. Technol.* 40, 2977-2982.
- Bastviken, D., Thomsen, F., Svensson, T., Karlsson, S., Sandén, P., Shaw, G., Matucha, M., Öberg, G., 2007. Chloride retention in forest soil by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3182-3192.
- Baumann, A., Hofmann, R., 1988. Strontium isotope systematics of hydrothermal vein minerals in deposits of West Germany. *Geol Rundsch* 77, 747-762.
- Beaulieu, E., Goddérès, Y., Labat, D., Roelandt, C., Calmels, D., Gaillardet, J., 2011. Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids. *Chemical Geology* 289, 114-123.
- Beaulieu, E., Goddérès, Y., Donnadiou, Y., Labat, D., Roelandt, C., 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change* 2, 346-349.
- Benedetti, M.F., Menard, O., Noack, Y., Carvalho, A., Nahon, D., 1994. Water-rock interactions in tropical catchments: field rates of weathering and biomass impact. *Chemical Geology* 118, 203-220.
- Bennett, E.M., Carpenter, S.R., Caraco, N.F., 2001a. Human Impact on Eroable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. *BioScience* 51, 227-234.
- Bennett, P.C., Rogers, J.R., Choi, W.J., Hiebert, F.K., 2001b. Silicates, Silicate Weathering, and Microbial Ecology. *Geomicrobiology Journal* 18, 3-19.
- Berg, A., Banwart, S.A., 2000. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology* 163, 25-42.
- Berner, E., Berner, R., Moulton, K., 2003. Plants and mineral weathering: present and past. *Treatise on geochemistry* 5, 169-188.
- Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci* 283, 641-683.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science* 301, 182-204.
- Berner, R.A., 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature* 426, 323-326.
- Beven, K., 1987. Towards the use of catchment geomorphology in flood frequency predictions. *Earth Surface Processes and Landforms* 12, 69-82.
- Bisdom, E., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P., Altemüller, H., 1982. Micromorphology of weathering biotite and its secondary products. *Pedologie* 32, 225-252.
- Blum, A.E., Stillings, L.L., 1995. Feldspar dissolution kinetics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 31, 291-351.
- Blum, J., Erel, Y., 2003. Radiogenic isotopes in weathering and hydrology. *Treatise on geochemistry* 5, 365-392.
- Blum, J.D., Klaue, A., Nezat, C.A., Driscoll, C.T., Johnson, C.E., Siccama, T.G., Eagar, C., Fahey, T.J., Likens, G.E., 2002. Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature* 417, 729-731.
- Bluth, G.J.S., Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2341-2359.

- Bogardi, J.J., Dudgeon, D., Lawford, R., Flinkerbusch, E., Meyn, A., Pahl-Wostl, C., Vielhauer, K., Vörösmarty, C.,** 2012. Water security for a planet under pressure: Interconnected challenges of a changing world call for sustainable solutions. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4, 35-43.
- Bougon, N., Aquilina, L., Molénat, J., Marie, D., Delettre, Y., Chancerel, E., Vandenkoornhuysen, P.,** 2012. Influence of depth and time on diversity of free-living microbial community in the variably saturated zone of a granitic aquifer. *FEMS Microbiology Ecology* 80, 98-113.
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M.B., Pili, E., Hubert, A.,** 2009. Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology* 258, 275-287.
- Boutt, D., Diggins, P., Mabee, S.,** 2010. A field study (Massachusetts, USA) of the factors controlling the depth of groundwater flow systems in crystalline fractured-rock terrain. *Hydrogeol J* 18, 1839-1854.
- Brady, P.V., Dorn, R.I., Brazel, A.J., Clark, J., Moore, R.B., Glidewell, T.,** 1999. Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3293-3300.
- Brantley, S.L., White, T.S., White, A., F., Sparks, D., Richter, D., Pregelizer, K., Derry, L., Chorover, J., April, R., Anderson, S.P., Amundson, R.,** 2006. Frontiers in the exploration of the Critical Zone: report of a workshop sponsored by the National Science Foundation. p30.
- Brimhall, G.H., Dietrich, W.E.,** 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 567-587.
- Burns, D.A., McDonnell, J.J.,** 1998. Effects of a beaver pond on runoff processes: comparison of two headwater catchments. *Journal of Hydrology* 205, 248-264.
- Buss, H.L., Sak, P.B., Webb, S.M., Brantley, S.L.,** 2008. Weathering of the Rio Blanco quartz diorite, Luquillo Mountains, Puerto Rico: Coupling oxidation, dissolution, and fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4488-4507.
- Buttle, J.M., Dillon, P.J., Eerkes, G.R.,** 2004. Hydrologic coupling of slopes, riparian zones and streams: an example from the Canadian Shield. *Journal of Hydrology* 287, 161-177.
- Buzek, F., Hruška, J., Krám, P.,** 1995. Three-component model of runoff generation, Lysina catchment, Czech Republic. *Water, Air, & Soil Pollution* 79, 391-408.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A.,** 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82, 197-225.
- Carey, A., Lyons, W.B., Owen, J.,** 2005. Significance of Landscape Age, Uplift, and Weathering Rates to Ecosystem Development. *Aquat Geochem* 11, 215-239.
- Carroll-Webb, S.A., Walther, J.V.,** 1988. A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2609-2623.
- Carroll, S.A., Knauss, K.G.,** 2005. Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chemical Geology* 217, 213-225.
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.D., Pierret, M.C., Viville, D., Bagard, M.L., 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.
- Chabaux, F., Unions, R.K., Cohen, A.S., Hein, J.R.,** 1997. ²³⁸U/²³⁴U/²³⁰Th disequilibrium in hydrogenous oceanic FeMn crusts: Palaeoceanographic record or diagenetic alteration? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3619-3632.
- Chabaux, F., Riotte, J., Clauer, N., France-Lanord, C.,** 2001. Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: implications for present and past U budgets of the Ganges-Brahmaputra system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3201-3217.
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O.,** 2003. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52, 533-576.

- Chabaux, F., Bourdon, B., Riotte, J.**, 2008. Chapter 3 U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes, in: Krishnaswami, S., Cochran, J.K. (Eds.), *Radioactivity in the Environment*. Elsevier, pp. 49-104.
- Chabaux, F., Granet, M., Larqué, P., Riotte, J., Skliarov, E.V., Skliarova, O., Alexeieva, L., Risacher, F.**, 2011. Geochemical and isotopic (Sr, U) variations of lake waters in the Ol'khon Region, Siberia, Russia: Origin and paleoenvironmental implications. *Comptes Rendus Geoscience* 343, 462-470.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L., Brantley, S.L.**, 2013. Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100, 73-95.
- Chadwick, O.A., Chorover, J.**, 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma* 100, 321-353.
- Chandrajith, R., Koralegedara, N., Ranawana, K.B., Tobschall, H.J., Dissanayake, C.B.**, 2009. Major and trace elements in plants and soils in Horton Plains National Park, Sri Lanka: an approach to explain forest die back. *Environ Geol* 57, 17-28.
- Chou, L., Wollast, R.**, 1984. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2205-2217.
- Chou, L., Wollast, R.**, 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Am. J. Sci* 285, 963-993.
- Clow, D.W., Drever, J.I.**, 1996. Weathering rates as a function of flow through an alpine soil. *Chemical Geology* 132, 131-141.
- Clow, D.W., Mast, M.A.**, 2010. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chemical Geology* 269, 40-51.
- Courtois, N., Lachassagne, P., Wyns, R., Blanchin, R., Bougaïré, F.D., Somé, S., Tapsoba, A.**, 2010. Large-Scale Mapping of Hard-Rock Aquifer Properties Applied to Burkina Faso. *Ground Water* 48, 269-283.
- Crutzen, P.J.**, 2002. Geology of mankind. *Nature* 415, 23-23.
- Cygan, R.T., Casey, W.H., Boslough, M.B., Westrich, H.R., Carr, M.J., Holdren Jr, G.R.**, 1989. Dissolution kinetics of experimentally shocked silicate minerals. *Chemical Geology* 78, 229-244.
- Daval, D., Hellmann, R., Corvisier, J., Tisserand, D., Martinez, I., Guyot, F.**, 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2615-2633.
- Davidson, E.A., Trumbore, S.E.**, 1995. Gas diffusivity and production of CO₂ in deep soils of the eastern Amazon. *Tellus B* 47, 550-565.
- DePaolo, D.J., Maher, K., Christensen, J.N., McManus, J.**, 2006. Sediment transport time measured with U-series isotopes: Results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 394-410.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P.**, 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European Journal of Soil Science* 57, 816-830.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G., Bajpai, S.**, 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 188, 459-474.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J.**, 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257-273.
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Wyns, R., Maréchal, J.C., Krishnamurthy, N.S.**, 2006. A generalized 3-D geological and hydrogeological conceptual model of granite aquifers controlled by single or multiphase weathering. *Journal of Hydrology* 330, 260-284.
- Dobranskyte, A., Jugdaohsingh, R., McCrohan, C.R., Stuchlik, E., Powell, J.J., White, K.N.**, 2006. Effect of humic acid on water chemistry, bioavailability and toxicity of aluminium in the freshwater snail, *Lymnaea stagnalis*, at neutral pH. *Environmental Pollution* 140, 340-347.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Turner, S.P.**, 2008. Uranium-series isotopes in river materials: Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters* 265, 1-17.

- Dosseto A., Buss H.L., Chabaux F.**, 2014. Age and weathering rate of sediments in small catchments: the role of hillslope erosion, submitted to *Geochim. Cosmoch. Acta*.
- Dove, P.M.**, 1994. The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C. *American Journal of Science* 294, 665-712.
- Drever, J.I.**, 1994. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2325-2332.
- Drever, J.I., Clow, D.W.**, 1995. Weathering rates in catchments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 31, 463-483.
- Drever, J.I.**, 2005. *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science.
- Drogue, C.**, 1988. Scale effect on rock fissuration porosity. *Environ. Geol. Water Sci* 11, 135-140.
- Dubois, M., Ledésert, B., Potdevin, J.-L., Vançon, S.**, 2000. Détermination des conditions de précipitation des carbonates dans une zone d'altération du granite de Soultz (soubassement du fossé Rhénan, France) : l'enregistrement des inclusions fluides. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331, 303-309.
- Dunne, T., Leopold, L.B.**, 1978. *Water in environmental planning*. WH Freeman.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., Braun, J.-J.**, 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology* 160, 63-80.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., Millot, R., Gaillardet, J.**, 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1141-1160.
- Durand, S., Chabaux, F., Rihs, S., Düringer, P., Elsass, P.**, 2005. U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology* 220, 1-19.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B., Stallard, R.F.**, 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3301-3325.
- Eyring, H.**, 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics* 3, 107-115.
- Fichter, J., Turpault, M.-P., Dambrine, E., Jacques, R.**, 1998. Localization of base cations in particle size fractions of acid forest soils (Vosges Mountains, N-E France). *Geoderma* 82, 295-314.
- Findlay, S.E.G., Kelly, V.R.**, 2011. Emerging indirect and long-term road salt effects on ecosystems. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1223, 58-68.
- Fletcher, R.C., Buss, H.L., Brantley, S.L.**, 2006. A spheroidal weathering model coupling porewater chemistry to soil thicknesses during steady-state denudation. *Earth and Planetary Science Letters* 244, 444-457.
- Fluck, J.P., Ménillet, F., Al., e.**, 1978. Carte géologique de la France à 1/50000, Feuille Gérardmer n° 341 et Notice. BRGM Editions.
- Folk, R.L., Patton, E.**, 1982. Buttressed expansion of granite and development of grus in central Texas. *Zeitschrift für Geomorphologie* 26, 17-32.
- Freer, J., McDonnell, J.J., Beven, K.J., Peters, N.E., Burns, D.A., Hooper, R.P., Aulenbach, B., Kendall, C.**, 2002. The role of bedrock topography on subsurface storm flow. *Water Resour. Res.* 38, 1269.
- Fritz, B.**, 1975. Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions, application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Université Louis Pasteur, Institut de géologie.
- Fritz, B.**, 1981. Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Thèse sci., Strasbourg, Université Louis Pasteur et Sci. Géol., Mém., 65, 197 pages.
- Fritz, B.**, 1985. Multicomponent Solid Solutions for Clay Minerals and Computer Modeling of Weathering Processes, in: Drever, J. (Ed.), *The Chemistry of Weathering*. Springer Netherlands, pp. 19-34.
- Fritz, B., Jacquot, E., Jacquemont, B., Baldeyrou-Bailly, A., Rosener, M., Vidal, O.**, 2010. Geochemical modelling of fluid-rock interactions in the context of the Soultz-sous-Forêts geothermal system. *Comptes Rendus Geoscience* 342, 653-667.
- Fritz, B., Tardy, Y.**, 1976. Séquence de minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques: modèles thermodynamiques. *Bulletin de la Société Géologique de France* 18, 7-12.

- Frogner, P., Schweda, P.**, 1998. Hornblende dissolution kinetics at 25°C. *Chemical Geology* 151, 169-179.
- Gabet, E.J., Mudd, S.M.**, 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* 37, 151-154.
- Gagny, C.**, 1968. Petrogenèse du granite des crêtes, Vosges méridionales, France. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 515p.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J.**, 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J.**, 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159, 3-30.
- Ganor, J., Mogollón, J.L., Lasaga, A.C.**, 1995. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1037-1052.
- Ganor, J., Roueff, E., Erel, Y., Blum, J.D.**, 2005. The dissolution kinetics of a granite and its minerals—Implications for comparison between laboratory and field dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 607-621.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z., Zhu, C.**, 2007. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. *Environ Geol* 53, 599-610.
- Garrels, R., Mackenzie, F.**, 1967. Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes, *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 222-242.
- Garrels, R.M., Christ, C.L.**, 1967. Équilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars, Paris.
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R.**, 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* 28, 1955-1974.
- Gensemer, R.W., Playle, R.C.**, 1999. The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 315-450.
- Gérard, F.**, 1996. Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturé. Thèse de l'université de Strasbourg, 250 p.
- Gérard, F., Fritz, B., Clément, A., Crovisier, J.-L.**, 1998a. General implications of aluminium speciation-dependent kinetic dissolution rate law in water-rock modelling. *Chemical Geology* 151, 247-258.
- Gérard, F., Clément, A., Fritz, B.**, 1998b. Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. *Journal of Contaminant Hydrology* 30, 201-216.
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eirisdottir, E.S., Kardjilov, M.I., Gisladdottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., Oskarsson, N.**, 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 213-222.
- Goddéris, Y., François, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., Viville, D.**, 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1128-1147.
- Goddéris, Y., Donnadieu, Y., Tombozafy, M., Dessert, C.**, 2008. Shield effect on continental weathering: Implication for climatic evolution of the Earth at the geological timescale. *Geoderma* 145, 439-448.
- Godsey, S.E., Kirchner, J.W., Clow, D.W.**, 2009. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes* 23, 1844-1864.
- Godsey, S.E., Aas, W., Clair, T.A., de Wit, H.A., Fernandez, I.J., Kahl, J.S., Malcolm, I.A., Neal, C., Neal, M., Nelson, S.J., Norton, S.A., Palucis, M.C., Skjelkvåle, B.L., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Kirchner, J.W.**, 2010. Generality of fractal 1/f scaling in catchment tracer time series, and its implications for catchment travel time distributions. *Hydrological Processes* 24, 1660-1671.
- Godwin, K.S., Hafner, S.D., Buff, M.F.**, 2003. Long-term trends in sodium and chloride in the Mohawk River, New York: the effect of fifty years of road-salt application. *Environmental Pollution* 124, 273-281.
- Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., Schott, J.**, 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C. *Chemical Geology* 217, 227-238.

- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., France-Lanord, C., Pelt, E., 2007.** Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 261, 389-406.
- Griebler, C., Lueders, T., 2009.** Microbial biodiversity in groundwater ecosystems. *Freshwater Biology* 54, 649-677.
- Guéguen, Y., Palciauskas, V., 1992.** Introduction à la physique des roches. Hermann éditeurs des sciences et des arts, Paris.
- Guidry, M.W., Mackenzie, F.T., 2003.** Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2949-2963.
- Handley, H.K., Turner, S., Afonso, J.C., Dosseto, A., Cohen, T., 2013.** Sediment residence times constrained by uranium-series isotopes: A critical appraisal of the comminution approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 245-262.
- Helgeson, H.C., Brown, T.H., Nigrini, A., Jones, T.A., 1970.** Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 569-592.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P., 1984.** Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2405-2432.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012.** Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology* 294–295, 203-216.
- Hinsinger, P., Fernandes Barros, O.N., Benedetti, M.F., Noack, Y., Callot, G., 2001.** Plant-induced weathering of a basaltic rock: experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 137-152.
- Howard, K.W.F., Hughes, M., Charlesworth, D.L., Ngobi, G., 1992.** Hydrogeologic Evaluation Of Fracture Permeability In Crystalline Basement Aquifers Of Uganda. *HYJO* 1, 55-65.
- Huh, Y., Tsoi, M.-Y., Zaitsev, A., Edmond, J.M., 1998.** The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1657-1676.
- Huh, Y., Edmond, J.M., 1999.** The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: III. Tributaries of the Lena and Anabar draining the basement terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 967-987.
- Jain, D., Providenti, M., Tanner, C., Cord, I., Stroes-Gascoyne, S., 1997.** Characterization of microbial communities in deep groundwater from granitic rock. *Canadian journal of microbiology* 43, 272-283.
- Kincaid, D., Findlay, S., 2009.** Sources of Elevated Chloride in Local Streams: Groundwater and Soils as Potential Reservoirs. *Water, Air, & Soil Pollution* 203, 335-342.
- Kirchner, J.W., Finkel, R.C., Riebe, C.S., Granger, D.E., Clayton, J.L., King, J.G., Megahan, W.F., 2001.** Mountain erosion over 10 yr, 10 k.y., and 10 m.y. time scales. *Geology* 29, 591-594.
- Köhler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003.** An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3583-3594.
- Kump, L.R., Brantley, S.L., Arthur, M.A., 2000.** Chemical Weathering, Atmospheric CO₂, and Climate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 28, 611-667.
- Kurtz, A.C., Lugolobi, F., Salvucci, G., 2011.** Germanium-silicon as a flow path tracer: Application to the Rio Icacos watershed. *Water Resources Research* 47, W06516.
- Lachassagne, P., Wyns, R., Dewandel, B., 2011.** The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova* 23, 145-161.
- Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008.** Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. *Applied Geochemistry* 23, 1703-1714.

- Lasaga, A.C.**, 1981. Implications of a concentration-dependent growth rate on the boundary layer crystal-melt model. *Earth and Planetary Science Letters* 56, 429-434.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E., Nagy, K.L.**, 1994. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2361-2386.
- Lee, V.E., DePaolo, D.J., Christensen, J.N.**, 2010. Uranium-series comminution ages of continental sediments: Case study of a Pleistocene alluvial fan. *Earth and Planetary Science Letters* 296, 244-254.
- Li, Q., Ito, K., Wu, Z., Lowry, C.S., Loheide II, S.P.**, 2009. COMSOL Multiphysics: A Novel Approach to Ground Water Modeling. *Ground Water* 47, 480-487.
- Lichtner, P.C., Kang, Q.**, 2007. Upscaling pore-scale reactive transport equations using a multiscale continuum formulation. *Water Resources Research* 43, W12S15.
- Likens, G.E., Driscoll, C.T., Buso, D.C.**, 1996. Long-term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition* 272, 244-245.
- Lods, G., Gouze, P.**, 2006. Site du Ringelbach à Soultzeren, Haut-Rhin, France: Campagne hydrodynamique du 28 mai au 3 juin 2006 – Interprétation des essais par pompage. Rapport interne, LGHF/GSM, Montpellier, 9 p.
- Lods, G., Ambroise, B.**, 2009. Site du Ringelbach à Soultzeren, Haut-Rhin, France: Campagnes de juin à octobre 2007 – Interprétation des essais par slug tests. Rapport interne, LGHF/GSM, Montpellier, 10 p.
- Lods, G., Gouze, P., Pézard, P., Ambroise, B., Ertlen, D., Schaffhauser, T.**, 2011. Site du Ringelbach à Soultzeren, Haut Rhin, France - Campagne du 11 au 14 octobre 2010 - Sondage FHEI : Single-hole flowmeter test et interprétation. Rapport GSM/TMP-LHyGeS, GSM Montpellier, 8 p.
- Louvat, P., Allègre, C.J.**, 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3645-3669.
- Louvat, P., Allègre, C.J.**, 1998. Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical Geology* 148, 177-200.
- Lovett, G.M., Likens, G.E., Buso, D.C., Driscoll, C.T., Bailey, S.W.**, 2005. The biogeochemistry of chlorine at Hubbard Brook, New Hampshire, USA. *Biogeochemistry* 72, 191-232.
- Lucas, Y.**, 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering : importance of biological pumping. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29, 135-163.
- Lucas, Y., Schmitt, A.D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, P., Durand, S.**, 2010. Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water/rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry* 25, 1644-1663.
- Lundström, U., Öhman, L.O.**, 1990. Dissolution of feldspars in the presence of natural, organic solutes. *Journal of Soil Science* 41, 359-369.
- Luo, S., Ku, T.-L., Roback, R., Murrell, M., McLing, T.L.**, 2000. In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): decay-series disequilibrium studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 867-881.
- Lupker, M.**, 2011. Dynamique sédimentaire, érosion physique et altération chimique dans le système himalayan. Thèse de doctorat, univ. de Nancy, p.212.
- MacQuarrie, K.T.B., Mayer, K.U.**, 2005. Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews* 72, 189-227.
- Madé, B.**, 1991. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interaction eau-roche. Phd université de Strasbourg, 308.
- Madé, B., Clément, A., Fritz, B.**, 1994. Modeling mineral/solution interactions: The thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers & Geosciences* 20, 1347-1363.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.-F.**, 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of pore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4629-4648.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Christensen, J.N.**, 2006a. U–Sr isotopic speedometer: Fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4417-4435.

- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Viani, B.E., 2006b.** The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 337-363.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F., Stonestrom, D.A., 2009.** The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2804-2831.
- Maher, K., 2010.** The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 101-110.
- Maher, K., 2011.** The role of fluid residence time and topographic scales in determining chemical fluxes from landscapes. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 48-58.
- Malmström, M., Banwart, S., 1997.** Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2779-2799.
- Malmström, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Strömberg, B.H.E., 2000.** Resolving the Scale-Dependence of Mineral Weathering Rates. *Environmental Science & Technology* 34, 1375-1378.
- Maréchal, J.-C., Wyns, R., Lachassagne, P., Subrahmanyam, K., Touchard, F., 2003.** Anisotropie verticale de la perméabilité de l'horizon fissuré des aquifères de socle : concordance avec la structure géologique des profils d'altération. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 451-460.
- Maréchal, J.C., Dewandel, B., Subrahmanyam, K., 2004.** Use of hydraulic tests at different scales to characterize fracture network properties in the weathered-fractured layer of a hard rock aquifer. *Water Resources Research* 40, W11508.
- Marty, N., 2006.** Modélisation couplée (transport - réaction) des interactions fluides - argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite. Thèse de l'université de Strasbourg, 314.
- Marty, N.C.M., Fritz, B., Clément, A., Michau, N., 2010.** Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. *Applied Clay Science/Advanced smectitic clay research* 47, 82-90.
- Mast, M.A., Drever, J.I., Baron, J., 1990.** Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research* 26, 2971-2978.
- McFarlane, M.J., 1992.** Groundwater movement and water chemistry associated with weathering profiles of the African surface in parts of Malawi. Geological Society, London, Special Publications 66, 101-129.
- McGlynn, B.L., McDonnell, J.J., Brammer, D.D., 2002.** A review of the evolving perceptual model of hillslope flowpaths at the Maimai catchments, New Zealand. *Journal of Hydrology* 257, 1-26.
- McGuire, K.J., McDonnell, J.J., Weiler, M., Kendall, C., McGlynn, B.L., Welker, J.M., Seibert, J., 2005.** The role of topography on catchment-scale water residence time. *Water Resources Research* 41, 1-14.
- Meerveld, I.T.-v., Weiler, M., 2008.** Hillslope dynamics modeled with increasing complexity. *Journal of Hydrology* 361, 24-40.
- Meybeck, M., 1987.** Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287, 401-428.
- Michau, N., 1997.** Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2002.** The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters* 196, 83-98.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 2003.** Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1305-1329.
- Milly, P.C.D., Dunne, K.A., Vecchia, A.V., 2005.** Global pattern of trends in streamflow and water availability in a changing climate. *Nature* 438, 347-350.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A., Michau, N., 2005a.** Modeling of transport and reaction in an engineered barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science* 29, 155-171.
- Montes-H, G., Marty, N., Fritz, B., Clement, A., Michau, N., 2005b.** Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science* 30, 181-198.

- Moore, J., Lichtner, P.C., White, A.F., Brantley, S.L.**, 2012. Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93, 235-261.
- Moquet, J.-S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W.S.L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., Guyot, J.-L.**, 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology* 287, 1-26.
- Mulla, D., McBratney, A.**, 2000. Soil spatial variability. *Handbook of soil science*. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Murphy, W.M., Helgeson, H.C.**, 1987. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3137-3153.
- Nédeltcheva, T.h., Piedallu, C., Gégout, J.C., Stussi, J.M., Boudot, J.P., Angeli, N., Dambrine, E.**, 2006. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges Mountains, north-eastern France). *Chemical Geology* 231, 1-15.
- Négre, P., Allègre, C.J., Dupré, B., Lewin, E.**, 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* 120, 59-76.
- Négre, P., Petelet-Giraud, E.**, 2010. Geochemistry, isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) in the groundwater of French Guiana as indicators of their origin, interrelations. *Comptes Rendus Geoscience* 342, 786-795.
- Newman, E.I.**, 1995. Phosphorus Inputs to Terrestrial Ecosystems. *Journal of Ecology* 83, 713-726.
- Nickel, E.**, 1973. Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastatal solution. *Contrib. Sedimentol., Stability and Heavy Minerals* 1, 3-68.
- Nicolas, A.**, 1966. Etude pétrochimique des roches vertes et leurs minéraux entre Dora Maira et Grand Paradis (Alpes piémontaises). Phd.
- Nishimoto, S., Yoshida, H.**, 2010. Hydrothermal alteration of deep fractured granite: Effects of dissolution and precipitation. *Lithos* 115, 153-162.
- Noguera, C., Fritz, B., Clément, A.**, 2011. Simulation of the nucleation and growth of clay minerals coupled with cation exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3402-3418.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.**, 1989. Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. *Sci. Geol. Bull* 42, 269-280.
- Nourtier-Mazauric, E., Guy, B., Fritz, B., Brosse, E., Garcia, D., Clément, A.**, 2005. Modélisation de la dissolution/précipitation des solutions solides idéales. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60, 401-415.
- Öberg, G., Sandén, P.**, 2005. Retention of chloride in soil and cycling of organic matter-bound chlorine. *Hydrological Processes* 19, 2123-2136.
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L.**, 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2011-2024.
- Oliva, P., Viers, J.r., Dupré, B.**, 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology Controls on Chemical Weathering* 202, 225-256.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., Viers, J.**, 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2223-2243.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K.**, 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. DTIC Document.
- Pedersen, K., Ekendahl, S., Tullborg, E.-L., Furnes, H., Thorseth, I., Tumyr, O.**, 1997. Evidence of ancient life at 207 m depth in a granitic aquifer. *Geology* 25, 827-830.
- Perriaux, J.**, 1961. *Bull. Serv. Carte Geol. Als et de Lorr.* 18, 15.

- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Kurtz, A.C.**, 2009a. Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical granitoid watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 25-43.
- Pett-Ridge, J.C., Derry, L.A., Barrows, J.K.**, 2009b. Ca/Sr and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology* 267, 32-45.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, R.W., Hanshaw, B.B.**, 1990. Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resources Research* 26, 1981-2014.
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J.**, 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology* 217, 239-255.
- Probst, A., Viville, D., Fritz, B., Ambroise, B., Dambrine, E.**, 1992. Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, & Soil Pollution* 62, 337-347.
- Probst, A., Party, J.P., Fevrier, C., Dambrine, E., Thomas, A.L., Stussi, J.M.**, 1999. Evidence of Springwater Acidification in the Vosges Mountains (North-East of France): Influence of Bedrock Buffering Capacity. *Water, Air, & Soil Pollution* 114, 395-411.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., McNutt, R.**, 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* 170, 203-219.
- 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). Thèse Université de Strasbourg, 303.
- Rademacher, L.K., Clark, J.F., Hudson, G.B., Erman, D.C., Erman, N.A.**, 2001. Chemical evolution of shallow groundwater as recorded by springs, Sagehen basin; Nevada County, California. *Chemical Geology* 179, 37-51.
- Rasmussen, C., Brantley, S., Richter, D.d., Blum, A., Dixon, J., White, A.F.**, 2011. Strong climate and tectonic control on plagioclase weathering in granitic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 301, 521-530.
- Raymo, M., Ruddiman, W.F.**, 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359, 117-122.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N.**, 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16, 649-653.
- Raymond, P.A., Oh, N.-H., Turner, R.E., Broussard, W.**, 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature* 451, 449-452.
- Reddy, D.V., Nagabhushanam, P., Sukhija, B.S., Reddy, A.G.S.**, 2009. Understanding hydrological processes in a highly stressed granitic aquifer in southern India. *Hydrological Processes* 23, 1282-1294.
- Richter, D.D., Oh, N.-H., Fimmen, R., Jackson, J.**, 2007. The rhizosphere and soil formation. *The Rhizosphere: An Ecological Perspective*. ZG Cardon and JL Whitbeck (Ed.) Academic Press, Amsterdam, 179-200.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Finkel, R.C.**, 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 547-562.
- Riotte, J.**, 1996. Apport des déséquilibres ^{238}U et ^{234}U à l'étude des processus d'altération. Développements analytiques et premières applications. Rapport D.E.A. Université Louis Pasteur, Strasbourg. 28 p.
- Riotte, J., Chabaux, F.**, 1999. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1263-1275.
- Riotte, J., Chabaux, F., Benedetti, M., Dia, A., Gérard, M., Boulègue, J., Etamé, J.**, 2003. Uranium colloidal transport and origin of the ^{234}U – ^{238}U fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chemical Geology* 202, 365-381.
- Roncal-Herrero, T., Rodríguez-Blanco, J.D., Benning, L.G., Oelkers, E.H.**, 2009. Precipitation of Iron and Aluminum Phosphates Directly from Aqueous Solution as a Function of Temperature from 50 to 200 °C. *Crystal Growth & Design* 9, 5197-5205.

- Rozalen, M., Huertas, F.J., Brady, P.V.**, 2009. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3752-3766.
- Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J.**, 2008. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4224-4253.
- Ryu, J.-S., Lee, K.-S., Chang, H.-W., Cheong, C.-S.**, 2009. Uranium isotopes as a tracer of sources of dissolved solutes in the Han River, South Korea. *Chemical Geology* 258, 354-361.
- Saito, T., Suzuki, Y., Mizuno, T.**, 2012. Size and elemental analyses of nano colloids in deep granitic groundwater: Implications for transport of trace elements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- Samuel, J., Rouault, R., Besnus, Y.**, 1985. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologique en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analusis* 13-7, 312-317.
- Sausse, J.**, 2000. Traitement graphique des données de forage : caractérisation des relations fracturation-alterations. Application au granite de Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 330, 185-192.
- Sausse, J., Jacquot, E., Fritz, B., Leroy, J., Lespinasse, M.**, 2001. Evolution of crack permeability during fluid-rock interaction. Example of the Brézouard granite (Vosges, France). *Tectonophysics* 336, 199-214.
- Schulze-Makuch, D., Carlson, D.A., Cherkauer, D.S., Malik, P.**, 1999. Scale Dependency of Hydraulic Conductivity in Heterogeneous Media. *Ground Water* 37, 904-919.
- Schweda, P.**, 1989. Kinetics and mechanisms of alkali feldspar dissolution at low temperatures. Ph.D. dissertation Stockholm Univ (1990).
- Semkow, T.M.**, 1991. Fractal model of radon emanation from solids. *Physical Review Letters* 66, 3012-3015.
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J., Edmunds, W.M.**, 2009. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water-rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry* 24, 574-586.
- Sidle, R.C., Tsuboyama, Y., Noguchi, S., Hosoda, I., Fujieda, M., Shimizu, T.**, 2000. Stormflow generation in steep forested headwaters: A linked hydrogeomorphic paradigm. *Hydrological Processes* 14, 369-385.
- Smil, V.**, 2000. PHOSPHORUS IN THE ENVIRONMENT: Natural Flows and Human Interferences. *Annual Review of Energy and the Environment* 25, 53-88.
- Srinivasan, P., Viraraghavan, T., Subramanian, K.**, 1999. Aluminium in drinking water: An overview. *WATER SA* 25, 47-55.
- Stallard, R.F., Edmond, J.M.**, 1983. Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 88, 9671-9688.
- Steeffel, C.I., DePaolo, D.J., Lichtner, P.C.**, 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 539-558.
- Steeffel, C.I., Maher, K.**, 2009. Fluid-Rock Interaction: A Reactive Transport Approach. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70, 485-532.
- Stille, P., Pierret, M.C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L., 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.
- Stumm, W., Morgan, J.**, 1981. *Aquatic Chemistry* Wiley. New York, 780.
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Green, P.**, 2005. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science* 308, 376-380.
- Taboada, T., Cortizas, A.M., García, C., García-Rodeja, E.**, 2006. Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma* 131, 218-236.
- Tani, M.**, 1997. Runoff generation processes estimated from hydrological observations on a steep forested hillslope with a thin soil layer. *Journal of Hydrology* 200, 84-109.

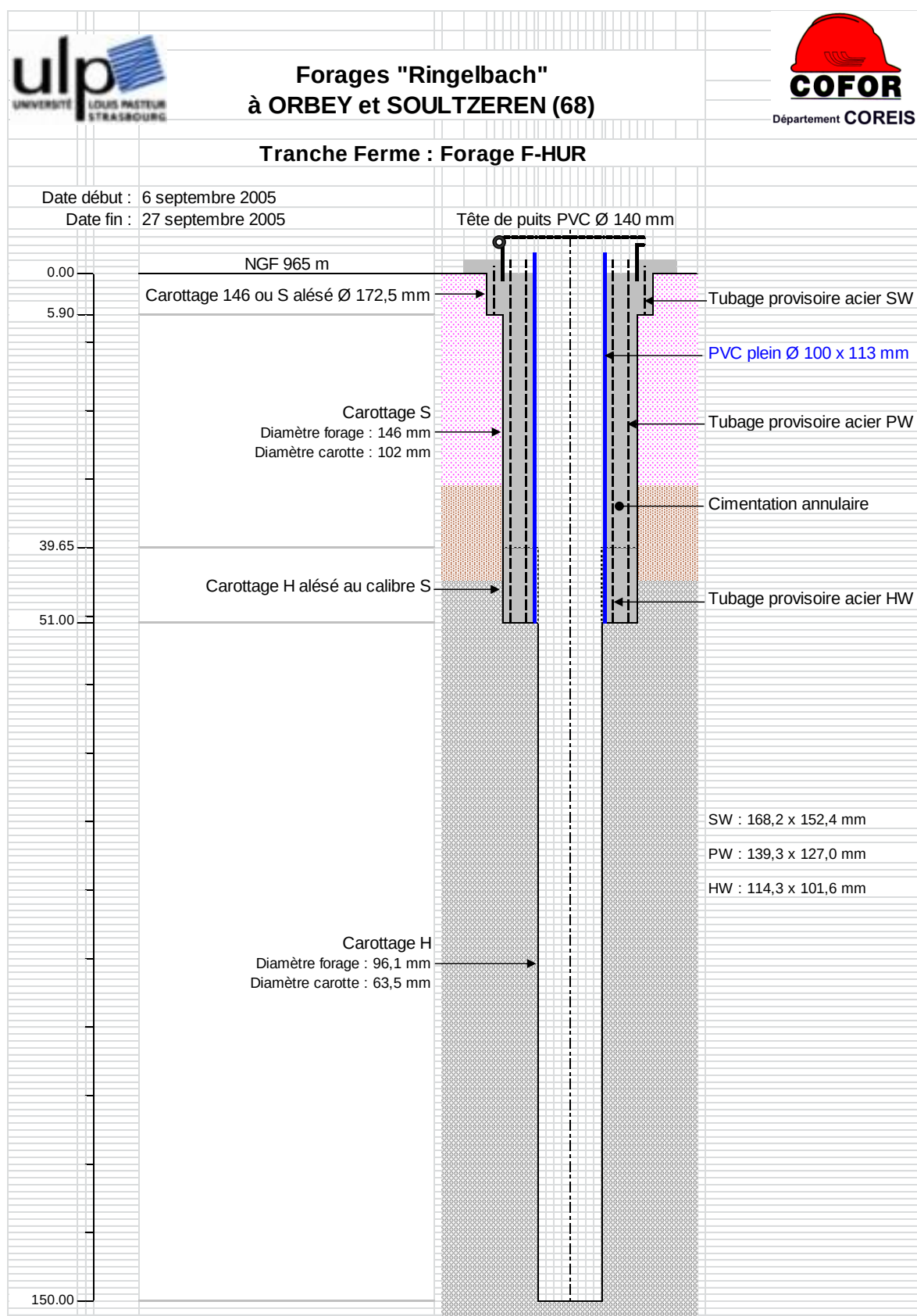
- Tardy, Y., Fritz, B.**, 1981. An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay minerals* 16, 361-373.
- Taylor, A., Blum, J.D.**, 1995. Relation between soil age and silicate weathering rates determined from the chemical evolution of a glacial chronosequence. *Geology* 23, 979-982.
- Taylor, R., Howard, K.**, 2000. A tectono-geomorphic model of the hydrogeology of deeply weathered crystalline rock: Evidence from Uganda. *Hydrogeol J* 8, 279-294.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M.**, 1985. The continental crust: Its composition and evolution.
- Tetzlaff, D., Seibert, J., McGuire, K.J., Laudon, H., Burns, D.A., Dunn, S.M., Soulsby, C.**, 2009. How does landscape structure influence catchment transit time across different geomorphic provinces? *Hydrological Processes* 23, 945-953.
- Théobald, N.**, 1952. Structure géologique du champ de fracture du Linge. *Ann. univ. sarav.*, 1, 4, p.281-293.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J.**, 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3211-3224.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J.**, 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology* 160, 139-158.
- Tricca, A., Porcelli, D., Wasserburg, G.**, 2000. Factors controlling the groundwater transport of U, Th, Ra, and Rn. *Journal of Earth System Science* 109, 95-108.
- Tricca, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D., Baskaran, M.**, 2001. The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1187-1210.
- Turner, B.F., White, A.F., Brantley, S.L.**, 2010. Effects of temperature on silicate weathering: Solute fluxes and chemical weathering in a temperate rain forest watershed, Jamieson Creek, British Columbia. *Chemical Geology* 269, 62-78.
- Uchida, T., Kosugi, K.I., Mizuyama, T.**, 2002. Effects of pipe flow and bedrock groundwater on runoff generation in a steep headwater catchment in Ashiu, central Japan. *Water Resour. Res.* 38, 1119.
- Viers, J., Dupre, B., Braun, J.-J., Freydiser, R., Greenberg, S., Ngoupayou, J., Nkamdjou, L.**, 2001. Evidence for Non-Conservative Behaviour of Chlorine in Humid Tropical Environments. *Aquat Geochem* 7, 127-154.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, C.J.**, 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 549-563.
- Violette, A., Goddérès, Y., Maréchal, J.-C., Riotte, J., Oliva, P., Kumar, M.S.M., Sekhar, M., Braun, J.-J.**, 2010. Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. *Chemical Geology* 277, 42-60.
- Viville, D.**, 1985. Variabilité spatiale des propriétés physiques et hydriques des sols dans le bassin versant du Ringelbach (Vosges granitiques). Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, 158.
- Viville, D., Ambroise, B., Korosec, B.**, 1986. Variabilité spatiale des propriétés texturales et hydrodynamiques des sols dans le bassin versant du Ringelbach (Vosges, France). *Zeitschrift für Geomorphologie N.F.*, Suppl. Band 60, 21-40.
- Viville, D., Ambroise, B.**, 1987. Spatial variability of soil hydric properties in the Ringelbach catchment (granite Vosges, France). *International geomorphology 1986. Proc. 1st conference. Vol. 2*, 405-410.
- Viville, D., Ladouche, B., Bariac, T.**, 2006. Isotope hydrological study of mean transit time in the granitic Strengbach catchment (Vosges massif, France): application of the FlowPC model with modified input function. *Hydrological Processes* 20, 1737-1751.
- Viville, D., Chabaux, F., Stille, P., Pierret, M.C., Gangloff, S.**, 2012. Erosion and weathering fluxes in granitic basins: The example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *CATENA* 92, 122-129.
- Vörösmarty, C.J., Green, P., Salisbury, J., Lammers, R.B.**, 2000. Global water resources: Vulnerability from climate change and population growth. *Science* 289, 284-288.

- Vörösmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Liermann, C.R., Davies, P.M.**, 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467, 555-561.
- Waldbauer, J.R., Chamberlain, C.P.**, 2005. Influence of Uplift, Weathering, and Base Cation Supply on Past and Future CO₂ Levels, in: Baldwin, I.T., Caldwell, M.M., Heldmaier, G., Jackson, R., Lange, O.L., Mooney, H.A., Schulze, E.D., Sommer, U., Ehleringer, J., Denise Dearing, M., Cerling, T. (Eds.), *A History of Atmospheric CO₂ and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems*. Springer New York, pp. 166-184.
- Walker, J.C., Hays, P., Kasting, J.F.**, 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 86, 9776-9782.
- Weiler, M., McDonnell, J.J., Tromp-van Meerveld, I., Uchida, T.**, 2006. *Subsurface Stormflow*, Encyclopedia of Hydrological Sciences. John Wiley & Sons, Ltd.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M.**, 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 211-228.
- White, A.F., Brantley, S.L.**, 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals in soil. In : White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp.407-461.
- White, A.F., Blum, A.E.**, 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1729-1747.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W., Peterson, M.L.**, 1996. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2533-2550.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M., Fitzpatrick, J.**, 1999a. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3277-3291.
- White, A.F., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M.S., Clow, D.W.**, 1999b. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1939-1953.
- White, A.F., Brantley, S.L.**, 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology Controls on Chemical Weathering* 202, 479-506.
- White, A.F.**, 2003. 5.05 - Natural Weathering Rates of Silicate Minerals, in: Editors-in-Chief: Heinrich, D.H., Karl, K.T. (Eds.), *Treatise on geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 133-168.
- White, A.F., Schulz, M.S., Lowenstern, J.B., Vivit, D.V., Bullen, T.D.**, 2005. The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: Implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1455-1471.
- Wilkinson, B.H., McElroy, B.J.**, 2007. The impact of humans on continental erosion and sedimentation. *Geological Society of America Bulletin* 119, 140-156.
- Wyns, R.**, 2002. Climat, eustatisme, tectonique: quels contrôles pour l'altération continentale? Exemple des séquences d'altération cénozoïques en France. *Bull. Inf. Géol. Bass. Paris* 39, 5-16.
- Wyns, R., Baltassat, J.-M., Lachassagne, P., Legchenko, A., Vairon, J., Mathieu, F.**, 2004. Application of proton magnetic resonance soundings to groundwater reserve mapping in weathered basement rocks (Brittany, France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 175, 21-34.
- Wyns, R.**, 2012. Etude géologique du cadre structural et des forages du bassin versant du Ringelbach (Soultzeren, Haut-Rhin). Rapport BRGM/RP-56540-FR, 129 p.
- Zhang, H.**, 1990. Factors determining the rate and stoichiometry of hornblende dissolution. University of Minnesota.

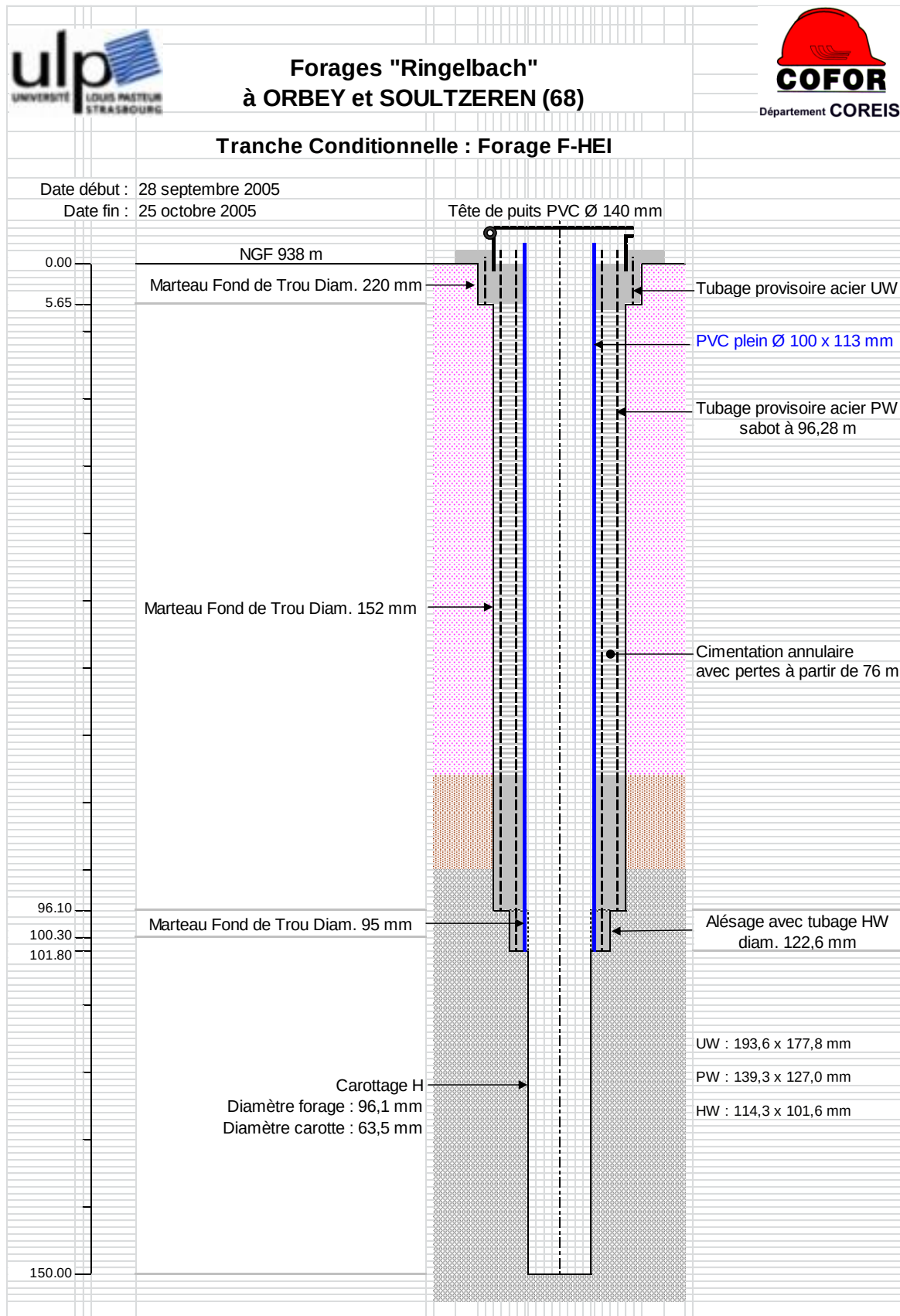
ANNEXE 1 : caractéristiques des forages.

- **(a)** *les caractéristiques générales des trois forages (fourni par B. Ambroise à partir des documents établis par la société COFOR chargée du forage).*
- **(b)** *la description détaillée des profils lithologiques et le log structural des forages carottés fait à partir des observations sur les roches carottés issue de (Wyns, 2012).*
- **(c)** *la chronologie des opérations effectuées sur le forage F-HUR basée sur les notes de terrain de Bruno Ambroise.*
- **(d)** *les évolutions de la composition chimique des eaux profondes F-HUR et F-HEI et des traces éventuelles de pollution avant les vidanges complètes des puits.*

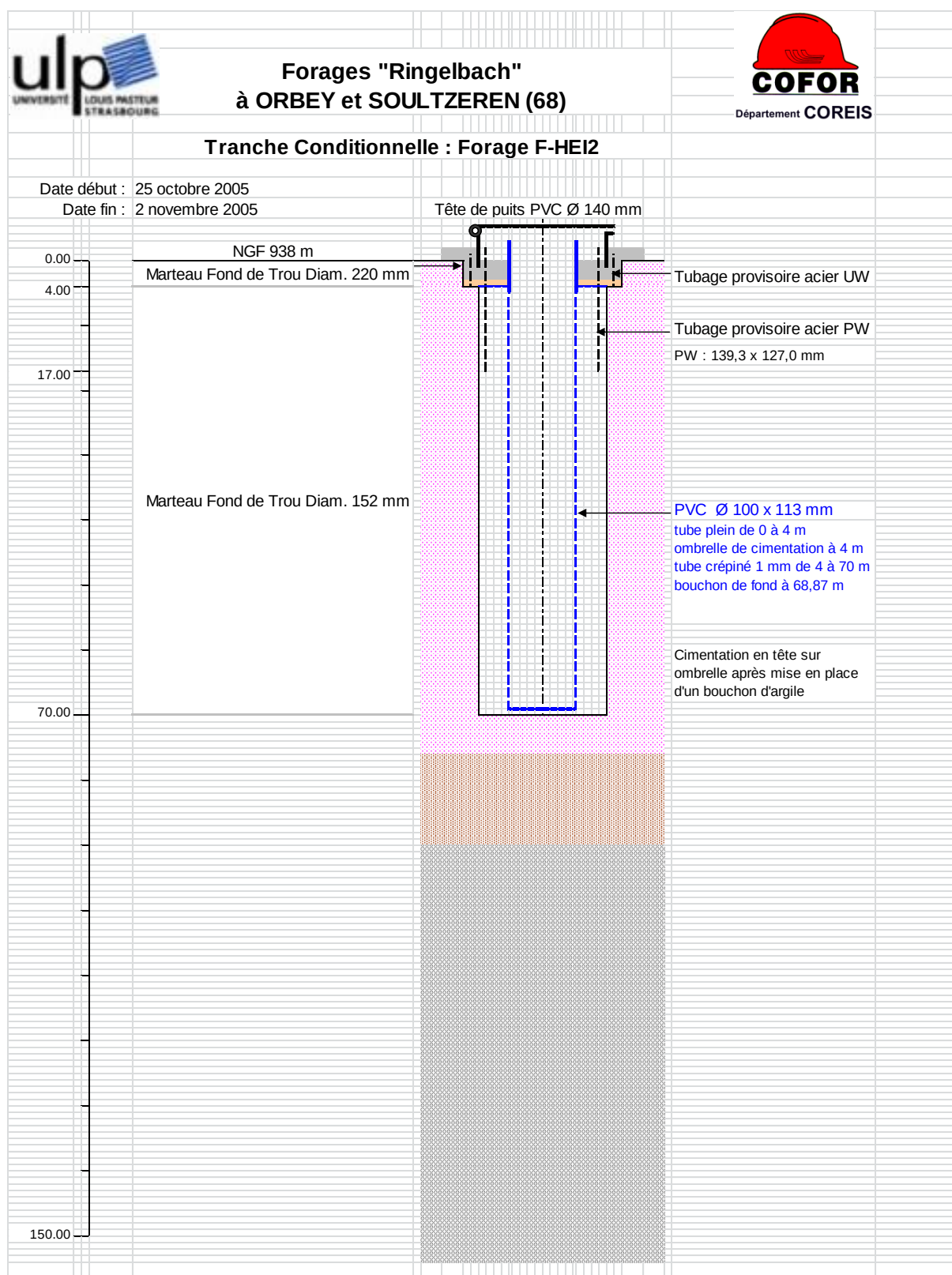
ANNEXE 1a : caractéristiques générales du forage F-HUR (fourni par B. Ambroise à partir des documents établis par la société COFOR chargée du forage).



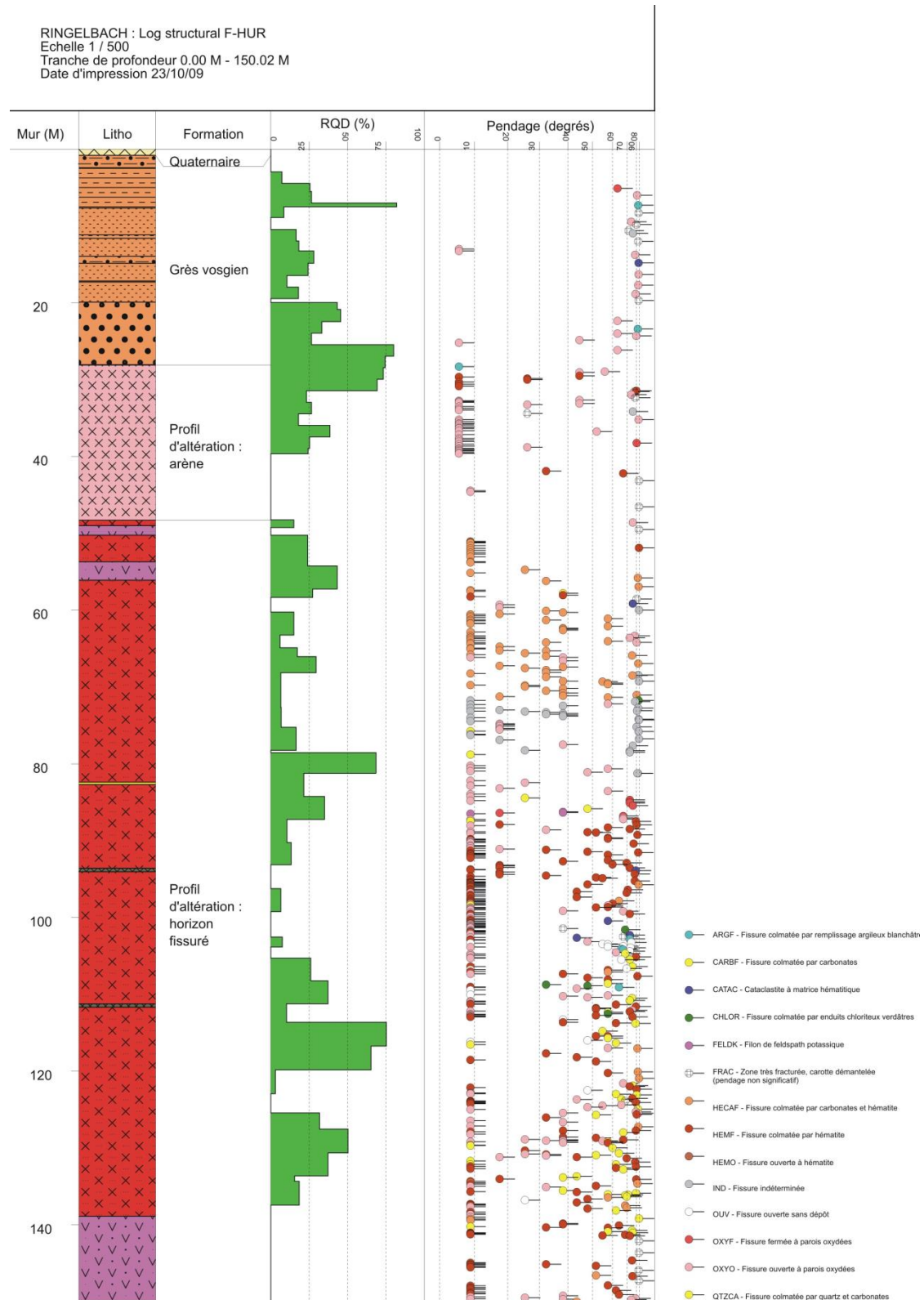
ANNEXE 1a (suite) : caractéristiques générales du forage F-HEI (fourni par B. Ambroise à partir des documents établis par la société COFOR chargée du forage).



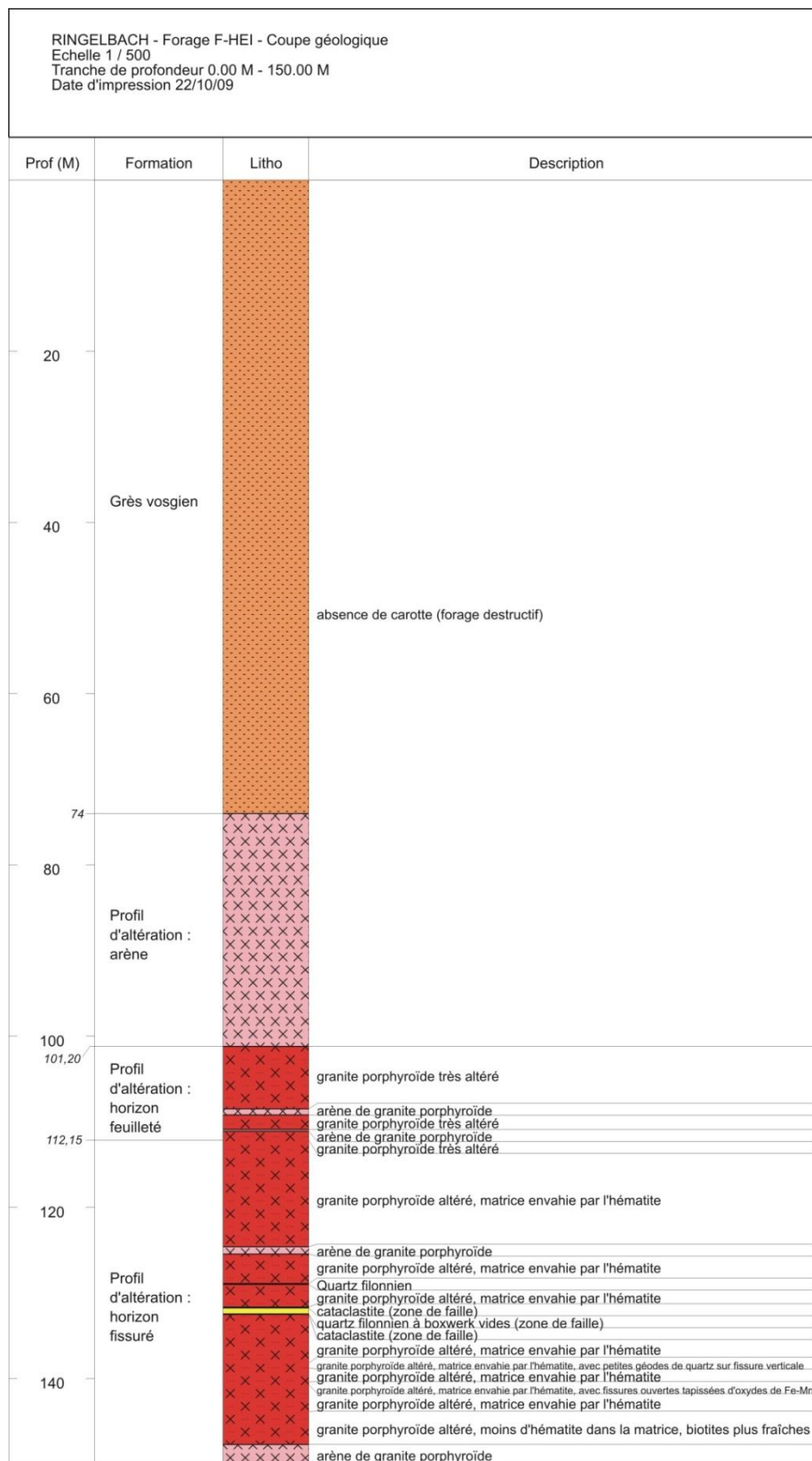
ANNEXE 1a (suite) : caractéristiques générales du forage F-HEI2 (fourni par B. Ambroise à partir des documents établis par la société COFOR chargée du forage).



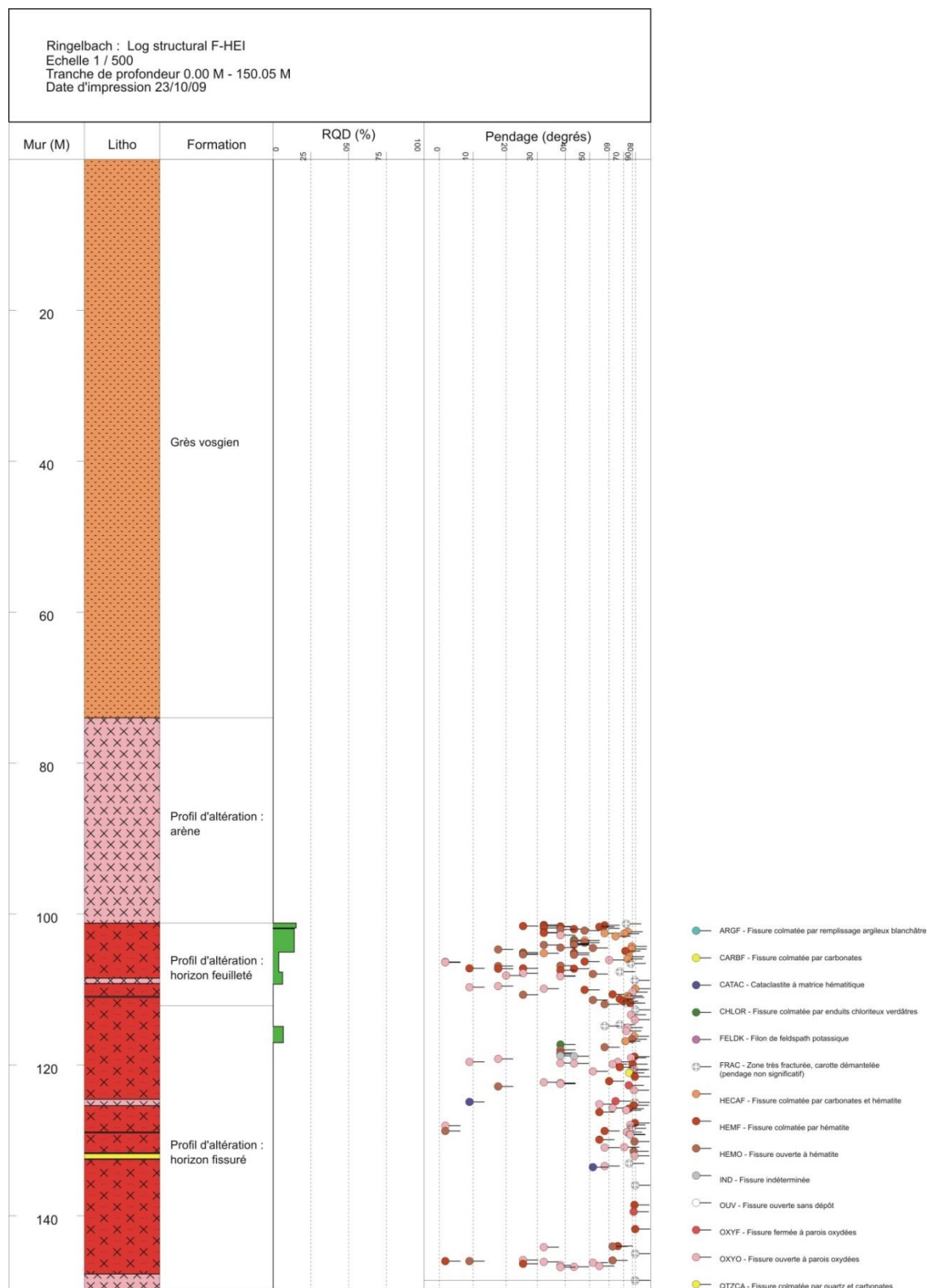
ANNEXE 1b (suite) : log structural du forage carotté F-HUR, RQD (Rock Quality Designation : il s'agit du taux de récupération de morceau de carotte supérieur à 10 cm), orientation des fissures ainsi que la nature de leur remplissage (Wyns, 2012).



ANNEXE 1b (suite) : Description détaillée du profil lithologique fait à partir des observations sur les roches carottées du profil F-HEI (Wyns, 2012).



ANNEXE 1b (suite): log structural du forage carotté F-HEI, RQD (Rock Quality Designation : il s'agit du taux de récupération de morceau de carotte supérieur à 10 cm), orientation des fissures ainsi que la nature de leur remplissage (Wyns, 2012).



ANNEXE 1c : chronologie des opérations effectuées sur le forage F-HUR basée sur les notes de terrain de Bruno Ambroise. En gris, les opérations de prélèvement d'eau. ISMA : prélèvements avec un échantillonneur en acrylique transparent (avec fermeture par "messenger") soit de 1.0 L soit de 0.6 L. Dans le dernier cas, l'échantillonnage est double. L'encadré en gras désigne la série d'échantillons prélevée après une vidange complète du puits et étudiée dans le cadre de cette étude.

Dates	Forage F-HUR
06-27/09/2005	forage entièrement carotté, avec injection d'eau de rivière + additif polymères; cimentation complète du tubage PVC de 51 m.
12/05/2006	4 prélèvements ISMA 1L sans renouvellement préalable de l'eau du puits (hauteur piézométrique = 56,69 m)
12/05/2006	essaie de pompage très faible débit, conductivité = environ $224 \mu\text{S cm}^{-1}$, baisse de niveau d'environ 30 m.
16/05/2006	1 prélèvement ISMA 1L à 75 m au cours de lente remontée en cours du niveau d'eau (hauteur piézométrique = 69,21 m).
18-22/05/2006	diagraphies géophysiques sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de plusieurs sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
02/06/2006	1 prélèvement ISMA 1L à 70 m alors que la remontée du niveau est encore incomplète (Hauteur piézométrique = 60,58 m).
02/06/2006	injection (pour 1 slug test) de 38,5 L d'eau granitique de la ferme Roess au Geisberg (conductivité $25^{\circ}\text{C} = 47,6 \mu\text{S cm}^{-1}$).
27/06/2006	diagraphies géoradar sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
02/10/2006	5 prélèvements ISMA 1L (60, 75, 90, 120, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau.
15/06/2007	5 prélèvements ISMA 1L (60, 75, 90, 120, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau. Pour compenser la petite baisse de niveau d'eau par prélèvements, injection de 6 L H ₂ O (eau distillée).
19/06/2007	injection (pour 1 slug test) de 25 L d'eau granitique de la ferme Roess au Geisberg.
23/07/2007	diagraphies géophysiques, avec remplissage partiel préalable du puits avec 210 L d'eau granitique de F-HEI (Hauteur piézométrique maximale = 33,48 m) puis pompage seulement partiel (panne de la pompe) de cette eau injectée (Hp final = 45,40 m alors que Hp initial = 58,35 m)
06/10/2007	injection (pour 1 slug test) de 20 L d'eau granitique de la ferme Roess au Geisberg. une injection de quelques mètres d'eau est amortie seulement en plusieurs semaines.
15/05/2008	5 prélèvements ISMA 1.0 L (60, 75, 90, 120, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau. Essai raté de pompage (pompe à 147.5 m au fond).
10/06/2008	pompage partiel (Hauteur piézométrique = de 55,30 m à 88,90 m) avec pompe à 95 m.
10/06/2008	pompage (hauteur piézométrique de 88 m environ à 123,83 m) avec pompe à 140 m : vidange "totale" par le bas du forage pour renouvellement "complet" de l'eau.
14/10/2008	5 prélèvements ISMA 0.6 L (63, 75, 90, 120, 140 m).
07/07/2009	5 prélèvements ISMA 0.6 L (61, 75, 90, 120, 140 m).
13/10/2010	6 prélèvements ISMA 0.6 L (65, 75, 90, 105, 120, 140 m).

ANNEXE 1c (suite) : chronologie des opérations effectuées sur le forage F-HEI basée sur les notes de terrain de Bruno Ambroise. En gris, les opérations de prélèvement d'eau. ISMA : prélèvements avec un échantillonneur en acrylique transparent (avec fermeture par "messenger") soit de 1.0 L soit de 0.6 L.

Dans le dernier cas, l'échantillonnage est double. L'encadré en gras désigne la série d'échantillons après une vidange complète du puits et étudiée dans le cadre de cette étude.

Dates	Forage F-HEI
28/09-25/10/2005	forage destructif (0-101.8 m) puis carotté (101.8-150 m) avec injection d'eau de rivière + additif polymères. Cimentation incomplète (jusqu'à au moins 76 m) du tubage PVC de 101.8 m du fait de pertes latérales diffusant dans le massif le laitier injecté : d'où localement pollution cimentée de l'eau de la nappe granitique et donc du forage F-HEI en passant sous le tubage PVC.
13/05/2006	3 prélèvements ISMA 1.0 L sans renouvellement de l'eau du puits, conductivité à 25°C > 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
18-22/05/2006	diagraphies géophysiques sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de plusieurs sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
30-31/05/2006	pompe à 123 m: longues séries de pompages à plusieurs débits; conductivité à 25°C décroît d'environ 1300 à environ 130 $\mu\text{S cm}^{-1}$.
31/05/2006	pompe à 123 m: séries de pompages à plusieurs débits. La conductivité à 25°C décroît d'environ 155 à environ 98 $\mu\text{S cm}^{-1}$; 2 prélèvements d'eau pompée pris directement au tuyau d'évacuation de l'eau en surface à 11h40 (conductivité = 135 $\mu\text{S cm}^{-1}$) et à 19h50 (conductivité = 98 $\mu\text{S cm}^{-1}$).
27/06/2006	diagraphies géoradar sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
02/10/2006	2 prélèvements ISMA 1.0 L (80 m, 110 m) sans renouvellement préalable d'eau.
15/06/2007	3 prélèvements ISMA 1.0 L (80 m, 110 m, 140m) sans renouvellement préalable d'eau.
21-22/07/2007	pompe à 96 m : séries de pompages à faible débit.
22-23/07/2007	diagraphies géophysiques sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de plusieurs sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
27/10/2007	injection (pour 1 slug test) de 30 L d'eau granitique de la ferme Roess au Geisberg. Une injection de 4 m d'eau est totalement amortie en moins d'1 heure.
14/05/2008	2 longs pompages (pompe à 100 m et à 139 m au fond: eau "renouvelée" environ 7 fois dans forage. 3 prélèvements avant (ISMA 1.0L à 80, 110 et 140 m), 2 pendant et 3 après (3 ISMA 1.0L à 80, 110, 140 m) les pompages.
10/06/2008	3 prélèvements ISMA 1.0 L (80 m, 110 m, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau.
24/07/2008	échec de prélèvements : perte de l'échantillonneur ISMA 1.0L tombé au fond du forage F-HEI.
14/10/2008	3 prélèvements ISMA 0.6L (80 m, 110 m, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau.
07/07/2009	3 prélèvements ISMA 0.6L (80 m, 110 m, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau.
11/10/2010	3 prélèvements ISMA 0.6L (80 m, 110 m, 140 m) sans renouvellement préalable d'eau.
13/10/2010	campagne de fluxmétrie (lods, 2010), pompe à 96.5 mètres : 3 prélèvements ISMA 0.6L pendant le pompage.

ANNEXE 1c (suite) : chronologie des opérations effectuées sur le forage F-HEI2 basée sur les notes de terrain de Bruno Ambroise. En gris, les opérations de prélèvement d'eau. ISMA : prélèvements avec un échantillonneur en acrylique transparent (avec fermeture par "messenger") soit de 1.0 L soit de 0.6 L. Dans le dernier cas, l'échantillonnage est double. L'encadré en gras désigne la série d'échantillons après une vidange complète du puits et étudiée dans le cadre de cette étude.

Dates	Forage F-HEI2
25/10-07/11/2005	forage destructif, sans apport d'eau ni d'additif. Tubage PVC crépiné de 68.87 m cimenté en tête sur 4 m.
13/05/2006	1 prélèvement ISMA 1.0L (50 m) sans renouvellement préalable de l'eau du puits.
16/05/2006	pompe à 60 m : pompages à faible débit, baisse de niveau d'environ 10 m.
18-22/05/2006	diagraphies géophysiques sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de plusieurs sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
01/06/2006	2 prélèvements ISMA 1.0L (45 m, 55 m) sans renouvellement préalable de l'eau du puits.
01/06/2006	injection (pour 1 slug test) de 35,5 L d'eau "granitique" provenant du forage F-HEI.
27/06/2006	diagraphies géoradar sans apport-prélèvement d'eau mais avec descente-remontée de sondes (homogénéisation partielle possible de la colonne).
02/10/2006	2 prélèvements ISMA 1.0L (45 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.
15/06/2007	2 prélèvements ISMA 1.0L (45 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.
20/06/2007	injection (pour 1 slug test) de 40 L d'eau "gréseuse" de la source SMAD (conductivité à 25°C = 51,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$).
21-22/07/2007	diagraphies géophysiques, avec remplissage partiel préalable du puits avec de l'eau "granitique" de F-HEI (la hauteur piézométrique plafonne à = 26,85 m car pertes latérales à ce niveau) puis pompage de l'eau injectée (Hp final = 40,43 m pour Hp initial = 40,01 m).
05/10/2007	injection (pour 1 slug test) de 40 L d'eau "gréseuse" de la source SMAD (conductivité à 25°C = 52,4 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Forage peu transmissif: une injection de quelques m d'eau est amortie en seulement quelques semaines.
14/05/2008	pompage (pompe à 62 m au fond) : vidange totale du forage. 2 prélèvements ISMA 1.0L (45, 55 m) avant pompage.
10/06/2008	2 prélèvements ISMA 1.0L (47 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.
14/10/2008	2 prélèvements ISMA 0.6L (48 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.
07/07/2009	2 prélèvements ISMA 0.6L (48 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.
12/10/2010	2 prélèvements ISMA 0.6L (50 m, 55 m) sans renouvellement préalable d'eau.

ANNEXE 1d : évolution de la pollution des eaux profondes liée à la fuite de ciment dans le puits F-HEI.

Comme indiqué dans l'ANNEXE 1c, la cimentation du tubage du forage F-HEI qui va jusqu'à 101.8 mètres de profondeur est incomplète. Des fuites latérales de laitier se sont produites dans certains niveaux très conducteurs du massif vers une profondeur de 76 mètres c'est-à-dire dans la couche de l'arène granitique. Les premières analyses de la composition des eaux échantillonnées plus de 6 mois après la mise en place du forage montrent clairement des traces de pollution liées à cette fuite de ciment, les eaux étant caractérisées par des pH entre 11 et 12 (Fig. A1) ainsi que des concentrations de calcium et d'alcalinité très élevées.

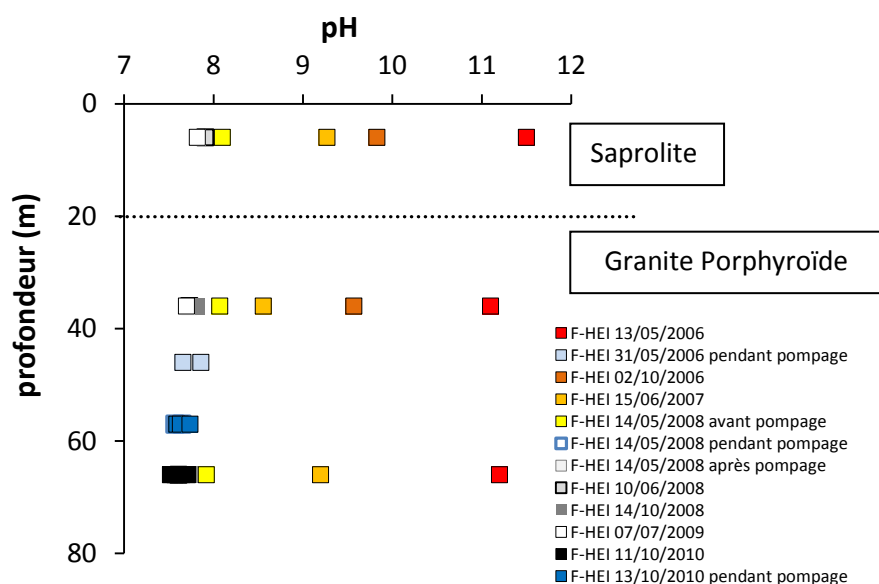


Figure A1 : pH des eaux de forages F-HEI en fonction de la distance par rapport à la limite entre la couche de grès et de sapolite. Les eaux du forage F-HEI sont essentiellement alimentées par une fracture à 131 mètres de profondeur (Lods et al., 2011) (ou 57 mètres de la distance par rapport à la limite entre le grès et la sapolite).

Les pH des eaux prélevées pendant le pompage partiel du 31/05/2006 sont en revanche beaucoup plus faibles autour d'une valeur 7.5. Pour les prélèvements suivants, la valeur du pH remonte entre 9 et 10 avant de diminuer à nouveau jusqu'à une valeur de 8. Enfin, après la vidange complète du puits le 14/05/2008, les pH des eaux sont stabilisés entre une valeur de 7.5 et 8. L'évolution du pH des eaux au cours du temps suggère que le premier pompage a mobilisé des eaux du massif relativement rapides probablement les moins impactées par la pollution liée à la fuite de ciment. La contribution d'un flux d'eau plus lent en contact avec le ciment a dû dans un second temps faire remonter le pH des eaux. Néanmoins, la pollution tend à disparaître, les pH des eaux se rapprochant

progressivement des valeurs mesurées pour les eaux prélevées durant les opérations de pompage. Cette même évolution est également visible pour les concentrations et les rapports de concentrations. Comme le montre le diagramme de mélange Na/Cl en fonction du rapport K/Cl (Fig. A2), les eaux du forage F-HEI s'alignent sur une droite. Les eaux les plus touchées par la pollution sont caractérisées par des rapports de concentrations élevés alors que les eaux prélevées pendant les opérations de pompage, les plus représentatives de la composition chimique des eaux du massif sont caractérisées par les rapports les plus faibles.

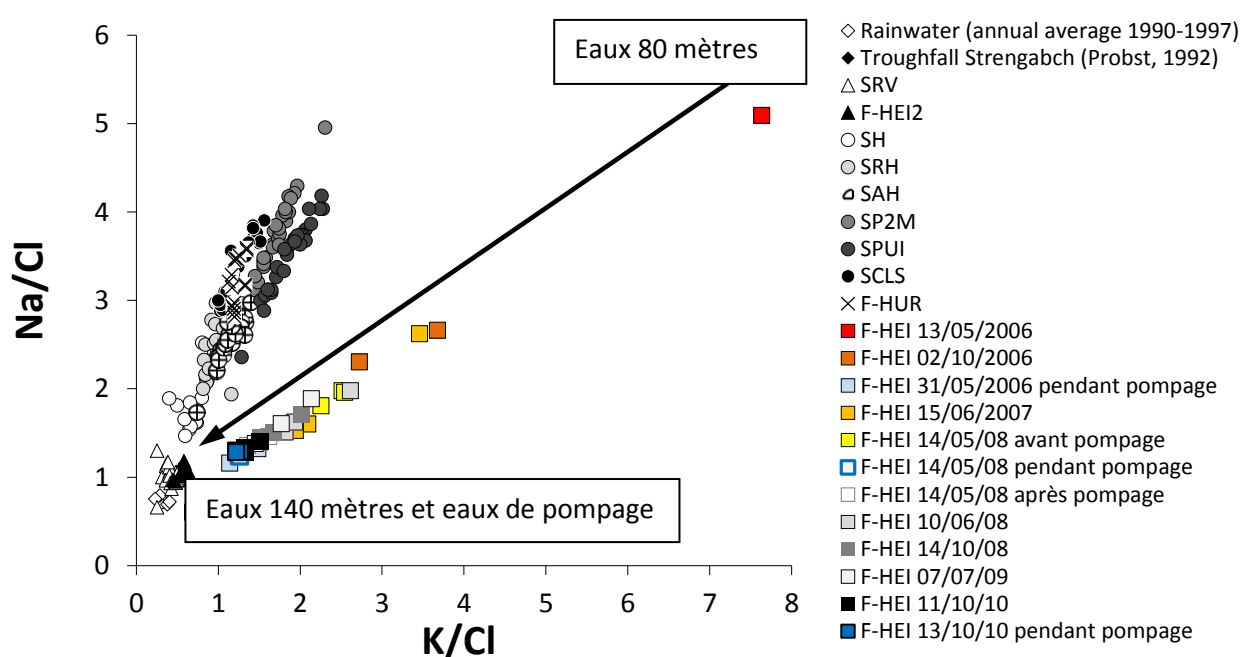


Figure A2 : rapports de concentration Na/Cl en fonction de K/Cl des eaux du bassin versant du Ringelbach.

De plus, une nette relation est visible en fonction de la profondeur, les eaux les plus proches de la surface à 80 mètres de profondeur possèdent les rapports de concentrations les plus élevés et semblent donc les plus touchées par la pollution. A l'inverse, les rapports de concentrations des eaux les plus profondes (140 mètres) qui sont les plus proches de la zone fracture alimentant le puits (située à 132 mètres de profondeur) Lods et al. (2011), se rapprochent des caractéristiques chimiques des eaux prélevées en cours de pompages. Cette relation avec la profondeur s'observe également pour les rapports isotopiques du strontium. Dans le diagramme présentant le rapport isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du rapport de concentrations Na/Sr (Fig. A3), les eaux profondes (140 mètres) se caractérisent par des valeurs du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevées, similaires aux eaux prélevées durant le pompage, alors que les eaux moins profondes (80 mètres) sont caractérisées par des rapports isotopiques plus faibles. D'après ces résultats, le choix a été fait de sélectionner les eaux

prélevées durant les opérations de pompages et les eaux les plus profondes (à 140 mètres de profondeur) échantillonnées après la vidange complète du puits, ces eaux étant considérées comme représentatives d'une eau circulant dans le massif granitique fissuré.

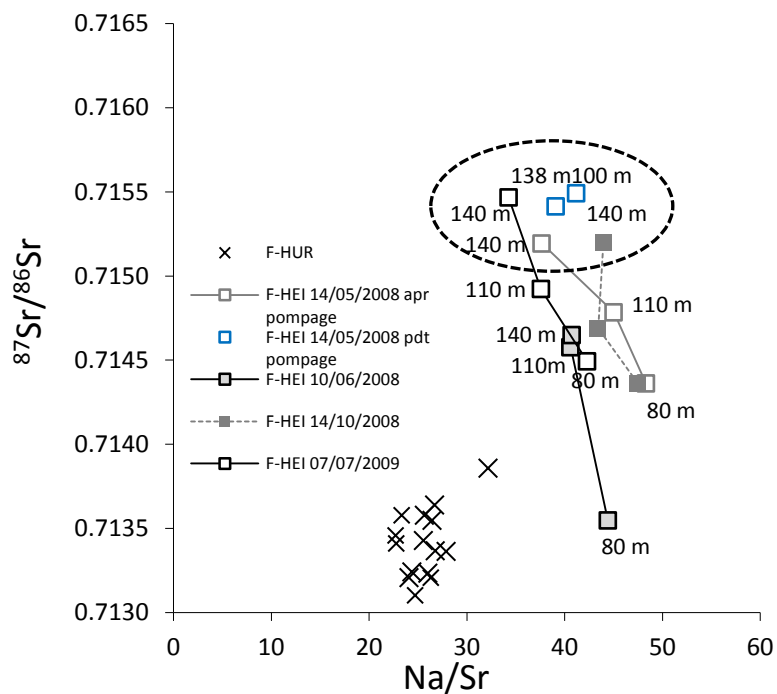


Figure A3 : rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du rapport de concentrations Na/Sr des eaux de forages F-HEI et F-HUR échantillonnées après la vidange complète des puits.

ANNEXE 1d (suite) : évolution des eaux profondes dans le puits F-HUR depuis la mise en place du forage.

Comme rappelé dans la chronologie des opérations effectuées sur le forage F-HUR (ANNEXE 1c), ce dernier a été entièrement carotté. Durant la mise en place du forage, l'eau de rivière diluée et des additifs polymères ont été injectés dans le puits. Les premiers prélèvements effectués plus de 6 mois après le forage sans renouvellement de l'eau peuvent donc avoir conservés la signature chimique de cette eau initiale. Par la suite, plusieurs injections d'eau diluée avec une conductivité à 25°C environ $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ (celle des eaux du forage F-HUR atteint des valeurs à plus de $200 \mu\text{S cm}^{-1}$) ainsi que des diagraphies et deux pompages partiels ont pu perturber la composition chimique des eaux de ce forage très peu transmissif. Dans le cadre de cette étude, il a donc été décidé de sélectionner les échantillons d'eau prélevés après la vidange complète du puits c'est-à-dire après la date du 10/06/2008 pour écarter tout risque de contamination.

Cependant, malgré les perturbations liées aux différentes opérations de forage avant la vidange complète du puits, une évolution temporelle de la composition chimique des eaux est visible. Les concentrations de calcium, magnésium et silice augmentent au cours du temps alors que les concentrations de sodium, potassium chlore et sulfate diminuent avant de se stabiliser pour les eaux prélevées après la vidange complète du puits (Fig. A4).

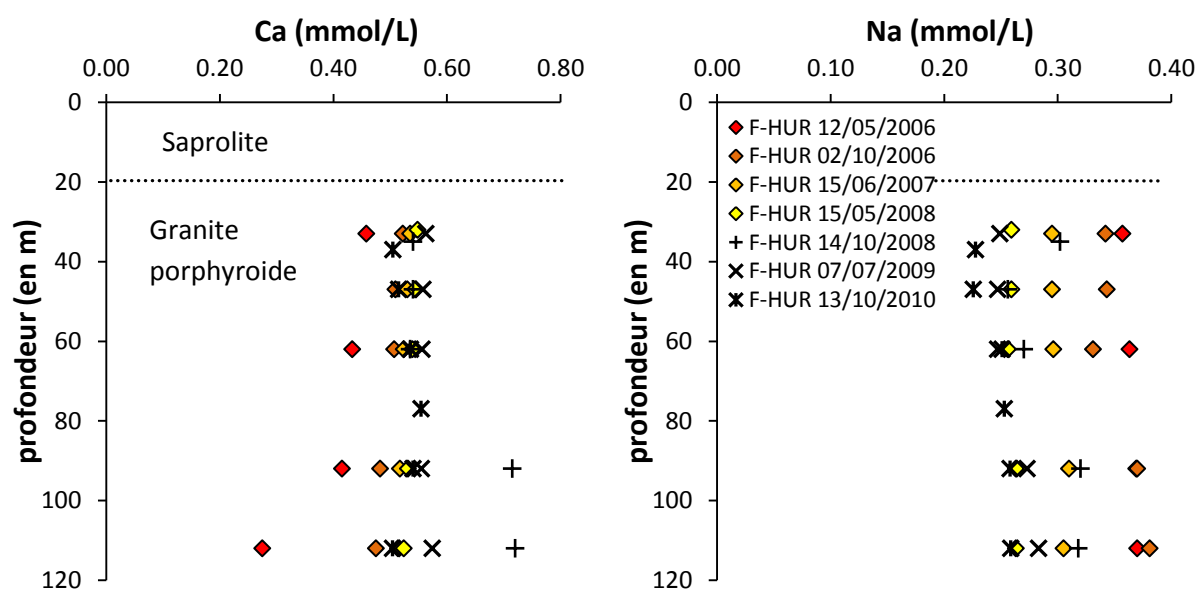


Figure A4 : concentrations des eaux de forages F-HUR en fonction de la distance par rapport à la limite entre la couche de grès et de saprolite.

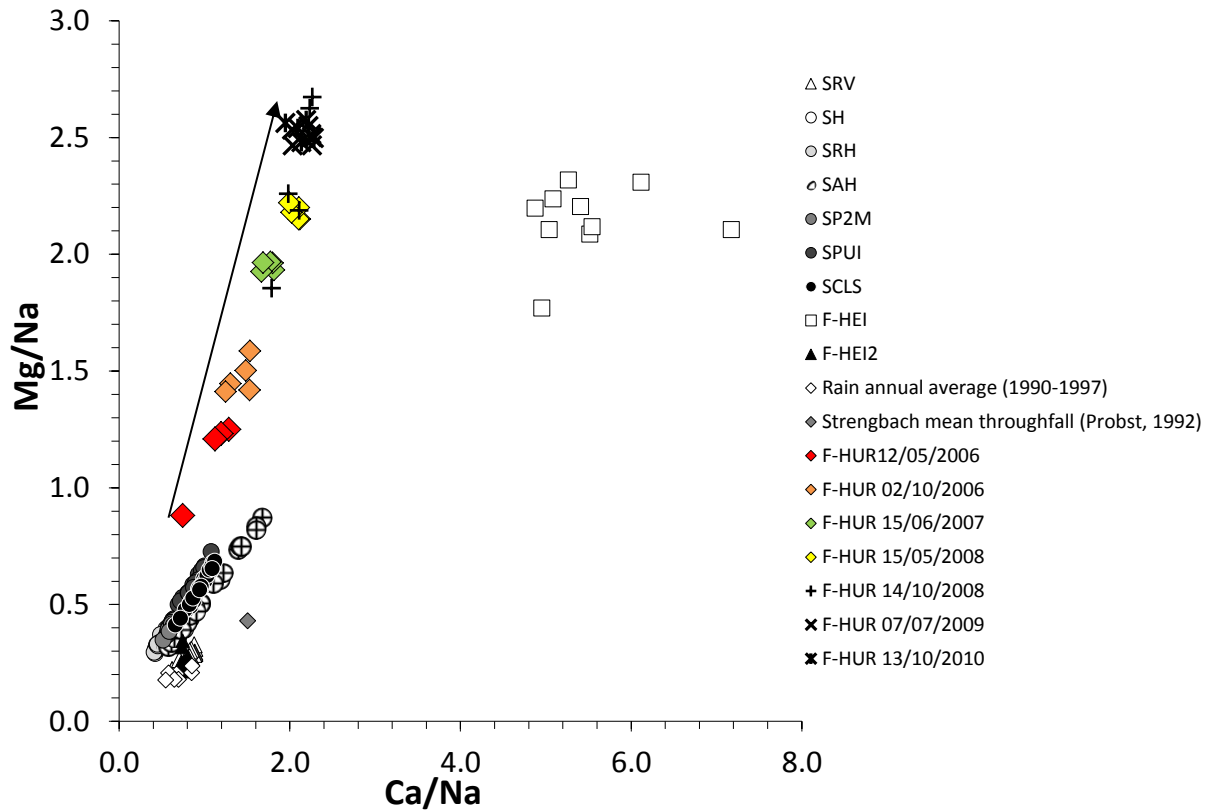


Figure A5 : rapports de concentration Mg/Na en fonction de Ca/Na des eaux du bassin versant du Ringelbach.

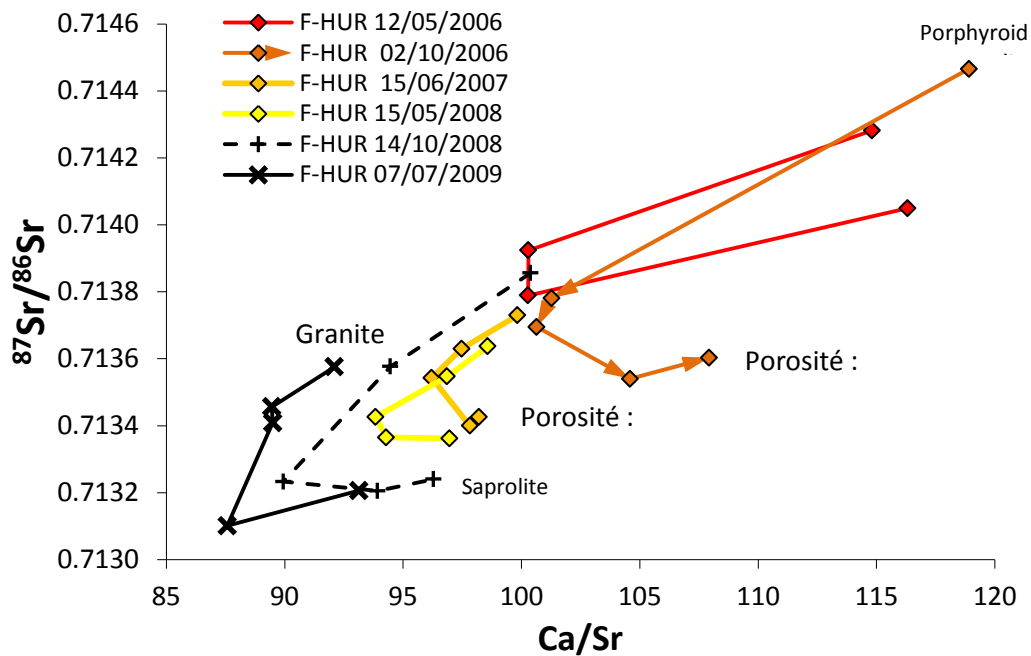


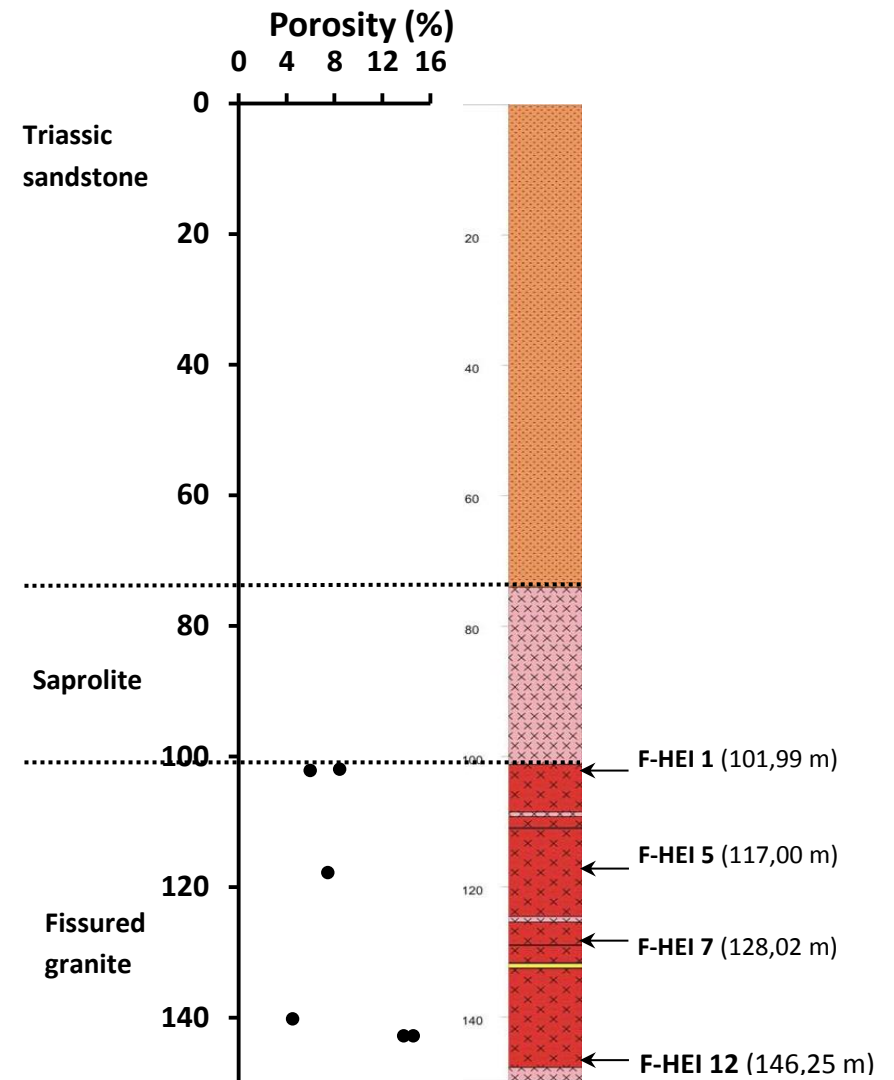
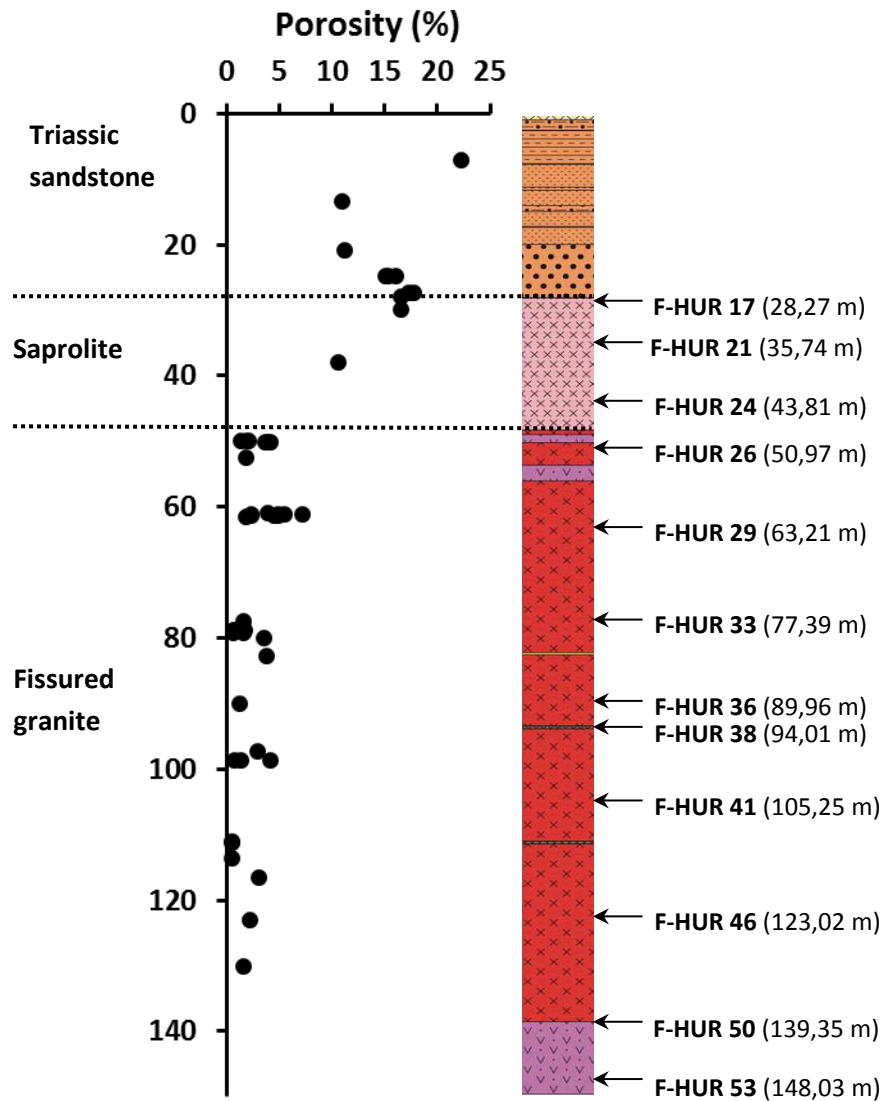
Figure A6 : rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du rapport de concentrations Ca/Sr des eaux du forage F-HUR. Les échantillons sont reliés en fonction de leur profondeur allant de la surface vers la profondeur.

Outre la première série de prélèvements qui a pu garder la signature des eaux diluées injectées pendant le forage, cette évolution au cours du temps peut difficilement s'expliquer par les perturbations liées aux différentes opérations effectuées sur ce forage, l'eau injectée dans le puits étant peu concentrée. Cette évolution temporelle se retrouve dans les différents diagrammes de mélange et notamment dans le diagramme représentant les rapports de concentrations Mg/Na en fonction de Ca/Na (Fig. A5). Les eaux du forage F-HUR s'alignent sur une droite et s'éloignent progressivement au cours du temps des eaux de sources caractérisées par des rapports de concentrations faibles. Cette évolution est également confirmée dans le diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du rapport Ca/Sr où les eaux évoluent vers des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Ca/Sr plus faibles au cours du temps (Fig. A6). En plus de cette évolution temporelle, une tendance semble se dégager en fonction de la profondeur d'échantillonnage. En termes de mélange d'eau, il est nécessaire de faire intervenir un minimum de 3 pôles de mélange pour chaque série d'échantillons : (1) un pôle eau de « surface » caractérisé par des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et des rapports de concentrations Ca/Sr élevés, (2) un pôle eaux « profondes » caractérisé par des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ faibles avec des rapports de concentrations relativement élevés et (3) un troisième pôle dont la profondeur est plus variable et caractérisé par des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et des rapports de concentrations faibles. L'interprétation de ces résultats reste difficile en raison de l'incertitude liée à des éventuelles traces de pollution mais également à la méthode de prélèvements elle-même qui aurait pu perturber la composition chimique de la colonne d'eau. Ainsi, on propose d'interpréter ces eaux de forage en termes d'un mélange d'eau entre plusieurs arrivées d'eau, la première localisée en « surface », l'autre en « profondeur ». La profondeur du dernier pôle étant variable, celui-ci pourrait représenter un flux d'eau plus diffus le long du forage. Ce flux d'eaux serait également à l'origine des variations temporelles observées.

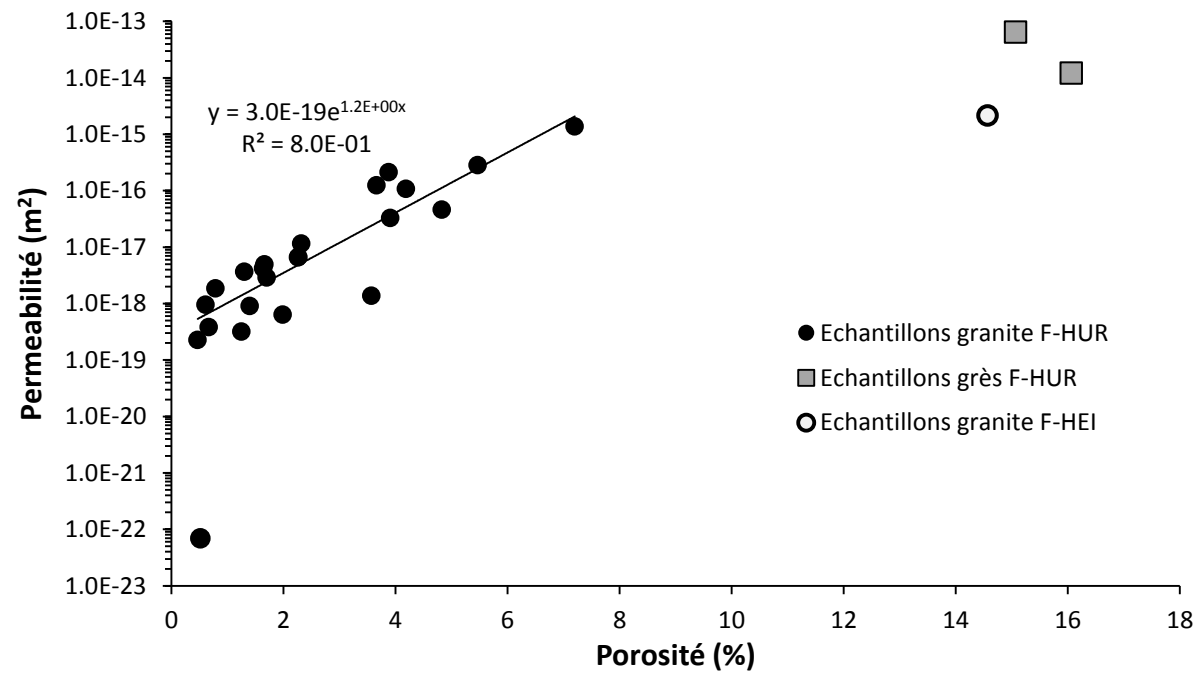
ANNEXE 2 : caractérisation des échantillons de roches prélevés le long des deux forages carottés (F-HUR et F-HEI).

- **(a)** Valeurs de porosité mesurées le long des deux forages ainsi que la localisation des échantillons de roche prélevées pour les analyses minéralogiques et chimiques.
- **(b)** diffractogrammes des analyses minéralogiques de la roche totale par diffraction des rayons X pour les différents échantillons avec les tableaux récapitulatif des phases minérales identifiées dans la roche totale et dans la fraction fine < 2 μ m.
- **(c)** résultat de l'analyse semi-quantitative de la fraction fine < 2 μ m effectuée avec le logiciel MACDIFF.
- **(d)** résultats et analyses au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des différentes phases minérales obtenues après les différentes étapes de séparation de l'échantillon F-HUR49.
- **(e)** composition chimique des éléments majeurs (exprimée en poids d'oxyde) et des éléments traces (U, Sr) de la roche totale pour les échantillons prélevés le long des deux forages carottés. Les analyses ont été effectuées selon les méthodes standard utilisées au sein du LHyGeS, Strasbourg, France (e.g., Chabaux et al., 2013; Dequincey et al., 2006). Les échantillons ont été sécher à une température de 110°C avant la calcination à 1000°C afin d'évaluer l'humidité et la perte au feu des échantillons. Après fusion avec du Li tetraborate, les concentrations des éléments majeurs et des éléments traces sont déterminées en utilisant un spectromètre (ICP-MS, VG Plasma Quad: Thermo Electron). L'incertitude analytique globale est < 3% ($\pm 2\sigma$) pour les éléments majeurs et de < 10% ($\pm 2\sigma$) pour la concentration des éléments traces.
- **(f)** récapitulatif de la méthode de calcul de la norme des échantillons de granite porphyroïde F-HUR, F-HEI et de l'arène granitique.

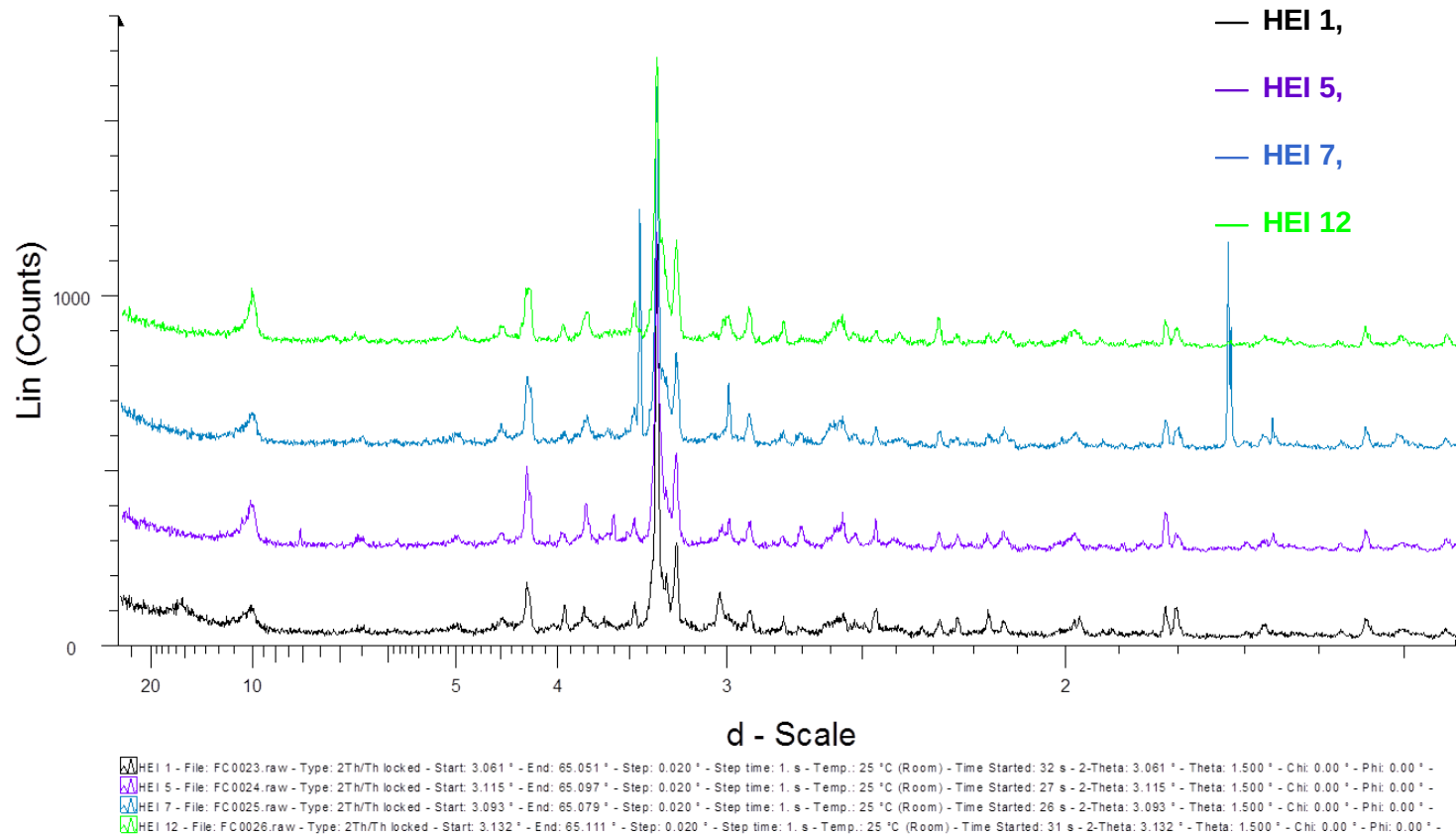
ANNEXE 2a : Valeurs de porosité mesurées en fonction de la profondeur, le long du profil lithologique détaillé des forages F-HUR et F-HEI de Wyls, (2012). La porosité a été mesurée dans différents laboratoires : à l'IPGS, Strasbourg, France, par Th. Reuschlé et L. Jouniaux, au BRGM, Orléans par J.M. Baltassat et au LGHF/Géosciences Montpellier par M-A. Haceb en utilisant les techniques classiques de laboratoire (Jouniaux et al., 2000). Le nom et la localisation des échantillons de roche dont la composition chimique a été mesurée sont également indiqués.



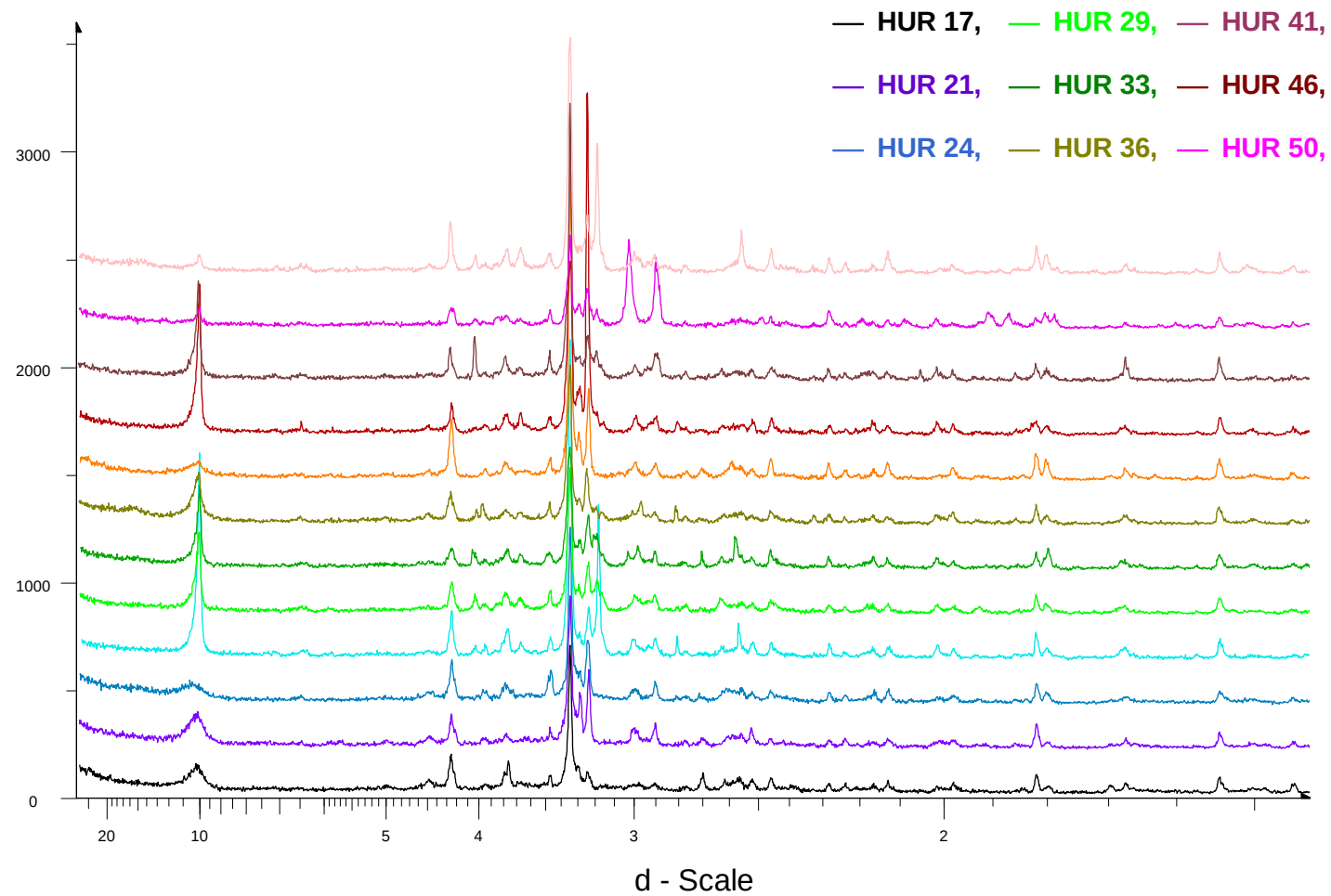
ANNEXE 2a (suite) : Valeurs de perméabilités mesurées en fonction de la porosité le long des forages F-HUR et F-HEI. La perméabilité a été mesurée dans différents laboratoires : à l'IPGS, Strasbourg, France, par Th. Reuschlé et L. Jouniaux en utilisant les techniques classiques de laboratoire (Jouniaux et al., 2000).



ANNEXE 2b : diffractogrammes des analyses minéralogiques de la roche totale par diffraction des rayons X pour les différents échantillons prélevés dans le forage F-HEI (analyses faites au LHyGeS).



ANNEXE 2b : diffractogrammes des analyses minéralogiques de la roche totale par diffraction des rayons X pour les différents échantillons prélevés dans le forage F-HUR (analyses faites au LHyGeS).



ANNEXE

ANNEXE 2b : Tableau récapitulatif des phases minérales identifiées dans la roche totale par diffraction des rayons X (données LHyGeS). Le nombre d'étoiles donne une première indication de la proportion de minéraux présents.

Nom de l'échantillon	profondeur toit (en mètres)	profondeur mur (en mètres)	type d'échantillon d'après (Wyns, 2012)	Quartz	Feldspath K	Albite	Calcite	Dolomite	Apatite	Hématite
F-HUR 17	28.23	28.3	arène	****	**					*
F-HUR 21	35.71	35.77	arène	****	**			*		*
F-HUR 24	43.76	43.85	arène	****	**			*	*	
F-HUR 26	50.92	51.02	granite porphyroïde fissuré	****	*	**		*	*	
F-HUR 29	63.17	63.25	granite porphyroïde fissuré	****	*	*			*	
F-HUR 33	77.34	77.44	granite porphyroïde fissuré	****	*	*	*	*		*
F-HUR 36	89.92	90	granite porphyroïde fissuré	****	*	*		*	*	
F-HUR-38	93.96	94.06	brèche de faille/cataclastite	****	*					*
F-HUR 41	105.2	105.3	granite porphyroïde fissuré	***	**	**			*	
F-HUR 46	122.95	123.09	granite porphyroïde fissuré	****	*	*		*		
F-HUR 50	139.28	139.44	géode dans granite fin	***	*	*	***	*		
F-HUR 53	148	148.06	granite fin	****	*	**		*		
F-HEI 01	101.95	102.02	granite porphyroïde fissuré très altéré	****	**		*	*		
F-HEI 05	116.95	117.05	granite porphyroïde fissuré altéré	****	**					*
F-HEI 07	127.98	128.04	granite porphyroïde fissuré altéré	****	**			*		*
F-HEI 12	146.2	146.3	granite porphyroïde fissuré altéré	****	**			*		*

ANNEXE

ANNEXE 2b : Tableau récapitulatif des phases minérales identifiées dans la fraction fine < 2µm par diffraction des rayons X (données LHyGeS). Le nombre d'étoiles donne une première indication de la proportion de minéraux présents.

Nom de l'échantillon	profondeur toit (en mètres)	profondeur mur (en mètres)	type d'échantillon d'après (Wyns, 2012)	Illite	Smectite	Ill/Sm	Kaolinite	Vermiculite	Chlorite	Quartz	Feldspath	Calcite
F-HUR 17	28.23	28.3	arène	****		*	**					
F-HUR 21	35.71	35.77	arène	***	*	*	*					
F-HUR 24	43.76	43.85	arène	**	**	**	*					
F-HUR 26	50.92	51.02	granite porphyroïde fissuré	****	**	**						
F-HUR 29	63.17	63.25	granite porphyroïde fissuré	****				*		*	*	
F-HUR 33	77.34	77.44	granite porphyroïde fissuré	****	**		*	*				
F-HUR 36	89.92	90	granite porphyroïde fissuré	**	****	*						
F-HUR-38	93.96	94.06	brèche de faille/cataclastite	****		**						
F-HUR 41	105.2	105.3	granite porphyroïde fissuré	****	*							
F-HUR 46	122.95	123.09	granite porphyroïde fissuré	****	*		*		*			
F-HUR 50	139.28	139.44	géode dans granite fin	**	**					*	*	*
F-HUR 53	148	148.06	granite fin	**	**	*			*	*	*	
F-HEI 01	101.95	102.02	granite porphyroïde fissuré très altéré	**	****	*						
F-HEI 05	116.95	117.05	granite porphyroïde fissuré altéré	****		*						
F-HEI 07	127.98	128.04	granite porphyroïde fissuré altéré	****		**	*					
F-HEI 12	146.2	146.3	granite porphyroïde fissuré altéré	****		*	**					

ANNEXE 2c : résultat de l'analyse semi-quantitative de la fraction fine < 2µm effectuée avec le logiciel MACDIFF (analyses faites au LHyGeS par Amélie Aubert).

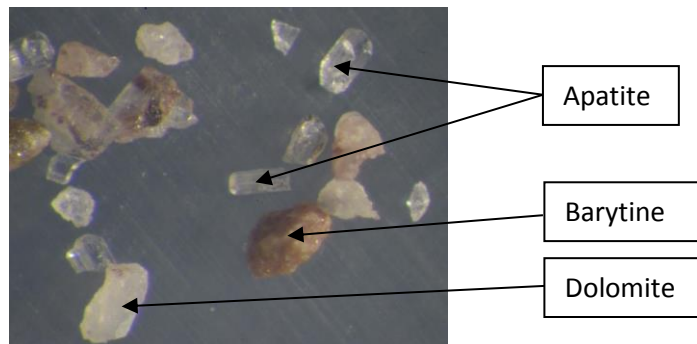
Minéraux (Abondance relative) Echantillons	Kaolinite	Illite	Interstratifiés	Chlorite	Smectite et/ou Vermiculite	Smectite
F-HEI 1	-	19 %	7 %	-	-	74 %
F-HEI 5	-	64 %	36 %	-	-	-
F-HEI 7	6 %	58 %	36 %	-	-	-
FH-EI 12	10 %	55 %	35 %	-	-	-
F-HUR 17	12 %	65 %	24 %	-	-	-
F-HUR 21	16 %	57 %	19 %	-	-	9 %
F-HUR 24	1 %	49 %	21 %	-	-	29 %
F-HUR 26	7 %	50 %	25 %	-	-	18 %
F-HUR 29	-	64 %	22 %	-	14 %	-
F-HUR 33	1 %	38 %	25 %	-	-	35 %
F-HUR 36	-	19 %	13 %	-	-	68 %
F-HUR 38	-	58 %	42 %	-	-	-
F-HUR 41	2 %	45 %	32 %	-	-	21 %
F-HUR 46	8 %	53 %	27 %	traces	-	12 %
F-HUR 50	-	24 %	32 %	-	-	44 %
F-HUR 53	4 %	17 %	34 %	7 %	-	38 %
F-HEI-b1	16 %	62 %	-	-	-	22 %
F-HEI-b2	13 %	63 %	-	-	-	24 %
F-HEI2-b	34 %	34 %	-	-	-	32 %
F- HUR-b	4 %	59 %	29 %	-	-	8 %

ANNEXE 2d : résultats et analyses au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des différentes phases minérales obtenues après les différentes étapes de séparation de l'échantillon F-HUR 49.

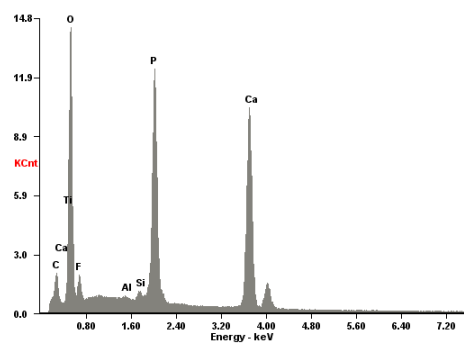
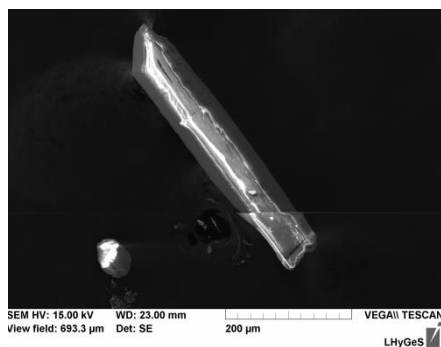
- Photo de feldspaths potassiques après tri manuel ($\times 10$) :



- Photo de la fraction « lourde » obtenue après le passage au trie par densité et tri magnétique ($\times 10$) :

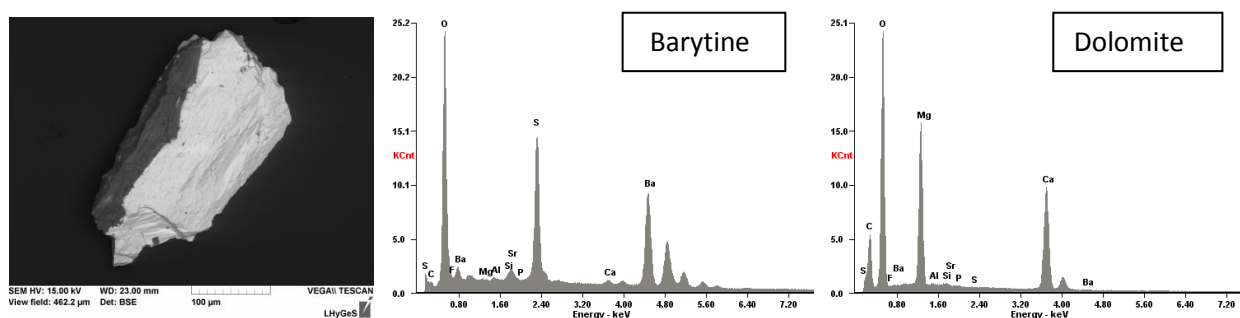


- Image MEB d'une apatite et analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) associée

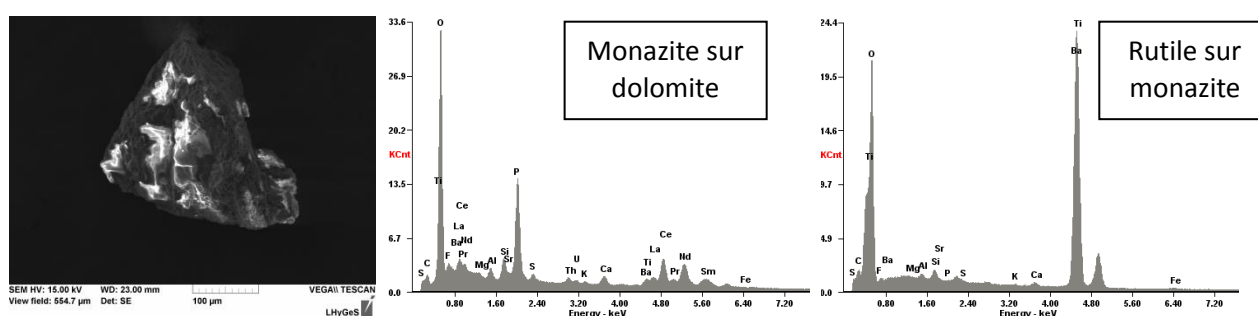


ANNEXE 2d (suite) : résultats et analyses au MEB des différentes phases minérales obtenues après les différentes étapes de séparation de l'échantillon F-HUR 49.

- Image MEB d'un grain composé de dolomite et de barytine avec l'analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) associée.



- Image MEB d'un grain composé de dolomite avec de la monazite et du rutile à sa surface et analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) associée.



ANNEXE

ANNEXE 2e : composition chimique de la roche totale et des minéraux séparés des échantillons prélevés le long des deux forages carottés (analyses réalisées au LHyGeS). Les minéraux analysés ont été séparés à partir de l'échantillon F-HUR 49.

Samples	depth (meters)	Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.I.	sum	Sr (ppm)	U (ppm)	[U]/[Na] (ppm/ppm)
F-HUR 17	28.27	Saprolite	62.8	15.1	2.15	0.000	7.92	0.498	0.825	0.603	5.42	0.104	3.19	98.61	366.8	8.83	5.43E-04
F-HUR 21	35.74	Saprolite	63.9	14.7	2.80	0.028	5.59	0.057	0.915	0.685	7.28	0.137	2.75	98.78	287.9	6.22	3.37E-04
F-HUR 24	43.81	Saprolite	63.7	14.4	3.13	1.11	5.02	0.055	0.872	0.683	6.87	0.658	2.73	99.21	185.2	5.47	2.97E-04
F-HUR 26	50.97	cracked porphyroide ganite	61.8	13.8	3.58	2.96	4.64	0.068	0.908	1.67	6.19	0.677	3.07	99.41	203.6	5.70	1.26E-04
F-HUR 29	63.21	cracked porphyroide ganite	62.4	14.5	3.63	2.25	4.43	0.054	0.877	2.26	6.07	0.672	2.37	99.44	217.3	6.77	1.11E-04
F-HUR 33	77.39	cracked porphyroide ganite	63.7	14.4	3.48	1.74	3.99	0.061	0.873	2.25	6.11	0.648	2.10	99.34	254.3	7.15	1.18E-04
F-HUR 36	89.96	cracked porphyroide ganite	62.9	13.8	3.17	1.91	4.45	0.065	0.809	1.46	6.46	0.603	2.97	98.64	226.9	4.98	1.27E-04
F-HUR 38	94.01	fault breccia	68.7	12.0	1.47	1.78	4.14	0.029	0.712	0.594	6.48	0.523	2.39	98.83	172.3	13.1	8.17E-04
F-HUR 41	105.25	cracked porphyroide ganite	62.9	14.7	3.59	1.20	5.21	0.059	0.884	1.74	6.83	0.676	1.64	99.46	196.3	7.98	1.70E-04
F-HUR 46	123.02	cracked porphyroide ganite	62.5	14.0	3.89	2.33	4.38	0.076	0.830	2.13	5.55	0.622	2.55	98.84	247.0	8.60	1.50E-04
F-HUR 49	135.20	cracked porphyroide ganite	59.4	15.0	4.67	1.91	4.44	0.0633	0.816	2.38	7.88	0.659	2.64	99.82	274	9.49	1.48E-04
F-HUR 50	139.35	crack and calcite geode	39.1	8.14	4.52	19.2	1.92	0.720	0.196	1.34	3.46	0.057	20.2	98.95	118.1	34.8	9.62E-04
F-HUR 53	148.03	cracked fine granite	69.7	14.3	0.747	1.58	1.63	0.040	0.340	2.94	5.30	0.054	1.98	98.64	195.3	5.20	6.57E-05
F-HEI 1	101.99	impregnated fine granite	62.8	14.2	1.7	3.6	3.0	0.1	0.8	1.1	7.4	0.6	4.13	99.46	309.6	7.0	2.46E-04
F-HEI 5	117.00	impregnated fine granite	65.0	14.7	1.3	1.0	4.9	0.0	1.0	0.7	8.2	0.8	1.83	99.29	323.6	6.6	3.65E-04
F-HEI 7	128.02	impregnated fine granite	66.3	14.9	1.0	1.0	3.6	0.0	0.9	0.6	7.4	0.7	2.04	98.52	290.1	6.9	4.06E-04
F-HEI 12	146.25	impregnated fine granite	67.8	15.5	1.0	1.0	1.8	0.0	1.0	0.7	7.0	0.8	2.00	98.64	255.6	8.6	4.74E-04

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.I.	sum	Sr (ppm)	U (ppm)
F-HUR 49	59.4	15.0	4.67	1.91	4.44	0.0633	0.816	2.38	7.88	0.659	2.64	99.82	274	9.49
Biotite + amphibole fraction(1)	36.9	14.7	13.7	0.96	17.7	0.230	3.55	1.04	9.08	0.580	2.89	101.31	16	6.33
Biotite + amphibole fraction (2) (duplicate)	36.9	14.2	13.6	0.92	16.9	0.221	3.41	0.99	10.9	0.553	2.65	101.17	15	6.32
Feldspath + Quartz fraction	68.6	15.0	0.80	1.08	0.36	0.0098	0.074	2.67	7.60	0.234	2.25	98.64	357	4.59

ANNEXE 2f : récapitulatif de la méthode de calcul de la norme des échantillons de granite porphyroïde F-HUR. Ce calcul se base sur l'analyse de la composition de la roche totale (ANNEXE 2e). La composition chimique des différents minéraux utilisés et leur ordre de formation dans le calcul de la norme ainsi que les densités utilisées pour chaque minéral pour convertir des proportions massiques en proportions volumiques sont également présentés.

Minéraux	Formule chimique	Calcul de la norme	densité
(1) Apatite	$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{C})$	Le phosphore est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'apatite.	3.18
(2) Dolomite	$\text{Ca}_{0.63} \text{Mg}_{0.37} \text{CO}_3$ (analyse microsonde par Wyns, 2012)	Pour chaque échantillon 1 % en volume de dolomite est considéré arbitrairement. Une valeur supérieure à 2% ne permet plus de former tous les minéraux contenant du calcium (amphibole et anorthite).	2.8
(3) Biotite	$(\text{Si}_{3.004} \text{Al}_{0.996})(\text{Al}_{0.256} \text{Fe}_{0.995} \text{Mg}_{1.506} \text{Mn}_{0.022} \text{Ti}_{0.228}) \text{O}_{10} \text{K}_{0.871} \text{Ca}_{0.05} \text{Na}_{0.016} (\text{OH})_{1.9} \text{F}_{0.1}$ (analyse microsonde par Wyns, 2012, similaire à la composition calculée par séparation minéralogique Gagny, 1968)	la proportion de biotite et d'amphibole est calculée sur la base de la résolution d'un système partiel considérant que tout le magnésium restant et le titane se distribue exclusivement dans ces deux phases d'après la méthode de Nicolas, (1966).	3
(3) Amphibole	$\text{Ca}_{1.79} \text{Mg}_{3.59} \text{Si}_{7.51} \text{Al}_{0.58} \text{Fe}_{1.38} \text{Mn}_{0.04} \text{Ti}_{0.08} \text{K}_{0.08} \text{Na}_{0.2} \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ (composition calculée par Gagny, 1968 à partir de l'analyse chimique des minéraux séparés)		3.1
(4) Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Le reste de sodium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'albite.	2.645
(5) Feldspath K	KAlSi_3O_8	Le reste de potassium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans le feldspath potassique.	2.57
(6) Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Le reste de calcium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'anorthite.	2.76
(7) Quartz	SiO_2	Le reste de silice constitue la proportion de quartz.	2.65
(8) Hématite	Fe_2O_3	Le reste de fer constitue la proportion d'hématite.	5.24
(9) Reste Al_2O_3	Al_2O_3	Reste d'aluminium sous forme Al_2O_3 .	3.97

ANNEXE 2f (suite): récapitulatif de la méthode de calcul de la norme des échantillons d'arène et du granite porphyroïde F-HEI. Ce calcul se base sur l'analyse de la composition de la roche totale (ANNEXE 2e). La composition chimique des différents minéraux utilisés et leur ordre de formation dans le calcul de la norme ainsi que les densités utilisées pour chaque minéral pour convertir des proportions massiques en proportions volumiques sont également présentés.

Minéraux	Formule chimique	Calcul de la norme	densité
(1) Apatite	$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH}, \text{F}, \text{C})$	Le phosphore est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'apatite.	3.18
(2) Dolomite	$\text{Ca}_{0.63} \text{Mg}_{0.37} \text{CO}_3$ (analyse microsonde par Wyns, 2012)	Pour chaque échantillon 1 % en volume de dolomite est considéré arbitrairement (pour les échantillons F-HEI seulement, l'arène granitique contenant très peu de Ca).	2.8
(3) Illite	$\text{Si}_{3.5} \text{Al}_{2.3} \text{Mg}_{0.25} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{K}_{0.6}$ (issue de la base de données KIRMAT)	La proportion de magnésium est ajustée pour que les rapports des fractions volumiques des différent types d'argiles (illite, smectite et kaolinite) soient les mêmes dans la roche totale que ceux calculés par l'analyse semi-quantitative de la fraction fine.	2.795
(4) Montmorillonite	$\text{Si}_{3.83} \text{Al}_{1.84} \text{Mg}_{0.38} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{K}_{0.4}$ (issue de la base de données KIRMAT)	La proportion de magnésium est ajusté pour que les rapports des fractions volumiques des différent types d'argiles (illite, smectite et kaolinite) soient les mêmes dans la roche totale que ceux calculés par l'analyse semi-quantitative de la fraction fine.	2.5
(5) Biotite	$(\text{Si}_{3.004} \text{Al}_{0.996}) (\text{Al}_{0.256} \text{Fe}_{0.995} \text{Mg}_{1.506} \text{Mn}_{0.022} \text{Ti}_{0.228}) \text{O}_{10} \text{K}_{0.871} \text{Ca}_{0.05} \text{Na}_{0.016} (\text{OH})_{1.9} \text{F}_{0.1}$ (analyse microsonde par Wyns, 2012, similaire à la composition calculée par séparation minéralogique Gagny, 1968)	Le reste de magnésium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans la biotite.	3
(6) Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Le reste de sodium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'albite.	2.645
(7) Feldspath K	KAlSi_3O_8	Le reste de potassium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans le feldspath potassique.	2.57
(8) Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Le reste de calcium est considéré comme l'élément limitant et entièrement intégré dans l'anorthite.	2.76
(9) Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Reste d'aluminium sous forme Al_2O_3 .	2.55
(10) Quartz	SiO_2	Le reste de silice constitue la proportion de quartz.	2.65
(11) Hématite	Fe_2O_3	Le reste de fer constitue la proportion d'hématite.	5.24

ANNEX 3: chemical and isotopic composition of Ringelbach water samples.

- **(a)** Major element concentrations of the F-HEI2, F-HEI and F-HUR borehole waters, and spring waters. The alkalinity was titrated using a Mettler DL40GP Memotitrator. The Na, K, Ca and Mg concentrations were measured by flame atomic absorption spectrometry using a Perkin–Elmer 430 spectrometer, and the Cl, NO₃ and SO₄ concentrations were measured using a Dionex Ion Chromatograph. The cation and anion measurements had a 0.1 µmol L⁻¹ detection limit and an accuracy better than 2 %. For each analysis, the ionic balance was better than 5%.
- **(b)** Typology of different springs and rivers sampled in the Ringelbach catchment and their altitude.
- **(c)** Major element concentrations of the spring waters.
- **(d)** Major element concentrations of the rainwater (A. Probst, personal communication).
- **(e)** U and Sr concentrations and isotopic compositions of the borehole waters and spring waters. For the isotopic analyses, the total procedural U and Sr blanks are less than 40 pg and <1 ng, respectively, which are negligible compared with the 10-50 ng U and minimum 1500 ng Sr of the processed samples. Reproducibility of the analyses was tested by regular analysis of the HU1 standard for 5-100 ng U and of the SRM987 for ~200 ng Sr, which provided a mean value of 1.000±0.005 (2σ, N = 105) and 0.71026±3 (2σ, N = 33) during the course of the measurements (2005-2010).
- **(f)** Measurements of trace elements by ICP-AES for borehole waters.
- **(g)** Granitic springs water temperature (°C) as a function of the date.

ANNEXE

ANNEX 3a: Major element concentrations of the F-HEI2, F-HEI and F-HUR borehole waters, and spring waters. The alkalinity was titrated using a Mettler DL40GP Memotitrator. The Na, K, Ca and Mg concentrations were measured by flame atomic absorption spectrometry using a Perkin–Elmer 430 spectrometer, and the Cl, NO₃ and SO₄ concentrations were measured using a Dionex Ion Chromatograph. The cation and anion measurements had a 0.1 µmol L⁻¹ detection limit and an accuracy better than 2 %. For each analysis, the ionic balance was better than 5 %.

Sampling date	depth (meters)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
F-HUR (7°07'25,180" E / 48°04'54,700" N)															
14/10/2008	63	208.9	8.20	2.360	<0,001	0.302	0.112	0.560	0.540	0.096	0.046	0.024	<0,001	0.256	0.40
14/10/2008	75	210.8	8.19	2.360	<0,001	0.256	0.109	0.56	0.540	0.091	0.042	0.021	<0,001	0.256	0.29
14/10/2008	90	214.9	8.22	2.480	<0,001	0.270	0.108	0.61	0.535	0.092	0.040	0.013	<0,001	0.257	0.29
14/10/2008	120	277.0	8.35	3.320	<0,001	0.320	0.120	0.84	0.715	0.089	0.015	0.036	<0,001	0.229	0.41
14/10/2008	140	285.0	8.33	3.360	<0,001	0.318	0.120	0.850	0.720	0.089	0.013	0.037	<0,001	0.230	0.45
07/07/2009	61	221.6	8.01	2.500	<0,001	0.249	0.104	0.614	0.563	0.087	0.056	0.016	<0,001	0.270	0.23
07/07/2009	75	222.0	8.10	2.510	<0,001	0.247	0.099	0.618	0.558	0.083	0.054	0.016	<0,001	0.271	0.15
07/07/2009	90	219.8	8.10	2.540	<0,001	0.247	0.101	0.621	0.556	0.085	0.051	0.016	<0,001	0.272	0.15
07/07/2009	120	229.8	8.15	2.630	<0,001	0.273	0.096	0.673	0.555	0.085	0.048	0.026	<0,001	0.253	0.17
07/07/2009	140	242.0	8.08	2.760	<0,001	0.283	0.100	0.717	0.574	0.086	0.040	0.029	<0,001	0.246	0.26
13/10/2010	65	208.8	8.35	2.36	<0,001	0.228	0.095	0.580	0.505	0.072	0.045	0.026	<0,001	0.259	<0,56
13/10/2010	75	208.6	8.32	2.37	<0,001	0.226	0.094	0.563	0.515	0.071	0.046	0.025	<0,001	0.259	<0,56
13/10/2010	90	216.7	8.37	2.50	<0,001	0.251	0.090	0.623	0.536	0.072	0.045	0.021	0.008	0.264	<0,56
13/10/2010	105	222.6	8.32	2.56	<0,001	0.253	0.090	0.651	0.555	0.073	0.046	0.032	<0,001	0.248	<0,56
3/10/2010	120	221.4	8.44	2.63	<0,001	0.258	0.090	0.655	0.540	0.075	0.046	0.032	0.007	0.245	<0,56
13/10/2010	140	223.7	8.43	2.63	<0,001	0.259	0.090	0.662	0.504	0.074	0.046	0.032	<0,001	0.245	<0,56

ANNEX 3a: Major element concentrations of the F-HEI2, F-HEI and F-HUR borehole waters, and spring waters. The alkalinity was titrated using a Mettler DL40GP Memotitrator. The Na, K, Ca and Mg concentrations were measured by flame atomic absorption spectrometry using a Perkin–Elmer 430 spectrometer, and the Cl, NO₃ and SO₄ concentrations were measured using a Dionex Ion Chromatograph. The cation and anion measurements had a 0.1 µmol L⁻¹ detection limit and an accuracy better than 2 %. For each analysis, the ionic balance was better than 5 %.

Sampling date	depth (meters)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
F-HEI2 (7°07'00,491" E / 48°05'04,067" N)															
10/06/2008	47	26.9	6.70	0.034	<0,001	0.059	0.031	0.015	0.046	0.058	0.018	0.050	0.0010	0.099	0.55
10/06/2008	55	26.4	6.50	0.033	<0,001	0.058	0.030	0.015	0.046	0.057	0.018	0.050	<0,001	0.098	0.49
14/10/2008	48	24.9	6.72	0.056	<0,001	0.065	0.033	0.014	0.048	0.056	0.019	0.043	<0,001	0.106	0.48
14/10/2008	55	24.9	6.63	0.056	<0,001	0.065	0.032	0.014	0.048	0.055	0.020	0.042	<0,001	0.106	0.66
07/07/2009	48	24.5	6.30	0.044	<0,001	0.059	0.033	0.015	0.045	0.057	0.020	0.042	<0,001	0.105	0.42
07/07/2009	55	24.2	6.31	0.042	<0,001	0.057	0.031	0.014	0.044	0.055	0.019	0.042	<0,001	0.106	0.42
12/10/2010	50	26.0	6.30	0.06	<0,001	0.058	0.034	0.020	0.043	0.054	0.019	0.039	<0,001	0.109	<0,56
12/10/2010	55	26.0	6.32	0.066	<0,001	0.060	0.034	0.019	0.044	0.057	0.019	0.039	<0,001	0.109	<0,56

ANNEX 3a: Major element concentrations of the F-HEI2, F-HEI and F-HUR borehole waters, and spring waters. The alkalinity was titrated using a Mettler DL40GP Memotitrator. The Na, K, Ca and Mg concentrations were measured by flame atomic absorption spectrometry using a Perkin–Elmer 430 spectrometer, and the Cl, NO₃ and SO₄ concentrations were measured using a Dionex Ion Chromatograph. The cation and anion measurements had a 0.1 µmol L⁻¹ detection limit and an accuracy better than 2 %. For each analysis, the ionic balance was better than 5 %.

Sampling date	depth (meters)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
F-HEI (7°07'00,196" E / 48°05'04,038" N)															
14/05/2008	100	87.0	7.57	0.827	<0,001	0.054	0.054	0.119	0.292	0.043	0.029	0.010	0.003	0.155	0.21
14/05/2008	138	91.5	7.65	0.877	<0,001	0.052	0.053	0.120	0.318	0.042	0.028	0.012	0.003	0.161	0.14
14/05/2008	140	108.0	7.65	1.070	<0,001	0.057	0.057	0.120	0.409	0.042	<0,001	0.021	<0,001	0.174	0.26
10/06/2008	140	106	7.61	0.964	<0,001	0.073	0.087	0.113	0.346	0.045	0.030	0.031	0.0030	0.164	0.29
14/10/2008	140	87.9	7.74	0.900	<0,001	0.065	0.068	0.115	0.322	0.045	0.027	0.011	<0,001	0.155	0.32
07/07/2009	140	89.6	7.57	0.906	<0,001	0.058	0.061	0.121	0.320	0.042	0.028	0.011	<0,001	0.154	0.20
11/10/2010	140	83.7	7.71	0.85	<0,001	0.057	0.056	0.119	0.285	0.042	0.028	0.011	0.007	0.152	<0,56
11/10/2010	140	85.5	7.52	0.90	<0,001	0.055	0.058	0.117	0.307	0.043	0.027	0.012	0.007	0.156	<0,56
13/10/2010	96.5	81.1	7.59	0.80	<0,001	0.053	0.052	0.116	0.257	0.041	0.027	0.010	0.006	0.154	1.24
13/10/2010	96.5	80.9	7.63	0.80	0.011	0.053	0.049	0.117	0.267	0.040	0.024	0.010	0.007	0.154	<0,56
13/10/2010	96.5	80.9	7.74	0.80	<0,001	0.052	0.049	0.119	0.271	0.040	0.028	0.010	0.007	0.156	0.76

ANNEX 3b: typology of different springs and rivers sampled in the Ringelbach catchment and their altitude.

SITE	Z captage (m)	Localisation
ruisseaux		
RLIM	750	Ruisseau station LIM nimétrique
RPC	779.5	Ruisseau Puits Cabane
RCAM	768.5	Ruisseau Cl ôture AM ont
RHM	792	Ruisseau Hurlin Muret
RHC	836	Ruisseau Hurlin Chemin
RVP	795.5	Ruisseau Vallon Pont
sources ruisseaux		
SRP	796.5	Source Ruisseau Puits
SRH	879	Source Ruisseau Hurlin
SPV	866	Source Pierrier Vallon
SRV	878.5	Source Ruisseau Vallon
autres sources et sourcins:		
SPUI	801	Source PUI ts
SP2M	832	Source Puits 2 Maisons
SH	915.4	Source Hurlin
SCGR	946	Source Chemin GR
SHOU	852.1	Sourcin HOU x
SAH	854.5	Source Abreuvoir versant Hurlin
SCPH	826.3	Source Coin Parcellaire Hurlin
SHEI	881.3	Source HEI denkopf
SCR	857.8	Sourcin Chemin Roehner
SCB	787.8	Sourcin Chemin Bas

SITE	Z captage (m)	Localisation
sites autour du bassin		
sources versant Bunker (SSW-E):		
SCLS	750	Source Chemin Limni Sud
SCLA	755	Source Chemin Limni Abreuvoir
SKIB	770	Source KIB emaettle
SBUR	800	Source BUR nenmatt
SEBU	898.7	Source Est Bunker
STOR	925.9	Sourcin TOR
STOB	931	Source TOR Baignoire
sources versant Geisberg (SW-NE)		
SFAG	752.2	Source Ferme Auberge Geisberg
SPFR	762.8	Source Pré Fauche Dany Roess
SGRG	754.7	Source Grange Ruine Geisberg
SROE	775.3	Source RO Ess
SSMG	769.2	Source Station Météo Geisberg
S2CL	756	Sourcin 2 Chemins Limni
SCLW	766	Sourcin Chemin Limni West
SFRF	794.1	Source FR itsch tuyau Fonte
SFRP	794.1	Source FR itsch tuyau Plastique
SFR	794.1	Source FR itsch réservoir
SGEI	810.2	Source replat GE isberg
SGAH	848	Source Geisberg Abri Haut
SGRD	842.2	Source Geisberg Route D 48
SWET	875	Sourcin WET tstein
SMAD	873	Source MAD elon
SSOL	865	Source SOL ange
autres sites à Soutzeren		
SUGW	690	Source Unter er Geisberg Weg
SOUL	520	Source SOUL tzeren n° 10

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SRV (7°07'02,867" / E48°04'57,986" N)															
sampling date	Discharge (L s ⁻¹)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH4 ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	0.0417	21.4	6.43	0.055	<0,001	0.051	0.024	0.014	0.043	0.048	0.010	0.034	<0,001	0.095	1.06
08/03/2002	0.8800	27.4	5.91	0.013	<0,001	0.061	0.032	0.019	0.054	0.063	0.016	0.071	<0,001	0.083	0.81
18/12/2003	0.0083	24.0	6.51	0.055	<0,001	0.058	0.022	0.019	0.051	0.088	<0,001	0.031	<0,001	0.092	3.06
05/10/2004	0.0107	17.4	6.44	0.056	<0,001	0.052	0.010	0.012	0.038	0.040	0.001	0.034	<0,001	0.094	0.74
22/11/2004	0.0783	20.6	6.39	0.030	<0,001	0.053	0.026	0.014	0.044	0.061	0.012	0.043	<0,001	0.094	0.98
20/12/2004	0.1325	20.0	6.11	0.031	<0,001	0.056	0.027	0.014	0.045	0.058	0.013	0.048	<0,001	0.093	0.97
24/01/2005	0.4000	24.2	6.12	0.021	<0,001	0.061	0.031	0.018	0.054	0.065	0.015	0.066	<0,001	0.089	0.79
24/02/2005	0.4400	26.9	6.40	0.027	<0,001	0.062	0.032	0.018	0.055	0.064	0.015	0.067	<0,001	0.087	0.84
18/03/2005	0.6500	26.7	6.33	0.026	<0,001	0.062	0.032	0.018	0.054	0.063	0.014	0.067	<0,001	0.088	0.96
28/04/2005	0.2333	25.0	6.58	0.040	<0,001	0.058	0.03	0.017	0.050	0.060	0.015	0.055	<0,001	0.092	0.68
25/05/2005	0.2167	24.7	6.34	0.036	<0,001	0.056	0.029	0.016	0.049	0.057	0.015	0.054	<0,001	0.091	0.72
21/06/2005	0.1425	22.9	6.51	0.032	<0,001	0.055	0.025	0.015	0.046	0.052	0.011	0.048	<0,001	0.094	0.69
23/07/2005	0.0667	20.9	6.63	0.042	<0,001	0.053	0.017	0.015	0.044	0.046	0.011	0.043	<0,001	0.095	0.65
30/08/2005	0.0321	19.4	6.48	0.055	<0,001	0.053	0.017	0.014	0.042	0.047	0.006	0.038	<0,001	0.096	0.72
30/09/2005	0.0230	16.8	6.44	0.040	<0,001	0.051	0.016	0.011	0.033	0.051	0.004	0.033	<0,001	0.094	0.85
25/10/2005	0.0203	16.5	6.47	0.038	<0,001	0.050	0.019	0.011	0.031	0.047	0.002	0.032	<0,001	0.095	1
24/11/2005	0.0131	16.4	6.52	0.046	<0,001	0.050	0.018	0.011	0.031	0.045	0.002	0.030	<0,001	0.095	0.91
27/12/2005	0.0105	18.2	6.51	0.050	<0,001	0.051	0.019	0.013	0.036	0.053	<0,001	0.032	<0,001	0.097	1.54
27/01/2006	0.0172	18.9	6.52	0.046	<0,001	0.053	0.021	0.013	0.037	0.052	0.003	0.035	<0,001	0.095	1.31
23/02/2006	0.0357	24.1	6.40	0.029	<0,001	0.061	0.028	0.015	0.046	0.063	0.010	0.055	<0,001	0.09	0.94
10/03/2006	-	30.7	5.48	0.006	<0,001	0.072	0.032	0.019	0.051	0.077	0.013	0.077	<0,001	0.08	1.53
25/03/2006	-	29.8	5.76	0.011	<0,001	0.065	0.033	0.020	0.055	0.067	0.013	0.078	<0,001	0.083	1.3
14/04/2006	-	27.6	6.33	0.024	<0,001	0.063	0.032	0.019	0.052	0.067	0.016	0.068	<0,001	0.085	0.93
23/05/2006	-	23.4	6.33	0.041	<0,001	0.058	0.031	0.016	0.047	0.056	0.017	0.051	<0,001	0.092	0.67
23/06/2006	-	21.7	6.48	0.048	<0,001	0.056	0.027	0.015	0.044	0.051	0.012	0.045	<0,001	0.093	0.58
21/07/2006	-	20.7	6.20	0.039	<0,001	0.055	0.018	0.014	0.043	0.047	0.016	0.041	<0,001	0.094	0.62
31/08/2006	-	21.0	6.23	0.047	<0,001	0.052	0.025	0.014	0.042	0.048	0.014	0.038	<0,001	0.094	0.86
28/09/2006	-	25.0	5.94	0.041	<0,001	0.058	0.03	0.016	0.048	0.058	0.017	0.051	<0,001	0.095	0.93

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SH (7°07'15,787" E / 48°04'49,109" N)														
sampling date	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	31.7	6.73	0.127	<0,001	0.101	0.040	0.032	0.048	0.042	0.056	0.027	<0,001	0.172	0.93
08/03/2002	25.8	6.38	0.074	<0,001	0.080	0.033	0.028	0.040	0.045	0.072	0.025	0.001	0.131	0.97
05/10/2004	33.9	6.99	0.171	<0,001	0.116	0.037	0.037	0.056	0.046	0.071	0.022	<0,001	0.196	0.79
22/11/2004	34.0	6.95	0.108	<0,001	0.106	0.046	0.039	0.057	0.064	0.122	0.022	<0,001	0.173	0.78
20/12/2004	29.9	6.57	0.108	<0,001	0.103	0.043	0.037	0.054	0.059	0.106	0.021	<0,001	0.168	1.31
24/01/2005	28.2	6.68	0.094	<0,001	0.096	0.04	0.035	0.050	0.060	0.101	0.021	<0,001	0.152	0.97
24/02/2005	33.2	6.71	0.097	<0,001	0.100	0.042	0.036	0.053	0.065	0.113	0.022	<0,001	0.152	0.81
18/03/2005	30.9	6.75	0.110	<0,001	0.095	0.04	0.033	0.048	0.050	0.092	0.022	<0,001	0.161	0.87
28/04/2005	33.9	6.79	0.100	<0,001	0.099	0.042	0.036	0.052	0.061	0.109	0.022	0.001	0.158	0.75
25/05/2005	33.7	6.65	0.098	<0,001	0.100	0.043	0.036	0.052	0.059	0.105	0.022	<0,001	0.156	0.77
21/06/2005	36.7	6.78	0.126	<0,001	0.110	0.046	0.040	0.058	0.065	0.108	0.023	<0,001	0.183	0.75
25/10/2005	36.5	7.05	0.131	<0,001	0.110	0.05	0.040	0.059	0.068	0.115	0.021	<0,001	0.176	0.73
23/02/2006	32.7	6.62	0.102	<0,001	0.096	0.043	0.034	0.050	0.059	0.111	0.018	<0,001	0.151	0.83
10/03/2006	20.6	6.83	0.064	<0,001	0.069	0.027	0.020	0.029	0.030	0.065	0.013	0.001	0.101	1.31
25/03/2006	31.1	6.77	0.077	<0,001	0.088	0.037	0.033	0.047	0.056	0.115	0.016	0.001	0.123	1.03
14/04/2006	32.5	6.83	0.083	<0,001	0.091	0.037	0.036	0.050	0.062	0.118	0.019	<0,001	0.128	1.11
23/05/2006	31.3	6.91	0.143	<0,001	0.105	0.029	0.036	0.053	0.058	0.070	0.021	<0,001	0.161	0.97
23/06/2006	34.0	7.07	0.196	<0,001	0.107	0.038	0.043	0.061	0.058	0.057	0.019	<0,001	0.16	1.47
31/08/2006	29.8	6.94	0.182	<0,001	0.104	0.022	0.036	0.055	0.055	0.027	0.018	<0,001	0.135	1.23
28/09/2006	31.0	6.76	0.142	<0,001	0.096	0.034	0.034	0.051	0.058	0.065	0.018	<0,001	0.143	1

ANNEXE

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SRH (7°07'11,622" E / 48°04'49,361" N)														
sampling date	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH4 ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	29.3	6.90	0.148	<0,001	0.095	0.041	0.030	0.043	0.032	0.039	0.025	0.001	0.179	0.83
08/03/2002	22.5	6.41	0.089	<0,001	0.076	0.032	0.024	0.033	0.032	0.043	0.023	0.001	0.136	1.02
05/10/2004	27.5	6.97	0.159	<0,001	0.101	0.033	0.030	0.042	0.034	0.033	0.023	<0,001	0.189	0.93
22/11/2004	27.2	6.87	0.120	<0,001	0.094	0.039	0.031	0.044	0.045	0.068	0.022	<0,001	0.165	0.93
20/12/2004	24.6	6.65	0.116	<0,001	0.091	0.037	0.029	0.041	0.041	0.060	0.021	<0,001	0.16	1.07
24/01/2005	23.6	6.84	0.105	<0,001	0.085	0.034	0.027	0.038	0.040	0.052	0.020	<0,001	0.15	1.07
24/02/2005	26.1	6.81	0.114	<0,001	0.087	0.036	0.028	0.040	0.042	0.060	0.021	<0,001	0.151	1.04
18/03/2005	24.0	6.81	0.110	<0,001	0.081	0.033	0.026	0.037	0.036	0.050	0.020	<0,001	0.141	1.04
28/04/2005	27.0	6.91	0.129	<0,001	0.088	0.036	0.029	0.042	0.038	0.051	0.022	0.001	0.155	0.85
25/05/2005	26.5	6.90	0.144	<0,001	0.089	0.035	0.029	0.041	0.036	0.036	0.021	<0,001	0.154	0.95
21/06/2005	27.0	6.92	0.155	<0,001	0.095	0.032	0.031	0.043	0.038	0.028	0.022	<0,001	0.167	0.83
23/07/2005	28.6	6.75	0.150	<0,001	0.098	0.037	0.032	0.044	0.039	0.042	0.023	<0,001	0.175	0.77
30/08/2005	27.1	6.87	0.161	<0,001	0.100	0.033	0.031	0.044	0.036	0.035	0.023	<0,001	0.185	0.97
30/09/2005	28.9	6.93	0.155	<0,001	0.102	0.039	0.032	0.045	0.040	0.051	0.022	0.001	0.187	0.76
25/10/2005	29.0	6.90	0.155	<0,001	0.099	0.041	0.033	0.046	0.043	0.055	0.020	<0,001	0.178	0.79
24/11/2005	29.2	6.91	0.143	<0,001	0.100	0.04	0.032	0.044	0.043	0.063	0.022	<0,001	0.188	0.69
27/12/2005	27.0	6.82	0.130	<0,001	0.093	0.038	0.029	0.040	0.040	0.054	0.021	<0,001	0.179	0.84
27/01/2006	27.1	6.88	0.121	<0,001	0.091	0.037	0.029	0.040	0.040	0.063	0.021	<0,001	0.174	0.8
23/02/2006	25.5	6.81	0.113	<0,001	0.085	0.035	0.026	0.037	0.036	0.060	0.018	0.001	0.152	1.06
10/03/2006	20.0	6.58	0.091	<0,001	0.071	0.025	0.021	0.029	0.026	0.041	0.015	0.001	0.117	1.47
25/03/2006	25.2	6.47	0.103	<0,001	0.082	0.032	0.027	0.036	0.038	0.064	0.017	0.001	0.131	1.16
14/04/2006	26.6	6.70	0.108	<0,001	0.086	0.035	0.029	0.040	0.043	0.063	0.019	<0,001	0.134	1.33
23/05/2006	26.5	6.63	0.136	<0,001	0.090	0.034	0.030	0.042	0.039	0.049	0.021	<0,001	0.16	0.89
23/06/2006	26.2	6.81	0.139	<0,001	0.093	0.033	0.030	0.042	0.040	0.045	0.021	<0,001	0.164	0.85
21/07/2006	31.9	6.77	0.160	<0,001	0.097	0.058	0.036	0.047	0.050	0.055	0.022	0.002	0.222	1.12
31/08/2006	29.5	6.53	0.144	<0,001	0.098	0.039	0.033	0.046	0.044	0.060	0.019	0.001	0.161	0.98
28/09/2006	28.0	6.56	0.153	<0,001	0.094	0.037	0.031	0.042	0.035	0.052	0.017	0.001	0.153	1.05

ANNEXE

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SAH (7°07'06,571" E / 48°04'51,283" N)														
sampling date	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	59.7	7.10	0.466	<0,001	0.110	0.053	0.081	0.153	0.040	0.029	0.040	0.001	0.232	0.47
08/03/2002	28.4	6.76	0.162	<0,001	0.088	0.036	0.030	0.054	0.032	0.026	0.032	0.001	0.180	1.03
05/10/2004	67.5	7.39	0.642	<0,001	0.116	0.054	0.101	0.194	0.039	0.011	0.037	<0,001	0.230	0.68
18/03/2005	32.2	7.16	0.201	<0,001	0.088	0.039	0.035	0.066	0.040	0.024	0.030	0.001	0.196	0.91
28/04/2005	36.6	7.04	0.238	<0,001	0.093	0.041	0.041	0.076	0.042	0.023	0.032	0.001	0.204	0.77
25/05/2005	35.1	6.96	0.233	<0,001	0.095	0.04	0.040	0.075	0.039	0.017	0.032	0.001	0.203	0.7
21/06/2005	40.9	7.11	0.303	<0,001	0.099	0.042	0.050	0.095	0.042	0.011	0.033	<0,001	0.217	0.59
23/07/2005	50.1	7.05	0.395	<0,001	0.107	0.046	0.065	0.126	0.041	0.015	0.035	0.001	0.226	0.5
30/08/2005	58.9	7.32	0.523	<0,001	0.113	0.051	0.085	0.160	0.040	0.012	0.036	<0,001	0.231	0.54
30/09/2005	65.7	7.42	0.591	<0,001	0.115	0.054	0.096	0.184	0.041	0.018	0.037	0.001	0.233	0.51
25/10/2005	50.5	7.43	0.425	<0,001	0.110	0.051	0.070	0.134	0.040	0.023	0.034	0.001	0.23	0.5
24/11/2005	58.0	7.47	0.503	<0,001	0.111	0.052	0.083	0.159	0.041	0.025	0.036	0.001	0.234	0.39
27/12/2005	61.0	7.42	0.526	<0,001	0.107	0.054	0.088	0.171	0.041	0.025	0.036	0.001	0.234	0.52
27/01/2006	39.1	7.38	0.276	<0,001	0.093	0.043	0.047	0.089	0.037	0.027	0.031	0.001	0.221	0.65
23/02/2006	29.8	7.08	0.184	<0,001	0.086	0.038	0.031	0.058	0.036	0.024	0.027	0.001	0.2	0.87
10/03/2006	27.8	6.92	0.126	<0,001	0.085	0.036	0.027	0.048	0.049	0.032	0.029	0.001	0.176	1.35
25/03/2006	28.5	6.98	0.168	<0,001	0.086	0.037	0.029	0.052	0.037	0.024	0.026	0.001	0.184	0.94
14/04/2006	30.1	7.10	0.184	<0,001	0.089	0.038	0.032	0.057	0.036	0.023	0.029	0.001	0.181	1.02
23/05/2006	35.8	6.80	0.257	<0,001	0.095	0.041	0.043	0.078	0.038	0.015	0.032	0.001	0.204	0.77
23/06/2006	37.7	7.03	0.286	<0,001	0.097	0.042	0.047	0.086	0.038	0.015	0.033	0.001	0.212	0.71
21/07/2006	47.1	6.90	0.369	<0,001	0.105	0.048	0.062	0.116	0.040	0.022	0.034	0.001	0.168	0.57
31/08/2006	39.5	6.81	0.284	<0,001	0.100	0.043	0.047	0.089	0.037	0.024	0.031	0.001	0.215	0.62
28/09/2006	35.2	6.60	0.242	<0,001	0.099	0.04	0.039	0.072	0.036	0.026	0.026	0.001	0.202	0.78

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SP2M (7°07'05,448" E / 48°04'47,413" N)															
sampling date	Discharge (L s ⁻¹)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	0.1383	39.8	6.93	0.292	<0,001	0.114	0.053	0.049	0.072	0.023	0.032	0.023	0.001	0.210	0.51
18/12/2003	0.1317	39.0	7.09	0.306	<0,001	0.113	0.053	0.049	0.071	0.029	0.012	0.022	<0,001	0.208	0.63
05/10/2004	0.1000	39.8	6.97	0.312	<0,001	0.116	0.053	0.051	0.075	0.027	0.038	0.020	<0,001	0.213	0.49
22/11/2004	0.2900	33.6	7.26	0.261	<0,001	0.109	0.050	0.043	0.064	0.030	0.036	0.018	<0,001	0.197	0.77
20/12/2004	0.3150	31.6	6.97	0.261	<0,001	0.108	0.049	0.043	0.065	0.031	0.038	0.018	<0,001	0.199	0.63
24/01/2005	0.5600	27.9	7.12	0.219	<0,001	0.100	0.045	0.037	0.056	0.029	0.035	0.017	<0,001	0.19	0.73
24/02/2005	0.4267	30.8	7.16	0.221	<0,001	0.098	0.045	0.036	0.054	0.029	0.032	0.018	<0,001	0.188	0.74
18/03/2005	0.3800	32.8	7.3	0.234	<0,001	0.108	0.05	0.040	0.061	0.030	0.040	0.019	<0,001	0.193	0.75
28/04/2005	0.3080	32.7	7.19	0.232	<0,001	0.099	0.045	0.039	0.058	0.029	0.035	0.019	0.001	0.192	0.63
25/05/2005	0.3400	32.7	7.35	0.236	<0,001	0.101	0.045	0.039	0.059	0.029	0.028	0.018	<0,001	0.192	0.7
21/06/2005	0.1900	34.6	7.39	0.266	<0,001	0.106	0.047	0.042	0.063	0.028	0.023	0.018	<0,001	0.199	0.65
23/07/2005	0.1283	36.9	7.38	0.277	<0,001	0.111	0.05	0.046	0.069	0.028	0.033	0.019	0.001	0.205	0.55
30/08/2005	0.1083	37.4	7.43	0.307	<0,001	0.113	0.051	0.049	0.073	0.027	0.031	0.019	<0,001	0.21	0.57
30/09/2005	0.1150	38.9	7.34	0.313	<0,001	0.118	0.054	0.051	0.076	0.028	0.034	0.019	0.001	0.212	0.35
25/10/2005	0.1617	37.3	7.21	0.315	<0,001	0.117	0.052	0.049	0.072	0.028	0.027	0.018	<0,001	0.207	0.56
24/11/2005	0.1333	38.0	7.37	0.312	<0,001	0.116	0.054	0.049	0.073	0.029	0.033	0.019	<0,001	0.21	0.46
27/12/2005	0.1800	36.8	7.39	0.297	<0,001	0.111	0.052	0.047	0.068	0.030	0.026	0.019	<0,001	0.209	0.6
27/01/2006	0.2250	34.4	7.32	0.264	<0,001	0.105	0.049	0.043	0.062	0.028	0.032	0.018	0.001	0.203	0.58
23/02/2006	0.4900	32.0	7.25	0.231	<0,001	0.098	0.047	0.038	0.057	0.027	0.038	0.017	0.001	0.191	0.72
10/03/2006	2.0248	29.4	6.98	0.178	<0,001	0.087	0.041	0.033	0.050	0.028	0.045	0.018	0.001	0.165	1.11
25/03/2006	0.8800	31.1	7.12	0.197	<0,001	0.093	0.043	0.036	0.053	0.029	0.049	0.017	0.001	0.183	0.77
14/04/2006	0.7200	29.4	7.04	0.192	<0,001	0.095	0.042	0.033	0.049	0.029	0.040	0.017	<0,001	0.181	0.97
23/05/2006	0.2125	32.5	6.98	0.249	<0,001	0.103	0.047	0.041	0.060	0.027	0.034	0.018	<0,001	0.194	0.66
23/06/2006	0.2433	32.6	7.18	0.257	<0,001	0.104	0.046	0.041	0.060	0.027	0.029	0.017	<0,001	0.197	0.65
21/07/2006	0.1560	35.6	7.23	0.273	<0,001	0.108	0.049	0.045	0.066	0.026	0.034	0.018	<0,001	0.202	0.57
31/08/2006	0.3080	37.1	7.19	0.288	<0,001	0.112	0.051	0.046	0.071	0.028	0.036	0.017	0.001	0.2	0.62
28/09/2006	0.6667	35.8	7.04	0.273	<0,001	0.109	0.049	0.042	0.064	0.027	0.037	0.015	0.001	0.193	0.68

ANNEXE

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SPUI (7°07'00,995" E / 48°04'44,929" N)															
sampling date	Discharge (L s ⁻¹)	Conductivity 20°C (µS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH4 ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	0.1467	50.0	7.04	0.394	<0,001	0.113	0.061	0.071	0.105	0.027	0.024	0.030	0.001	0.212	0.49
08/03/2002	2.5000	35.7	7.21	0.262	<0,001	0.100	0.051	0.050	0.069	0.028	0.026	0.028	0.001	0.193	0.62
18/12/2003	0.0525	56.9	7.35	0.476	<0,001	0.117	0.066	0.085	0.126	0.029	0.023	0.030	<0,001	0.209	0.80
05/10/2004	0.0833	52.4	7.22	0.447	<0,001	0.117	0.065	0.076	0.117	0.029	0.032	0.028	<0,001	0.212	0.42
22/11/2004	0.3267	42.6	7.31	0.363	<0,001	0.111	0.058	0.063	0.095	0.030	0.025	0.026	<0,001	0.205	0.57
20/12/2004	0.3600	39.9	7.11	0.371	<0,001	0.111	0.058	0.065	0.096	0.034	0.013	0.027	<0,001	0.205	1.11
24/01/2005	0.9700	35.9	7.24	0.308	<0,001	0.105	0.053	0.056	0.081	0.035	0.024	0.025	<0,001	0.2	0.64
24/02/2005	1.0625	40.4	7.25	0.312	<0,001	0.107	0.055	0.054	0.080	0.035	0.025	0.027	<0,001	0.199	0.64
18/03/2005	0.6667	41.7	7.33	0.331	<0,001	0.105	0.056	0.058	0.086	0.034	0.026	0.027	<0,001	0.198	0.69
28/04/2005	0.6333	42.5	7.37	0.331	<0,001	0.106	0.056	0.058	0.085	0.034	0.025	0.026	0.001	0.203	0.59
25/05/2005	0.6000	42.4	7.38	0.330	<0,001	0.108	0.055	0.057	0.086	0.032	0.020	0.025	<0,001	0.202	0.64
21/06/2005	0.3167	44.6	7.35	0.368	<0,001	0.111	0.057	0.062	0.094	0.031	0.013	0.025	<0,001	0.208	0.64
23/07/2005	0.2089	47.9	7.31	0.392	<0,001	0.113	0.059	0.068	0.103	0.031	0.023	0.026	<0,001	0.211	0.49
30/08/2005	0.1533	49.0	7.39	0.433	<0,001	0.114	0.062	0.073	0.111	0.030	0.021	0.026	<0,001	0.212	0.49
30/09/2005	0.1200	50.7	7.42	0.434	<0,001	0.116	0.063	0.076	0.115	0.031	0.030	0.026	0.001	0.213	0.29
25/10/2005	0.1283	49.3	7.43	0.437	<0,001	0.116	0.062	0.075	0.112	0.031	0.024	0.025	<0,001	0.212	0.51
24/11/2005	0.0989	50.6	7.46	0.443	<0,001	0.116	0.064	0.077	0.116	0.030	0.030	0.026	<0,001	0.212	0.34
27/12/2005	0.1067	50.4	7.35	0.440	<0,001	0.114	0.064	0.075	0.113	0.031	0.024	0.026	<0,001	0.212	0.49
27/01/2006	0.1820	46.4	7.45	0.394	<0,001	0.109	0.06	0.066	0.101	0.030	0.024	0.024	0.001	0.21	0.53
23/02/2006	0.4900	40.6	7.32	0.325	<0,001	0.100	0.054	0.056	0.084	0.030	0.026	0.023	0.001	0.2	0.81
10/03/2006	2.5000	36.7	7.07	0.249	<0,001	0.092	0.05	0.048	0.068	0.039	0.023	0.028	0.001	0.182	0.98
25/03/2006	2.3500	38.9	7.08	0.281	<0,001	0.098	0.053	0.052	0.073	0.034	0.025	0.026	0.001	0.189	0.88
14/04/2006	2.0500	39.3	7.16	0.297	<0,001	0.103	0.053	0.053	0.074	0.033	0.023	0.025	<0,001	0.194	0.76
23/05/2006	0.5556	42.0	7.16	0.358	<0,001	0.109	0.057	0.060	0.088	0.031	0.021	0.024	<0,001	0.204	0.66
23/06/2006	0.3760	42.6	7.32	0.365	<0,001	0.111	0.056	0.061	0.090	0.031	0.020	0.024	<0,001	0.206	0.54
21/07/2006	0.2125	46.0	7.32	0.389	<0,001	0.112	0.059	0.066	0.100	0.030	0.023	0.024	<0,001	0.208	0.47
31/08/2006	0.2767	46.8	7.00	0.398	<0,001	0.113	0.059	0.067	0.101	0.028	0.025	0.023	0.001	0.208	0.58
28/09/2006	0.5867	45.9	7.00	0.380	<0,001	0.110	0.058	0.063	0.096	0.030	0.027	0.022	<0,001	0.205	0.67

ANNEX 3c: Major element concentrations of the spring waters.

Spring SCLS (7°06'52,366" E / 48°04'38,323" N)														
sampling date	Conductivity 20°C (μS cm ⁻¹)	pH	Alkalinity (méq L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	[PO ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[H ₄ SiO ₄] (mmol L ⁻¹)	NPOC (ppm C)
29/09/2001	54.8	7.18	0.421	<0,001	0.126	0.049	0.077	0.125	0.034	0.031	0.036	0.001	0.231	2.96
08/03/2002	36.6	6.93	0.257	<0,001	0.114	0.037	0.047	0.075	0.032	0.027	0.032	0.001	0.211	0.60
18/12/2003	58.5	7.34	0.482	<0,001	0.125	0.050	0.085	0.137	0.032	0.018	0.032	<0,001	0.228	0.53
05/10/2004	56.5	7.32	0.482	<0,001	0.127	0.050	0.082	0.137	0.034	0.030	0.032	<0,001	0.232	0.31
22/11/2004	49.1	7.44	0.412	<0,001	0.127	0.047	0.073	0.122	0.033	0.042	0.029	<0,001	0.229	0.49
20/12/2004	45.6	7.22	0.411	<0,001	0.125	0.046	0.073	0.121	0.037	0.042	0.030	<0,001	0.232	0.41
24/01/2005	40.4	7.32	0.349	<0,001	0.121	0.042	0.062	0.102	0.039	0.034	0.028	<0,001	0.227	0.45
24/02/2005	43.6	7.04	0.339	<0,001	0.121	0.043	0.058	0.097	0.042	0.032	0.030	0.001	0.226	0.51
18/03/2005	47.4	7.53	0.360	<0,001	0.122	0.044	0.063	0.105	0.039	0.032	0.030	0.001	0.228	0.46
28/04/2005	46.1	7.42	0.351	<0,001	0.123	0.045	0.061	0.101	0.041	0.034	0.031	0.001	0.23	0.53
25/05/2005	47.2	7.31	0.361	<0,001	0.124	0.044	0.061	0.104	0.040	0.028	0.030	0.001	0.229	0.52
21/06/2005	49.4	7.35	0.388	<0,001	0.128	0.046	0.066	0.112	0.040	0.026	0.030	<0,001	0.233	0.52
23/07/2005	52.2	7.32	0.416	<0,001	0.129	0.047	0.073	0.120	0.037	0.029	0.030	0.001	0.233	0.43
30/08/2005	53.6	7.45	0.453	<0,001	0.128	0.049	0.077	0.129	0.035	0.028	0.030	0.001	0.232	0.4
30/09/2005	54.8	7.46	0.465	<0,001	0.130	0.05	0.081	0.134	0.035	0.033	0.030	0.001	0.232	0.64
25/10/2005	54.6	7.38	0.473	<0,001	0.128	0.05	0.083	0.135	0.034	0.033	0.030	0.001	0.23	0.3
24/11/2005	55.7	7.52	0.485	<0,001	0.128	0.05	0.085	0.139	0.034	0.035	0.031	0.001	0.231	0.27
27/12/2005	56.5	7.35	0.486	<0,001	0.124	0.051	0.085	0.139	0.034	0.027	0.030	0.001	0.231	0.38
27/01/2006	54.0	7.33	0.459	<0,001	0.121	0.05	0.079	0.132	0.033	0.034	0.029	0.001	0.23	0.42
23/02/2006	48.2	7.41	0.389	<0,001	0.117	0.045	0.067	0.113	0.033	0.037	0.029	0.001	0.225	0.49
10/03/2006	42.6	6.96	0.313	<0,001	0.110	0.04	0.056	0.092	0.038	0.038	0.027	0.001	0.216	0.59
25/03/2006	42.6	7.11	0.309	<0,001	0.115	0.04	0.055	0.089	0.039	0.034	0.027	0.001	0.22	0.54
14/04/2006	42.1	7.25	0.302	<0,001	0.120	0.04	0.053	0.086	0.040	0.032	0.028	0.001	0.219	0.72
23/05/2006	45.5	7.08	0.365	<0,001	0.124	0.044	0.062	0.102	0.039	0.031	0.029	0.001	0.23	0.54
23/06/2006	47.3	7.26	0.390	<0,001	0.125	0.045	0.066	0.108	0.038	0.031	0.029	0.001	0.231	0.49
21/07/2006	50.9	7.20	0.416	<0,001	0.126	0.048	0.072	0.118	0.036	0.034	0.029	0.001	0.231	0.39
31/08/2006	52.2	7.12	0.430	<0,001	0.128	0.048	0.074	0.123	0.035	0.037	0.028	0.001	0.229	0.41
28/09/2006	51.8	6.98	0.421	<0,001	0.126	0.047	0.071	0.119	0.033	0.039	0.026	0.001	0.227	0.4

ANNEX 3d: Major element concentrations of the rainwater. The annual weighted mean concentrations of major elements in rainwater are calculated from weekly sampling during the 1990-97 periods (A. Probst, personal communication). The average rainwater concentration values during the period 1990-1997 are calculated by weighting the annual precipitations.

Hydrologic year	pH	[HCO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NH ₄ ⁺] (mmol L ⁻¹)	[Na ⁺] (mmol L ⁻¹)	[K ⁺] (mmol/L ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mmol L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	H ₄ SiO ₄ (mmol L ⁻¹)	Annual precipitation (mm yr ⁻¹)
1990-91	4.8	0.002	0.033	0.013	0.006	0.003	0.009	0.018	0.031	0.019	0.002	845
1991-92	4.8	0.004	0.028	0.011	0.005	0.002	0.008	0.015	0.026	0.015	0.001	1295
1992-93	4.8	0.003	0.034	0.012	0.005	0.003	0.007	0.017	0.027	0.016	0.001	1202
1993-94	5	0.006	0.032	0.013	0.005	0.002	0.009	0.017	0.022	0.014	0.001	1487
1994-95	5.1	0.006	0.031	0.014	0.004	0.003	0.008	0.019	0.023	0.013	0.001	1463
1995-96	4.9	0.008	0.048	0.009	0.005	0.002	0.008	0.013	0.035	0.017	0.001	917
1996-97	4.8	0.009	0.051	0.014	0.008	0.003	0.012	0.019	0.048	0.018	0.002	1191
Average values	4.9	0.006	0.036	0.012	0.005	0.002	0.008	0.017	0.029	0.016	0.001	1200

ANNEX 3e: U and Sr concentrations and isotopic compositions of the borehole waters and spring waters. For the isotopic analyses, the total procedural U and Sr blanks are less than 40 pg and < 1 ng, respectively, which are negligible compared with the 10-50 ng U and minimum 1500 ng Sr of the processed samples. Reproducibility of the analyses was tested by regular analysis of the HU1 standard for 5-100 ng U and of the SRM987 for ~200 ng Sr, which provided a mean value of 1.000 ± 0.005 (2σ , $N=105$) and 0.71026 ± 3 (2σ , $N=33$) during the course of the measurements (2005-2010).

Sampling date	depth (meters)	[Sr] (ppb)	[U] (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ mean	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	2σ mean
F-HEI							
14/05/2008	100	36.20	0.62	0.715492	0.000011	1.062	0.004
14/05/2008	138	30.10	0.58	0.715413	0.000013	1.058	0.004
14/05/2008	140	34.80	0.64	0.714799	0.000013	1.054	0.00325
10/06/2008	140	41.20	1.06	0.714649	0.000012	1.048	0.004
14/10/2008	140	34.00	0.71	0.715199	0.00001	1.044	0.004
07/07/2009	140	38.90	8.70	0.715466	0.000004	1.052	0.0040
F-HEI2							
10/06/2008	47	-	-	-	-	-	-
10/06/2008	55	8.66	0.01	0.716704	0.000013	1.314	0.004
14/10/2008	48	-	-	-	-	-	-
14/10/2008	55	7.61	0.01	0.716282	0.000011	1.355	0.003
07/07/2009	48	7.96	0.01	-	-	-	-
07/07/2009	55	7.98	0.01	-	-	-	-
F-HUR							
14/10/2008	63	216	120	0.713856	0.00013	1.177	0.004
14/10/2008	75	229	124	0.713577	0.000012	1.174	0.0045
14/10/2008	90	238	170	0.713233	0.000013	1.213	0.004
14/10/2008	120	305	193	0.713205	0.000013	1.500	0.0045
14/10/2008	140	300	180	0.71324	0.000014	1.497	0.005
07/07/2009	61	245	25.6	0.713576	0.000004	1.215	0.0040
07/07/2009	75	250	26.2	0.713456	0.000004	1.210	0.0045
07/07/2009	90	249	26.4	0.713409	0.000004	1.216	0.0040
07/07/2009	120	254	27.0	0.713101	0.000004	1.236	0.0040
07/07/2009	140	247	26.9	0.713206	0.000004	1.286	0.0045

ANNEX 3e: U and Sr concentrations and isotopic compositions of the spring waters.

Sampling date	[Sr] (ppb)	[U] (ppb)	87Sr/86Sr	2 σ -mean	(234U/238U)	2 σ -mean
SRV						
29/09/2001	8.18	0.03	-	-	-	-
05/10/2004	8.00	0.03	-	-	-	-
20/12/2004	9.00	0.16	-	-	-	-
24/01/2005	11.10	0.01	-	-	-	-
24/02/2005	11.70	0.00	-	-	-	-
18/03/2005	11.20	0.10	-	-	-	-
25/05/2005	9.53	0.01	0.718396	0.000012	-	-
21/06/2005	9.02	0.01	0.718356	0.000012	-	-
23/07/2005	8.66	0.01	0.718309	0.000012	-	-
30/08/2005	8.39	0.02	0.718259	0.000013	-	-
SH						
29/09/2001	10.70	0.03	-	-	-	-
08/03/2002	-	-	0.729254	0.000012	1.041	0.007
05/10/2004	14.00	0.08	0.729753	0.000013	1.084	0.003
22/11/2004	18.50	0.05	0.729719	0.000011	1.030	0.003
20/12/2004	14.00	0.04	-	-	-	-
24/01/2005	14.40	0.05	-	-	-	-
24/02/2005	16.30	0.07	-	-	-	-
18/03/2005	13.40	0.10	0.729599	0.000013	1.033	0.003
SRH						
29/09/2001	10.40	0.04	-	-	-	-
08/03/2002	9.64	0.01	0.730113	0.000015	1.032	0.003
05/10/2004	11.00	0.04	0.730196	0.000011	1.036	0.004
22/11/2004	13.00	0.04	0.730179	0.000012	1.034	0.003
20/12/2004	10.00	0.04	-	-	-	-
24/01/2005	9.44	0.04	-	-	-	-
24/02/2005	11.10	0.07	-	-	-	-
18/03/2005	9.11	0.07	0.730203	0.000013	1.034	0.005
SAH						
08/03/2002	-	-	0.725418	0.000023	1.123	0.003
05/10/2004	29.00	0.23	0.724099	0.000016	1.133	0.003
18/03/2005	11.10	0.14	0.724978	0.000012	1.125	0.003

ANNEX 3e: U and Sr concentrations and isotopic compositions of the spring waters.

Springs	Sampling date	[Sr] (ppb)	[U] (ppb)	87Sr/86Sr	2 σ -mean	(234U/238U)	2 σ -mean
SP2M							
SP2M	05/10/2004	14.00	0.41	0.730078	0.000012	1.154	0.004
SP2M	22/11/2004	14.70	0.19	0.730377	0.000010	1.143	0.003
SP2M	20/12/2004	11.00	0.33	-	-	-	-
SP2M	24/01/2005	10.60	0.24	-	-	-	-
SP2M	24/02/2005	11.30	0.38	-	-	-	-
SP2M	18/03/2005	10.90	0.33	0.730097	0.000014	1.138	0.004
SP2M	25/05/2005	10.50	0.23	0.730216	0.000004	1.144E+00	0.003
SP2M	21/06/2005	11.20	0.13	0.730346	0.000006	1.160E+00	0.003
SP2M	23/07/2005	12.30	0.35	0.730208	0.000006	1.160E+00	0.003
SP2M	30/08/2005	13.10	0.34	0.730155	0.000006	1.164E+00	0.003
SPUI							
SPUI	29/09/2001	14.20	0.64	-	-	-	-
SPUI	08/03/2002	13.20	-	0.730881	0.000018	1.167	0.003
SPUI	18/12/2003	-	-	-	-	-	-
SPUI	05/10/2004	16.00	0.55	0.731154	0.000018	1.182	0.003
SPUI	22/11/2004	15.70	0.43	0.730912	0.000012	1.181	0.003
SPUI	20/12/2004	12.00	0.52	-	-	-	-
SPUI	24/01/2005	11.40	0.37	-	-	-	-
SPUI	24/02/2005	11.50	0.43	-	-	-	-
SPUI	18/03/2005	12.10	0.50	0.730820	0.000012	1.176	0.002
SCLS							
SCLS	29/09/2001	16.90	0.58	-	-	-	-
SCLS	08/03/2002	-	-	0.723030	0.000100	1.275	0.005
SCLS	05/10/2004	20.00	0.68	0.724953	0.000015	1.273	0.003
SCLS	22/11/2004	20.60	0.58	0.724948	0.000010	1.279	0.002
SCLS	20/12/2004	17.00	0.53	-	-	-	-
SCLS	24/01/2005	14.80	0.51	-	-	-	-
SCLS	24/02/2005	16.00	0.65	-	-	-	-
SCLS	18/03/2005	15.90	0.64	0.724805	0.000013	1.273	0.005

ANNEXE 3f : mesures des éléments traces par ICP-AES pour les eaux de forages FHEI-2. En rouge les concentrations en-dessous du seuil de détection, en orange les concentrations à la limite du seuil de détection, n.m. les échantillons qui non pas été mesurés.

F-HEI-2						
échantillons	profondeur (mètres)	Al ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
limite de détection ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		0.07	0.01	0.002	0.10	0.10
10/06/2008	47	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
10/06/2008	55	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
14/10/2008	48	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
14/10/2008	55	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
07/07/2009	48	0.11	-	0.14	-	111.10
07/07/2009	55	0.11	-	0.13	-	111.70
12/10/2010	50	0.19	-	0.14	-	115.30
12/10/2010	55	0.11	-	0.12	-	113.80

ANNEXE

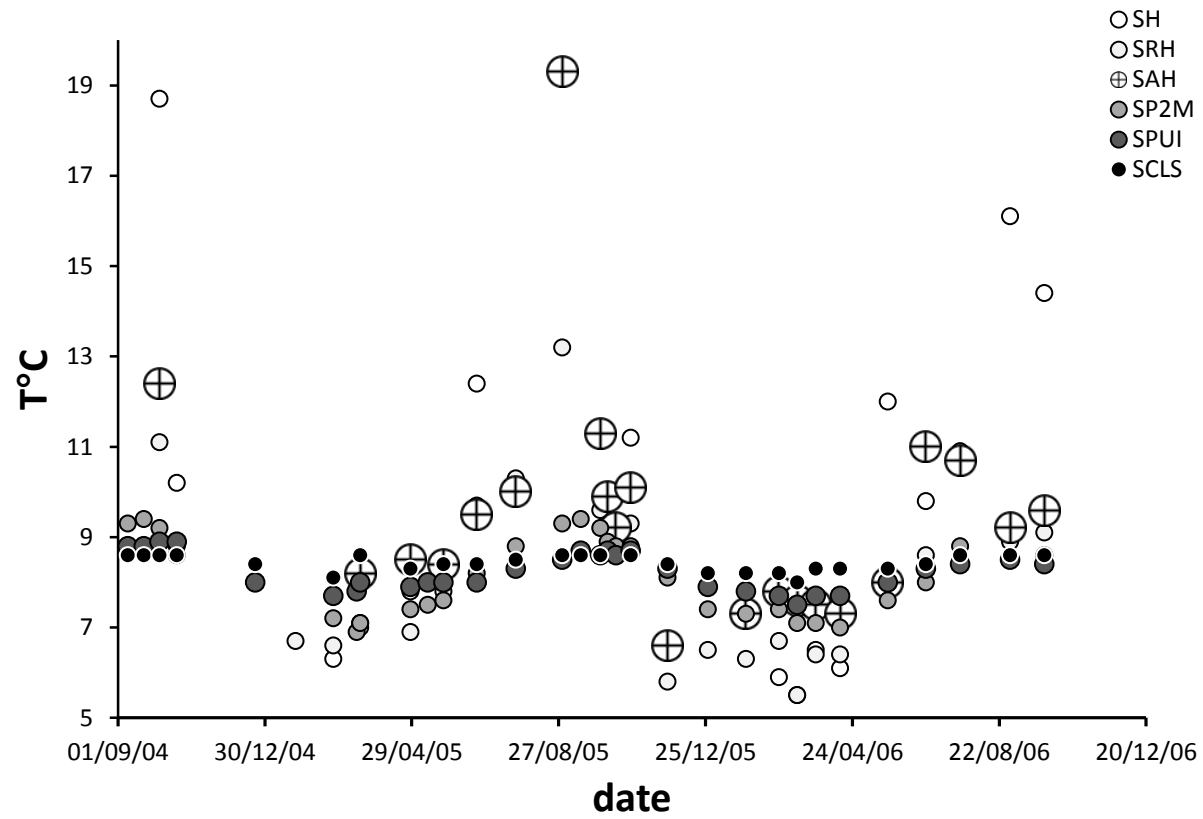
ANNEXE 3f : mesures des éléments traces par ICP-AES pour les eaux de forages FHEI. En rouge les concentrations en-dessous du seuil de détection, en orange les concentrations à la limite du seuil de détection, n.m. les échantillons qui non pas été mesurés. Les limites de détection sont différentes selon la machine utilisée, ces dernières étant plus faibles pour les séries étant mesuré sur l'appareil Thermo ICAP 6000.

F-HEI							
échantillons	date d'échantillonnage	profondeur (mètres)	Al ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
limite de détection ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			0.74	0.072	0.0073	2.58	0.36
F-HEI pendant le pompage	14/05/2008	100	0.74	-	0.0419	-	164.49
F-HEI pendant le pompage	14/05/2008	138	1.48	0.197	0.1675	3.23	169.12
F-HEI après le pompage	14/05/2008	140	1.11	0.125	0.4023	-	222.17
F-HEI	10/06/2008	140	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
F-HEI	14/10/2008	140	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
échantillons	date d'échantillonnage	profondeur (mètres)	Al ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
limite de détection ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			0.07	0.01	0.002	0.1	0.1
F-HEI	07/07/2009	140	0.81	0.16	-	2.3	167.1
F-HEI 1/2	11/10/2010	140	-	-	0.029	2.5	161.6
F-HEI 2/2	11/10/2010	140	0.37	-	0.371	2.4	166.7
F-HEI pendant le pompage 1/3	13/10/2010	140	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
F-HEI pendant le pompage 2/3	13/10/2010	140	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
F-HEI pendant le pompage 3/3	13/10/2010	140	0.11	-	-	3.2	164.6

ANNEXE 3f : mesures des éléments traces par ICP-AES pour les eaux de forages FHUR. En rouge les concentrations en-dessous du seuil de détection, en orange les concentrations à la limite du seuil de détection, n.m. les échantillons qui non pas été mesurés. . Les limites de détection sont différentes selon la machine utilisée, ces dernières étant plus faibles pour les séries étant mesuré sur l'appareil Thermo ICAP 6000.

F-HUR						
échantillons	profondeur (mètres)	Al ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
limite de détection ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		0.37	0.04	0.02	0.97	0.36
14/10/2008	63	0.37	-	0.036	-	279.85
14/10/2008	75	-	-	0.036	-	277.72
14/10/2008	90	0.74	-	0.036	-	279.85
14/10/2008	120	0.74	-	0.018	-	252.08
14/10/2008	140	0.37	-	0.055	-	252.08
échantillons	profondeur (mètres)	Al ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
limite de détection ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		0.07	0.01	0.002	0.13	0.10
07/07/2009	61	0.19	-	0.016	0.23	288.10
07/07/2009	75	-	-	0.019	0.45	288.90
07/07/2009	90	0.11	-	0.015	0.45	290.10
07/07/2009	120	0.19	-	0.007	0.29	274.20
07/07/2009	140	0.15	-	0.013	0.36	265.80
13/10/2010	65	-	-	0.046	0.29	279.20
13/10/2010	75	0.07	-	0.026	0.45	278.00
13/10/2010	90	-	-	0.021	0.32	284.00
13/10/2010	105	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
13/10/2010	120	0.22	-	0.012	0.45	265.70
13/10/2010	140	0.30	-	0.005	0.55	266.30

ANNEXE 3g : granitic springs water temperature (°C) as a function of the date.



ANNEXE 4 : tests de saturation des échantillons d'eau prélevés dans les différents forages.

- (a) tests de saturation des eaux de forages F-HEI2 pour différents minéraux à l'aide du logiciel KINDIS.
- (b) tests de saturation des eaux de forages F-HUR à différentes profondeurs à l'aide du logiciel KINDIS.
- (c) tests de saturation des eaux de forages F-HEI pour différentes dates à l'aide du logiciel KINDIS.
- (d) tests de sensibilité sur les indices de saturation des eaux de forages F-HUR datées du 07/07/2009 à 140 mètres de profondeur.

ANNEXE 4a : Tests de saturation des eaux de forages F-HEI2 pour différent minéraux à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HEI2 10/06/08 (47m)	Log (Q/K) F-HEI2 10/06/08 (55m)	Log (Q/K) F-HEI2 14/10/08 (48m)	Log (Q/K) F-HEI2 14/10/08 (55m)	Log (Q/K) F-HEI2 07/07/09 (48m)	Log (Q/K) F-HEI2 07/07/09 (55m)	Log (Q/K) F-HEI2 12/10/10 (50m)	Log (Q/K) F-HEI2 12/10/2010 (55m)
Oxygène	-43.937	-44.737	-43.857	-44.217	-45.537	-45.497	-45.537	-45.457
Dioxyde de carbone	-3.5	-3.311	-3.303	-3.213	-2.984	-3.014	-2.85	-2.829
Gibbsite	1.08	0.959	1.089	1.043	0.796	0.805	0.796	0.814
Calcite	-4.343	-4.554	-4.087	-4.176	-4.635	-4.655	-4.521	-4.45
Quartz	0.287	0.282	0.316	0.316	0.312	0.316	0.329	0.329
Albite	-2.871	-3.213	-2.711	-2.847	-3.478	-3.461	-3.437	-3.384
Anorthite	-8.276	-8.927	-8.139	-8.412	-9.602	-9.564	-9.589	-9.503
Kaolinite	3.588	3.337	3.666	3.573	3.071	3.098	3.103	3.139
Pyrophyllite	2.534	2.274	2.672	2.578	2.068	2.103	2.133	2.169
Illite	0.878	0.356	1.034	0.82	-0.109	-0.086	-0.014	0.044
Trémolite	-36.937	-39.771	-36.532	-37.79	-42.345	-42.338	-41.631	-41.443
Silice amorphe	-1.128	-1.132	-1.098	-1.098	-1.102	-1.098	-1.086	-1.086
Feldspath potassique	0.128	-0.221	0.273	0.123	-0.452	-0.448	-0.391	-0.353
Montmorillonite	-0.716	-1.193	-0.562	-0.758	-1.593	-1.571	-1.479	-1.431
Hématite	5.259	4.062	5.373	4.835	2.863	2.925	2.859	2.977
Biotite	-17.138	-18.684	-16.922	-17.61	-20.114	-20.092	-19.868	-19.745
Dolomite	-7.776	-8.198	-7.313	-7.492	-8.352	-8.41	-7.979	-7.869
Hydroxyapatite	4.021	3.623	4.245	4.068	3.141	3.076	2.938	3.075
Anhydrite	-4.452	-4.451	-4.499	-4.509	-4.535	-4.544	-4.588	-4.578

ANNEXE 4b : Tests de saturation des eaux de forages F-HUR du 14/10/2008 à différentes profondeurs à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HUR 14/10/08 (63m)	Log (Q/K) F-HUR 14/10/08 (75m)	Log (Q/K) F-HUR 14/10/08 (90m)	Log (Q/K) F-HUR 14/10/08 (120m)	Log (Q/K) F-HUR 14/10/08 (140m)
Oxygène	-37.937	-37.977	-37.857	-37.337	-37.417
Dioxyde de carbone	-3.192	-3.181	-3.191	-3.207	-3.181
Gibbsite	0.504	0.513	0.485	0.362	0.381
Calcite	-0.048	-0.057	-0.013	0.336	0.325
Anhydrite	-3.899	-3.955	-4.173	-3.651	-3.637
Quartz	0.695	0.695	0.696	0.645	0.647
Albite	-0.032	-0.105	-0.075	-0.154	-0.152
Anorthite	-4.625	-4.626	-4.624	-4.609	-4.605
Kaolinite	3.252	3.271	3.218	2.869	2.91
Pyrophyllite	3.015	3.033	2.984	2.531	2.577
Illite	3.328	3.331	3.312	3.045	3.074
Trémolite	-3.242	-3.375	-2.784	-0.585	-0.816
Silice amorphe	-0.72	-0.719	-0.718	-0.77	-0.768
Feldspath potassique	2.815	2.802	2.805	2.698	2.703
Montmorillonite	2.310	2.311	2.312	2.099	2.120
Hématite	13.169	13.118	13.245	13.725	13.62
Biotite	-4.032	-4.096	-3.902	-3.278	-3.374
Dolomite	1.319	1.301	1.429	2.14	2.119
Hydroxyapatite	15.852	15.851	15.823	16.922	16.902

ANNEXE 4b (suite) : Tests de saturation des eaux de forages F-HUR du 07/07/2009 à différentes profondeurs à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HUR 07/07/09 (61m)	Log (Q/K) F-HUR 07/07/09 (75m)	Log (Q/K) F-HUR 07/07/09 (90m)	Log (Q/K) F-HUR 07/07/09 (120m)	Log (Q/K) F-HUR 07/07/09 (140m)
Oxygène	-38.697	-38.337	-38.337	-38.137	-38.417
Dioxyde de carbone	-2.973	-3.063	-3.058	-3.095	-3.003
Gibbsite	0.67	0.592	0.592	0.547	0.609
Calcite	-0.192	-0.107	-0.103	-0.045	-0.081
Anhydrite	-4.062	-4.066	-4.068	-3.865	-3.809
Quartz	0.72	0.721	0.722	0.69	0.679
Albite	-0.066	-0.051	-0.04	-0.097	-0.126
Anorthite	-4.606	-4.584	-4.583	-4.64	-4.669
Kaolinite	3.634	3.48	3.484	3.331	3.43
Pyrophyllite	3.446	3.295	3.301	3.084	3.16
Illite	3.578	3.489	3.5	3.345	3.375
Trémolite	-5.463	-4.198	-4.179	-3.586	-4.503
Silice amorphe	-0.695	-0.694	-0.692	-0.724	-0.736
Feldspath potassique	2.832	2.826	2.84	2.743	2.7
Montmorillonite	2.492	2.449	2.460	2.323	2.320
Hématite	12.157	12.625	12.619	12.857	12.471
Biotite	-4.996	-4.514	-4.503	-4.299	-4.697
Dolomite	1.054	1.231	1.241	1.394	1.336
Hydroxyapatite	15.613	15.751	15.732	15.76	15.705

ANNEXE 4b (suite) : Tests de saturation des eaux de forages F-HUR du 13/10/2010 à différentes profondeurs à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (65m)	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (75m)	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (90m)	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (105m)	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (120m)	Log (Q/K) F-HUR 13/10/10 (140m)
Oxygène	-37.337	-37.457	-37.257	-37.457	-36.977	-37.017
Dioxyde de carbone	-3.347	-3.313	-3.344	-3.282	-3.396	-3.385
Gibbsite	0.367	0.394	0.347	0.393	0.281	0.291
Calcite	0.068	0.05	0.133	0.108	0.219	0.181
Anhydrite	-3.891	-3.899	-3.966	-3.773	-3.787	-3.815
Quartz	0.698	0.698	0.706	0.68	0.672	0.672
Albite	-0.069	-0.034	-0.066	-0.147	-0.039	0.029
Anorthite	-4.623	-4.617	-4.583	-4.63	-4.644	-4.674
Kaolinite	2.984	3.041	2.962	3.001	2.762	2.781
Pyrophyllite	2.753	2.81	2.746	2.733	2.479	2.499
Illite	3.148	3.175	3.146	3.109	2.957	2.97
Trémolite	-1.114	-1.573	-0.588	-1.381	0.199	0.028
Silice amorphe	-0.717	-0.716	-0.709	-0.735	-0.742	-0.742
Feldspath potassique	2.765	2.76	2.766	2.682	2.668	2.668
Montmorillonite	2.219	2.231	2.238	2.171	2.074	2.083
Hématite	13.919	13.769	13.986	13.726	14.297	14.248
Biotite	-3.274	-3.456	-3.153	-3.478	-2.888	-2.932
Dolomite	1.592	1.535	1.727	1.682	1.917	1.875
Hydroxyapatite	15.879	15.907	16.11	16.114	16.203	15.893

ANNEXE 4c : Tests de saturation des eaux de forages F-HEI pour différentes dates à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HEI 14/05/08 (pendant pompage 100m)	Log (Q/K) F-HEI 14/05/08 (pendant pompage 138m)	Log (Q/K) F-HEI 14/05/08 (après pompage 140m)	Log (Q/K) F-HEI 10/06/08 (140m)	Log (Q/K) F-HEI 14/10/08 (140m)	Log (Q/K) F-HEI 07/07/09 (140m)
Oxygène	-40.457	-40.137	-40.137	-40.297	-39.777	-40.457
Dioxyde de carbone	-2.994	-3.05	-2.966	-2.97	-3.129	-2.956
Gibbsite	1.003	0.953	0.952	0.978	0.891	1.003
Calcite	-1.327	-1.189	-1.003	-1.157	-1.084	-1.253
Anhydrite	-4.433	-4.324	-3.99	-3.885	-4.358	-4.36
Quartz	0.481	0.497	0.531	0.505	0.48	0.478
Albite	-1.543	-1.482	-1.343	-1.208	-1.407	-1.521
Anorthite	-5.531	-5.406	-5.239	-5.388	-5.379	-5.502
Kaolinite	3.823	3.754	3.82	3.821	3.597	3.816
Pyrophyllite	3.156	3.121	3.253	3.203	2.93	3.144
Illite	2.694	2.718	2.85	2.881	2.676	2.716
Trémolite	-17.332	-16.007	-15.566	-16.588	-14.968	-17.258
Silice amorphe	-0.934	-0.918	-0.884	-0.91	-0.934	-0.937
Feldspath potassique	1.735	1.805	1.935	2.029	1.891	1.779
Montmorillonite	1.317	1.377	1.513	1.482	1.339	1.329
Hématite	10.137	10.58	10.522	10.323	11.083	10.114
Biotite	-9.267	-8.743	-8.666	-8.817	-8.173	-9.233
Dolomite	-1.648	-1.404	-1.14	-1.401	-1.218	-1.53
Hydroxyapatite	12.992	13.461	14.393	13.651	13.681	13.317

ANNEXE 4c (suite): Tests de saturation des eaux de forages F-HEI pour différentes dates à l'aide du logiciel KINDIS. La pression partielle de CO₂ est recalculée à partir du pH et de l'alcalinité des eaux. Le potentiel d'oxydoréduction est fixé à 250 mV. Les concentrations de Fe et d'Al sont considérées comme faibles, respectivement fixées à une valeur de 10⁻¹⁰ et 10⁻⁷ mol L⁻¹. La concentration de P est fixée à une valeur de 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Minéraux	Log (Q/K) F-HEI 11/10/10 (140m) (1)	Log (Q/K) F-HEI 11/10/10 (140m) (2)	Log (Q/K) F-HEI 13/10/10 (pendant pompage 96.5m) (1)	Log (Q/K) F-HEI 13/10/10 (pendant pompage 96.5m) (2)	Log (Q/K) F-HEI 13/10/10 (pendant pompage 96.5m) (3)
Oxygène	-39.897	-40.657	-40.377	-40.217	-39.777
Dioxyde de carbone	-3.123	-2.908	-3.028	-3.069	-3.179
Gibbsite	0.913	1.032	0.992	0.967	0.892
Calcite	-1.189	-1.323	-1.376	-1.32	-1.205
Anhydrite	-4.404	-4.338	-4.484	-4.468	-4.463
Quartz	0.472	0.483	0.478	0.478	0.483
Albite	-1.363	-1.346	-1.322	-1.437	-1.441
Anorthite	-5.463	-5.551	-5.575	-5.529	-5.442
Kaolinite	3.623	3.885	3.794	3.743	3.604
Pyrophyllite	2.939	3.225	3.122	3.071	2.942
Illite	2.617	2.73	2.667	2.638	2.607
Trémolite	-15.471	-18.018	-17.23	-16.621	-14.993
Silice amorphe	-0.943	-0.931	-0.937	-0.937	-0.932
Feldspath potassique	1.773	1.753	1.719	1.708	1.758
Montmorillonite	1.285	1.331	1.298	1.289	1.302
Hématite	10.93	9.829	10.262	10.491	11.116
Biotite	-8.424	-9.569	-9.173	-8.947	-8.252
Dolomite	-1.359	-1.666	-1.7	-1.6	-1.369
Hydroxyapatite	13.147	13.049	12.511	12.752	13.03

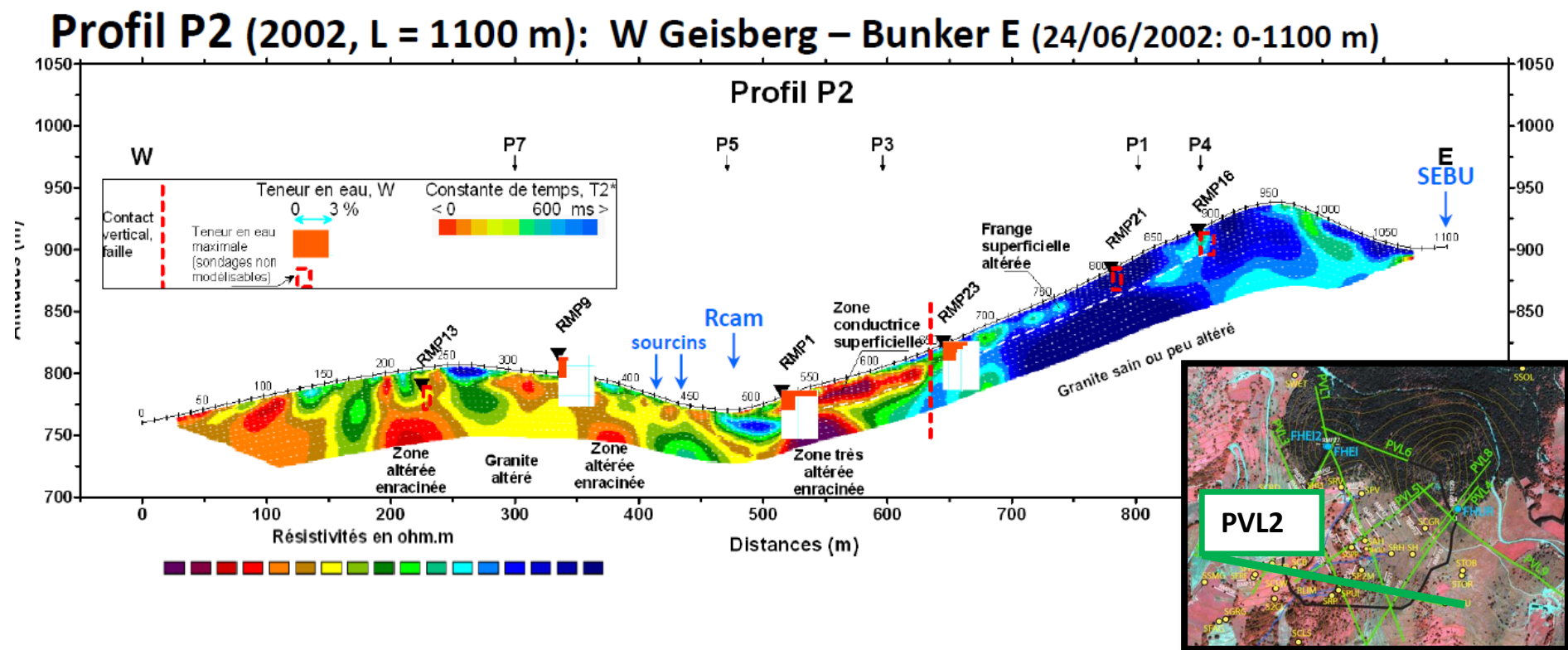
ANNEXE 4d: Tests de sensibilité sur les indices de saturation des eaux de forages F-HUR datées du 07/07/2009 à 140 mètres de profondeur. Le test de référence considère des concentrations de Fe et d'Al de 10^{-10} et 10^{-7} mol L⁻¹ respectivement et un potentiel d'oxydoréduction de 250 mV. Les différences observées avec le test de référence sont mises en gras.

Log (Q/K) FHUR 07/07/09 (140m)				
Minéraux	pe=250 mV et Al=10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ , Fe=10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	pe=250 mV et Al=10 ⁻⁹ mol L ⁻¹ , Fe=10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	pe=250 mV et Al=10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ , Fe=10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	pe=0 mV et Al=10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ , Fe=10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹
Oxygène	-38.417	-38.417	-38.417	-56.215
Dioxyde de carbone	-3.003	-3.003	-3.003	-3.003
Gibbsite	0.609	-1.391	0.609	0.609
Calcite	-0.081	-0.081	-0.081	-0.081
Anhydrite	-3.809	-3.809	-3.809	-3.809
Quartz	0.679	0.679	0.679	0.679
Albite	-0.126	-2.126	-0.126	-0.126
Anorthite	-4.669	-8.669	-4.669	-4.669
Kaolinite	3.43	-0.57	3.43	3.43
Pyrophyllite	3.16	-0.84	3.16	3.16
Illite	3.375	-1.225	3.375	3.375
Trémolite	-4.503	-4.503	-4.503	-4.503
Silice amorphe	-0.736	-0.736	-0.736	-0.736
Feldspath potassique	2.7	0.7	2.7	2.7
Hématite	12.471	12.471	16.471	3.572
Montmorillonite	2.32	-1.36	2.32	2.32
Biotite	-4.697	-6.697	-1.697	-4.697
Dolomite	1.336	1.336	1.336	1.336
Hydroxyapatite	15.705	15.705	15.705	15.705

ANNEXE 5 : résultat de la simulation des eaux de sources montrant l'évolution de la composition de la solution solide d'argile le long d'un trajet d'eau de 500 mètres, traversant un granite altéré de 100 000 ans avec une vitesse de Darcy de $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ an}^{-1}$.

mailles	trajet (en mètres)	Al	K	Na	Ca	Mg	Fe	Si	O	H
4	100	2.316	0.006	0.002	0.098	0.057	0.001	3.683	12	2
5	125	2.399	0.008	0.002	0.124	0.071	0.001	3.600	12	2
6	150	2.48	0.01	0.003	0.149	0.086	0.001	3.519	12	2
7	175	2.555	0.012	0.003	0.172	0.098	0.001	3.444	12	2
8	200	2.62	0.013	0.004	0.192	0.110	0.001	3.379	12	2
9	225	2.674	0.015	0.004	0.209	0.119	0.001	3.325	12	2
10	250	2.716	0.016	0.005	0.222	0.126	0.001	3.283	12	2
11	275	2.747	0.017	0.005	0.232	0.131	0.001	3.253	12	2
12	300	2.768	0.019	0.005	0.238	0.134	0.001	3.232	12	2
13	325	2.782	0.020	0.006	0.242	0.136	0.001	3.218	12	2
14	350	2.790	0.020	0.006	0.245	0.137	0.001	3.209	12	2
15	375	2.796	0.021	0.006	0.247	0.138	0.001	3.203	12	2
16	400	2.799	0.022	0.007	0.248	0.138	0.001	3.200	12	2
17	425	2.801	0.023	0.007	0.248	0.138	0.001	3.198	12	2
18	450	2.803	0.023	0.007	0.248	0.138	0.001	3.197	12	2
19	475	2.803	0.024	0.008	0.249	0.138	0.001	3.196	12	2
20	500	2.804	0.025	0.008	0.249	0.137	0.001	3.196	12	2

ANNEXE 6a : localisation et résultats du profil de résistivité PVL2 et des mesures RMP basés sur le compte rendu de la réinterprétation des données géophysiques du Ringelbach sur la base des résultats de forage et de diagraphies (Baltassat J. M., 2007).



ANNEXE 6c : localisation et résultats du profil de résistivité PVL5 et des mesures RMP basés sur le compte rendu de la réinterprétation des données géophysiques du Ringelbach sur la base des résultats de forage et de diagraphies (Baltassat J. M., 2007).

Profil P5 (2002, L = 740 m): SW vallon – Hurlin NE (02/07/2002: 0-740 m)

