



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE présentée pour l'obtention du titre de **DOCTEUR DE L'INPL**

Ecole : Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG)

Ecole Doctorale : RP2E

Laboratoire : Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG)

Spécialité : Géosciences

**ORIGINE DE L'EAU ET DES ÉLÉMENTS DISSOUS
PAR TRAÇAGE ISOTOPIQUE (H, O, S, Mg, Sr)
SUR LE BASSIN AMONT DE LA MOSELLE**



Soutenue publiquement par **Agnès BRENOT**

le vendredi **13 janvier 2006 à 14H15**

MEMBRES DU JURY :

Rapporteurs :

M. François CHABAUX

CGS, Strasbourg

M. Philippe NEGREL

BRGM, Orléans

Examineurs :

M. Gérard BLANC

EPOC, Talence

M. Etienne DAMBRINE

INRA, Champenoux

Directeurs de thèse :

M. Christian FRANCE-LANORD

CRPG, Vandoeuvre

M. Jean CARIGNAN

CRPG, Vandoeuvre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier le CNRS et la Région Lorraine pour le financement de cette bourse de thèse docteur ingénieur (BDI).

Je remercie Bernard Marty, directeur du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy pour son accueil au sein du laboratoire durant ces trois années de thèse.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury : François Chabaux et Philippe Négrel d'avoir manifesté leur intérêt envers ces travaux en acceptant d'en être les deux rapporteurs, Gérard Blanc et Etienne Dambrine d'avoir accepté d'en être les deux examinateurs.

Merci à mes directeurs de thèse, Christian France-Lanord et Jean Carignan pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir aidé, orienté tout au long de cette thèse tout en me laissant une grande liberté d'agir et de conduire ce projet à terme. Je les remercie pour le temps passé à relire mon travail, à m'ouvrir d'autres pistes de réflexion bref pour toutes ces remarques qui m'ont permis d'avoir un regard critique sur mon travail afin de l'approfondir et de l'améliorer toujours davantage.

Je ne remercierai jamais assez Nathalie pour son aide à la fois en chimie mais également à l'Isoprobe afin de braver les caprices de la machine et les nuits d'analyse....Merci également pour nos discussions scientifiques tout en long de ces trois années, tes remarques avisées sur mon travail...Mille Mercis. Merci à Caroline pour sa bonne humeur à toute épreuve, ce fut très agréable de travailler avec toi. Merci à l'ensemble de l'équipe des isotopes stables, le grand chef, Fabien (le sous chef) et Valier, les manips au labo étaient un régal et toujours dans la bonne humeur générale...cela va me manquer. Je remercie également Céline, Catherine, Christiane et Laurie pour leur aide précieuse en chimie et pour les analyses sur TIMS. Nathalie et Béatrice pour leurs conseils en chimie. Je remercie toute l'équipe du SARM, pour leur contribution analytique. Merci particulièrement à Luc pour ses conseils en chimie et sa disponibilité. Merci à Jitka et Danièle pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Un grand merci à Jean Claude pour ses nombreuses interventions sur toutes "mes machines", sa patience, ses qualités pédagogiques pour m'initier au monde merveilleux de l'électronique. Merci à Larry pour sa disponibilité concernant les problèmes de réseaux informatiques. Merci à Bruno, Caroline, Jean Marc, Manu, Cathy, Isabelle, Valérie, Martine et Odile pour leur efficacité leur bonne humeur et leur disponibilité à toute épreuve. Merci à Jacques pour l'impression de cette thèse.

Merci à Etienne Dambrine et Marc Benoît pour leurs discussions avisées. Je remercie également Nicolas Angéli et Théodora Nédeltcheva pour nos discussions riches d'enseignements, nos travaux en communs à fin de faire réellement vivre l'interdisciplinarité du projet ZAM.

De nombreuses personnes ont contribué à rendre mon séjour au CRPG très agréable. Donc merci tout particulièrement à mes collègues de bureau pendant ces derniers mois de thèse, Sandrine et Nicolas. Je remercie aussi tous les autres étudiants (Yves, Elsa, Valier, Ph, Mark, Laure, Andréas, Sandra, Ewan, Mathieu, Nicolas, Reika, Céline M. et Céline P., Maxence, Eric, Sophie, Francesca, Sandrine...) pour leur soutien et en particulier merci à Bacri...il se reconnaîtra...pour ses coups de gueule communicatifs ; Valier pour les soirées escalade pour faire travailler un peu les petits doigts.... A mon tour également de remercier les "cop's de Nancy", Sandrine et Laure...aux réunions au sommet dans l'aquarium...à l'Italie...à Venise mais également à tous ces moments passée au QG (Pinocchio, Antidote...). Merci à Antoine pour m'avoir initié aux joies d'Illustrator. Merci aux amis d'ici, Madi, Nicolas, Rami, Aurélien et Claudie. Merci également à Olivier pour son soutien. Merci à Régis et Walter mes collocataires d'un temps. Enfin merci aux amis d'un peu plus loin qui m'ont apporté leur soutien sans faille pendant ces trois années à Virginie, François S., Vincent D. et Vincent L. Mille merci à Sébastien pour ces arrêts inopinés au 33 rue de la Commanderie. Enfin merci surtout à Claire pour ces moments inoubliables partagés à skis ou à crampons...5680m au Pérou...A Benoît pour m'avoir soutenu avec autant de patience devant les caprices de cette machine. Aux escapades à Grenoble et avec les versacos dans les profondeurs de la terre ou ensemble vers les hauteurs enneigées.

Merci pour finir à ma famille, mes parents, ma sœur pour leur soutien inconditionnel pendant toutes ces années d'études qui voient leur aboutissement aujourd'hui.

RESUME

Ce travail propose d'identifier et de quantifier dans le temps et dans l'espace l'origine de l'eau et de certains éléments dissous sur le bassin versant amont de la Moselle en utilisant trois familles de traceurs isotopiques. La singularité du bassin étudié réside dans la diversité des lithologies drainées et une occupation des sols variée. Un fort contraste réside entre les Vosges cristallines avec des sols principalement forestiers en amont et le plateau lorrain carbonaté dominé par les activités agricoles en aval.

Un premier volet de ce travail a permis d'apporter des éléments à la compréhension du fonctionnement hydrologique du bassin versant de la Moselle. L'analyse de la composition isotopique de l'H et de l'O de l'eau a permis de décrire une dynamique des eaux et un temps de réponse au signal des eaux météoriques variable suivant le compartiment hydrologique étudié et la période de l'année. Les temps de réponse estimés sont de quelques jours pour les eaux de sols collectées par drainage en période de haut régime hydrique, à plusieurs semaines pour les eaux de rivières, jusqu'à plusieurs mois pour les eaux de sols collectées par bougies poreuses et les eaux de sources. Un deuxième volet de ce travail a permis d'identifier l'origine spatiale et temporelles des sulfates dissous dans les eaux de rivières. Trois sources principales de sulfates ont été identifiées : les apports atmosphériques, le lessivage d'évaporites et le lessivage d'engrais soufrés. L'apport de sulfates provenant d'engrais soufrés est saisonnier et n'apparaît qu'en période de haut régime hydrique (octobre 2003 à mars 2004), lorsque le lessivage des sols agricoles est le plus intense et peut représenter jusqu'à 13% des sulfates exportés annuellement par le Madon à Mirecourt. La composition isotopique du Sr de la phase dissoute des rivières indique que le Sr des eaux de la Moselle provient d'un mélange simple entre le pôle silicate et le pôle carbonate/évaporite définis localement, témoignant d'une relative simplicité du système étudié. Nous avons donc abordé l'utilisation du Mg comme traceur isotopique en hydrochimie. Les compositions isotopiques en Mg sur le bassin de la Moselle sont parmi les premières valeurs mesurées pour le Mg dissous dans des eaux de rivières et de sols. Les eaux de rivières drainant uniquement des silicates ($\delta^{26}\text{Mg} = -1,2$ à $-0,7\text{‰}$) présentent un appauvrissement systématique en isotopes lourds par rapport aux roches silicatées ($\delta^{26}\text{Mg} = 0,22$ à $0,94\text{‰}$) et à leurs sols associés ($\delta^{26}\text{Mg} = 0,36$ à $1,68\text{‰}$). Ce résultat suggère un fractionnement isotopique du Mg lors de l'altération. Les eaux de rivières drainant le plateau lorrain à dominante carbonatée ont une gamme de valeurs ($\delta^{26}\text{Mg} = -1,6$ à $-1,2\text{‰}$) significativement plus basse que celle du bassin silicaté. En plus d'être contrastées selon la lithologie drainée, les valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ du Mg dissous sont bien corrélées avec les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Sr/Mg témoignant clairement de la capacité des isotopes du Mg à tracer la source de Mg dissous dans ces rivières. Enfin un important excès de Mg et de Sr par rapport au Ca a été mis en évidence pour les rivières drainant les roches sédimentaires du plateau lorrain et seule la perte de Ca dissous par précipitation de calcite permet de rendre de cet excès.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LE BASSIN VERSANT AMONT DE LA MOSELLE	15
1. PRESENTATION GENERALE	17
1.1. CADRE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE	17
1.2. OCCUPATION DES SOLS	22
1.3. DONNÉES HYDROLOGIQUES SUR LE BASSIN DE LA MOSELLE	23
2. STRATEGIE D'ENCHANTILLONNAGE	28
2.1. LES RIVIÈRES	28
2.2. EVALUATION DES APPORTS ATMOSPHERIQUES	29
2.3. COMPARTIMENTS HYDROLOGIQUES	31
2.4. ROCHES ET SOLS CARACTÉRISTIQUES	32
2.5. APPORTS ANTHROPIQUES	32
REFERENCES	34
CHAPITRE 2 : PROTOCOLE ANALYTIQUE	37
1. ELEMENTS MAJEURS ET TRACES	38
1.1. LES EAUX DE RIVIÈRES	38
1.2. LES ROCHES ET LES SOLS	38
2. ISOTOPES STABLES ($\delta^{18}\text{O}$, δD, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SULFATE}}$, ET $\delta^{18}\text{O}_{\text{SULFATE}}$)	39
2.1. GÉNÉRALITÉS	39
2.2. DI-IRMS	41
2.3. CF-IRMS	42
3. STRONTIUM	55
3.1. LES ISOTOPES DU STRONTIUM	55
3.2. CHIMIE SÉPARATIVE	56
3.3. ANALYSE PAR TIMS DES ISOTOPES DU STRONTIUM	57
4. MAGNESIUM	59
4.1. LES ISOTOPES DU MAGNÉSIUM	59
4.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	60
4.3. CHIMIE SÉPARATIVE	61
4.4. MESURE PAR MC-ICP-MS DES ISOTOPES DU MAGNÉSIUM	67
REFERENCES	78
CHAPITRE 3 : FLUX HYDRIQUES ET TEMPS DE REPONSE : APPORTS DES SIGNATURES δD ET $\delta^{18}\text{O}$ DES EAUX	85
INTRODUCTION	86
1. TRAJET ET TEMPS DE REPONSE DES EAUX DE SOL	88
ABSTRACT	90
1.1. INTRODUCTION	91
1.2. MATERIAL AND METHODS	92
1.3. RESULTS	95
1.4. DISCUSSION	103
1.5. CONCLUSIONS	108
2. REGIME HYDROLOGIQUE DES RIVIERES SUR LE BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE	114

2.1. RÉSULTATS	114
2.2. SUIVI TEMPOREL DES EAUX DU MADON	118
2.3. LES EAUX DE RIVIÈRES DU BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE	120
CONCLUSIONS	128
REFERENCES	133

CHAPITRE 4 : CONTROLE DE LA LITHOLOGIE ET DE L'OCCUPATION DES SOLS SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN S ET O DES SULFATES DISSOUS **137**

ABSTRACT	141
1. INTRODUCTION	142
2. HYDROLOGY AND GEOLOGY	144
3. MATERIAL AND METHODS	146
3.1. SAMPLING	146
3.2. MAJOR ELEMENTS	147
3.3. SULFATE S AND O ISOTOPIC ANALYSIS	147
4. RESULTS	150
4.1. MAJOR ELEMENTS	150
4.2. $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^{34}\text{S}$ OF DISSOLVED SULFATES	151
5. DISCUSSION	159
5.1. MOSELLE RIVER	159
5.2. RIVERS IN THE SILICATE AREA	159
5.3. INPUT OF EVAPORITE SULFATES	162
5.4. INFLUENCE OF LAND USE	162
6. CONCLUSIONS	166
REFERENCES	173

CHAPITRE 5 : ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN MG SUR LE BASSIN LITHOLOGIQUEMENT CONTRASTE DE LA MOSELLE AMONT **181**

1. INTRODUCTION	186
2. HYDROLOGY AND GEOLOGY	188
3. MATERIAL AND METHODS	191
3.1. SAMPLING	191
3.2. MAJOR AND TRACE ELEMENT ANALYSES	191
3.3. SR AND MG ISOTOPE ANALYSES	192
4. RESULTS	196
4.1. DISSOLVED ELEMENTS	196
4.2. ROCKS AND SOILS	198
4.3. MG AND SR EXCESS	199
5. DISCUSSION	201
5.1. RIVERS DRAINING SILICATES	201
5.2. RIVERS ON THE LORRAINE PLATEAU	205
6. CONCLUSIONS	212
REFERENCES	225

CONCLUSION GENERALE **235**

LISTE DES FIGURES

FIGURE A: (A) FLUX D'ALIMENTATION EN EAU ET EN ÉLÉMENTS DISSOUS D'UNE RIVIÈRE (APPORTS ATMOSPHÉRIQUES, EAUX DE SOLS, EAUX SOUTERRAINES ET APPORTS ANTHROPIQUES) ET TRAJETS DE L'EAU SUR UN BASSIN VERSANT (3 PROCESSUS D'ÉCOULEMENT DE L'EAU : LE RUISSELLEMENT PAR EXCÈS D'INFILTRATION ; L'ÉCOULEMENT SUPERFICIEL DE SATURATION ; L'ÉCOULEMENT SOUTERRAIN QUI REGROUPE L'ÉCOULEMENT HYPODERMIQUE ET LES ÉCOULEMENTS SOUTERRAINS DE NAPPE (CAPPUS, 1960; HEWLETT ET HIBBERT, 1967)). (B) ECHANTILLONNAGE SPÉCIFIQUE SUR LE BASSIN VERSANT AMONT DE LA MOSELLE.....	7
FIGURE I-1-1 : LOCALISATION DE LA ZONE D'ÉTUDE PAR RAPPORT AU BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE	16
FIGURE I-1-2 : GÉOLOGIE DU BASSIN VERSANT AMONT DE LA MOSELLE ET LOCALISATION DES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE (ANNEXE1).	18
FIGURE I-1-3 : OCCUPATION DES SOLS SUR LE SOUS-BASSIN DU MADON (MASUTTI, 2004). PRÈS DE LA SOURCE DU MADON, LES ZONES EN ROUGE ET EN JAUNE NE SONT PAS DOCUMENTÉES CAR LES PHOTOGRAPHIES AÉRIENNES PRISES AUX DATES D'ANALYSE NE SONT PAS EXPLOITABLES.	22
FIGURE I-1-4 : HAUTEUR MENSUELLE DES PRÉCIPITATIONS (P) ET DE LA PLUIE EFFICACE (P-ETPP) ENTRE OCTOBRE 2003 ET OCTOBRE 2004 À MIRECOURT.....	24
FIGURE I-1-5 : DÉBITS MOYENS INTERANNUELS D'AMONT EN AVANT DE LA MOSELLE ET DE SES PRINCIPAUX AFFLUENTS. CONTRIBUTION DES DÉBITS PAR RAPPORT AU DÉBIT MOYEN INTERANNUEL DE LA MOSELLE À PONT SAINT VINCENT.....	26
FIGURE I-1-6 : RÉGIME SAISONNIER DES DÉBITS DE LA MOSELLE ET DE SES PRINCIPAUX AFFLUENTS.	27
FIGURE I-2-1 : DEUX MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE D'EAU DE SOL: LES DRAINS (A) ET LES BOUGIES POREUSES (B).....	31
FIGURE II-2-1: PRINCIPE GÉNÉRAL DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE DU DEUTÉRIUM PAR COUPLAGE EA-IRMS.....	44
FIGURE II-2-2: COMPARAISON DES VALEURS DE δD OBTENUES PAR EA-IRMS ET MÉTHODE CONVENTIONNELLE POUR DES RÉFÉRENCES INTERNATIONALES ET INTERNES. LES VALEURS MESURÉES AU CRPG PAR EA-IRMS SONT : $\delta D = -421,4\text{‰}$ POUR SLAP; $\delta D = -188,2$ POUR GISP ET $\delta D = -0,1$ POUR SMOW. LES VALEURS RECOMMANDÉES SONT : $\delta D = -428\text{‰}$ POUR SLAP; $\delta D = -189,5$ POUR GISP ET $\delta D = 0$ POUR SMOW.....	46
FIGURE II-2-3: SUIVI DE LA RÉFÉRENCE INTERNE ED3 DURANT 6 SESSIONS DE TRAVAIL. LA SURFACE GRIS CLAIR REPRÉSENTE L'INTERVALLE DÉFINI PAR LA VALEUR COMMUNÉMENT ADMISE POUR ED3 ($\delta D = -56\text{‰}$) PLUS OU MOINS 1 ‰ (2 σ).	47
FIGURE II-2-4: PRINCIPE GÉNÉRAL DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE DU SOUFRE PAR COUPLAGE EA-IRMS.	49
FIGURE II-2-5: PRINCIPE GÉNÉRAL DE L'ANALYSE ISOTOPIQUE DE L'OXYGÈNE PAR COUPLAGE EA-IRMS.....	51
FIGURE II-2-6: COMPARAISON DES VALEURS DE $\delta^{34}S$ OBTENUES PAR EA-IRMS AU CRPG AUX VALEURS ACCEPTÉES POUR LES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE INTERNATIONALE DE SULFATE DE BARIUM (IAEASO5, IAEASO6, NBS127). LES VALEURS MESURÉES AU CRPG SONT : $\delta^{34}S = -0,14\text{‰}$ POUR IAEASO5; $\delta^{34}S = -34,63\text{‰}$ POUR IAEASO6; $\delta^{34}S = 20,35\text{‰}$ POUR NBS127. LES VALEURS RECOMMANDÉES SONT : $\delta^{34}S = 0,5\text{‰}$ POUR IAEASO5; $\delta^{34}S = -34,1\text{‰}$ POUR IAEASO6; $\delta^{34}S = 20,3\text{‰}$ POUR NBS127. L'AIRE GRISÉE REPRÉSENTE LA GAMME DE VALEURS DE $\delta^{34}S$ OBTENUE POUR LES SULFATES DISSOUS DANS LES EAUX DE RIVIÈRES DU BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE.....	53
FIGURE II-2-7: SUIVI DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE NBS127, CONTREX ET ANALYPUR DURANT CE TRAVAIL DE THÈSE. LA SURFACE GRIS CLAIR REPRÉSENTE L'INTERVALLE DÉFINI PAR LA VALEUR ADMISE POUR	

NBS127 ($\delta^{18}\text{O}=9,3\text{‰}$ ET $\delta^{34}\text{S}=20,3\text{‰}$), CONTREX ($\delta^{18}\text{O}=13,6\text{‰}$ ET $\delta^{34}\text{S}=15,5\text{‰}$) ANALYPUR ($\delta^{18}\text{O}=11,8\text{‰}$ ET $\delta^{34}\text{S}=-0,7\text{‰}$) PLUS OU MOINS L'INCERTITUDE DE LA MESURE À 2σ	54
FIGURE II-4-1: ABONDANCES NATURELLES MOYENNES DES ISOTOPES DU MG EN POURCENTAGES.	59
FIGURE II-4-2 :COURBES D'ÉLUTION POUR DE L'EAU DE MER FILTRÉE ET DOPÉE EN AL, FE ET TI (SWD).....	63
FIGURE II-4-3 : PRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE L'ISOPROBE DU CRPG (D'APRÈS MICROMASS, ISOPROBE USER'S GUIDE).....	67
FIGURE II-4-4 : EXEMPLE DE TRAITEMENT DE DONNÉES POUR L'ÉCHANTILLON AB0903-3. DÉRIVE TEMPORELLE DES RAPPORTS $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (A) ET $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (B). VALEURS $\delta^{25}\text{Mg}$ ET $\delta^{26}\text{Mg}$ PAR RAPPORT À DSM3 POUR TOUS LES «BRACKETS» ANALYSÉS ET DROITE DE FRACTIONNEMENT DE MASSE DE PENTE 0,5, LA SURFACE GRIS FONCÉ REPRÉSENTE UNE INCERTITUDE DE 0,05‰ PRISE EN COMPTE SUR CETTE PENTE (C).....	72
FIGURE II-4-5 : REPRÉSENTATION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU MG OBTENUS POUR LES RÉFÉRENCES NIST- SRM980 _{CRPG} APRÈS CHIMIE SÉPARATIVE, DSM3 ET CAMB-1 (CETTE THÈSE); LES ÉCHANTILLONS D'EAU DE RIVIÈRES (CETTE THÈSE) ; DES ROCHES ET DES SOLS (CLOQUET, 2001). LA DROITE DE PENTE 0,503±0.016 (2σ) CORRESPOND À LA RÉGRESSION LINÉAIRE SUR CES 62 VALEURS, LA SURFACE GRISÉE REPRÉSENTE L'INCERTITUDE (2σ) ASSOCIÉE À LA PENTE DE LA DROITE.	73
FIGURE II-4-6 : VALEURS PAR RAPPORT À DSM3 DE NIST-SRM980 _{CRPG} ET CAMB-1 ANALYSÉS DURANT 6 SESSIONS ANALYTIQUES. LA SURFACE GRIS CLAIR REPRÉSENTE L'INTERVALLE DÉFINI PAR L'ERREUR EXTERNE À 2σ ($2\sigma_{\text{TOTAL}}$). N CORRESPOND AU NOMBRE TOTAL DE «TRIPLICAT» CONSIDÉRÉS. LES VALEURS REPORTÉES POUR CAMB-1 SONT $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}=-2,58\pm0,14\text{‰}$ ET $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}=-1,33\pm0,07\text{‰}$ (GALY ET AL., 2003); $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}=-2,62\pm0,12\text{‰}$ ET $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}=-1,35\pm0,07\text{‰}$ (WOMBACHER ET AL., 2004).	74
FIGURE II-4-7 : $\delta^{25}\text{Mg}$ ET $\delta^{26}\text{Mg}$ MESURÉS POUR SRM 980 _{CRPG} PUR ET DOPÉ (SMS ET SMC) APRÈS CHIMIE SÉPARATIVE SUR AG50W-X12. LA SURFACE GRIS CLAIR REPRÉSENTE L'INTERVALLE DÉFINI PAR L'ERREUR EXTERNE TOTALE DE NOTRE PROTOCOLE DE MESURE, 0,15 ET 0,25 ‰ RESPECTIVEMENT POUR $\delta^{26}\text{Mg}$ ET $\delta^{25}\text{Mg}$ À 2σ	76
FIGURE II-4-8 : VALEURS $\delta^{26}\text{Mg}$ OBTENUES À L'ISOPROBE POUR LES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE (CAMB-1 ET SRM980 _{CRPG}), DES EAUX DE RIVIÈRES ET DES ROCHES TOTALES. CES VALEURS SONT COMPARÉES AVEC LES VALEURS OBTENUES DANS D'AUTRES LABORATOIRES LORSQU'ELLES SONT DISPONIBLES.....	77
FIGURE III-1-1: SAMPLING POINTS ON THE EXPERIMENTAL FIELD "LA JUSTICE": BY DRAINAGE (DRAINAGE 1, DRAINAGE 2 AND DRAINAGE 3) AND BY POROUS CUPS (PCS1, PCS2 AND PCS3). AREAS IN DARK GREY CORRESPOND TO THE DIFFERENT AREAS DRAINED BY DRAINAGE 1, 2 AND 3, RESPECTIVELY 0.7, 1.9 AND 2.0 HA.....	93
FIGURE III-1-2: δD VERSUS $\delta^{18}\text{O}$ VALUES OF RAIN WATER COLLECTED AT MIRECOURT AND OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE AND BY POROUS CUPS ON THE EXPERIMENTAL FIELD "LA JUSTICE". AREA IN GREY CORRESPOND TO δD VALUES PREDICTED FOR SAMPLES WITH AN INITIAL $\delta\text{D}=-52\text{‰}$ AND SUBMITTED TO EVAPORATION FRACTIONATION PROCESS (THEORETICAL SLOPES FROM GAT AND GONFIANTINI, 1981).	99
FIGURE III-1-3: PRECIPITATION AMOUNT (P) AND PRECIPITATION AMOUNT MINUS ETPp VALUES (P-ETPp) MEASURED PER MONTH AT MIRECOURT (A). δD MONTHLY WEIGHTED AVERAGE VALUES OF PRECIPITATIONS SAMPLED AT MIRECOURT (B). FLOW IN $\text{m}^3/\text{HA}/\text{D}$ DRAINED BY DRAINAGE 2 (C). δD OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE (D) AND BY POROUS CUPS (E). AREA IN GREY, PERIOD OF MAXIMUM SOIL WATER REPLENISHMENT.	100
FIGURE III-1-4: δD VARIATIONS OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE (A) AND BY POROUS CUP (B) METHOD BETWEEN OCTOBER 2001 AND JUNE 2002.....	101
FIGURE III-1-5: PRECIPITATION AMOUNT (A) AND (P-ETPp) VALUES (B) MEASURED PER DAY AT MIRECOURT. δD VALUES OF DAILY PRECIPITATIONS (C). FLOW IN $\text{m}^3/\text{HA}/\text{D}$ DRAINED BY DRAINAGE 2 (D). δD OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE AND WEIGHTED AVERAGE δD VALUE OF PRECIPITATION, INTEGRATED FOR EACH	

DRAINAGE SAMPLING PERIOD (E). AREAS IN GREY CORRESPOND TO THE PERIOD WHEN SOIL RESPONSE DELAY IS IMMEDIATE (DARK GREY) AND BETWEEN 2 AND 3 WEEKS (LIGHT GREY).....	102
FIGURE III-2-1: VALEURS DE δD EN FONCTION DES VALEURS $\delta^{18}O$ POUR LES PRÉCIPITATIONS JOURNALIÈRES COLLECTÉES À MIRECOURT, POUR LES EAUX DE SOURCE DE GRIMONVILLER ET LES EAUX DE RIVIÈRES DU BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE. L'AIRES GRISÉE CORRESPOND AUX VALEURS ATTENDUES POUR LES ÉCHANTILLONS AYANT SUBIT UNE ÉVAPORATION.....	116
FIGURE III-2-2: PRÉCIPITATIONS À MIRECOURT (A,B), EAUX DE SOURCES DE GRIMONVILLER ET VITTEL (C) ET MADON PRÉLEVÉ À MARONCOURT (D, E F). PÉRIODES 1 ET 4 RESPECTIVEMENT JUILLET-AOÛT DE LA SÉCHERESSE DE L'ÉTÉ 2003 ET DE L'ANNÉE 2004. PÉRIODES 2 ET 5 RESPECTIVEMENT OCTOBRE 2003 ET 2004. PÉRIODE 3, PÉRIODE DE HAUT RÉGIME HYDRIQUE (MI NOVEMBRE 2003-MI JANVIER 2004).....	117
FIGURE III-2-3 VALEURS DE δD DE LA MOSELLE D'AMONT EN AVAL (A) ET DE SES PRINCIPAUX AFFLUENTS (B) POUR 7 CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT. LA ZONE EN GRIS CORRESPOND À LA MOYENNE ANNUELLE DES PRÉCIPITATIONS MESURÉE À MIRECOURT POUR 2003-2004 (-52‰) PLUS OU MOINS 1‰	118
FIGURE III-2-4: HAUTEUR DES PRÉCIPITATIONS À MIRECOURT POUR 2003 (A). DÉBIT 2003 ET DÉBIT PLURIANNUEL DE LA MOSELLE À EPINAL (B).	121
FIGURE III-2-5: VALEURS DE δD DE LA MOSELLE À EPINAL (A), À TONNOY (B) ET À PONT SAINT VINCENT (C), MESURÉES ET CALCULÉES À PARTIR DES MESURES DE DÉBITS DE LA MOSELLE ET DE SES AFFLUENTS LE JOUR DE PRÉLÈVEMENT (BILAN RÉALISÉ SOUS L'HYPOTHÈSE QUE LES DÉBITS DE LA MOSELLE SONT CONSERVATIFS) POUR 7 CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT. LES VALEURS DE δD N'ONT PAS ÉTÉ MESURÉES POUR L'EAU PRÉLEVÉE À TONNOY, LES VALEURS REPORTÉES SUR LA FIGURE (C) CORRESPONDENT AUX VALEURS DE δD MESURÉES À BAYON, 10 KM EN AMONT DE LA MOSELLE.	123
FIGURE III-2-6 : (A) FLUX D'ALIMENTATION EN EAU ET EN ÉLÉMENTS DISSOUS D'UNE RIVIÈRE ET TRAJETS DE L'EAU SUR UN BASSIN VERSANT, (B) ÉCHANTILLONNAGE SPÉCIFIQUE SUR LE BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE (VOIR FIGURE A). LES EAUX DE RIVIÈRES SONT ISSUES DU MÉLANGE DES EAUX MÉTÉORIQUES EMPRUNTANT DES TRAJETS VARIÉS DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL. CES DIFFÉRENTS TRAJETS S'ACCOMPAGNENT D'UN FORT CONTRASTE DE TEMPS DE RÉSIDENCE DES EAUX SUR LE BASSIN VERSANT.	131
FIGURE IV- 1: GEOLOGY AND SAMPLING POINTS ON THE MOSELLE RIVER BASIN.....	145
FIGURE IV-2: CONCENTRATION OF SULFATE, CALCIUM AND MAGNESIUM IN THE MOSELLE RIVER COLLECTED ALONG ITS COURSE IN SEPTEMBER 2002, JUNE 2003 AND SEPTEMBER 2003.....	154
FIGURE IV-3: CATION (A) AND ANION (B) TERNARY DIAGRAM.....	154
FIGURE IV-4: CONCENTRATION OF SULFATE (A), $\delta^{34}S$ VALUES (B) AND $\delta^{18}O$ VALUES OF DISSOLVED SULFATES (C) FOR POINTS 1 TO 13 SAMPLED ALONG THE MOSELLE RIVER COURSE, DURING FIVE CONSECUTIVE SEASONS.	155
FIGURE IV-5: $\delta^{34}S$ VALUES FOR POINTS 1 TO 13 SAMPLED DURING FIVE CONSECUTIVE SEASONS AND FOR FOUR RIVERS SITUATED NEAR MIRECOURT ON THE MADON BASIN (POINTS 12 TO 15) BETWEEN MARCH 2003 AND MARCH 2004. $\delta^{34}S$ VALUES FOR RAINWATER AND C-BONDED SULFUR ENDMEMBERS, DEDUCED FROM RAINWATER AND LICHENS $\delta^{34}S$ VALUES; $\delta^{34}S$ VALUES FOR EVAPORITE ENDMEMBER DOCUMENTED FOR LOWER KEUPER FORMATION ON THE LORRAINE PLATEAU BY FANLO AND AYORA (1998); $1/SO_4^{2-}$ RATIO FOR RAINWATER ENDMEMBER AND UNCERTAINTY ON $\delta^{34}S$ VALUES, SEE THE TEXT.....	156
FIGURE IV-6: $\delta^{18}O$ AND $\delta^{34}S$ VALUES FOR RIVER WATER SAMPLED AT POINTS 1 TO 13 DURING FIVE CONSECUTIVE SEASONS ; FOR RIVER WATER SAMPLED IN FOUR RIVERS SITUATED NEAR MIRECOURT ON THE MADON BASIN (POINTS 12 TO 15) BETWEEN MARCH 2003 AND MARCH 2004; FOR SULFATE FROM RAINWATER, GYPSUM AND S-FERTILIZERS. $\delta^{34}S$ VALUES FOR C-BONDED SULFUR ENDMEMBER, DEDUCED FROM RAINWATER AND LICHENS $\delta^{34}S$ VALUES. $\delta^{18}O$ VALUES PREDICTED FOR C-BONDED SULFUR AND SULFIDE OXIDATION ENDMEMBER, SEE THE TEXT. UNCERTAINTY, SEE THE TEXT.	156
FIGURE IV- 7: $\delta^{18}O$ VALUES OF DISSOLVED SULFATE (A), $\delta^{34}S$ VALUES OF DISSOLVED SULFATE (B), NITRATE CONCENTRATION (C) FOR FOUR RIVERS SITUATED NEAR MIRECOURT ON THE MADON BASIN: MADON,	

GITTE, VAL D'AROL AND SAULE BETWEEN MARCH 2003 AND MARCH 2004. MADON RIVER FLOW AT MIRECOURT DURING THE SAME PERIOD (D).....	157
FIGURE IV-8: $\delta^{34}\text{S}$ VALUES OF DISSOLVED SULFATE FOR LOW (APRIL TO SEPTEMBER) AND HIGH (THE 9 TH JANUARY 2004) RIVER FLOW (A); CONCENTRATION OF DISSOLVED SULFATE (B) AND NITRATE CONCENTRATION (C) OF THE MADON RIVER SAMPLED ALONG ITS COURSE BETWEEN MARONCOURT AND PONT ST VINCENT THE 9 TH JANUARY 2004.....	158
FIGURE V-1: GEOLOGY, SAMPLING POINTS AND RIVER FLOW MONITORING STATIONS ON THE MOSELLE RIVER BASIN.....	190
FIGURE V- 2: MAGNESIUM THREE-ISOTOPE PLOT SHOWING THE 62 SAMPLES ANALYSED (SRM980 _{CRPG} THROUGH CHEMISTRY, DSM3, CAMB-1, RIVER WATERS, SOILS AND ROCKS) AND THEIR ASSOCIATED UNCERTAINTY (2σ). THE SLOPE $0.503\pm 0.016(2\sigma)$ CORRESPONDS TO THE LINEAR REGRESSION CALCULATED THROUGH THE 62 SAMPLES DATA POINTS; THE GREY AREA CORRESPONDS TO THE UNCERTAINTY (2σ) ASSOCIATED TO THE SLOPE.	195
FIGURE V- 3: CA/MG AND CA/SR FOR THE MOSELLE RIVER AND TRIBUTARIES FLOWING ON SILICATES AND CARBONATES COMPARED TO CA/MG AND CA/SR FOR SILICATE ROCKS, SEDIMENTARY ROCKS OF THE LORRAINE PLATEAU AND MADON BEDLOAD SEDIMENTS (TABLE V-5). EVIDENCES OF MG AND SR EXCESS ON THE LORRAINE PLATEAU.....	200
FIGURE V- 4: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ VS. MG/SR FOR RIVERS FLOWING ON SILICATES COMPARED TO VALUES REPORTED FOR SEPARATED MINERALS, BULK BEDROCK AND INITIAL $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ RATIO OF LOCAL GRANITES (FROM "GRANITE DES CRÊTES" AND "GRANITE DE BRÉZOUARD" DOCUMENTED BY (A) BONHOMME, 1967; (B) FRANCE-LANORD (1982); (C) PROBST ET AL. (2000); (D) AUBERT ET AL. (2001)). BIOTITE RANGED BETWEEN 2.293 AND 5.865; ALBITE BETWEEN 0.7420 AND 0.7743; APATITE VALUE IS 0.71612; BULK GRANITES RANGED BETWEEN 0.7970 AND 0.8384; INITIAL RATIO BETWEEN 0.7080 AND 0.7137. SIMULATED SILICATE WEATHERING END-MEMBER BY PROBST ET AL. (2000) IS BETWEEN 0.73629 AND 0.74203. MEAN OPEN FIELD PRECIPITATIONS ARE 0.7102 AND 0.7128 DOCUMENTED RESPECTIVELY BY (C) PROBST ET AL. (2000) AND (E) CHABAUX ET AL. (2005). MEAN THROUGHFALL PRECIPITATIONS IS 0.7124 DOCUMENTED BY (C) PROBST ET AL. (2000).	202
FIGURE V-5: $\delta^{26}\text{Mg}$ VS. CA/MG RATIO FOR THE DISSOLVED PHASE, ROCKS AND SOILS OF THE SILICATE PART OF THE MOSELLE RIVER BASIN. RANGE OF CA/MG RATIO FOR RIVERS ON SILICATE AND SILICATE ROCKS ARE THOSE REPORTED BY PROBST ET AL. (2000) AND NÉDELTCHEVA ET AL. (2005).	204
FIGURE V-6: $\delta^{26}\text{Mg}$ VS. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ RATIO FOR STREAMS AND RIVERS FLOWING ON SILICATES. $\delta^{26}\text{Mg}$ UNCERTAINTY AT 2σ level ARE ALSO SHOWN.....	204
FIGURE V-7: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ VS. CA/MG RATIOS FOR DISSOLVED LOAD DOCUMENTED IN THE LITERATURE FOR WORLD WIDE RIVERS AND FOR THE MOSELLE RIVER BASIN.....	208
FIGURE V-8: $\delta^{26}\text{Mg}$ VS. CA/MG RATIO FOR THE DISSOLVED PHASE, ROCKS AND SOILS OF THE MOSELLE RIVER BASIN ON THE CARBONATE PART. AREA IN LIGHT GREY INCLUDES ROCKS ANALYSIS OF LIMESTONES R3A AND R5A, DOLOSTONE R8A AND GYPSUM R6 (TABLE V-5). ARROWS IDENTIFY ROCKS AND THEIR RELATED SOIL.	208
FIGURE V-9: CA/MG VS. CALCITE SATURATION INDEX ($\log \Omega_c$) FOR RIVERS DRAINING SILICATES, THE MOSELLE RIVER AFTER EPINAL AND TRIBUTARIES DRAINING CARBONATES/EVAPORITES ON THE LORRAINE PLATEAU.	210
FIGURE V-10: $\delta^{26}\text{Mg}$ VS. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) AND $\text{Sr}/\text{Mg} \times 1000$ (B) FOR RIVER WATER ON THE MOSELLE RIVER BASIN. $\delta^{26}\text{Mg}$ UNCERTAINTY AT 2σ level ARE ALSO SHOWN.	211

LISTE DES TABLES

TABLE I-1-1 : COMPOSITION CHIMIQUE DE QUELQUES ROCHES DU BASSIN D'ÉTUDE.....	17
TABLE I-2-1 : ROCHES ET SOLS ÉCHANTILLONNÉES SUR LE BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE.....	32
TABLE II-2-1 : ABONDANCES ISOTOPIQUES ET RÉFÉRENCES INTERNATIONALES «DELTA ZÉRO» DES ÉLÉMENTS H, O ET S.	39
TABLE II-2-2 : VALEURS DE QUELQUES RÉFÉRENCES INTERNATIONALES ET INTERNES POUR LES ÉLÉMENTS H, O ET S.	40
TABLE II-3-1 : PROTOCOLE D'ÉLUTION DU SR PAR RÉSINE SR-SPEC.	57
TABLE II-4-1 : PROPORTION EN MASSE (PPM/PPM DE MG) DE QUELQUES ÉLÉMENTS POUR LES ÉCHANTILLONS AYANT SERVIT À LA CALIBRATION ET À LA VALIDATION DU PROTOCOLE DE CHIMIE SÉPARATIVE.....	62
TABLE II-4-2 : PROTOCOLE D'ÉLUTION DU MG PAR RÉSINE AG50W-X12.....	65
TABLE II-4-3 : VALEURS PAR RAPPORT À DSM3 DE NIST-SRM980 _{CRPG} ET CAMB-1 ANALYSÉS DURANT 6 SESSIONS ANALYTIQUES ET LEUR INCERTITUDE ASSOCIÉE À 2 σ	74
TABLE II-4-4 : VALEURS OBTENUES SUR LES ÉCHANTILLONS AYANT SERVI À LA VALIDATION DE NOTRE PROTOCOLE DE MESURE.....	75
TABLE III-1-1: δD AND $\delta^{18}O$ VALUES IN RAIN WATER, PRECIPITATION AMOUNT AND AIR TEMPERATURE AT MIRECOURT BETWEEN OCTOBER 2003 AND OCTOBER 2004.	110
TABLE III-1- 2: δD AND $\delta^{18}O$ VALUES OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE (DRAINAGE 1, DRAINAGE 2 AND DRAINAGE 3) AND POROUS CUPS (PC1A, PC1B, PC2A, PC2B, PC3A AND PC3B) DURING THE FIRST PERIOD (OCTOBER 2001 TO JUNE 2002).	111
TABLE III-1-3: δD OF SOIL WATER COLLECTED BY DRAINAGE (DRAINAGE 1, DRAINAGE 2 AND DRAINAGE 3), PRECIPITATION INTEGRATED FOR THE TIME PERIOD OF SAMPLING BY DRAINAGE AND POROUS CUPS (PC1A, PC1B, PC2A, PC2B, PC3A AND PC3B) DURING THE SECOND PERIOD (DECEMBER 2003 TO MAY 2004). δD OF PRECIPITATION INTEGRATED FOR THE TIME PERIOD OF SAMPLING BY DRAINAGE.	112
TABLE III-1-4: P AND P-ETPP VALUES (MM) AND DRAINAGE FLOW FOR DRAINAGE 2 (M3/HA). TO CONVERT P AND P-ETPP VALUES IN M3/HA, VALUES IN MM SHOULD BE MULTIPLIED PER 10.	113
TABLE III-2-1: VALEURS δD ET $\delta^{18}O$ POUR LES SOURCES DE GRIMONVILLER ET DE VITTEL PRÉLEVÉES ENTRE JANVIER 2002 ET NOVEMBRE 2004.	125
TABLE III-2-2: VALEURS δD POUR LE MADON PRÉLEVÉ À MARONCOURT (15) ENTRE MARS 2003 ET FÉVRIER 2005.	125
TABLE III-2-3: VALEURS δD ET $\delta^{18}O$ POUR LES AFFLUENTS DE LA MOSELLE PRÉLEVÉS AU COURS DE SEPT CAMPAGNES CONSÉCUTIVES : MARS 2002, SEPTEMBRE 2002, JANVIER 2003, FÉVRIER 2003, MAI 2003, JUIN 2003 ET SEPTEMBRE 2003.	126
TABLE III-2-4: VALEURS δD ET $\delta^{18}O$ POUR LES EAUX DE LA MOSELLE PRÉLEVÉES AU COURS DE HUIT CAMPAGNES CONSÉCUTIVES : FÉVRIER 2001, MARS 2002, SEPTEMBRE 2002, JANVIER 2003, FÉVRIER 2003, MAI 2003, JUIN 2003 ET SEPTEMBRE 2003.	127
TABLE IV-1: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC ANALYSIS FOR RIVERS COLLECTED ON THE MOSELLE RIVER BASIN DURING FIVE CONSECUTIVE SEASONS: MARCH 2002, SEPTEMBER 2002, JANUARY 2003, JUNE 2003 AND SEPTEMBER 2003.	168

TABLE IV-2: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC ANALYSES FOR FOUR RIVERS SITUATED NEAR MIRECOURT: VAL D'AROL, SAULE, MADON AND GITTE SAMPLED BETWEEN MARCH 2003 AND MARCH 2004.	169
TABLE IV-3: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC ANALYSES FOR THE MADON COLLECTED ALONG ITS COURSE THE 9 TH JANUARY 2004.....	170
TABLE IV-4: GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC ANALYSIS FOR RAINWATER COLLECTED ON THE MOSELLE RIVER BASIN.....	170
TABLE IV-5: GEOCHEMICAL ANALYSIS AND $\delta^{34}\text{S}$ VALUES OF TOTAL S CONTENT OF LICHENS SAMPLED IN THE VOSGES MOUNTAINS.	170
TABLE IV-6: MASS BUDGET OF ELEMENTAL SULFUR COMING FROM S-FERTILIZERS ON THE UPPER PART OF THE MADON BASIN.....	171
TABLE V-1: MC-ICP-MS OPERATING CONDITIONS.....	215
TABLE V-2: $\delta^{26}\text{Mg}$ AND $\delta^{25}\text{Mg}$ VALUES RELATIVE TO DSM3 AND THEIR ASSOCIATED UNCERTAINTY (2σ) FOR REFERENCE MATERIALS AND FULLY REPLICATED SAMPLES.....	217
TABLE V-3: GEOCHEMICAL ANALYSIS FOR THE MOSELLE RIVER AND TRIBUTARIES DURING NINE CONSECUTIVE SEASONS: FEBRUARY 2001, MARCH 2002, SEPTEMBER 2002, JANUARY 2003, FEBRUARY 2003, MAY 2003, TWO TIMES IN JUNE 2003 AND SEPTEMBER 2003; FOR THE MADON RIVER COLLECTED ALONG ITS COURSE IN FEBRUARY 1999 AND JANUARY 2004. UNCERTAINTIES WERE BETTER THAN 0.5% FOR ANIONS, BETTER THAN 2% FOR MAJOR CATIONS AND BETTER THAN 10% FOR SR.	219
TABLE V-4: ISOTOPIC ANALYSIS FOR THE MOSELLE RIVER AND TRIBUTARIES DURING NINE CONSECUTIVE SEASONS: FEBRUARY 2001, MARCH 2002, SEPTEMBER 2002, JANUARY 2003, FEBRUARY 2003, MAY 2003, TWO TIMES IN JUNE 2003 AND SEPTEMBER 2003.	221
TABLE V-5: MAJOR AND TRACE ELEMENTS AND MG ISOTOPIC SIGNATURE IN SELECTED ROCKS AND SOILS WITH THEIR RELATED PARENT ROCKS. MAJOR AND TRACE ELEMENTS FOR MADON BEDLOAD SEDIMENTS. UNCERTAINTIES WERE BETTER THAN 2% FOR MAJOR ELEMENTS, BETTER THAN 6% FOR SR AND BETTER THAN 15% FOR TH.	223

INTRODUCTION GENERALE

Les fleuves et les rivières ont joué un rôle majeur dans l'essor des principales civilisations du monde, notamment le Nil, le Niger, le Tigre et l'Euphrate, l'Indus, le Ganges, le Yang Tse et le Danube. Historiquement, les premières civilisations se sont établies le long des rivières car celles-ci offraient les axes de transport et les ressources en eau nécessaires. Actuellement les rivières présentent toujours un rôle important dans nos sociétés, principalement en tant que ressource en eau et lieu de loisir mais les activités humaines ont conduit à une profonde modification du milieu naturel des rivières en particulier par les activités agricoles, les barrages, les chenaux et les rejets urbains. Ainsi un des enjeux actuels de l'étude des eaux de rivières est la gestion et l'amélioration de la qualité de ces eaux. Les eaux de rivières constituent un système complexe, comportant à la fois des apports naturels et des apports anthropiques (Figure A) et soumis à des processus physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent leur composition. Les études géochimiques des eaux de rivières nous renseignent sur l'origine des masses d'eau et les sources d'éléments dissous mais également leur mélange. Elles constituent ainsi une première étape importante dans la démarche d'amélioration de la qualité des eaux de rivières. Au delà de la compréhension des mécanismes qui déterminent la composition chimique des eaux, l'étude des rivières est un maillon déterminant pour la connaissance des cycles géochimiques de surface. Les rivières permettent d'estimer le bilan de l'ensemble des processus d'érosion sur un bassin. Ces processus sont extrêmement divers et peuvent être modifiés par les activités humaines. Si les processus mis en jeu sont complexes à l'échelle d'un sol, d'une plante ou de l'interface entre une argile et l'eau, les rivières ont un pouvoir intégrateur qui permet souvent de s'affranchir de la complexité à l'échelle locale pour comprendre les contrôles lithologiques et climatiques à grande échelle.

Si la maîtrise de la ressource en eau constitue une des principales motivations de l'étude des rivières, elle conduit aussi à la compréhension des mécanismes de régulation de la teneur en CO₂ de l'atmosphère au cours des temps géologiques. En effet depuis plus de 150 ans, les réactions d'altération des roches, et plus particulièrement l'altération chimique des silicates, ont été pressenties comme des mécanismes régulateurs du cycle du carbone et donc du climat (Ebelmen, 1845; Chamberlin, 1899; Walker et al., 1981). Le rôle prépondérant de l'altération chimique des silicates est à présent clairement établi, la compréhension dans le détail des mécanismes qui régissent cette altération permettra de quantifier précisément le flux d'éléments vers les océans. A terme l'objectif des scientifiques est de comprendre les

mécanismes de régulation de la teneur en CO₂ de l'atmosphère afin d'affiner les modèles permettant de prédire le réchauffement climatique mondial.

Les rivières transportent les produits d'érosion des continents, à la fois sous forme dissoute et particulaire (particules en suspension et charge de fond). La composition de la phase dissoute a été largement étudiée afin de caractériser les taux d'érosion chimique et également de contraindre les flux d'éléments dissous vers les océans. Un intérêt particulier a également été porté à l'étude de la phase particulaire. En effet, la comparaison de la composition chimique et isotopique des phases dissoutes et particulaires d'une même rivière permet de tester des modèles de bilan de masse entre, d'une part la quantité de roche mère altérée et d'autre part, la somme des produits d'altération transportés par les rivières hors du bassin versant. Cette démarche est basée sur l'hypothèse d'un état stationnaire des sols, modèle développé principalement par Garrels et Mackenzie (1971) et utilisé par Gaillardet et al. (1995), Stallard (1995) et Allègre et al. (1996). Le flux d'altération associé aux sédiments de fond reste encore mal contraint et peu étudié (Galy et France-Lanord, 1999). Les eaux de rivières ont été étudiées suivant différentes approches, principalement :

(1) l'étude de bassins versants présentant les flux sédimentaires aux océans les plus importants (Reeder et al., 1972; Stallard et Edmond, 1983 sur l'Amazone; Sarin et Krishnaswami, 1984, Galy et France-Lanord, 1999; sur le Gange et le Brahmapoutre, Négrel et al., 1993, Gaillardet et al., 1995, Dupré et al., 1996 sur le Congo; Millot et al., 2003 sur la Mackenzie). Cette première démarche permet de réaliser un bilan global de l'altération des continents et des flux sédimentaires aux océans (Meybeck, 1987 ; Amiotte-Suchet et Probst, 1995 ; Berner et Berner, 1996 ; Gaillardet et al., 1999). La géologie de ces bassins versants est en général mal contrainte et les processus aboutissant à la composition chimique et isotopique particulière des eaux de rivières sont traités dans leur ensemble. Les variables d'entrée (pluie, température, surrection tectonique, ...) et les variables de sortie (débits, chimie) du système sont caractérisées, puis les méthodes d'inversion (Négrel et al., 1993) permettent de trouver une fonction modélisant l'ensemble de ces processus.

(2) l'étude de bassins versants, généralement monolithologiques, permettant de tester l'influence d'un ou plusieurs paramètres (végétation, température, écoulement spécifique, climat...) sur l'altération (e.g. Meybeck, 1984 ; Bluth et Kump, 1994 ; White et Blum, 1995; Louvat et Allègre, 1997,1998 ; Moulton and Berner, 1998 ; Dessert et al., 2003). Cette seconde démarche considère que la chimie des grands fleuves résulte du mélange de différents sous-systèmes et consiste à définir spatialement des sous-ensembles les plus

simples possible. Cette approche nécessite l'étude des exutoires et une estimation des proportions de mélange des sous-ensembles sur des bases hydrologiques afin d'aboutir au signal de sortie. Une telle démarche suppose l'étude d'un bassin versant bien contraint au niveau géologique et hydrologique et présente l'avantage de permettre la description des mécanismes d'érosion.

De nombreux traceurs géochimiques et isotopiques (H, O, C, N, S, Sr) de l'eau et des éléments dissous ont été utilisés efficacement sur des bassins versant en France (la Garonne, Semhi et al., 2000; l'Hérault, Petelet et al., 1998; la Seine, Roy et al., 1999) et de par le monde (le Saint Laurent, Yang et al., 1996; le Connecticut, Douglas et al., 2002; le Danube, Pawellek et al., 2002) pour comprendre le fonctionnement hydrologique et améliorer la qualité des eaux de ces rivières. Récemment de nouveaux traceurs isotopiques ont été développés (Li, U...). Ainsi le rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) a été présenté comme un traceur hydrologique pertinent pour identifier l'origine des flux chimiques transportés par les rivières, les trajets de l'eau (eau superficielle/eau profonde) et donner ainsi des indications concernant le temps de résidence de l'eau sur un bassin versant (Riotte and Chabaux, 1999; Durand et al., 2005; Vigier et al., 2005). Sur le bassin versant de la Moselle, à ce jour aucune étude systématique n'a été entreprise, hormis quelques études préliminaires (Meybeck, 1984; Dadi, 1991; Rollion, 1995; Kaspard, 1997; Tardif, 1998; Cloquet, 2001; Brenot, 2000).

A partir d'une analyse élémentaire et multi-isotopique des eaux de rivières du bassin versant de la Moselle, ce travail de thèse propose d'identifier et de quantifier dans le temps et dans l'espace l'origine de certains éléments dissous. Ce travail s'appuie sur l'aptitude de certains systèmes isotopiques à tracer des signaux complémentaires comme l'origine des éléments dissous qu'elle soit anthropique ou naturelle et l'origine des masses d'eau. Ce doctorat s'inscrit dans le cadre de la Zone Atelier Moselle (ZAM), projet pluridisciplinaire dont le principal enjeu est de *comprendre les processus qui déterminent la qualité de l'eau de la Moselle*, objectif qui prend toute son importance pour l'approvisionnement en eau des métropoles régionales. Les travaux réalisés dans le cadre de la ZAM visent, dans un premier temps, à mieux comprendre l'évolution des ressources en eau. Par la suite ces travaux permettront de proposer des mesures pertinentes pour la gestion à long terme de la ressource en eau. Les thèses de N. Angéli et T. Nédeltcheva (en cours) dans le cadre de la ZAM, s'intéressent à la géochimie des eaux de ruisseaux sur des bassins versants forestiers vosgiens de petite taille et constituent une approche complémentaire à ce travail.

Un premier volet de ce travail a permis d'apporter des éléments à la compréhension du fonctionnement hydrologique du bassin versant de la Moselle. Nous avons ainsi étudié les flux hydriques et estimé des temps de résidence moyen à partir de l'analyse de la composition isotopique de l'H et l'O de l'eau. Ces travaux permettent de décrire la dynamique de transport des éléments dissous vers les eaux de rivières (Figure A). Un deuxième volet de ce travail est consacré à l'identification et la quantification dans le temps et dans l'espace de l'origine de certains éléments dissous. Les compositions chimiques et isotopiques des sulfates dissous ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$) des eaux de rivières ont été analysées pour caractériser l'influence des apports atmosphériques, de la lithologie et de l'occupation des sols sur l'origine des sulfates dissous dans les eaux de rivières. Enfin, la composition chimique des éléments dissous et isotopique du Sr dissous ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) a permis d'identifier clairement la part respective de Sr provenant de l'altération des silicates et des carbonates. En effet le bassin de la Moselle présente la singularité de comporter un fort contraste lithologique et topographique entre les Vosges cristallines en amont et le plateau lorrain carbonaté en aval. Cependant l'utilisation des isotopes du Sr et de certains rapports élémentaires (principalement Ca/Sr, Sr/Mg) appliqués classiquement pour individualiser le flux d'éléments dissous des rivières provenant de l'altération des silicates pour les bilans globaux (Wadleigh et al., 1985), s'est avérée complexe dans certains cas, notamment en Himalaya (Galy et al., 1999; Harris et al., 1998; English et al., 2000; Oliver et al., 2003; Quade et al., 2003). Aussi le développement de nouveaux traceurs de l'altération des silicates comme les isotopes du Mg apparaît indispensable. Les potentialités des isotopes du Mg en tant que traceur de sources et des processus d'altération ont été testées sur le bassin versant de la Moselle par l'étude d'échantillons d'eaux de rivières, de roches et de sols. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ce bassin versant constitue un domaine d'étude privilégié.

Le premier chapitre définit le cadre physique de la zone d'étude et rassemble les données importantes pour la compréhension du système, notamment la répartition des différentes lithologies, l'occupation des sols et les caractéristiques hydrologiques des rivières du bassin versant. Le deuxième chapitre présente et discute les différentes méthodes analytiques utilisées et notamment le protocole développé au CRPG pour l'analyse des isotopes du Mg. Le troisième chapitre a pour objectif de caractériser les flux hydriques et d'estimer des temps de résidence moyens des eaux sur le bassin versant de la Moselle à partir de l'analyse de la composition isotopique de l'H et l'O de l'eau. Le régime hydrologique de la

Moselle et de ses affluents ainsi caractérisé, le quatrième chapitre s'intéresse au contrôle de la lithologie et de l'occupation des sols sur la composition isotopique des sulfates dissous. Enfin dans le dernier chapitre une systématique concernant l'application nouvelle des isotopes du Mg est proposée à partir des connaissances acquises sur l'origine des éléments dissous, complétées par la composition isotopique du Sr dissous ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

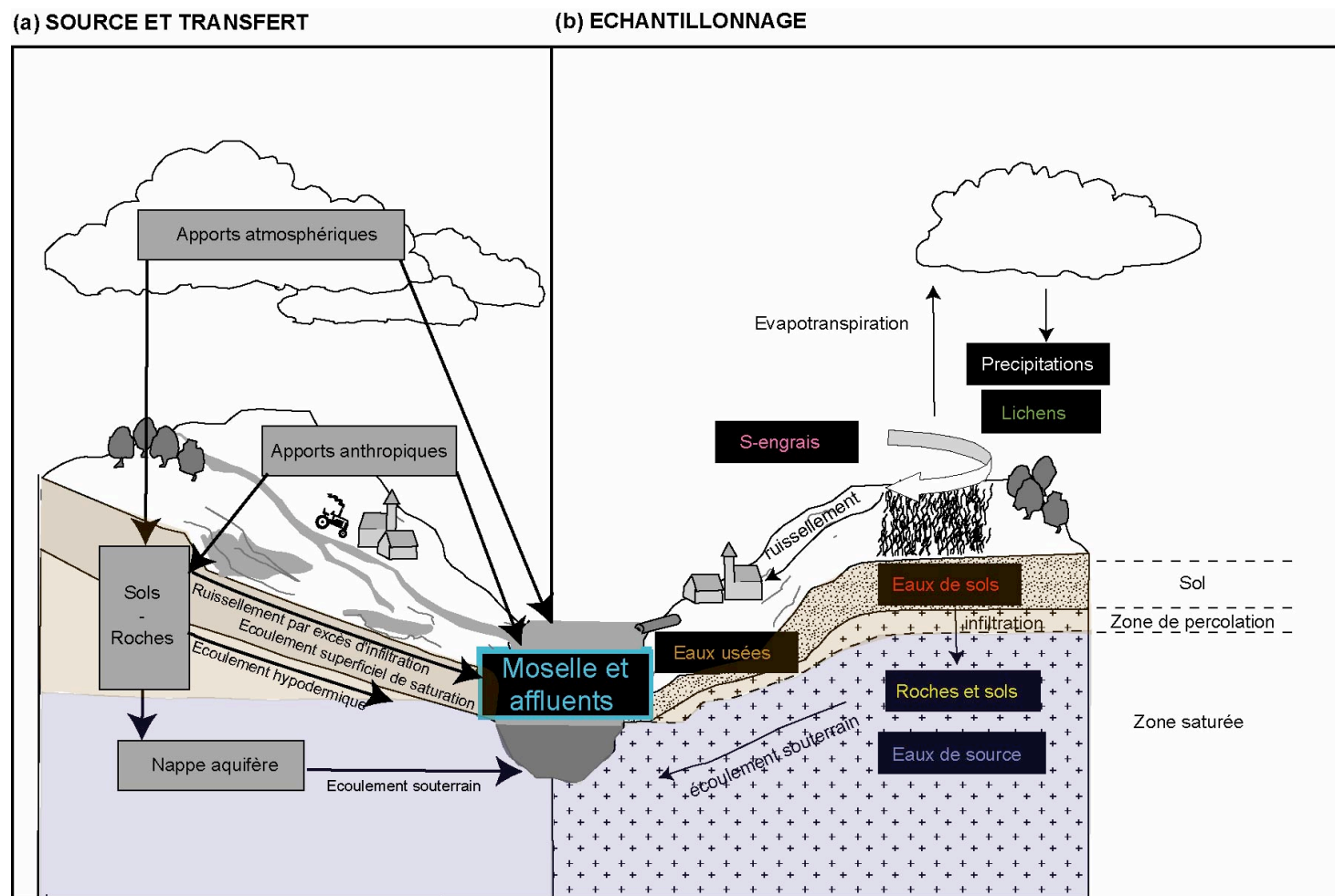


Figure A: (a) Flux d'alimentation en eau et en éléments dissous d'une rivière (Apports atmosphériques, eaux de sols, eaux souterraines et apports anthropiques) et trajets de l'eau sur un bassin versant (3 processus d'écoulement de l'eau : le ruissellement par excès d'infiltration ; l'écoulement superficiel de saturation ; l'écoulement souterrain qui regroupe l'écoulement hypodermique et les écoulements souterrains de nappe (Cappus, 1960; Hewlett et Hibbert, 1967)). (b) Echantillonnage spécifique sur le bassin versant amont de la Moselle.

REFERENCES

- Allègre C.J., Dupré B., Négrel P. and Gaillardet J. (1996). Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo river systems: constraints about erosion processes. *Chemical geology* **131**, 93-112.
- Amiotte-Suchet P. and Probst J.-L. (1995). A global model for present day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM-CO₂). *Tellus* **B 47**, 273-280.
- Angéli (en cours). Evolution historique des eaux de sources dans les Vosges et restauration par amendement calcaire. UHP Nancy -LIMOS-INRA, France. ? p.
- Berner K.E. and Berner R.A. (1996). Global Environment - Water, Air, and Geochemical Cycles. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 376p.
- Bluth G.J.S and Kump L.R. (1994). Lithological and climatological controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2341-2359.
- Brenot A. (2000). Caractérisation isotopique du Sr des eaux de la Moselle et de ses affluents. Mémoire de projet 2A de l'ENSG. INPL-CRPG-CNRS, 31p.
- Cappus P. (1960). Bassin experimental d'Alrance - étude des lois de l'écoulement - application au calcul et à la prevision des debits. *La Houille Blanche* **A**, 493-520.
- Chabaux F., Riotte J., Clauer N. and 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.
- Chamberlin T.C. (1899). An attempt to frame a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis. *Journal of Geology* **7**, 545-584.
- Cloquet C. (2001). Les isotopes du magnesium dans les eaux : Exemple de la Moselle. MSc thesis, UHP-Nancy, France. 49 p.

- Dadi S. (1991) Qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau du district de l'agglomération nancéienne. Analyse des données pour la période 1973-1988. PhD Thesis. INPL Nancy. 214 p.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L.M. and Allègre C.J. (2003). Basalt weathering laws and global geochemical cycles. *Chemical geology* **202**, 257-273.
- Douglas T.A., Chamberlain C.P. and Blum J.D. (2002). Land use and geologic controls on the major elemental and isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) geochemistry of the Connecticut River watershed, USA. *Chemical Geology* **189**, 19-34.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D. and Allègre C.J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: the Congo basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1301-1321.
- Durand S., Chabaux F., Rihs S., Düringer P. and 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.
- Ebelmen J.J. (1845). Sur les produits de la decomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Ann. Min.* **7**, 3-66.
- English N.B., Quade J., DeCelles P.G. and Garzione C.N. (2000). Geologic control of Sr and major element chemistry in Himalayan Rivers, Nepal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2549-2566.
- Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (1995). A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3469-3485.
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J. (1999). Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **159**, 3-30.

- Galy A. and France-Lanord C. (1999). Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical geology* **159**, 31-60.
- Garrels R.M. and MacKenzie F. (1971). Evolution of Sedimentary Rocks. Norton W.W. & Co.
- Harris N., Bickle M., Chapman H., Fairchild I.J. and Bunbury J. (1998). The significance of Himalayan rivers for silicate weathering rates: evidence from the Bhote Kosi tributary. *Chemical geology* **114**, 205-220.
- Hewlett J.H. and Hibbert A.R. (1967). Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In : Forest Hydrology. Sopper, W.E. and H.W. Lull., Pergamon Press, Oxford, 275-290.
- Kazpard V. (1997). Géochimie des précipitations collectées à Nancy et des sources échantillonnées en Lorraine. MSc thesis, INPL-Nancy, France. 35 p.
- Louvat P. and Allègre C.J. (1997). Present denudation rates at Réunion island determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3645-3670.
- Louvat P. and Allègre C.J. (1998). Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical geology* **148**, 177-200.
- Meybeck M. (1984). Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. PhD Thesis. Paris 6. 493 p.
- Meybeck M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* **287**, 401-428.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (2003). Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1305-1329.

- Moulton K. L. and Berner R.A. (1998). Quantification of the effect of plants on weathering; studies in Iceland. *Geology* **26**, 895-898.
- Nédeltcheva (en cours). Analyse spatiale de la composition chimique des ruisseaux vosgiens. UHP Nancy -LIMOS-INRA, France. ? p.
- Négrel P., Allègre C.J., Dupré N. and Lewin E. (1993). Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 59-76
- Oliver R.L., Harris N., Bickle M.J., Chapman H., Dise N. and Horstwood M. (2003). Silicate weathering rates decoupled from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the dissolved load during Himalayan erosion. *Chemical geology* **201**, 119-139.
- Pawellek F., Frauenstein F. and Veizer J. (2002). Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3839-3854.
- Petelet E., Luck J-M., Othman D. B., Négrel P. and Aquilina L. (1998). Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology* **150**, 63-83.
- Quade J., English N. and DeCelles P.G. (2003). Silicate versus carbonate weathering in the Himalaya: a comparison of the Arun and Seti River watersheds. *Chemical geology* **202**, 275-296.
- Reeder S.W., Hitchon B. and Levinson A.A. (1972). Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River Drainage Basin, Canada: 1. Factors controlling inorganic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **26**, 825-865.
- Riotte J. and Chabaux F. (1999). ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) Activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1263-1275.

- Rollion C. (1995). Les isotopes dans les eaux de la Moselle. Mémoire de projet 3A de l'ENSG. INPL-CRPG-ENSG. 24p.
- Roy S., Gaillardet J. and Allègre C.J. (1999). Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1277-1292.
- Sarin M.M. and Krishnaswami S. (1984). Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river systems, India. *Nature* **312**, 538-541.
- Semhi K., Clauer N. and Probst J.L. (2000). Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France). *Chemical geology* **168**, 173-193.
- Stallard R.F. (1995). Tectonic, environmental, and human aspects of weathering and erosion: a global review using a steady-state perspective. *Annual review of Earth and Planetary Science* **23**, 11-39.
- Stallard R.F. and Edmond J.M. (1983). Geochemistry of the Amazon 2: The influence of the geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* **88**, 9671-9688.
- Tardif H. (1998). Géochimie des eaux et des sédiments de la Moselle. MSc thesis, INPL-Nancy, France. 50 p.
- Vigier N., Bourdon B., Lewin E., Dupré B., Turner S., Chakrapani G.J., Van Calsteren P. and Allègre C.J. (2005). Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chemical Geology* **219**, 69-91.
- Wadleigh M.A., Veizer J., and Brooks C. (1985). Strontium and its isotopes in Canadian Rivers: Fluxes and global implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1727-1736.

- Walker J.C.G., Hays P.B. and Kasting J.F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* **86**, 9776-9782.
- White A.F. and Blum A.E. (1995). Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1729-1747.
- Yang C., Telmer K. and Veizer J. (1996). Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system: δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulphate}$ and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 851-866.

CHAPITRE 1
LE BASSIN VERSANT AMONT DE LA MOSELLE

La Moselle est, par son importance (débit de 305 m³/s à Coblence ; Frécaut, 1983), le deuxième affluent majeur du Rhin. Elle s'étend sur le nord-est de la France et l'ouest de l'Allemagne. Cette rivière, longue de 550 km environ, prend sa source dans le massif vosgien à Bussang et rejoint le Rhin à Coblence en Allemagne (Figure I-1-1). L'ensemble du bassin versant de la Moselle a une superficie de 28 231 km² et une altitude moyenne de 397 m (Dadi, 1991). Ce travail se propose d'étudier la partie amont du bassin versant qui s'étend sur une superficie de 3 080 km², entre la source de la Moselle et la ville de Pont-Saint-Vincent en aval, lieux distants de 150 km. Sur cette zone géographique, les principaux affluents de la Moselle sont, d'amont en aval, la Moselotte, la Vologne, le Durbion, L'Euron, et le Madon.

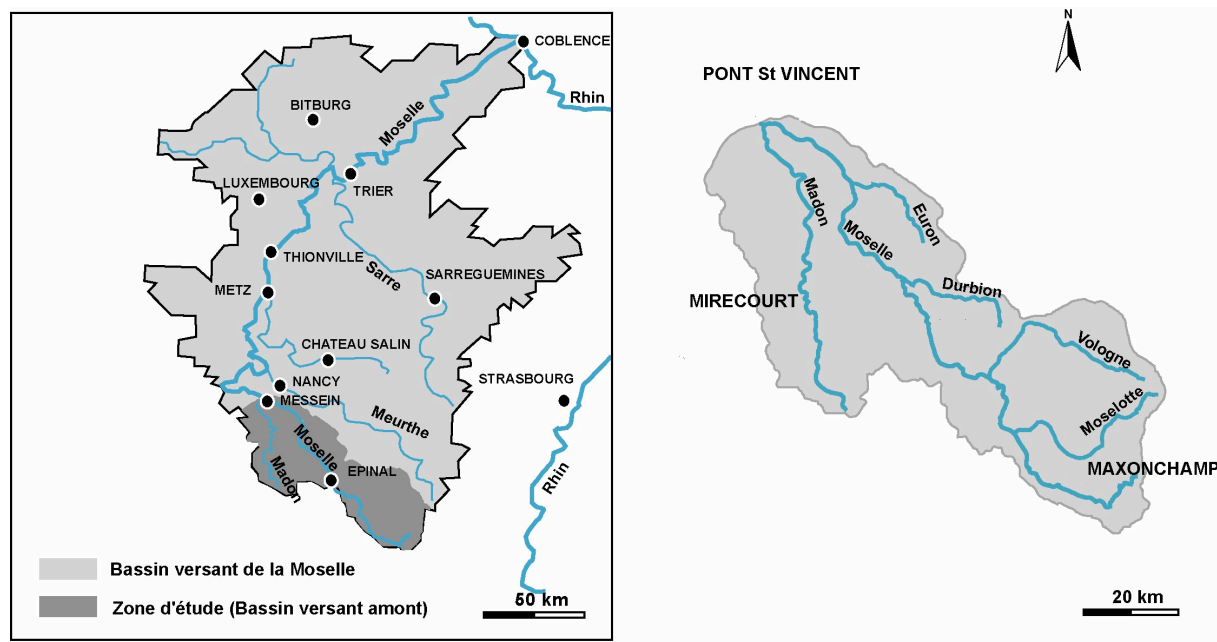


Figure I-1-1 : Localisation de la zone d'étude par rapport au bassin versant de la Moselle.

1. PRESENTATION GENERALE

1.1. Cadre géologique et hydrogéologique

Sur le bassin versant amont de la Moselle, trois zones majeures (les Vosges cristallines et cristallophyliennes, les Vosges gréseuses et le plateau lorrain) peuvent être distinguées à partir (Figure I-1-2) :

- de critères morphostructuraux ;
- de la nature des sols ;
- du type de végétation et d'agriculture rencontrés ;
- de la nature lithologique des terrains du sous-sol d'après les cartes géologiques au 1/50.000^{ème} (BRGM, 1976, 1977, 1978, 1979, 1988);
- de données hydrologiques.

1.1.1. Les Vosges cristallines et cristallophyliennes

La Moselle s'écoule tout d'abord sur des formations cristallines et cristallophyliennes (granites, schistes grauwackeux et gneiss granitiques) du massif vosgien. Ces formations sont constituées d'un système complexe de gneiss et de granites hercyniens à tendance syénitique et dioritique (Jung, 1927 ; Gagny, 1959 ; Eller, 1961 ; La Roche, 1964 ; Hameurt, 1967 ; Dadi, 1991). Les analyses chimiques en éléments majeurs de quelques granites caractéristiques sont reportées Table I-1-1.

Table I-1-1 : Composition chimique de quelques roches du bassin d'étude.

	SiO ₂ %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
Roches silicatées					
Granite à biotite des ballons (a)	63.30	2.99	4.08	3.00	4.65
Syénite porphyroïde des crêtes (b)	63.48	4.18	3.15	2.50	6.10
Granite noir à biotite (b)	55.40	7.30	4.00	2.00	8.10
Gneiss tacheté à cordiérite (c)	59.76	3.38	1.12	2.35	4.44
Grès rouge permien (d)	73.95	0.73	0.56	0.40	7.30
Grès vosgien (d)	92.70	traces	0.37	0.10	1.55
Roches carbonatées					
Dolomie de Beaumont (Velotte) (e)		11.45	22.65		
Dolomie de Beaumont (Domvallier) (e)		9.76	23.39		

(a) La Roche (1964) ; (b) Gagny (1959) ; (c) Eller (1961) ; (d) Périaux (1961) ; (e) BRGM (1978).

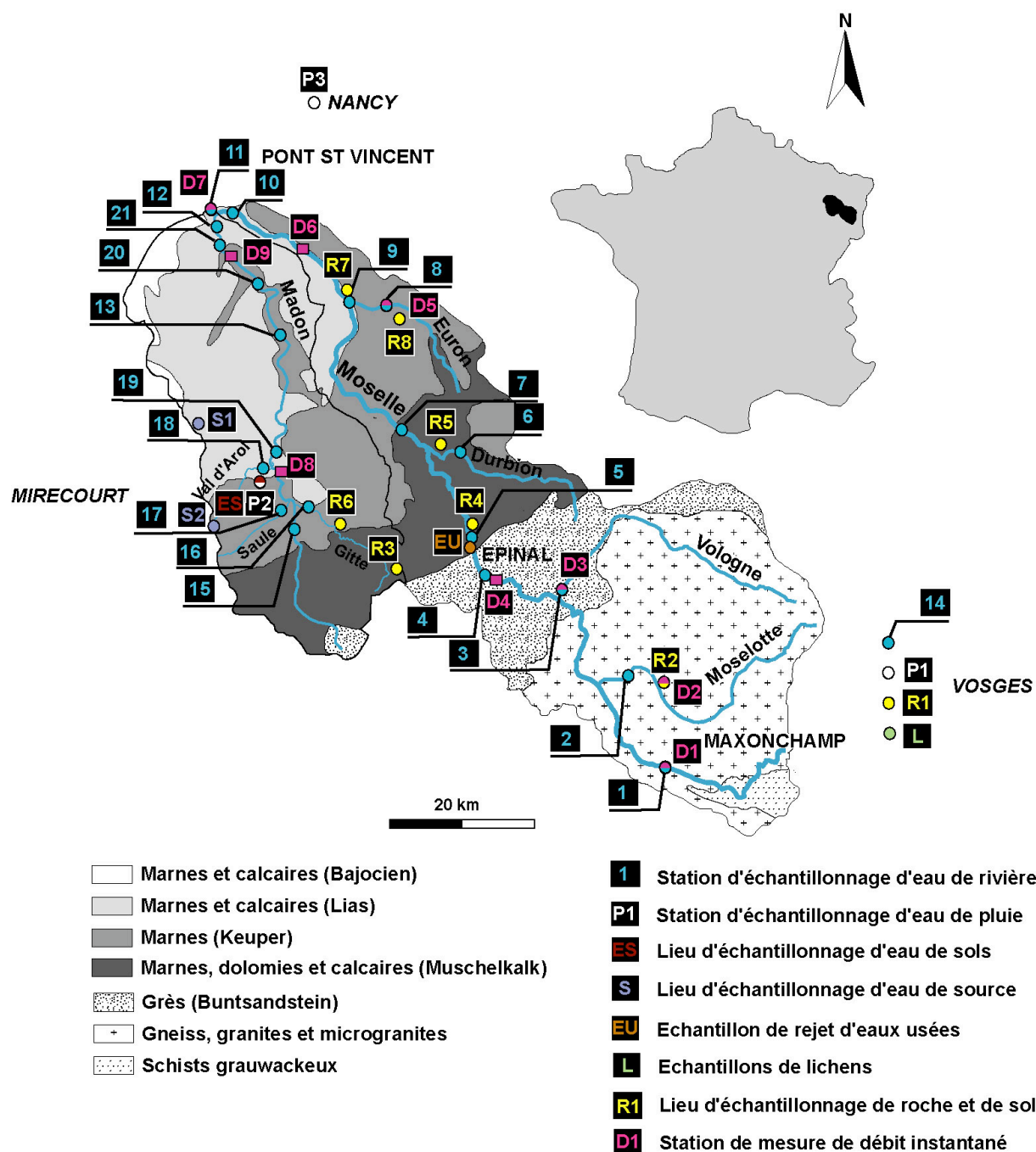


Figure I-1-2 : Géologie du bassin versant amont de la Moselle et localisation des points d'échantillonnage (Annexe 1).

Au Nord-Ouest de Maxonchamp en tête du bassin, on trouve des granulites, des leptinites à grenat et à biotite et des gneiss. Au Sud et à l'Est de Maxonchamp dominent les granites, présentant une grande variété minéralogique, compilée par Stussi (1995). On distingue notamment les granites d'Epinal (à deux micas, alcalin), de Remiremont (saccharoïde, à deux micas, sub-alcalin), des Crêtes (porphyroïde à biotite et actinote), du Ventron (à deux micas, alcalin), du Tholy (porphyroïde, à biotite, sub-alcalin), du Bramont (porphyroïde, à biotite, alcalin) et le granite fondamental (à biotite et actinote, calco-alcalin). Près de la source de la Moselle, sont présents également des schistes grauwackeux et des déjections volcaniques (Dadi, 1991). La majeure partie de ces granites ont été pris en compte dans l'analyse SIG (Système d'Information Géographique) réalisée par Nédeltcheva et al. (2005) sur la partie méridionale des Vosges. Cette étude aboutit à la définition de trois types principaux de formations silicatées à partir de la composition chimique et des abondances minéralogiques de ces roches :

Type I : Granites à feldspaths potassiques, muscovites et biotites. Ce type correspond à des faciès granitiques variés : Valtin/Brézouard, Thiefosse/Gerardmer et Remiremont. Ces granites sont riches en SiO_2 (72,5%), K_2O (5,2%) et CaO (0,8%) et appauvris en MgO (0,6%).

Type II : Granites à plagioclases et à muscovite et dont le principal minéral ferromagnésien est la biotite. Ce type comprend les lithologies du granite du Bramont et du Ventron. Comparé au type I, ces granites sont moins riches en SiO_2 (70,9%), K_2O (4,8%) mais présentent des teneurs en CaO (1,2%), MgO (0,8%) et Na_2O (3,7%) plus élevées.

Type III : Granites à biotite et hornblende. Ce type décrit les granites de Oderen, de la Schlucht, du Lac vert, du Lac blanc, des Crêtes et des Ballons. Leur composition est marquée par des teneurs faibles en SiO_2 (66-69%) et des teneurs en CaO (2,1%), MgO (2,4%) et K_2O (>5%) plus élevées.

Les Vosges cristallines sont caractérisées par des dénivelés importants et une altitude moyenne de 655 m, des sols acides et peu développés. La végétation typique comporte des prairies et des forêts, l'activité agricole restant restreinte. Les formations cristallines sont dans l'ensemble peu perméables (perméabilité de fissures) et ne présentent que des nappes superficielles peu étendues et souvent limitées aux moraines quaternaires et aux arènes granitiques. Les transferts d'eau à la Moselle se font essentiellement par ruissellement (Jung,

1927 ; Gagny, 1959 ; Dadi, 1991). La Moselotte, principal affluent de la Moselle dans ce secteur, draine exclusivement des formations cristallines et cristallophyliennes (Figure I-1-2).

1.1.2. Les Vosges gréseuses

On trouve ensuite des terrains essentiellement gréseux (conglomérats et grès du Permien supérieur et du Trias inférieur). Les compositions chimiques de quelques-unes de ces roches figurent dans la Table I-1-1. Les formations gréseuses sont très perméables et forment le principal aquifère du bassin amont de la Moselle, l'aquifère des Grès du Trias Inférieur (GTI) (Périaux, 1961). Les sols sont acides, et la végétation est surtout forestière, on observe cependant par endroits une occupation importante des sols par l'agriculture et l'élevage. Le réseau hydrographique est assez faible, et les apports d'eau à la Moselle se font majoritairement par infiltration (Dadi, 1991 ; Périaux, 1961). La Vologne draine dans sa partie amont des formations cristallines et cristallophyliennes, en aval elle s'écoule sur des formations gréseuses (Figure I-1-2).

Pour chaque sous-bassin versant étudié sur la partie silicatée, les surfaces occupées par chaque lithologie ont été calculées à partir d'une analyse par SIG de T. Nédeltcheva (Annexe 2).

1.1.3. Le plateau lorrain

En aval d'Epinal, on observe un changement lithologique majeur, la Moselle s'écoule sur les formations calcaires et marno-calcaires (marnes, calcaires, dolomies, marnes gypseuses et salifères) du plateau Lorrain (Est du Bassin de Paris) (Figure I-1-2). On distingue successivement (Kattan, 1989) :

- Les marnes, calcaires et dolomies du Trias Moyen (Muschelkalk);
- Les argiles et marnes gypsifères et salifères du Trias Supérieur (Keuper);
- Les calcaires et marnes du Jurassique Inférieur (Lias);
- Les calcaires massifs du Jurassique Moyen (Dogger).

Le Muschelkalk supérieur est essentiellement calcaire mais accessoirement dolomitique (Dolomie de Vittel au sommet de la formation). Le Keuper du plateau lorrain est

constitué d'une épaisse et monotone série de marnes à évaporites correspondant aux formations lithostratigraphiques des Marnes irisées inférieures (Keuper inférieur) ; Grès à roseaux, Marnes bariolées et Dolomie de Beaumont (Keuper moyen) ; Marnes de Chanville et Marnes irisées supérieures (Keuper supérieur). Le bassin versant amont de la Moselle se trouve en dehors du bassin salifère du Keuper de la région Nancy-Lunéville-Tonnoy.

Les Marnes irisées inférieures sont constituées d'un puissant massif marneux et gypseux plus ou moins dolomitique qui peut atteindre 100 m d'épaisseur. La Dolomie de Beaumont (compositions chimiques reportées Table I-1-1) présente la plupart des caractéristiques des dolomies sédimentaires syngénétiques à la sédimentation. A la base du Keuper supérieur les Marnes de Chanville présentent des horizons gypsifères et anhydritiques. Les Marnes irisées supérieures sont constituées d'une succession de marnes plus ou moins argileuses ou dolomitiques, interrompues par des bancs minces ou plaquettes de dolomie marneuses. Le sommet de cette formation est constitué de la Dolomie supérieure, calcaire dolomitique ou dolomie franche.

Cette zone est caractérisée par une agriculture intensive (cultures de maïs, blé, colza et orges) et une activité industrielle bien développée autour des grandes villes, les surfaces boisées étant réduites. Les formations calcaires et marno-calcaires, de perméabilité variable, constituent des aquifères souvent peu importants. L'alimentation en eau de la Moselle se fait majoritairement par ruissellement et par infiltration. Compte tenu de la faible dénivellation, ces transferts d'eau restent cependant faibles (Dadi, 1991).

Le Durbion et le Madon drainent exclusivement des terrains calcaires, excepté au niveau de leur source. Le Durbion et l'Euron s'écoulent à la fois sur les formations du Muschelkalk supérieur et sur des terrains du Keuper caractérisés par des horizons évaporitiques. Le Madon est le principal affluent de la Moselle sur le plateau carbonaté. Il présente la particularité de drainer l'ensemble des lithologies du plateau lorrain et de se situer dans une zone dominée par les activités agricoles.

1.2. Occupation des sols

L'occupation des sols sur le sous-bassin du Madon est bien documentée par l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) de Mirecourt, en combinant à la fois les informations obtenues à partir de photographies aériennes (avril, mai, août 2002) traitées par SIG (Figure I-1-3, Annexe 3) et les informations obtenues par la PAC (Politique Agricole Commune) de 2001 (Annexe 3).

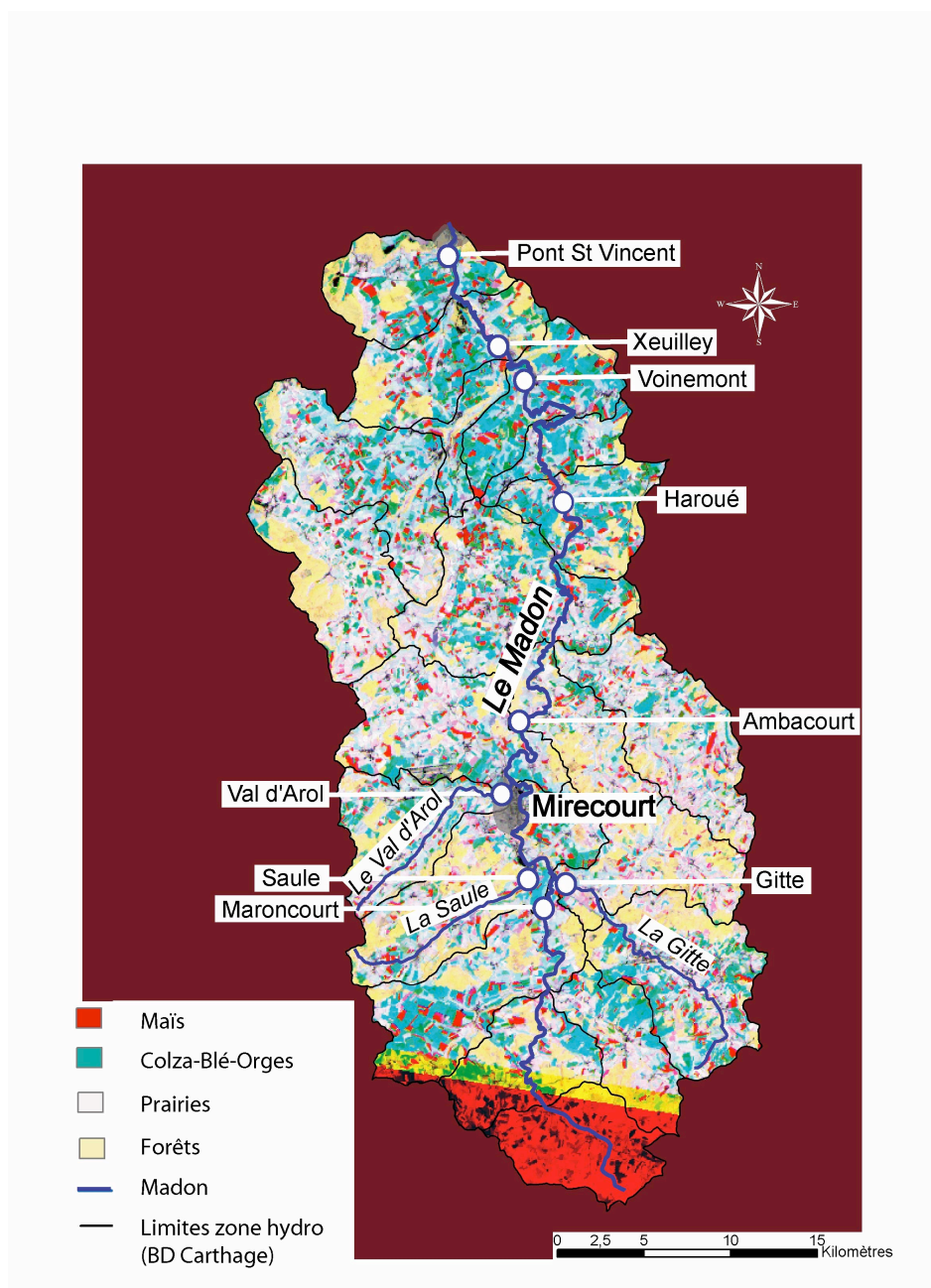


Figure I-1-3: Occupation des sols sur le sous-bassin du Madon (Masutti, 2004). Près de la source du Madon, les zones en rouge et en jaune ne sont pas documentées car les photographies aériennes prises aux dates d'analyse ne sont pas exploitables.

1.3. Données hydrologiques sur le bassin de la Moselle

Ce paragraphe propose de présenter quelques éléments concernant les deux principales composantes d'alimentation des eaux de rivières, les précipitations et les eaux souterraines, sur le bassin versant de la Moselle. Une partie de l'eau des rivières peut également être subtilisée à l'écoulement de surface (déficit d'écoulement), généralement par évaporation et par infiltration vers les nappes. Nous présenterons ensuite le régime hydrologique de la Moselle et de ses principaux affluents.

1.3.1. Précipitations, évapotranspiration potentielle et réelle

L'évapotranspiration réelle (ETR) est définie comme la quantité d'eau réellement perdue sous la forme de vapeur d'eau par une surface ou un couvert végétal, exprimée généralement en mm/jour. L'évapotranspiration potentielle (ETP) est la quantité d'eau qui devrait s'évaporer, si les précipitations et les ressources en eaux du sol étaient suffisantes pour satisfaire à tout moment le pouvoir évaporant exercé par le climat et la transpiration maximale des plantes. La pluie efficace, notée (P-ETP) correspond à la différence entre la hauteur des précipitations (P) et l'évapotranspiration potentielle (ETP). Cette grandeur représente le flux net d'eau météoritique parvenant au bassin versant. Une partie de la pluie efficace ruisselle dans le sol jusqu'aux rivières, tandis qu'une autre partie percole jusqu'à atteindre les eaux souterraines. Ces eaux peuvent à leur tour rejoindre la surface au niveau des sources et s'intégrer au premier flux, celui des rivières.

En raison de la complexité de mise en œuvre d'un dispositif de mesure directe de l'ETP (par un évapotranspiromètre ou un lysimètre) de nombreux auteurs ont cherché à établir des expressions reliant l'ETP aux éléments du climat. Certaines formules résultent d'ajustement statistiques (Thornthwaite, Blaney-Criddle, Turc, Espinar, Riou,...), d'autres résultent d'un raisonnement physique basé sur un bilan énergétique sous certaines hypothèses (Penman, Bouchet, Brochet-Gerbier, Penman-Monteith). Dans ces travaux nous prendrons en compte l'ETP calculée par la méthode de Penman (Penman, 1948) que nous noterons par la suite ETPp (Evaporation Transpiration Potentielle Penman). Les hauteurs mensuelles (P) et (P-ETPp), mesurées à la station météorologique du "Réseau France Agro-Clim" de Mirecourt, située au milieu du bassin versant (Figure I-1-2), sont présentées Figure I-1-4 pour la période d'octobre 2003 à octobre 2004.

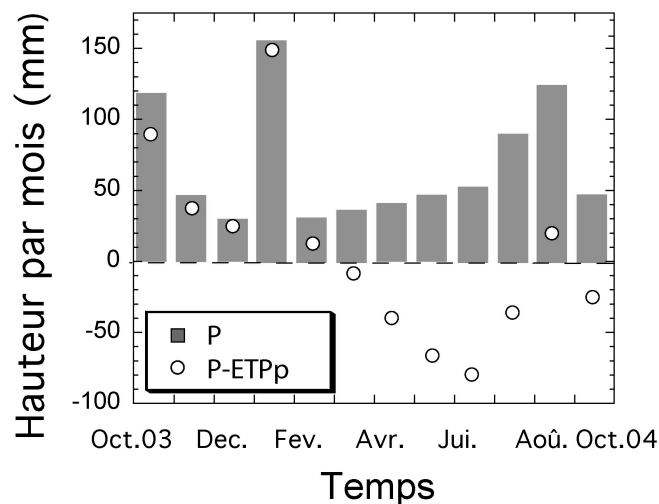


Figure I-1-4 : Hauteur mensuelle des précipitations (P) et de la pluie efficace (P-ETPp) entre octobre 2003 et octobre 2004 à Mirecourt.

1.2.2. Les nappes aquifères

L'aquifère des Grès du Trias Inférieur (GTI) du Nord-Est de la France constituent, de part leur importante perméabilité de pores et de fissures, un réservoir aquifère d'intérêt économique régional (ZAM, 2001). Une partie de cet aquifère est libre après la confluence de la Moselotte et en amont de la ville d'Epinal. Cet aquifère se trouve potentiellement en relation avec le réseau hydrographique. La Moselle et la Vologne jouent un rôle essentiel dans l'interaction eau superficielle – eau souterraine (aquifère libre des GTI). Les relevés piézométriques ont montré que la Moselle, en amont d'Epinal, peut aussi bien drainer qu'alimenter la nappe libre selon les endroits et les saisons. Quant à la Vologne, elle alimente l'aquifère des GTI pratiquement sur tout son parcours (ZAM, 2001). Sur le plateau lorrain, les nappes aquifères dans les calcaires fissurés et plus ou moins karstifiés restent de taille modeste. Elles constituent généralement des réservoirs d'eau peu étendus, discontinus et à surface libre.

1.2.3. Régime hydrologique de la Moselle

Le régime hydrologique du bassin de la Moselle est de type pluvial océanique, régime qui caractérise la majorité des bassins fluviaux de l'Europe Occidentale (Frécaut, 1972). Un certain nombre de stations, suivies par la DIREN (2005), mesurent en continu le débit de la Moselle, de la Vologne, de l'Euron et du Madon (Figure I-1-2). Les débits moyens pluriannuels, calculés sur plusieurs décennies, sont reportés d'amont en aval sur la Figure I-1-5 (Dadi, 1991 ; DIREN, 2005). Le débit moyen pluriannuel de la Moselle s'accroît considérablement d'amont en aval, passant de $7,09 \text{ m}^3/\text{s}$ à Rupt-sur-Moselle (30 km en aval de la source) à $55,7 \text{ m}^3/\text{s}$ à Pont-Saint-Vincent. Le débit spécifique pluriannuel de la Moselle et de ses principaux affluents (débit pluriannuel rapporté à la surface drainée par la rivière en km^2) est élevé dans le massif vosgien : $0,046 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$ pour la Moselle à Rupt-sur-Moselle ; $0,032 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$ pour la Moselle à Epinal et $0,027 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$ pour la Vologne à Cheniménil. A Epinal le débit de la Moselle représente déjà 70% du débit de la Moselle à Pont-Saint-Vincent (Figure I-1-5). Ces résultats reflètent parfaitement l'abondance des précipitations annuelles sur le massif vosgien et la faiblesse des pertes par évapotranspiration. En aval du bassin d'étude, la Moselle s'écoule avec un débit spécifique plus modeste, de $0,018 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$ à Pont-Saint-Vincent, traduisant des précipitations annuelles plus faibles et probablement des pertes en eau par évapotranspiration (Dadi, 1991). La contribution de l'Euron à la Moselle est faible (2%, Figure I-1-5). Par ailleurs à Tonnoy le débit de la Moselle atteint déjà 89% du débit de la Moselle à Pont-Saint-Vincent (Figure I-1-5). La Moselle acquiert donc les 11% restants par apport d'eau du Madon. Or le débit du Madon à Pulligny correspond à 19% du débit de la Moselle à Pont-Saint-Vincent, le débit de la Moselle n'est donc pas conservatif. L'eau de la Moselle est prélevée entre Tonnoy et Pont-Saint-Vincent pour l'alimentation en eau potable de l'agglomération nancéenne. Ce prélèvement représente moins de 10% du débit de la Moselle ($0,8$ à $1 \text{ m}^3/\text{s}$) à Pont-Saint-Vincent et n'explique donc pas complètement le déficit en eau observé. Il faut alors considérer l'existence de pertes d'eau de la Moselle entre Tonnoy et Pont-Saint-Vincent par évapotranspiration et/ou par infiltration.

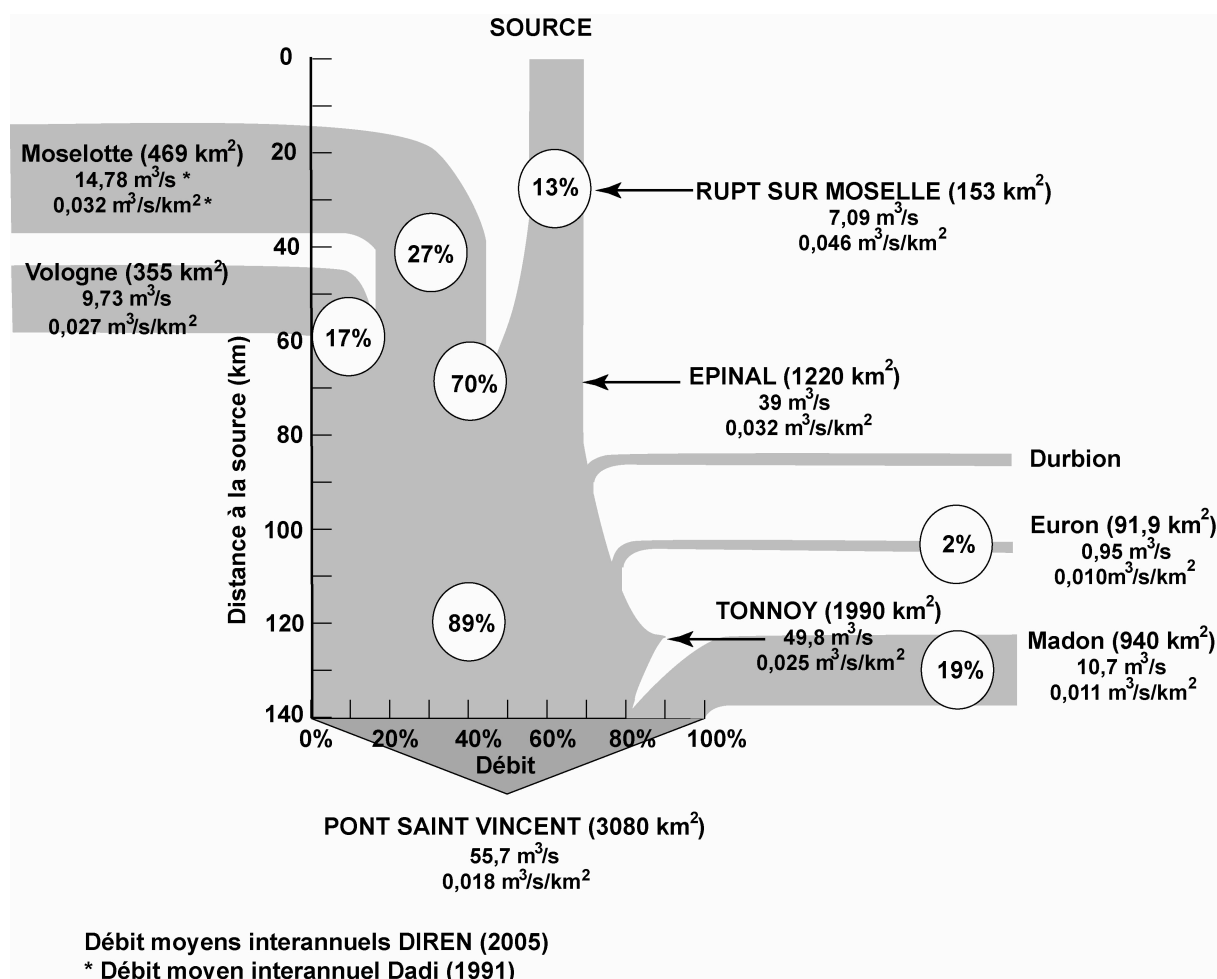


Figure I-1-5 : Débits moyens interannuels d'amont en aval de la Moselle et de ses principaux affluents. Contribution des débits par rapport au débit moyen interannuel de la Moselle à Pont-Saint-Vincent.

Les mesures de la DIREN (2005) permettent d'établir le régime saisonnier des débits du bassin de la Moselle (débits moyens pluriannuels, calculés sur plusieurs décennies). La période de novembre à mars, saison froide, correspond au régime de hautes eaux et la période de mai à octobre, saison chaude, correspond au régime de basses eaux (Figure I-1-6). La partie amont de la Moselle est sous un régime essentiellement pluvio-nival et la partie aval est sous un régime pluvio-évaporal.

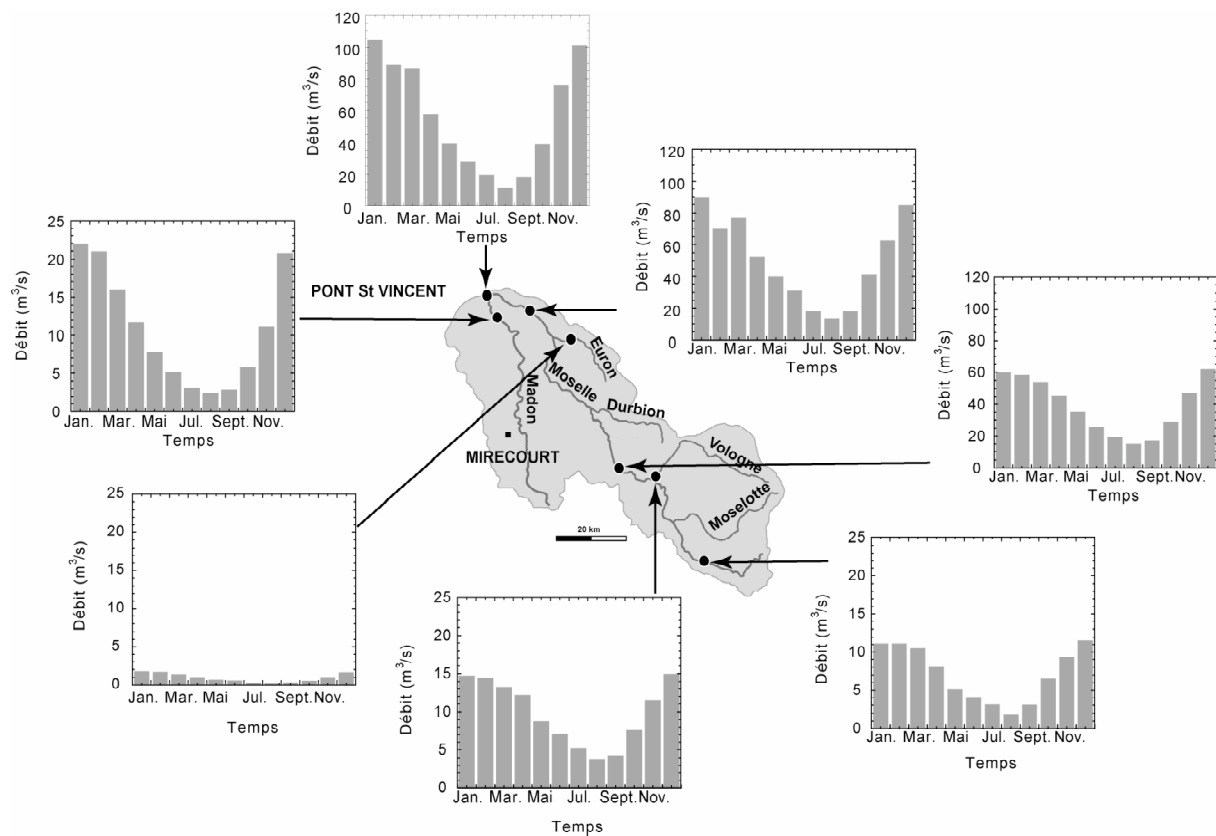


Figure I-1-6 : Régime saisonnier de la Moselle et de ses principaux affluents.

2. STRATEGIE D'ENCHANTILLONNAGE

2.1. Les rivières

Spécificité de l'échantillonnage

Entre septembre 2002 et septembre 2003, neuf campagnes d'échantillonnage ont été réalisées afin de couvrir différents régimes hydriques de la Moselle et de ses principaux affluents (Moselotte, Vologne, Durbion, Euron et Madon) (1 à 13, Figure I-1-2). La localisation des points d'échantillonnage ainsi que la fréquence de prélèvement ont été déterminées en accord avec les autres partenaires de la ZAM. Dans la mesure du possible, les points de prélèvement se situent à proximité d'une station de mesure de débit de la DIREN (2005). Les prélèvements de la Moselle ont été réalisés entre Maxonchamp, en amont, et la ville de Pont-Saint-Vincent, en aval. Les stations d'échantillonnage sont situées :

- dans des zones de changement lithologique ;
- en amont et/ou aval des grands affluents ;
- en amont et en aval de l'agglomération d'Epinal ;
- dans des zones de changement dans l'occupation des sols.

Durant ces 9 campagnes, les principaux affluents de la Moselle ont également été prélevés en amont direct de leur confluence.

Un ruisseau, près du Col de Grosse Pierre dans les Vosges (22, Figure I-1-2) a été échantillonné en mai 2001 afin de caractériser la signature géochimique d'un bassin versant de petite taille sur monolithologie granitique. L'échantillonnage bi-mensuel, pendant une année, du Madon et 4 de ses affluents a permis d'étudier l'influence de l'occupation des sols (Figure I-1-3) et des pratiques agricoles sur la géochimie des éléments dissous de ces rivières (14 à 17, Figure I-1-2). Les eaux du Madon à Maroncourt, de la Gitte à Tatignécourt, de la Saule à Hymont, du Val d'Arol à Mirecourt ont été prélevées de mars 2003 à mars 2004. En janvier 2004, le Madon a été prélevé d'amont (Maroncourt) en aval (Pont-Saint-Vincent) afin de documenter l'évolution spatiale de la composition géochimique des eaux et de dégager d'éventuelles relations avec les changements de lithologie et d'occupation des sols (12, 14 et 18 à 20, Figure I-1-2).

Protocole

Chaque prélèvement d'eau est réalisé au milieu de la rivière à l'aide d'une bouteille d'échantillonnage en polyéthylène lourd (HPE), rincée au préalable deux fois avec l'eau à échantillonner. 1 à 4 litres d'eau sont filtrés sur le terrain à 0,20 µm (filtre nylon Millipore) et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse chimique et isotopique. Les échantillons destinés à l'analyse des cations majeurs, des éléments traces et à l'analyse isotopique du Sr et du Mg sont acidifiés sur le terrain avec du HNO₃ distillé. Les «blancs» d'échantillonnage et de procédure ont été évalués par l'analyse d'eau distillée, filtrée, acidifiée et conservée dans les bouteilles d'échantillonnage. Le pH et la température de l'eau ont été mesurés directement sur le terrain. L'alcalinité a été calculée par balance ionique.

2.2. Evaluation des apports atmosphériques

2.2.1. Précipitations

Les précipitations sur le bassin versant de la Moselle ont été prélevées en trois sites (P1 à P3, Figure I-1-2), selon des pas de temps d'échantillonnage variables. Les dispositifs adoptés pour ces prélèvements garantissent l'absence d'évaporation des échantillons.

Deux échantillons d'eau de pluie, correspondant à l'ensemble des événements pluvieux intégrés sur un mois ont été prélevés afin d'obtenir des volumes d'eau importants (environ 10 litres d'eau). Un échantillon a été prélevé dans les Vosges (P1, Figure I-1-2), en amont du bassin versant au mois de juillet 2004. L'autre échantillon a été prélevé à Nancy (P3, Figure I-1-2) en aval du bassin versant au mois de mars 2004.

Des prélèvements journaliers d'eau de pluie ont été réalisés au milieu du bassin versant, à la station météorologique de Mirecourt. Cette station du “Réseau France Agro-Clim” mesure chaque jour, entre autres paramètres, la quantité totale de précipitations (P) et la température moyenne et calcule les valeurs journalières d'ETPp.

Les échantillons d'eau de pluie sont filtrés sur le terrain à 0,20 µm (filtre nylon Millipore) et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse chimique et isotopique.

2.2.2. Les lichens

Les lichens épiphytes (lichens poussant sur un substrat sans y puiser leur nourriture) prélèvent leur eau et leurs nutriments exclusivement par voie atmosphérique. Par leur croissance lente et leur pérennité, ils sont des bio-moniteurs reconnus pour le soufre atmosphérique (Baddeley et al., 1973; Krouse 1977; Richardson, 1992). L'assimilation du soufre par les lichens n'est accompagnée que de peu de fractionnement isotopique (Mekhtiyeva et al., 1976; Trust et Fry, 1992). Ainsi, la composition isotopique des lichens épiphytes permet d'accéder aisément à la composition isotopique en soufre des précipitations locales intégrée sur plusieurs mois à plusieurs années (Krouse, 1977; Evans, 1996; Wadleigh et Blake, 1999). L'analyse de lichens épiphytes prélevés dans les Vosges (L, Figure I-1-2), a permis de documenter la composition isotopique moyenne en soufre des sulfates provenant des apports atmosphériques sur la partie silicatée.

Pendant l'automne 1996, des lichens épiphytes ont été échantillonnés sur des branches d'arbres dans les Vosges le long de «la Route des Crêtes» entre la vallée (200 m d'altitude) et le col de la Schlucht et le col du Bonhomme (jusqu'à 1300 m d'altitude) (Doucet et Carignan, 2001). Des spécimens de lichens épiphytes, *Evernia sp.* et *Usnea sp.*, ont été prélevés à l'extrémité de branches de diamètre milli-centimétrique afin d'analyser des lichens qui soient exposés au signal atmosphérique pour une période de temps la plus courte possible (quelques années). Les échantillons, conservés jusqu'au laboratoire dans des sacs plastiques hermétiques, ont été ensuite immédiatement séparés de leur substratum, séché à l'étuve à 105°C pendant 4 heures et stockés à nouveau dans des sacs hermétiques.

2.3. Compartiments hydrologiques

2.3.1. Eaux de sols

Les eaux de sols sont communément prélevées par deux méthodes : les bougies poreuses et les drains (Figure I-2-1). Les bougies poreuses comportent une ampoule en céramique de 63 mm de diamètre prolongée par un tube en PVC long de 90 mm et de diamètre 6 mm. L'échantillonnage par bougies poreuses s'effectue grâce à une dépression de 0,7 bar appliquée dans l'ampoule en céramique. Environ 1 litre d'eau de sol est prélevé après 48 heures. Les drains collectent l'eau par gravité, la quantité d'eau échantillonnée est mesurée et reportée en $\text{m}^3/\text{ha}/\text{j}$. Des prélèvements d'eau de sols ont été réalisés par ces deux techniques simultanément sur une même parcelle agricole, la parcelle expérimentale «La Justice» (7,5 ha) étudiée par l'INRA à Mirecourt (ES, Figure I-1-2).

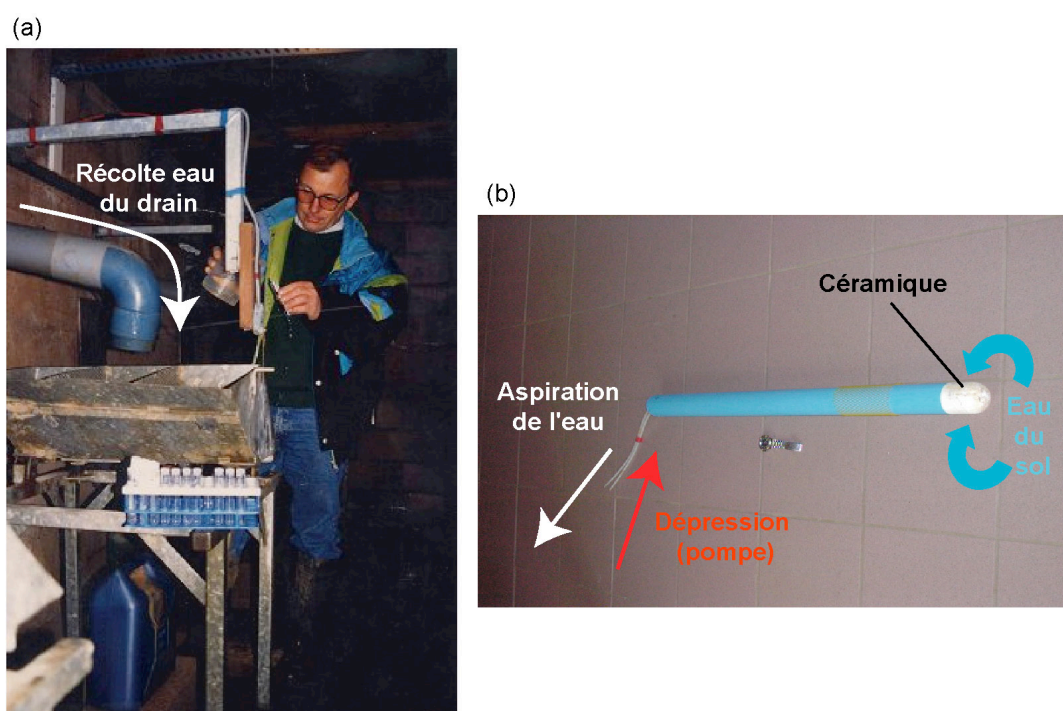


Figure I-2-1 : Deux méthodes d'échantillonnage d'eau de sol: les drains (a) et les bougies poreuses (b).

2.3.2. Eaux de sources

Des eaux de source ont été prélevées, en moyenne une fois par mois à Grimonviller et à Vittel (S1 et S2, Figure I-1-2). La source de Grimonviller correspond à une émergence

naturelle de la nappe superficielle des calcaires du Lias et du Bajocien. Il s'agit d'un aquifère à perméabilité de fissures, alimenté par la fraction infiltrée des précipitations pluviales et nivales du bassin versant hydrologique, supposé de taille modeste (Bouly, 1987, Bernard, 2000). La source de Vittel est alimentée par des aquifères de faible étendue dans les calcaires à cératites du Muschelkalk supérieur (Gaury, 1992). La circulation de l'eau présente un caractère karstique. Les échantillons sont filtrés à 0,20 µm (filtre nylon Millipore) et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse chimique et isotopique.

2.4. Roches et sols caractéristiques

Des roches et leurs sols associés, caractéristiques des principales lithologies remarquables sur le bassin versant de la Moselle, ont été échantillonnés (Table I-2-1).

Table I-2-1 : Roches et sols échantillonnés sur le bassin versant de la Moselle.

N° échantillon	Lieu de prélèvement	Carte BRGM	Sous-étage	Code BRGM	Formation	Nature
R1a	Col de Grosse pierre	Munster		γ3	Granite des Crêtes	Granite
R1b		Munster		γ3		Sol granitique
R1c		Munster		γ3		Sol granitique
R2a	Zainvillers	Remiremont		F-γ1-2	Granite fondamental, à biotite ou à deux micas, subalcalin	Granite
R2b				F-γ1-2		Sol granitique
R3a	Adoncourt	Epinal	Muschelkalk supérieur	t5	Calcaires à Cératites et Calcaire à entroques	Calcaire
R3b				t5		Sol marneux
R4	Girmont	Mirecourt	Muschelkalk supérieur	t5	Dolomie de Vittel, Couches à Cératites,	Calcaire dolomitique
R5a	Zincourt	Mirecourt	Muschelkalk supérieur	t5	Couches à entroques	Calcaire
R5b				t5		Sol argileux
R6	Circourt	Mirecourt	Keuper inférieur	t7	Marnes irisées inférieures	Gypse
R7	Bayon	Bayon	Keuper moyen et inférieur	t7-8a	Marnes irisées, gypsifères, anhydritique	Argile
R8a	Rozelieure	Bayon	Keuper supérieur	t9	Marnes bariolées, Dolomie supérieure, Marnes de Chanville	Dolomie
R8b				t9		Sol marneux dolomitique
R8c				t9		Dolomie altérée
R8d				t9		Dolomie altérée
R8e				t9		Sol calcaire dolomitique

2.5. Apports anthropiques

L'impact des apports anthropiques a été évalué spécifiquement pour la composition en sulfates dissous de la Moselle et de ses affluents.

Des eaux usées après traitement ont été prélevées à la sortie du bassin de décantation de la STEP (Station d'épuration) d'Epinal (point d'échantillonnage ES, Figure I-1-2). Ces eaux sont rejetées dans la Moselle en aval de l'agglomération. Pour la Moselle à Epinal (débit moyen = 39 m³/s ; [SO₄²⁻]=87µmol/l), la contribution des sulfates apportés par les rejets

d'eaux usées (débit moyen = 0,2 m³/s ; [SO₄²⁻]=355μmol/l) représente moins de 3% du flux de sulfates de la Moselle à Epinal, ce qui est négligeable. Cependant l'analyse de ces eaux usées permet de caractériser la signature géochimique typique des rejets d'une grande agglomération (40 000 habitants).

Les sulfates sont peu retenus dans les sols et donc facilement lessivables s'ils ne sont pas rapidement consommés par les plantes. Le lessivage d'engrais soufrés, lors du ruissellement superficiel des précipitations, constitue une source de sulfates potentiellement importante pour les eaux de rivières. Afin de documenter cette source anthropique, des engrais soufrés, communément utilisés sur le bassin versant du Madon, ont été analysés. Ces engrais ainsi que les taux d'application recommandés en soufre ont été fournis par la Chambre d'Agriculture de Mirecourt.

REFERENCES

- Baddeley M.S., Ferry B.W. and Finegan E.J. (1973). Sulphur dioxide and respiration in lichens. In: Ferry B.W., Baddeley M.S. and Hawksworth D.L. (Eds.), *Air Pollution and Lichens*. Athlone Press, London, 213-229.
- Bernard J.-Y. (2000). Ferti-Mieux en Région Lorraine-Quel impact sur la qualité des eaux souterraines ? INRA, 116 p.
- Bouly S. (1987). Syndicat des eaux de Grimonviller (54)- Périmètre de protection des captages A.E.P. - Propositions de l'Hydrogéologue Agréé. INPL, 10 p.
- B.R.G.M. (1976). Carte géologique au 1/50.000ème de Munster. N° 377.
- B.R.G.M. (1977). Carte géologique au 1/50.000ème de Bayon. N° 268.
- B.R.G.M. (1978). Carte géologique au 1/50.000ème de Mirecourt. N° 304.
- B.R.G.M. (1979). Carte géologique au 1/50.000ème de Remiremont. N° 376.
- B.R.G.M. (1985). Carte géologique au 1/50.000ème de Bruyère N° 340.
- B.R.G.M. (1988): Carte géologique au 1/50.000ème de Epinal. N° 339.
- Dadi S. (1991) Qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau du district de l'agglomération naciéenne. Analyse des données pour la période 1973-1988. PhD Thesis. INPL Nancy. 214 p.
- DIREN (2005). DIREN Lorraine. Banque HYDRO. hydro.rnde.tm.fr
- Doucet F.J. and Carignan J. (2001). Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. *Atmospheric Environment* **35**, 3681-3690.

- Eller J.P. (1961). Les gneiss de Sainte-Marie-aux-Mines et les séries voisines des Vosges moyennes. Mém. Serv. Carte Géol. Als.-Lorr. 19, 160p.
- Evans A.N.G (1996). Characterizing atmospheric sulphur using lichen and rain in eastern Newfoundland. BSc thesis, Memorial University of Newfoundland, Canada.
- Frécaut J. (1972). Géographie de la Lorraine. Contribution à l'hydrologie et à la dynamique fluviale en milieu tempéré océanique. PhD Thesis. Nancy. 840 p.
- Frécaut R. (1983). Géographie de la Lorraine. Edition Serpinoise, Nancy, 633 p.
- Gagny C. (1959). Contribution à l'étude des granites de l'association des crêtes dans le bassin de la haute Moselle. PhD thesis. Paris. 83 p.
- Gaury F. (1992). Systèmes de culture et teneurs en nitrates des eaux souterraines. Dynamique passée et actuelle en région de polyculture élevage sur le périmètre d'un gîte hydrominéral. PhD thesis. ENSA Rennes. 229 p.
- Hameurt J. (1967). Les terrains cristallins et cristallophylliens du versant occidental des Vosges moyennes. Mém. Serv. Carte Géol. Als.-Lorr. 26, 344 p.
- Jung J.(1927) Contribution à la géologie des Vosges Hercyniennes d'Alsace. Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr., 2, 481 p.
- Kattan Z. (1989). Géochimie et hydrologie des eaux fluviales des bassins versants de la Moselle et de la Mossig. Transports dissous et particulaires, cycles biogéochimiques des éléments. Thèse, UHP Strasbourg, 220 p.
- Krouse H.R. (1977). Sulphur isotope abundance elucidate uptake of atmospheric emissions by vegetation. *Nature* **265**, 45-46.
- La Roche (1964). Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. Présentation d'un diagramme destiné à l'étude chimico-minéralogique des massifs granitiques ou

- granodioritiques. Application aux Vosges cristallines. Sciences de la Terre (Nancy), vol. IX (3), 293-337.
- Masutti F. (2004). Qualité des eaux superficielles et assolement dans le bassin versant du Madon (Lorraine). Apport de la télédétection dans la description de l'occupation du sol agricole. Application à la cartographie du risque potentiel de pollution diffuse. Mastère Spécialisé SILAT. 77 p.
- Mektiyeva V.L. Gavrilov E.Y. and Pankina R.G. (1976). Sulphur isotopic composition in land plants. *Geochemistry International* **13**, 85-88.
- Nédeltcheva T., Piedallu C., Gégout J.-C., Stussi J.-M., Boudot J.-P., Angéli N. and Dambrine E. (2005). Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges mountains, North eastern France). *Chemical Geology* in press.
- Penman H.L. (1948). Natural evaporation from open, bare soil and grass. Proc. Soc. London Ser. A193, 120-145.
- Periaux J. (1961). Contribution à la géologie des Vosges gréseuses. Mém. Ser. Carte géol. Als-Lorr., 18, 236p.
- Richardson D.H.S. (1992). Pollution Monitoring with Lichens. Richmond Publishing.
- Stussi J.M. (1995). Cartographie de sensibilité à l'altération des roches-mères plutoniques des écosystèmes forestiers des Vosges. Projet "Charge critiques", CNRS, Nancy.
- Trust B.A. and Fry B. (1992). Stable sulphur isotopes in plants: a review. *Plant, Cell and Environment* **15**, 1105-1110.
- Wadleigh M.A. and Blake D.M. (1999). Tracing sources of atmospheric sulphur using epiphytic lichens. *Environmental Pollution* **106**, 265-271.
- ZAM (2001). Rapport Bibliographique pour la Zone Atelier du Bassin de la Moselle. Hydrologie et Géochimie des Eaux. 236 p.

CHAPITRE 2

PROTOCOLE ANALYTIQUE

1. ELEMENTS MAJEURS ET TRACES

1.1. Les eaux de rivières

Les concentrations en cations majeurs et éléments traces sont mesurées sur des échantillons filtrés et acidifiés au laboratoire du SARM-CRPG (Nancy) (Yeghicheyan et al., 2001). Les mesures pour les cations majeurs ont été réalisées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission) IRIS Thermo Elemental. Les éléments traces ont été mesurés au spectromètre de masse ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) Elan 6000. L'incertitude et les limites de détection des mesures par ICP-AES et ICP-MS réalisée au SARM-CRPG figurent en Annexe 4. La justesse est contrôlée par l'analyse répétée de l'échantillon de référence d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada).

Les concentrations en anions (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) sont mesurées sur des échantillons filtrés et non-acidifiés par chromatographie ionique utilisant un DIONEX TM series 4000 Instrument équipé d'une colonne AG-9HC/AS-9HC, d'un détecteur conductimétrique associée à une auto-suppression anionique. Les analyses ont été réalisées au laboratoire du LIMOS (Nancy). L'éluant utilisé est du Na_2CO_3 9 mM avec un flux de 1,5 ml/min. L'incertitude analytique est de $\pm 0.5\%$ pour tous les éléments et pour les gammes de concentration des eaux de rivières.

1.2. Les roches et les sols

Les échantillons de roches et de sols sont digérés par fusion alcaline avec du métaborate de Lithium (LiBO_2) et mis en solution dans de l' HNO_3 dilué. L'analyse des éléments majeurs est réalisée par ICP-AES, celle des éléments traces par ICP-MS au SARM-CRPG selon les méthodes reportées respectivement par Govindaraju et Mevelle (1987) et par Carignan et al. (2001). L'incertitude et les limites de détection des mesures figurent en Annexe 4. La justesse est contrôlée par l'analyse répétée d'échantillons de référence de roches (Carignan et al., 2001).

2. ISOTOPES STABLES ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, et $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$)

2.1. Généralités

Notation

Les abondances isotopiques moyennes respectives des éléments H, O et S d'après Hoefs (1980) sont reportées Table II-2-1. La composition isotopique d'un échantillon en deutérium, oxygène et en soufre est donnée en pour mille (‰) par rapport à un matériel de référence dit «delta zéro» selon l'équation II-2-1 :

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Echantillon}}}{R_{\text{MatérielRéférence}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{II-2-1})$$

$R_{\text{Echantillon}}$ et $R_{\text{MatérielRéférence}}$ sont les rapports isotopiques ($\text{D}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) respectivement dans l'échantillon et le matériel de référence «delta zéro». Pour l'analyse isotopique de chaque élément (H, O et S), le rapport R de deux isotopes et le matériel de référence «delta zéro» sont donnés Table II-2-1.

Table II-2-1: Abondances isotopiques et références internationales «delta zéro» des éléments H, O et S.

Elément	Isotopes et abondances				R	Référence internationale «delta zéro»
H	¹ H : 99,9844%	² D : 0,0156%			² D/ ¹ H	SMOW : Standard Mean Ocean Water
O	¹⁶ O : 99,76%	¹⁷ O : 0,0375%	¹⁸ O : 0,1995%		¹⁸ O/ ¹⁶ O	SMOW : Standard Mean Ocean Water
S	³² S : 95,02%	³³ S : 0,75%	³⁴ S : 4,21%	³⁶ S : 0,02%	³⁴ S/ ³² S	CDT : Canon Diablo Troilite

Références

Des références internationales ont été calibrées par rapport aux références «delta zéro» et inter-comparées entre différents laboratoires sous la direction de l'IAEA (International Atomic Energy Agency, Vienne, Autriche) et les valeurs acceptées sont publiées dans le fascicule AQCS (Analytical Quality Control Services) de l'IAEA (Gonfiantini et al., 1995).

Ces références internationales, qui figurent dans la Table II-2-2, permettent de fixer le «zéro» de l'échelle δ afin de renormaliser toutes les compositions isotopiques obtenues sur les échantillons par rapport au matériel de référence «delta zéro». Ces références internationales sont analysées également pour vérifier la linéarité de l'analyse par spectrométrie de masse sur une gamme étendue de rapports isotopiques et pour calibrer des références internes à chaque laboratoire.

Les références internes au CRPG pour les analyses de δD et de $\delta^{18}O$ sur les eaux sont ED3 et Thalassa, respectivement de l'eau distillée et de l'eau de la mer Méditerranée après distillation. Leurs valeurs, calibrées par rapport aux références internationales V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water), SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) et GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation), sont reportées par rapport à la référence «delta zéro» SMOW Table II-2-2. Pour les analyses des compositions isotopiques $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates (notée également $\delta^{18}O_{\text{sulfate}}$ et $\delta^{34}S_{\text{sulfate}}$), les références internes au CRPG sont Analypur et Contrex, respectivement du sulfate de barium industriel et du sulfate de barium provenant de la précipitation des sulfates dissous de l'eau minérale Contrex (Table II-2-2). Ces références internes, analysées régulièrement au cours d'une session analytique, permettent de calculer la reproductibilité à long terme de la mesure mais également de renormaliser toutes les valeurs brutes obtenues sur les échantillons par rapport à la référence «delta zéro».

Table II-2-2: Valeurs de quelques références internationales et internes pour les éléments H, O et S.

Elément	Type d'échantillon	Références internationales	Valeur recommandée	Références internes	Valeur mesurée	2 σ	N
H	Eau	SLAP	$\delta D_{\text{SMOW}} = -428 \text{ ‰}$	ED3	$\delta D_{\text{SMOW}} = -56 \text{ ‰}$	1 ‰	615
		GISP	$\delta D_{\text{SMOW}} = -189,5 \text{ ‰}$	Thalassa	$\delta D_{\text{SMOW}} = 3,6 \text{ ‰}$	1 ‰	150
O	Eau	SLAP	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = -55,5 \text{ ‰}$	ED3	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = -8,4 \text{ ‰}$	0,2 ‰	
		GISP	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = -24,8 \text{ ‰}$				
	Sulfate de barium	NBS127	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = 9,3 \text{ ‰}$	Analypur	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = 11,8 \text{ ‰}$	0,25 ‰	25
				Contrex	$\delta^{18}O_{\text{SMOW}} = 13,6 \text{ ‰}$	0,32 ‰	77
S	Sulfate de barium	NBS127	$\delta^{34}S_{\text{CDT}} = 20,3 \text{ ‰}$	Analypur	$\delta^{34}S_{\text{CDT}} = -0,7 \text{ ‰}$	0,20 ‰	55
				Contrex	$\delta^{34}S_{\text{CDT}} = 15,5 \text{ ‰}$	0,28 ‰	76

Normalisation

L'analyse de la composition isotopique d'un même échantillon, pour des conditions analytiques différentes ou sur des spectromètres de masse différents, peut présenter des écarts systématiques et significatifs. En réponse à ce problème, Coplen (1988) a proposé pour l'analyse des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, l'utilisation d'une échelle de normalisation commune dite SMOW-SLAP pour laquelle $\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP/SMOW}} = -55 \text{ ‰}$ et $\delta\text{D}_{\text{SLAP/SMOW}} = -428 \text{ ‰}$. Coplen (1988) définit ainsi les relations permettant de normaliser les analyses isotopiques en oxygène et en hydrogène de n'importe quel échantillon sur l'échelle SMOW-SLAP. En pratique, la régression linéaire entre les valeurs analysées et les valeurs acceptées pour les échantillons de référence V-SMOW et SLAP définit une équation. Cette équation permet de calculer les valeurs normalisées des échantillons de référence internes au CRPG (ED3 et Thalassa) selon la méthode décrite par Nelson (2000). Par la suite, l'analyse à chaque session des échantillons de référence internes permet, par extrapolation, de normaliser toutes les valeurs brutes des échantillons à l'échelle de référence SMOW-SLAP.

2.2. DI-IRMS

La composition isotopique de l'oxygène de l'eau a été mesurée en utilisant la méthode classique d'échange isotopique entre l'eau et le CO_2 (Epstein et Mayeda, 1953). Après avoir fait le vide dans un tube en verre, 1 ml d'eau sont mis en présence d'une quantité donnée de gaz CO_2 de composition isotopique initiale connue à une pression de 700 mbar. Les tubes contenant les échantillons sont ensuite placés dans un bain thermo-staté à 25 °C jusqu'à ce que la réaction d'échange isotopique entre l'eau et le CO_2 (équation II-2-2) atteigne un équilibre, après une durée minimale de trois jours (Gat et Gonfiantini, 1981).



Le gaz CO_2 est ensuite extrait, séparé de la vapeur d'eau et analysés par méthode hors ligne classique de «dual-inlet» (DI). Cette méthode consiste à mesurer alternativement un gaz de référence et le gaz de l'échantillon, maintenus à des pressions identiques, par un spectromètre de masse de rapports isotopiques (IRMS). La composition isotopique du CO_2 de

l'échantillon après équilibration permet de revenir, par calcul, à la composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ initiale de l'échantillon d'eau. La reproductibilité de la mesure est de 0,2 ‰, valeur calculée à partir de la mesure régulière du standard interne au CRPG ED3 (Table II-2-2) dans chaque série d'échantillons.

2.3. CF-IRMS

Les méthodes conventionnelles de mesure de la composition isotopique en δD , $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, utilisent des lignes extractions permettant de produire respectivement des gaz H_2 , CO et SO_2 , analysé ensuite par méthode hors ligne classique de "dual-inlet". Cette technique, bien que couramment utilisée, présente des inconvénients certains, notamment des difficultés de contrôle des conditions de réduction et du rendement ainsi qu'une durée d'analyse importante.

Le développement récent de techniques analytiques, couplant à la fois la production de gaz par un analyseur élémentaire (EA) et l'analyse en flux continu ou «continuous flow» (CF) de ce gaz par un spectromètre de masse de rapports isotopiques (IRMS), permet de s'affranchir de telles contraintes. Les analyses en δD , $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, par CF-IRMS ont été effectuées au laboratoire des isotopes stables du CRPG. Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre de masse Isoprime (GV Instruments, Manchester, Royaume Unis), couplé à un analyseur élémentaire EA3028 (EuroVector, Milan, Italie). Les gaz produits par l'analyseur élémentaire sont ionisés dans la source du spectromètre de masse Isoprime. Les ions sont accélérés, focalisés par un champ électrostatique puis séparés en masse par un champ magnétique dans l'analyseur. Les gaz ainsi analysés induisent des pics simultanément sur les collecteurs (cages de Faraday) pour les différents isotopomères. Les aires de ces pics sont intégrées et directement comparées à celles d'un gaz de référence injecté au début de chaque analyse.

Trois tests spécifiques ont été menés pour valider notre protocole d'analyse par CF-IRMS. Le premier consiste à vérifier l'absence d'effet de mémoire entre deux échantillons analysés successivement. Des aliquotes d'un même échantillon sont analysés, l'un après l'autre, avant de passer à l'analyse de l'échantillon suivant afin de vérifier cet effet. Le deuxième test a pour objet de vérifier la linéarité de la mesure. Un même échantillon est

analysé pour des tailles croissantes. Cette capacité d'analyser des échantillons de taille variable est peu importante pour l'analyse des valeurs δD sur des eaux naturelles ou de $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates, en effet l'utilisateur est en mesure de contrôler rigoureusement la quantité d'échantillon injectée. Cependant cette faculté peut devenir déterminante pour certaines analyses, notamment l'analyse par chromatographie gazeuse des valeurs δD sur des molécules organiques (GC-H₂ moléculaire) dont les pics individuels peuvent être de taille variable. Enfin le dernier test s'est attaché à identifier une éventuelle dérive temporelle des conditions analytiques. Des échantillons de référence internes au CRPG (ED3, Thalassa, Analypur et Contrex) ont été analysés régulièrement parmi les échantillons au cours d'une session analytique.

Par la suite, nous décrirons la production de gaz par l'analyseur élémentaire pour chaque analyse (δD , $\delta^{18}O_{\text{sulfate}}$ et $\delta^{34}S_{\text{sulfate}}$) ainsi que la reproductibilité et la justesse de la mesure pour le protocole analytique adopté.

2.3.1. Deutérium

Principe général

Suivant les innovations techniques de l'analyse par CF-IRMS, nous avons appliqué une nouvelle méthode développée par Morrison et al. (2001). Cette méthode utilise du chrome métal comme agent réducteur des molécules d'eau (Gehre et al., 1996). Les analyses en deutérium ont été effectuées sur le spectromètre de masse Isoprime décrit précédemment couplé à un analyseur élémentaire EA3028 équipé d'un passeur automatique EuroAS300 (EuroVector, Milan, Italie) (Figure II-2-1).

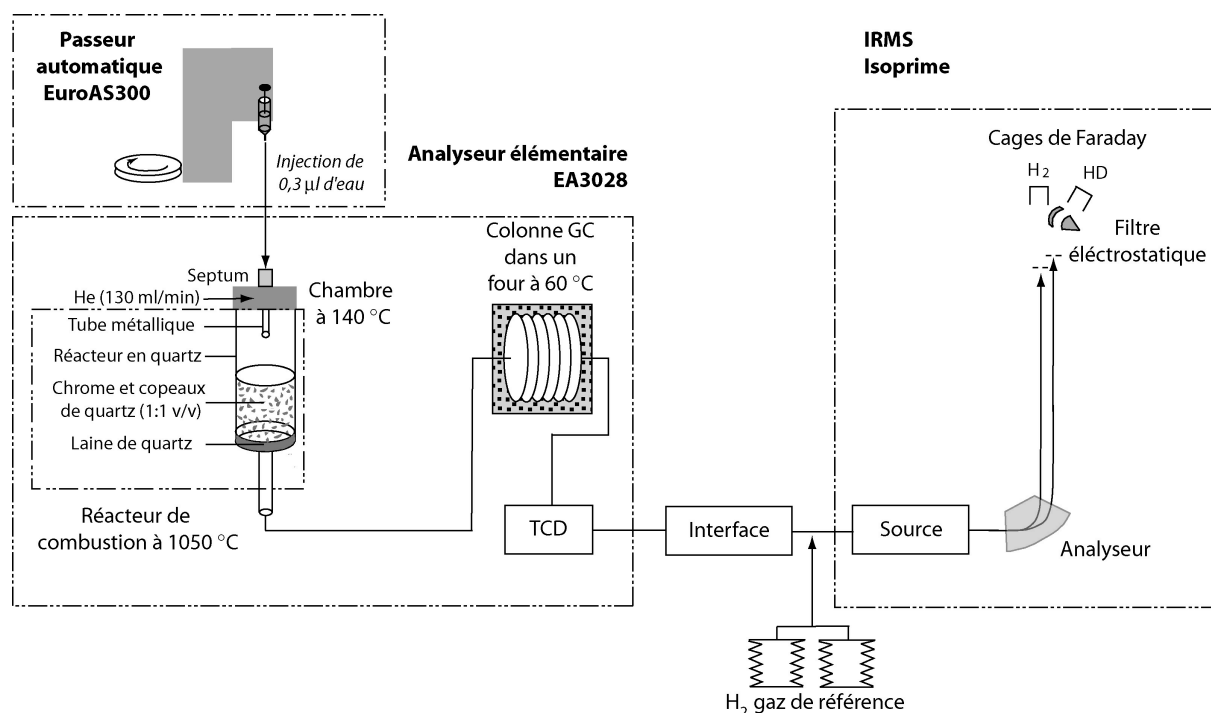


Figure II-2-1: Principe général de l'analyse isotopique du deutérium par couplage EA-IRMS.

Les échantillons d'eau, contenus dans des flacons de 2 ml, sont placés sur le carrousel du passeur automatique. La seringue servant à l'injection est rincée au préalable trois fois avec 1 µl d'échantillon d'eau. 0,3 µl d'échantillon d'eau sont ensuite injectés, à travers un septum en silicone et téflon, dans une chambre maintenue à 140 °C. La vapeur d'eau alors formée est entraînée par un flux d'hélium de haute pureté (130 ml/min), à travers un liner métallique de diamètre 1 mm, vers un réacteur en quartz de forme identique à celui décrit par Farquhar et al. (1997). Dans le réacteur, l'eau est instantanément réduite par du chrome métal porté à une température de 1050 °C et convertie quantitativement en gaz dihydrogène selon l'équation (II-2-3) :



Afin d'éviter le colmatage trop rapide du réacteur, le chrome est mélangé avec des copeaux de quartz (1:1 v/v). Le dihydrogène produit dans le réacteur est transporté par le flux d'hélium à travers une colonne chromatographique (colonne GC) de 1,5 m de longueur, de tamis moléculaire 5 Å et maintenue à 60 °C. La colonne GC a pour fonction d'augmenter la

largeur du pic d'hydrogène afin d'éviter qu'un pic trop étroit ne vienne saturer les détecteurs du spectromètre de masse. La colonne GC permet également de séparer le dihydrogène des autres gaz formés lorsque l'analyse ne concerne pas des échantillons d'eau. Le dihydrogène, ainsi produit et analysé à l'Isoprime, selon le processus décrit précédemment, induit des pics simultanément sur les collecteurs pour les différents isotopomères H_2 à $m/z = 2$ et HD à $m/z = 3$.

Spécificités d'analyse de l'Isoprime

Les collisions entre les ions H^+ et les molécules d'hydrogène dans la source peuvent entraîner la formation d'ions H_3^+ . Cette entité possède un rapport m/z identique à celui de l'isotopomère HD du dihydrogène. La proportion de H_3^+ dans la source dépendant de la pression partielle en dihydrogène, une correction de la contribution relative des ions H_3^+ dans la source est donc essentielle (Friedman, 1953 ; Sessions et al., 2001). Contrairement à l'analyse par méthode classique de "dual inlet", durant l'analyse en flux continu la pression partielle en dihydrogène de l'échantillon n'est pas toujours comparable à celle du gaz de référence, ce qui rend la correction H_3^+ plus complexe. La méthode de correction utilisée pour l'Isoprime est décrite par Morrison et al. (2001). Le facteur de correction de la contribution des ions H_3^+ est calculé à partir de la mesure de deux pics de gaz de référence dont la pression diffère d'au minimum 50 %, injectés avant l'analyse de chaque échantillon. Cette correction est directement prise en compte par le système informatique traitant les données.

Les ions, formés par ionisation du gaz Hélium (utilisé comme gaz vecteur) dans la source de l'Isoprime, sont susceptibles de rentrer en collision avec la paroi du tube de vol et les atomes du gaz Hélium. Cette collision engendre une modification de leur trajectoire initiale dans le champ magnétique de l'analyseur ainsi qu'une perte d'énergie des ions Hélium ($^4He^+$). Les ions Hélium déviés interfèrent de manière significative avec le pic HD , empêchant la mesure correcte de son intensité. Il est cependant possible de rejeter ces ions de faible énergie en utilisant un filtre électrostatique positionné après la fente d'entrée du collecteur et avant la cage de Faraday utilisée pour la masse 3 (Figure II-2-1). Cette innovation technique, utilisée pour le spectromètre de masse Isoprime est décrite par Merren (2000). Seuls les ions ayant la bonne énergie (HD^+) sont transmis par le filtre en énergie et mesurés sur la cage de Faraday pour la masse 3.

Tests

Chaque valeur d'échantillon correspond à la moyenne obtenue sur 3 acquisitions, soit 3 injections successives d'eau. Dans ces conditions analytiques l'effet mémoire inter-échantillon n'est pas apparu significatif. La bonne linéarité du spectromètre de masse vis à vis de la mesure de δD a également été vérifiée et aucun biais analytique imputable à la taille de l'échantillon n'a été détecté.

Justesse et reproductibilité

La justesse de la mesure par EA-IRMS a été vérifiée en comparant les résultats obtenus sur des échantillons de référence (internationaux et internes) avec les mesures réalisées sur ces échantillons par la méthode dite conventionnelle (extraction sur ligne de verre du H_2 et analyse en « dual-inlet ») (Figure II-2-2).

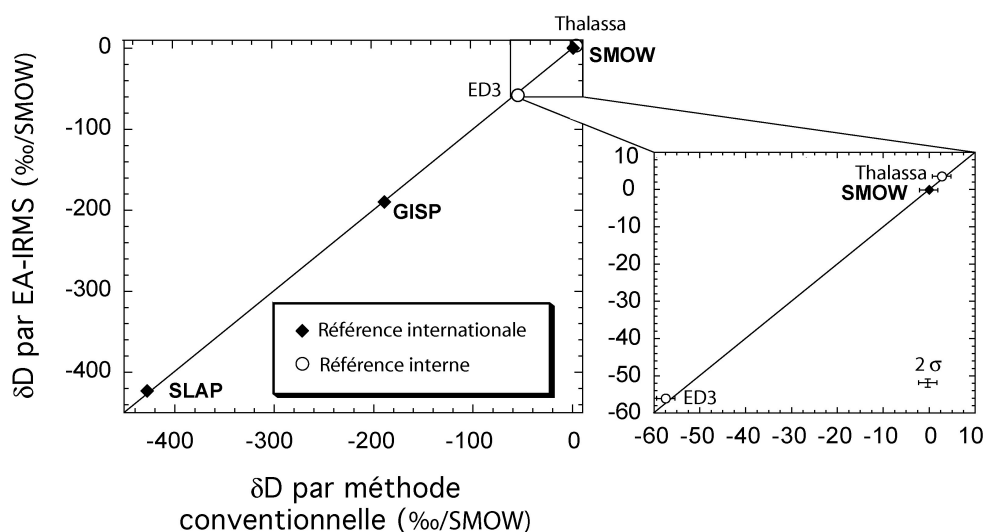


Figure II-2-2: Comparaison des valeurs de δD obtenues par EA-IRMS et méthode conventionnelle pour des références internationales et internes. Les valeurs mesurées au CRPG par EA-IRMS sont : $\delta D = -421,4\text{‰}$ pour SLAP; $\delta D = -188,2$ pour GISP et $\delta D = -0,1$ pour SMOW. Les valeurs recommandées sont : $\delta D = -428\text{‰}$ pour SLAP; $\delta D = -189,5$ pour GISP et $\delta D = 0$ pour SMOW.

Lors des sessions analytiques, les échantillons de référence internes sont analysés régulièrement (tous les 5 échantillons pour ED3 et en moyenne 10 fois par session pour Thalassa) afin de normaliser les valeurs des échantillons, à la référence internationale V-SMOW (cette procédure sera détaillée par la suite). L'analyse fréquente d'ED3 au cours d'une session analytique a permis de calculer une reproductibilité de 1 ‰ à 2 sigma (2σ) de la mesure des valeurs δD . Le calcul de cette reproductibilité prend en compte l'ensemble des ED3 analysés durant les 6 sessions de ces travaux de thèse, étalées sur 3 ans. La reproductibilité à 2σ de la mesure d'ED3 ainsi que le nombre N d'échantillons pris en compte pour chaque session d'analyse sont reportés dans la Figure II-2-3.

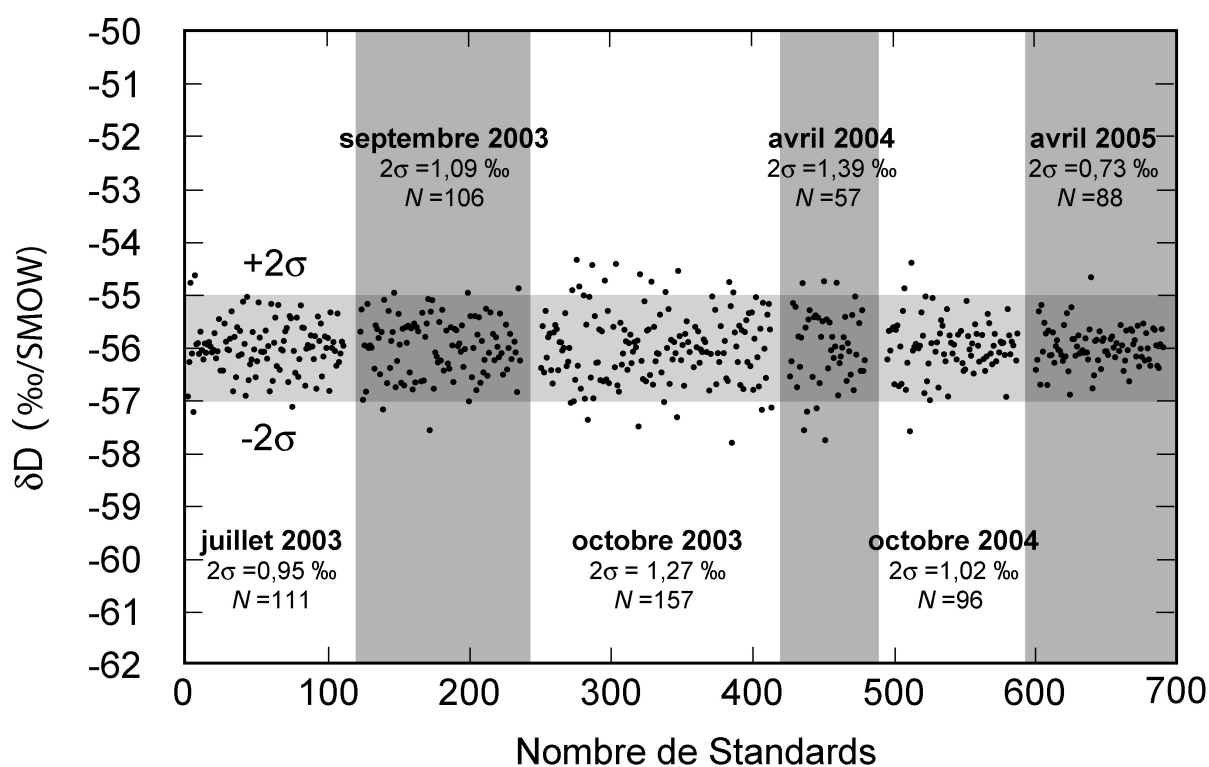


Figure II-2-3: Suivi de la référence interne ED3 durant 6 sessions de travail. La surface gris clair représente l'intervalle défini par la valeur communément admise pour ED3 ($\delta D = -56$ ‰) plus ou moins 1 ‰ (2σ).

Outil analytique performant

Cette nouvelle méthode analytique, couplant à la fois la production de gaz dihydrogène par un analyseur élémentaire (EA) et l'analyse en flux continu de ce gaz par

IRMS, en plus d'être une méthode juste et précise présente l'avantage d'être peu coûteuse en termes de temps et d'argent. En effet, près de 1000 injections d'eau peuvent être réalisées sur un unique réacteur de chrome, représentant environ 250 à 300 échantillons. Le temps d'analyse est réduit, près de 4 minutes pour chaque injection, permettant ainsi de réaliser environ 120 échantillons (3 répétitions par échantillon) en 24 heures.

2.3.2. Sulfates

Préparation des échantillons

i) Précipitation des sulfates dissous en sulfate de barium

Les échantillons solides (engrais soufrés et gypse) ont été au préalable porphyrisés dans un mortier en agate et dissous dans de l'eau distillée. La solution obtenue est ensuite filtrée à 0,20 μm (Moncaster et al., 2000). Ces solutions, ainsi que les autres échantillons d'eau (de pluie et de rivière), sont acidifiés avec de l'HCl distillé jusqu'à un pH de 4,2 afin de sortir de la zone de prédominance des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} . Les échantillons sont ensuite portés à ébullition pour réduire le CO_2 dissous et empêcher la co-précipitation de BaCO_3 . Les sulfates sont précipités en BaSO_4 par addition d'une solution de BaCl_2 à 5 %. Le précipité formé est rincé avec de l'eau distillée chaude et séché à l'étuve (100 °C) pendant 30 minutes (Krouse et Grinenko, 1991).

ii) Préparation des Lichens

Les lichens sont porphyrisés dans un mortier en inox en présence d'azote liquide afin de permettre un broyage fin sans dispersion des particules. Les échantillons, sous la forme de poudre, sont séchés pendant une journée à 80 °C, de manière à réduire leur teneur en eau (Yun et al., 2004), puis conservés dans des tubes en verre dans un dessiccateur jusqu'aux analyses.

Production de gaz SO_2

La mesure des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous et des lichens ont été effectuées sur le spectromètre de masse Isoprime décrit précédemment couplé à un analyseur élémentaire EA3028 (Figure II-2-4).

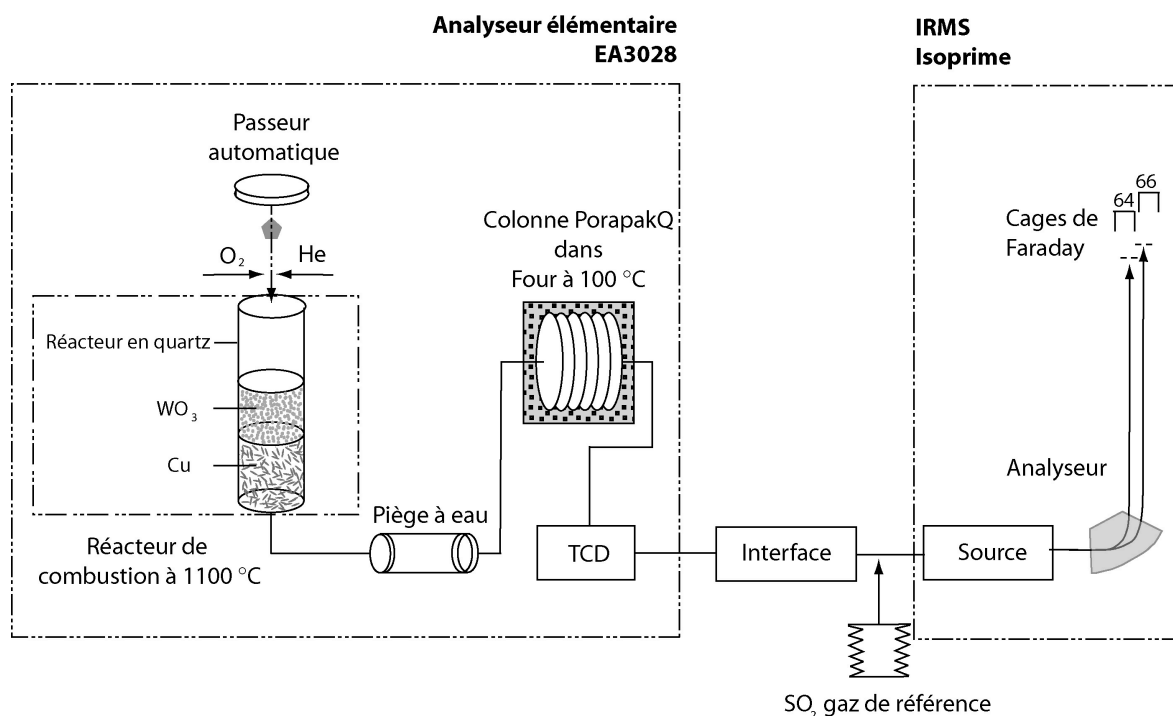


Figure II-2-4: Principe général de l'analyse isotopique du soufre par couplage EA-IRMS.

i) Sulfate de barium

La méthode appliquée pour convertir BaSO_4 en gaz SO_2 est semblable à celle développée par Giesemann et al. (1994). Environ 1 mg de BaSO_4 est chargé dans une capsule en étain et introduit dans un réacteur en quartz maintenu à 1100 °C. L'échantillon brûle dans une atmosphère enrichie temporairement en oxygène (pulse de 10 ml), l'étain, à fusion rapide à cette température, favorise une combustion dite «flash». Les gaz produits (SO_2 , SO_3 , N_xO_x , CO_2) sont transportés par un flux d'hélium de haute pureté (100 ml/min) vers un niveau d'oxyde de tungstène qui permet de convertir tout le SO_3 produit en SO_2 . L'excès d'oxygène est fixé sur du cuivre réduit. La vapeur d'eau est éliminée par un piège à eau contenant du perchlorate de magnésium. Les gaz restants, principalement le SO_2 et le CO_2 , sont séparés ensuite par une colonne chromatographique (0,8 m, PorapakQ) maintenue à 100 °C.

ii) Lichens

Yun et al. (2004) ont développé une nouvelle technique permettant d'analyser des lichens directement par CF-IRMS. Ils ont validé cette nouvelle technique en montrant que les résultats obtenus sur des échantillons de référence interne de lichens sont équivalents à ceux obtenus sur les mêmes échantillons en appliquant la méthode hors ligne par DI-IRMS et la

méthode par CF-IRMS faisant intervenir une étape de prétraitement convertissant S sous la forme de BaSO₄ ou de Ag₂S. Cette nouvelle technique, en plus d'être très rapide (moins de 15 minutes par échantillon), permet d'analyser des échantillons de petite taille (5 µg de S) sans effet mémoire significatif pour une gamme de δ³⁴S comprise entre 6 et 16 ‰. Les échantillons organiques présentent l'élément soufre seulement en faible proportion, ce qui implique l'analyse d'échantillons de taille relativement importante. La difficulté d'obtenir une combustion totale pour ces matrices, ayant un rapport C:S élevé, réside dans la compétition entre C et S pour la quantité d'O₂ disponible. Le travail de Yun et al. (2004) s'est attaché à déterminer les conditions analytiques optimales pour que la quantité d'O₂ disponible durant la combustion de la matrice permette d'assurer une réaction totale, n'induisant aucun fractionnement isotopique. 7 à 12 mg de lichens, préalablement broyés et séchés (selon le protocole décrit précédemment pour la préparation des échantillons), sont convertis en gaz SO₂ suivant une configuration proche de celle décrite précédemment (Figure II-2-4).

Les échantillons de lichens ont été analysés au CRPG suivant le même protocole analytique que Yun et al. (2004). Cependant quelques conditions analytiques ont été modifiées, la température du réacteur est légèrement supérieure (1100 °C contre 1050 °C), et la colonne chromatographique, plus courte (0,8 m contre 1,2 m), est maintenue à une température supérieure (100 °C contre 75 °C). Ces quelques adaptations et l'utilisation d'un «diluter» (GV Instruments, Manchester, Royaume Unis) permettent d'obtenir un pic chromatographique du SO₂ assez resserré et bien individualisé par rapport au pic du CO₂ (Morrison et al., 2000). En effet, les matrices organiques ayant un rapport C:S élevé, la complexité d'analyse de δ³⁴S réside dans la difficulté de détecter le pic chromatographique du SO₂ par rapport à celui du CO₂. La dilution du pic du CO₂ permet de diminuer la quantité de CO₂ entrant dans la source, de manière à ne pas affecter la mesure du SO₂. Dans ces conditions analytiques 7 à 12 mg de lichens permettent d'obtenir un pic de SO₂ assez fin et d'aire suffisante pour une analyse précise. Les compositions isotopiques obtenues correspondent au soufre total, c'est à dire pour les lichens à plus de 90 % à du soufre organique (Krouse et al., 1991).

Production de gaz CO

La mesure des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dissous a été effectuée sur le spectromètre de masse Isoprime décrit précédemment et couplé à un analyseur élémentaire EA3028 (Figure II-2-5).

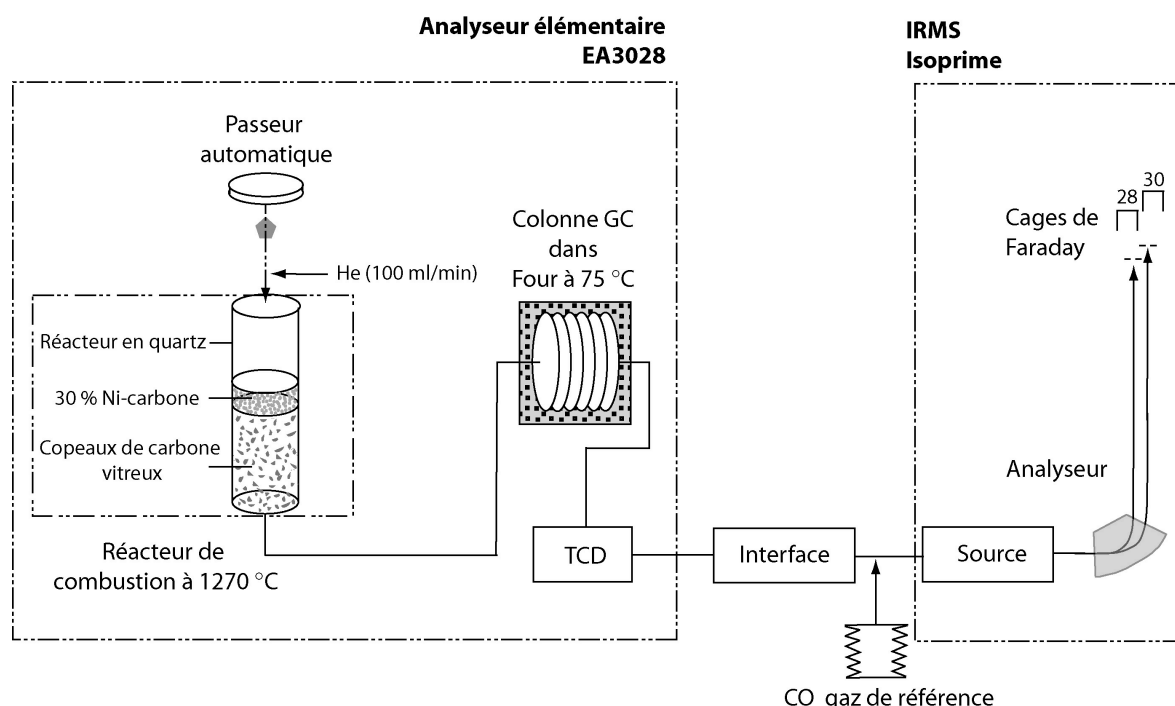


Figure II-2-5: Principe général de l'analyse isotopique de l'oxygène par couplage EA-IRMS.

La méthode utilisée pour convertir BaSO_4 en gaz CO est modifiée de celle de Koziat (1997) pour la matière organique. Environ 1 mg de BaSO_4 est chargé dans une capsule en argent. La combustion a lieu dans un réacteur de pyrolyse maintenu à 1270 °C sous une atmosphère dépourvue d'oxygène. Le réacteur est constitué d'un tube externe en céramique de diamètre 17 mm et d'un tube interne en carbone vitreux de diamètre 12,5 mm. Tous les gaz produits lors de la combustion sont transportés par un flux constant d'hélium de haute pureté (100 ml/min) vers un niveau contenant 1 mg de carbone avec 30 % de nickel et un niveau de copeaux de carbone vitreux permettant de convertir tout le CO_2 en CO. Le nickel, en tant que catalyseur, favorise la production de CO par rapport au CO_2 . Les gaz restants, principalement le CO et le N_2 , sont ensuite séparés par une colonne chromatographique (1,5 m, tamis moléculaire de 5 Å) maintenue à 75 °C.

Analyse des gaz SO₂ et CO

Les gaz SO₂ et CO ainsi produits et analysés à l'Isoprime, selon le processus décrit précédemment, induisent des pics simultanément sur les collecteurs permettant de calculer la déviation des rapports $^{66}\text{SO}_2/^{64}\text{SO}_2$ et $^{30}\text{CO}/^{28}\text{CO}$ de l'échantillon par rapport au gaz de référence afin d'obtenir la composition isotopique $\delta^{34}\text{S}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates de l'échantillon.

Tests

Chaque valeur d'échantillon correspond à une acquisition pour les lichens et à la moyenne obtenue sur 2 acquisitions (2 aliquotes analysés successivement) pour les échantillons sous la forme de BaSO₄. Aucune hétérogénéité significative, entre plusieurs aliquots d'un même lichen n'a été détectée. Dans ces conditions analytiques, l'effet mémoire inter-échantillon n'est pas apparu significatif. Par ailleurs, aucun biais analytique imputable à la taille de l'échantillon n'a été détecté. Enfin la dérive temporelle des conditions analytiques, suivie grâce à l'analyse régulière des références internes Analypur et Contrex, n'est pas apparue significative pour une même session analytique.

Validation de l'analyse des sulfates dissous

Il a été vérifié que la totalité du protocole analytique (blancs de chimie, rendement de la récupération du sulfate de barium, production et l'analyse de SO₂ et CO par EA-IRMS) n'induit pas de fractionnement isotopique significatif. Par ailleurs, les eaux de pluie sont faiblement concentrées en sulfates dissous (moins de 15 $\mu\text{mol/l}$), ces échantillons ont nécessité de larges volumes d'eau et une étape de pré-concentration du précipité de sulfate de barium par évaporation. Mizutani et Rafter (1969) ont montré que l'évaporation, en tant que méthode de pré-concentration, n'induit aucun fractionnement isotopique significatif des sulfates. Nous avons également vérifié notre méthode par l'analyse d'un échantillon d'eau de Contrex dilué de manière à mimer une eau très peu concentrée (30 $\mu\text{mol/l}$). Aucune différence significative n'a été observée entre l'échantillon dilué soumis à une étape de pré-concentration (évaporation) et l'échantillon témoin.

Justesse et reproductibilité

La justesse de la mesure des valeurs $\delta^{34}\text{S}$ par EA-IRMS au CRPG a été vérifiée par l'analyse d'échantillons de référence internationale de sulfate de barium (IAEASO5, IAEASO6, NBS127) (Figure II-2-6). Compte tenu de la reproductibilité de la mesure de $\delta^{34}\text{S}$ (0,3‰) la justesse et la linéarité de la mesure a été vérifiée. Lors des sessions analytiques la justesse de la mesure est vérifiée par l'analyse régulière de deux références internes: Analypur qui a pour valeurs -0,7‰ et 11,8‰, respectivement pour $\delta^{34}\text{S}$ (CDT) et $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW); Contrex qui a pour valeurs 15,5‰ et 13,6‰, respectivement pour $\delta^{34}\text{S}$ (CDT) et $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW).

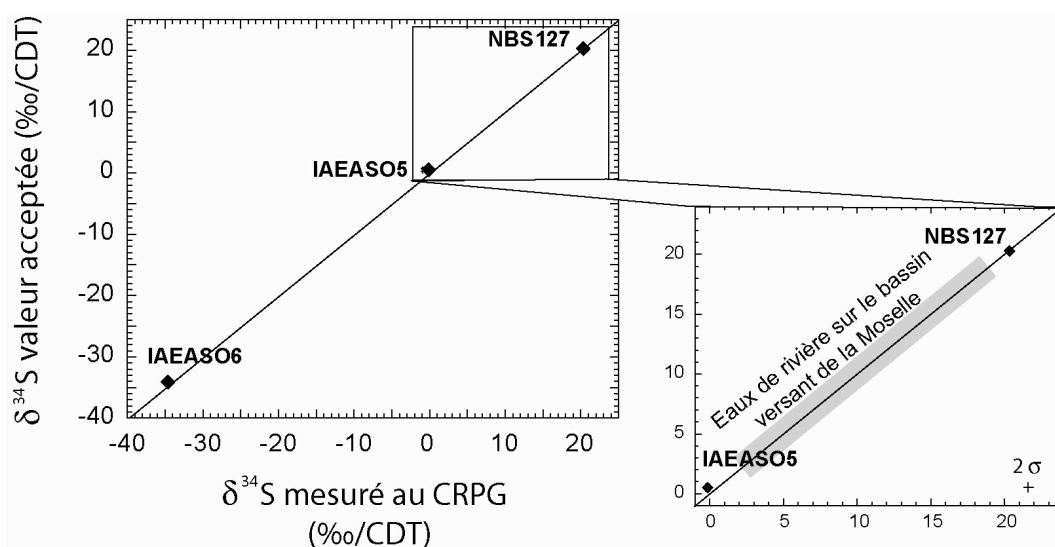


Figure II-2-6: Comparaison des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ obtenues par EA-IRMS au CRPG aux valeurs acceptées pour les échantillons de référence internationale de sulfate de barium (IAEASO5, IAEASO6, NBS127). Les valeurs mesurées au CRPG sont : $\delta^{34}\text{S} = -0,14\text{‰}$ pour IAEASO5; $\delta^{34}\text{S} = -34,63\text{‰}$ pour IAEASO6; $\delta^{34}\text{S} = 20,35\text{‰}$ pour NBS127. Les valeurs recommandées sont : $\delta^{34}\text{S} = 0,5\text{‰}$ pour IAEASO5; $\delta^{34}\text{S} = -34,1\text{‰}$ pour IAEASO6; $\delta^{34}\text{S} = 20,3\text{‰}$ pour NBS127. L'aire grisée représente la gamme de valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ obtenue pour les sulfates dissous dans les eaux de rivières du bassin versant de la Moselle.

La reproductibilité des mesures a été établie à partir de l'analyse régulière d'échantillons de référence internes Analypur et Contrex. Lors des sessions analytiques, ces références sont analysées régulièrement (tous les 5 échantillons pour Analypur et en moyenne

5 fois par session pour Contrex) afin de normaliser les valeurs des échantillons, aux références internationale CDT et V-SMOW. L'incertitude totale des mesures est meilleure que 0,3 ‰ (2σ), pour les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous, incertitude calculée sur les échantillons de référence interne de sulfates de barium (Figure II-2-7). L'incertitude des mesures est meilleure que 1,6 ‰ (2σ) pour les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ de lichens, incertitude calculée sur les réplicats d'échantillons de lichens.

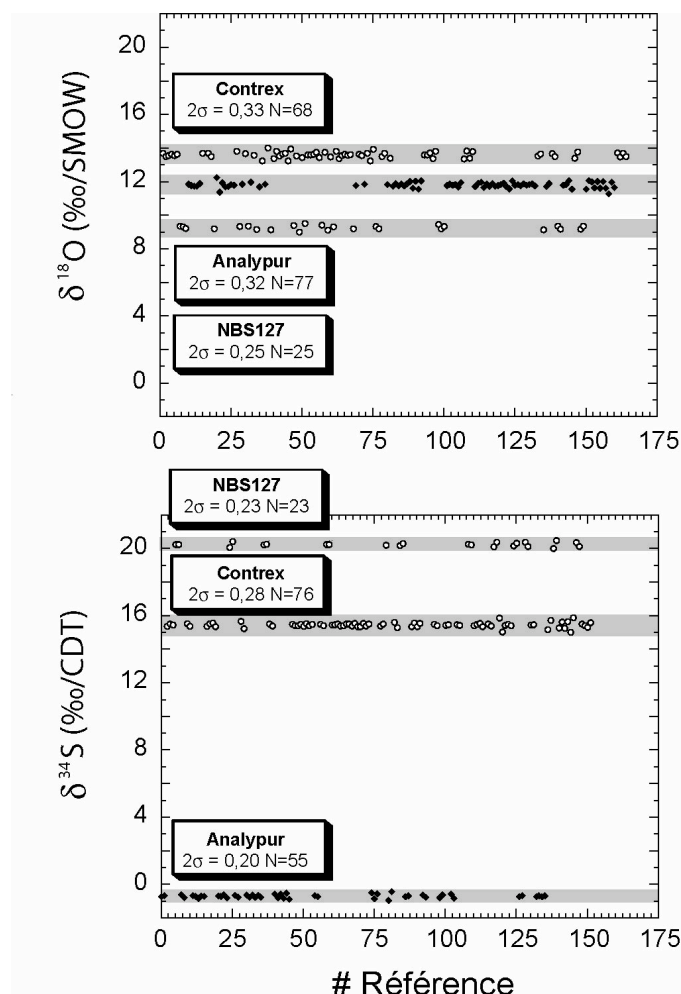


Figure II-2-7: Suivi des échantillons de référence NBS127, Contrex et Analypur durant ce travail de thèse. La surface gris clair représente l'intervalle défini par la valeur admise pour NBS127 ($\delta^{18}\text{O}=9,3$ ‰ et $\delta^{34}\text{S}=20,3$ ‰), Contrex ($\delta^{18}\text{O}=13,6$ ‰ et $\delta^{34}\text{S}=15,5$ ‰) Analypur ($\delta^{18}\text{O}=11,8$ ‰ et $\delta^{34}\text{S}=-0,7$ ‰) plus ou moins 0,3 ‰, incertitude de la mesure à 2σ .

3. STRONTIUM

3.1. Les isotopes du Strontium

Le strontium, transporté par les rivières, est réparti entre la phase dissoute et la phase particulaire et provient principalement des apports atmosphériques et de l'altération des roches. Plusieurs études ont montré que l'origine du strontium dissous dans les rivières correspond à un mélange entre du strontium provenant de l'altération chimique des roches silicatées, des évaporites et des carbonates, selon des proportions dépendant du taux de précipitations, des régimes d'altération et la lithologie des bassins versants (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Palmer et Edmond, 1989 ; Krishnaswami et al., 1992 ; Palmer et Edmond, 1992 ; Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997). Le strontium, possède quatre isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr , avec pour abondances moyennes respectives de 0,56%, 9,86 %, 7,02 % et 82,56 % (Hoefs, 1980). Le ^{87}Sr est produit par la désintégration radioactive du ^{87}Rb .

Signature isotopique des matériaux source

Sr, de rayon ionique (1,18 Å) similaire à celui du calcium (1,00 Å), se substitue au Ca dans les minéraux comme les feldspaths plagioclases, l'apatite, les sulfates comme le gypse et l'anhydrite et les carbonates (calcite, dolomite, aragonite). Rb est un élément trace alcalin dont le rayon ionique (1,52 Å) est suffisamment proche de celui du potassium (1,38 Å) pour lui permettre de se substituer à lui dans tous les minéraux potassiques (feldspaths potassiques, biotite, muscovite, phlogopite, lepidotite, illite, sylvite, carnallite). Le rubidium présente deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb . ^{87}Rb conduit à la formation de ^{87}Sr par désintégration radioactive. La période radioactive de cette réaction étant de $4,9 \cdot 10^{10}$ ans et l'abondance isotopique de ^{84}Sr , ^{86}Sr et ^{88}Sr ne variant pas, les roches les plus vieilles ont un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus élevé que les roches récemment formées si leur rapport de concentration Rb/Sr initial est identique (Faure, 1986). De la même façon une roche composée de minéraux à rapport Rb/Sr élevé (minéraux potassiques) a une signature isotopique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ supérieure à celle d'une roche de même âge contenant des minéraux à faible rapport Rb/Sr (minéraux calciques). Ainsi le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est utilisé depuis de nombreuses années pour dater les roches (Faure et Powell, 1972 ; Faure, 1986) et comme un excellent traceur de l'origine géochimique du Sr (Palmer et Edmond, 1989 ; Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997).

Fractionnement isotopique lors de l'altération

Pour le Sr, élément de masse lourde, les fractionnements isotopiques induits par les processus géologiques et biologiques sont relativement petits comparés aux éléments de masse légère (e.g. H, C, O, S). Les rapports mesurés $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ traduisent donc uniquement les variations de la quantité d'isotope ^{87}Sr radiogénique présent dans l'échantillon, qui dépend de la source de Sr. Ainsi l'analyse du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sr dissous dans les eaux de rivières permet d'identifier clairement son origine (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Palmer et Edmond, 1992 ; Krishnaswami et al., 1992).

3.2. Chimie séparative

Dans cette étude, nous avons mesuré précisément la composition isotopique du Sr dissous dans les eaux de rivières du bassin de la Moselle sur le spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS), Mat MS 262 (Finnigan) du CRPG. Cette mesure nécessite une excellente séparation du Sr des autres éléments de la matrice, en particulier du Ca, Ba et Rb, afin d'assurer une bonne ionisation du Sr et éviter les interférences isobariques.

Le protocole de séparation du Sr, utilisant le principe de chromatographie ionique avec la résine cationique Sr-Spec (le principe théorique se trouve détaillé Annexe 5), est inspirée des travaux de Pin et Bassin (1992). La résine est placée dans une colonne de diamètre 3 mm avec un réservoir de 1 ml, sur une hauteur de 30 mm correspondant à un volume de 200 μl environ. Le protocole retenu est détaillé Table II-3-1. La résine cationique Sr-Spec est nettoyée avec 3*2 ml d'eau MilliQ (18 M Ω). La résine est ensuite conditionnée avec 3*0,2 ml d' HNO_3 2,9N. L'échantillon d'eau de rivière, évaporé dans un bêcher Téflon® et mis en solution dans 0,5 ml de HNO_3 2,9N, est chargé sur la résine. L'élution commence, 6,5 ml d' HNO_3 2,9N sont ajoutés et ne sont pas récupérés. Dans ce volume, tous les éléments (notamment le Rb et le Ba) s'éluent sauf le Sr. On récupère ensuite tout le Sr dans 2 ml d'eau MilliQ et on évapore à sec à 90 °C sur plaque chauffante. La quantité de Sr mesurée au spectromètre de masse ICP-MS Elan 6000 dans les blancs de chimie n'a jamais excédé 300 pg. Les blancs de chimie sont considérés comme négligeables compte tenu de la précision des mesures isotopiques.

Table II-3-1 : Protocole d'élution du Sr par résine Sr-Spec.

Etapes	Volume	Nature de la solution
Lavage	2 ml	MilliQ
	2 ml	MilliQ
	2 ml	MilliQ
Conditionnement	0,2 ml	HNO3 2,9N
	0,2 ml	HNO3 2,9N
	0,2 ml	HNO3 2,9N
Chargement de l'échantillon	0,5 ml	HNO3 2,9N
Elution	0,5 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
	1 ml	HNO3 2,9N
Récupération du Sr	1 ml	MilliQ
	1 ml	MilliQ

3.3. Analyse par TIMS des isotopes du Strontium

Protocole analytique

Le Sr purifié est repris dans 1 µl de HCl 2,5N, déposé et évaporé sur un filament de tungstène, préalablement dégazé. 2 couches, correspondant à 0,5 µl d'activateur (oxyde de tantale, Birck, 1986), sont déposées sur le filament en alternance avec l'échantillon (technique de dépôt dite en « Sandwich »). Leur rôle est d'activer et de stabiliser l'émission du Sr dans le temps.

Le filament placé sous vide ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar) dans la source du spectromètre de masse TIMS est ensuite chauffé, tout d'abord doucement afin d'éliminer le Rb restant après la séparation du Sr (la température d'émission du Rb est inférieure à celle du Sr), puis plus intensément jusqu'à ionisation du Sr. Le rendement d'ionisation obéit à la loi de Saha-Langmuir (II-3-1) :

$$\frac{I^+}{I^o} = \exp \frac{(W_A - I)}{kT} \quad (\text{II-3-1})$$

où le rapport I^+/I^o est le rendement d'ionisation (de l'ordre de 2% à 5% au maximum), W_A est la fonction de travail du matériau dont est constitué le filament (pour le tungstène $W_A = 4,5$ eV), I est le potentiel d'ionisation de l'élément à ioniser (pour le strontium $I=4,59$ eV), k est la constante de Boltzmann, et T la température absolue à laquelle a lieu l'ionisation (pour le strontium $T \approx 1600$ °C).

Les ions créés, sous un vide poussé (10^{-7} à 10^{-8} mbar), sont accélérés par une tension de 10 kV puis focalisés. A la sortie de la source, la dispersion en énergie du faisceau d'ions est très faible (de l'ordre de 0,3 eV). La mesure des compositions isotopiques en strontium a été réalisée par multi-collection en mode statique pour les sessions de juillet 2003 et 2004. En août 2005, une méthode d'analyse différente a été adoptée afin de s'affranchir du biais attribué au vieillissement des cages de Faraday. Chaque cycle de mesure comporte deux séquences, la première correspondant à une analyse "classique" en mode statique, la deuxième mesure les isotopes 87 et 88 du Sr sur des cages différentes de la première séquence. Ce mode équivaut à une mesure en mode dynamique.

Corrections

L'effet de discrimination en masse, traduit par l'émission préférentielle des isotopes légers au début de l'analyse et des isotopes lourds en fin d'analyse, est corrigé en fonction du rapport de deux isotopes non-radiogéniques du Sr, conventionnellement le rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0,1194$, constant dans le milieu naturel. L'intensité du pic mesuré à la masse 87 peut être attribuée à la fois à ^{87}Sr et à ^{87}Rb . Le rapport isotopique $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ étant constant dans la nature ($^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}=0,385617$), la mesure du ^{85}Rb pendant l'analyse permet de corriger le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la contribution isobarique du Rb résiduel. Si la contribution du Rb est supérieure à 0,01 %, la mesure est rejetée.

Validation

Au cours des sessions analytiques, l'échantillon de référence internationale pour le Sr NBS 987 a été mesuré (valeur acceptée=0,710250). La valeur moyenne pour les sessions de janvier et juillet 2003 et juillet 2004 est de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710182 \pm 0,000040$ (2σ , $N=20$). Cette valeur est un peu basse par rapport aux valeurs communément admises (0,71021-0,71026) mais similaires à celles obtenues par multi-collection Finnigan-Mat en mode statique. La méthode de mesure adoptée en août 2005 (comportant deux séquences décrites précédemment) permet d'obtenir une valeur plus juste pour NBS 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710218 \pm 0,000020$ (2σ , $N=4$). Cette valeur est comprise dans l'intervalle des mesures reportées dans la littérature. Les données de chaque session sont corrigées par rapport au standard NBS 987.

4. MAGNESIUM

4.1. Les isotopes du Magnésium

L'élément magnésium est un important constituant des roches (le troisième en abondance après Si et O), il est présent également en grande proportion dans les rivières, l'eau de mer et les échantillons biologiques (Hoefs, 1980). Le Mg contenu dans les eaux de rivières provient presque exclusivement de l'altération des roches, moins de 8 % proviendrait de la pollution et moins de 2 % des aérosols marins. Les principales sources de Mg sont l'altération des minéraux comme les amphiboles, les pyroxènes, l'olivine et la biotite, présents dans les roches silicatées et la dolomite, présente dans les roches carbonatées (Berner et Berner, 1996). Le magnésium comporte trois isotopes stables : ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg , avec pour abondances moyennes respectives de 78,99 %, 10,00 % et 11,01 % (Figure II-4-1).

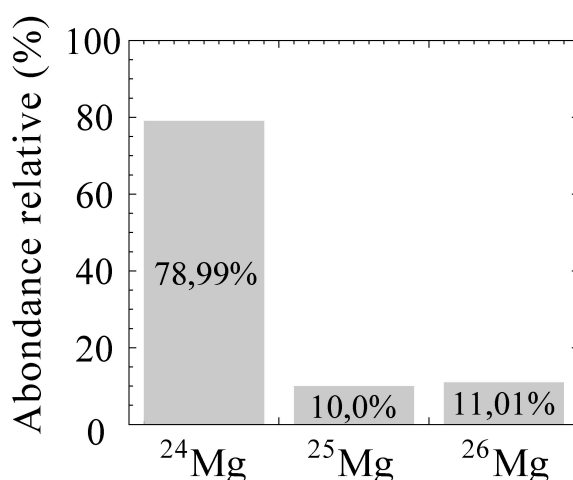


Figure II-4-1: Abondances naturelles moyennes des isotopes du Mg (en pourcentages).

Historiquement la mesure précise des rapports $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ dans les systèmes naturels a été limitée par une incertitude analytique de 1 ‰ (Young et Galy, 2004). Ainsi, par le passé, la plupart des études sur les isotopes du Mg se sont attachées à détecter les fractionnements isotopiques importants de 12 ‰ (Young et Galy, 2004)) non dépendants de la masse, appelés communément «anomalies» en Mg. Le principal résultat dans ce domaine fut la découverte du ^{26}Mg radiogénique ($^{26}\text{Mg}^*$), provenant de la radioactivité éteinte de ^{26}Al , dans les météorites primitives (Gray et Compston 1974; Lee et Papanastassiou 1974). Les

fractionnements isotopiques dépendant de la masse sont restés peu étudiés car ils sont beaucoup plus faibles.

Avec le développement des spectromètres de masse multicollecion à source plasma (MC-ICP-MS), il est désormais possible de mesurer les rapports $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ des solutions de Mg avec une incertitude à 1σ de 30 à 60 ppm (Galy et al., 2001). Ces progrès analytiques ouvrent de nouvelles possibilités pour l'analyse isotopique de haute précision du Mg, notamment pour l'étude des fractionnements isotopiques dépendant de la masse utilisés comme traceurs potentiels des processus bio-physico-chimiques naturels. Par rapport à la mesure par TIMS, la technique MC-ICP-MS permet de mieux corriger le fractionnement de masse instrumental même s'il est beaucoup plus important, ainsi les deux rapports $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ sont mesurés avec une incertitude plusieurs fois inférieure à l'amplitude des variations naturelles permettant d'étudier les fractionnements isotopiques dépendants de la masse.

L'étude isotopique en Mg des matériaux terrestres en est encore à ses balbutiements, néanmoins le Mg est considéré comme un traceur prometteur de l'altération des roches. En particulier les isotopes du Mg sont susceptibles de contraindre davantage la source de Mg des eaux de rivières et ainsi de mieux quantifier le rôle de l'altération des silicates calcomagnésiens dans la régulation long terme du CO_2 atmosphérique (Galy et France-Lanord, 1999; Millot et al., 2003). Ce travail de thèse a permis de développer l'analyse de la composition isotopique du Mg au CRPG sur un spectromètre de masse multicollecion à source plasma (MC-ICP-MS), Isoprobe de première génération (GV Instruments, anciennement Micromass) et de l'appliquer à l'étude de roches, de sols et d'eau de rivières du bassin versant de la Moselle (voir Chapitre V).

4.2. Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau de rivière sont évaporés dans un bêcher Téflon® puis mis en solution dans 0,5 ml de HCl 1N. Si un résidu persiste après centrifugation, celui-ci est réattaqué par quelques gouttes d'HF, puis évaporé, il est ensuite repris à chaud avec le surnageant et quelques grains d'acide borique. L'acide borique permet de décomplexer les fluorures de magnésium susceptibles de s'être formés avec HF, en formant des ions BF_4^- , solubles. Cette procédure est répétée jusqu'à la dissolution totale du résidu.

4.3. Chimie séparative

4.3.1. Objectifs

L'analyse isotopique par MC-ICP-MS nécessite au préalable une chimie de préparation destinée à extraire de l'échantillon la totalité de l'élément recherché. Cette purification permet d'empêcher les effets dits de «matrice» dans la source plasma pouvant induire des fractionnements instrumentaux lors de l'analyse. L'analyse du Mg par MC-ICP-MS nécessite donc au préalable la séparation chimique du Mg des autres éléments présents dans la matrice de l'échantillon, en particulier du Ca, Al et Na. En effet Galy et al. (2001) ont montré que ces éléments, présents selon une certaine proportion en masse par rapport au Mg, peuvent induire un fractionnement isotopique instrumental non négligeable du Mg lors de l'analyse. A titre d'exemple, la présence de Ca et d'Al en proportion égale à 0,5 (ppm/ppm de Mg), peut induire des fractionnements respectifs de 1 ‰ et 0,4 ‰. Par ailleurs la mesure isotopique du Mg peut être significativement perturbée par la présence d'ions doublement chargés (interférences isobariques), principalement $^{48}\text{Ca}^{2+}$, $^{48}\text{Ti}^{2+}$ et $^{50}\text{Ti}^{2+}$.

Différents auteurs (Galy et al., 2002 ; Chang et al., 2003) se sont intéressés à la mise au point d'un protocole de récupération du Mg par chromatographie ionique sur résine cationique AG50W-X12 (200-400 mesh, sous forme H^+). Suivant le même principe et inspiré des travaux de James et Palmer (2000), mon travail de thèse a permis de développer une procédure unique permettant non seulement de séparer efficacement l'élément Mg de sa matrice, mais également de récupérer indépendamment les fractions Li, Mg et Ca sur le même échantillon. Ici ne seront présentés que les résultats obtenus pour le Mg. Chang et al., (2003) ont mis en évidence l'existence d'un fractionnement isotopique lors du processus de séparation sur AG50W-X12, les isotopes légers étant préférentiellement retenus par la résine. Il est donc primordial d'éluer le Mg avec un rendement proche de 100 %.

4.3.2. Calibrations

Le protocole de séparation développé ici utilise le principe de chromatographie ionique sur la résine cationique AG50W-X12 (le principe théorique se trouve détaillé en Annexe 5) dont les coefficients de partage dans un milieu HCl à différentes molarités ont été documentés par Trémillon (1965), Strelow (1960) et Strelow et al. (1971). La résine est

placée dans une colonne en Téflon® (de 6 mm de diamètre) sur une hauteur de 84 mm, correspondant à un volume de 2,4 ml environ, soit une capacité totale de 6,6 milliequivalents (meq), si on considère 40 % de volume mort. On considère que la capacité effective de la résine, pour la séparation efficace des éléments, correspond à 10 % de sa capacité totale, soit environ 0,6 meq.

Le calibrage du protocole de chimie séparative a été mené sur un échantillon de référence d'eau de mer filtré (IAPSO Standard Seawater Service) dopée en Al, Fe et Ti, noté SWD et un basalte alcalin de référence BEN (Geostandard, Nancy, France). Les proportions en masse (ppm/ppm) par rapport au Mg de quelques éléments présents dans ces échantillons sont reportées Table II-4-1. Les éléments Al, Fe et Ti, présents en très faible proportion par rapport au Mg dans l'eau de mer, ont été rajoutés afin de pouvoir détecter leur pic d'élution et de développer ainsi le protocole de chimie à la fois pour les eaux de rivières et pour les roches.

Le protocole a été ensuite validé pour les eaux de rivières en analysant des échantillons de référence de composition isotopique en Mg connue : l'échantillon de référence interne au CRPG NIST-SRM980_{CRPG} pur, dopé afin de mimer une rivière silicatée (SMS) et dopé pour mimer une rivière carbonatée (SMC) ; l'échantillon de référence internationale d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada) (Table II-4-1). La référence interne NIST-SRM980_{CRPG} correspond à la mise en solution d'un fragment de l'échantillon de référence internationale NIST-SRM980 dans du HNO₃ 1N au CRPG par C. Cloquet en 2001 et rapporté dans Galy et al. (2003).

Table II-4-1 : Proportion en masse (ppm/ppm de Mg) de quelques éléments pour les échantillons ayant servi à la calibration et à la validation du protocole de chimie séparative.

	Mg	Na	Al	K	Ca	Li	Ti	Rb	Sr	Fe
SWD	1	8.3	0.03	0.3	0.3	0.0001	0.003	0.0001	0.01	0.2
BEN	1	0.2	0.3	0.07	1.3	0.0003	0.2	0.0006	0.02	0.4
SLRS-4	1	1.5	0.03	0.4	3.9	-	-	-	0.02	0.06
SMC (NIST-SRM980 _{CRPG} dopé)	1	5.0	0	0.5	5.0	0.5	0	0	0.2	0
SMS (NIST-SRM980 _{CRPG} dopé)	1	7.0	0	1.1	3.9	0	0	0	0	0

Les éléments Li, Mg et Ca des échantillons sont efficacement séparés en utilisant successivement l'acide HCl avec des normalités différentes (1N puis 2N). Pour chaque fraction de 1 ml d'HCl, les concentrations en éléments majeurs (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe) et éléments traces (Li, Ti, Rb, Sr) ont été mesurées au spectromètre de masse ICP-MS Elan 6000. Le but de ces analyses fut de déterminer la séquence d'élution des éléments, leur rendement de récupération et la pureté des fractions. A partir des résultats obtenus, il a été possible de tracer les courbes d'élution de ces éléments (Figure II-4-2) et ainsi de proposer un protocole permettant de récupérer indépendamment les fractions pures de Li, Mg et Ca avec un rendement de 100 %.

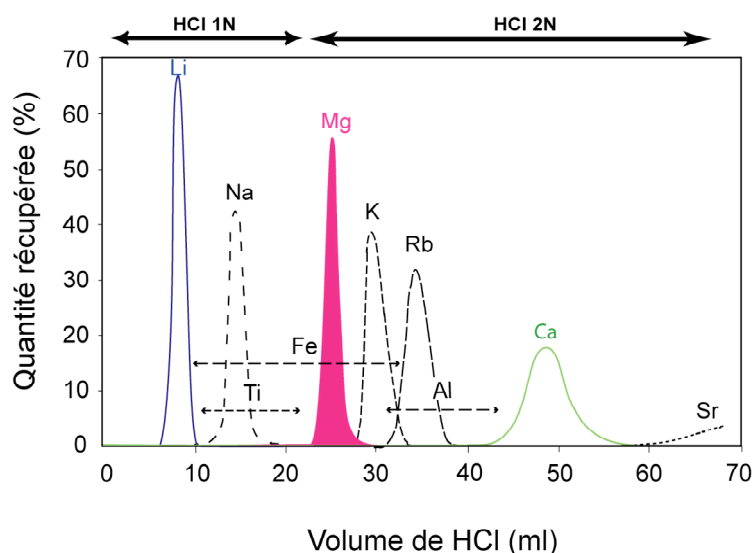


Figure II-4-2 : Courbes d'élution pour de l'eau de mer filtrée et dopée en Al, Fe et Ti (SWD).

Le protocole de chimie a aussi été testé avec l'échantillon de référence BEN (dont la composition en certains éléments est reportée Table II-4-1), pour une teneur de 0,06 meq. Ce test vient en complément de celui déjà réalisé sur de l'eau de mer dopée (Figure II-4-2), pour une teneur de 0,07 meq, et a permis de s'assurer que les courbes d'élutions ne sont globalement pas modifiées entre les types d'échantillons. En effet, la forme des courbes d'élutions peut être partiellement affectée si l'échantillon possède un nombre total de meq supérieur à la capacité de la colonne. Tous les échantillons d'eau de rivière séparés ont été chargés sur les colonnes en veillant à ce que leur teneur totale en cations dissous (toujours

inférieure à 0,1 meq) soit largement inférieure à la capacité effective de séparation de la colonne (0,6 meq, définit précédemment).

Par ailleurs l'analyse de la fraction de Mg d'échantillons de rivières et de roches, après chimie séparative au spectromètre de masse ICP-MS Elan 6000, a permis de montrer que les rapports K/Mg, Fe/Mg et Al/Mg sont tous inférieurs à 0,01 et le rapport Na/Mg est inférieur à 0,05.

4.3.3. Protocole retenu

Le calibrage du protocole de chimie séparative a permis d'aboutir au protocole détaillé Table II-4-2. Avant chaque chimie séparative, la résine cationique AG50W-X12 est nettoyée avec 8 ml de HNO₃ 7N puis 30 ml de HCl 6N en alternant avec de l'eau MilliQ (18 MΩ). La résine est ensuite conditionnée avec 8 ml de HCl 1N. Puis l'échantillon, mis en solution dans 0,5 ml de HCl 1N, est chargé sur la résine. L'élution commence, 21 ml d'HCl 1N sont ajoutés et ne sont pas récupérés, dans ce volume Li et Na s'éluent. On change ensuite la molarité de l'acide, le premier millilitre de HCl 2N n'est pas récupéré, l'élution du Mg s'effectue dans les 5 ml de HCl 2N qui suivent. Cette fraction récupérée présente 100 % du Mg et moins de 15 % du K. Pour les eaux de rivières le rapport K/Mg ne dépasse pas 0,15. Après la chimie séparative le rapport K/ Mg calculé théoriquement est inférieur à 0,025 pour une rivière silicatée typique, ce qui est suffisant pour s'affranchir de possibles effets de matrice (Galy et al., 2001). Le Fe s'élue en même temps que le Mg, ainsi la récupération du Mg sur résine cationique AG50W-X12 pour les roches basiques nécessite au préalable une élimination du Fe sur résine anionique AG1X8 (200 mesh). Cette étape n'est pas nécessaire pour l'analyse des eaux de rivières, car ces dernières possèdent un rapport Fe/Mg inférieur à 0,08 pour une rivière silicatée typique.

Table II-4-2 : Protocole d'élution du Mg par résine AG50W-X12.

Etapes	Volume	Nature de la solution	Récupération
Lavage	8 ml	HNO3 7N	
	3 ml	MilliQ	
	30 ml	HCl 6N	
	3 ml	MilliQ	
Conditionnement	8 ml	HCl 1N	
Chargement de l'échantillon	0,5 ml	HCl 1N	
Elution	0,5 ml	HCl 1N	
	2 ml	HCl 1N	
	6 ml	HCl 1N	Li
	12,5 ml	HCl 1N	
	1 ml	HCl 2N	
	5 ml	HCl 2N	Mg
	15 ml	HCl 2N	
	13 ml	HCl 2N	Ca

4.3.4. Validations de la chimie séparative du Mg

Blancs de chimie totale

Les blancs de chimie totale ont diminué de 22 ng de Mg début 2004, à 4 ng début 2005 ce qui représente au maximum 0,09 % de contribution en Mg à l'échantillon le plus petit analysé (25 µg de Mg). Cette contribution est considérée comme négligeable.

Rendements

Les rendements de récupération du Mg calculés pour les échantillons ayant servis à la calibration du protocole de chimie (SWD et BEN) sont compris entre 91 et 104 %. Pour les échantillons d'eau de rivière, les rendements sont compris entre 87 % et 107 % avec pour valeur moyenne 100 %. Une large gamme de ces variations est certainement imputable à l'incertitude sur la pesée et la mesure des concentrations de ces échantillons. Par ailleurs d'après Chang et al., (2003), le fractionnement isotopique induit par une perte de 15 % du Mg lors du processus de séparation sur AG50W-X12 serait inférieur à 0,2 ‰. Nous verrons par la suite qu'un fractionnement de 0,2 ‰ n'est ni systématique, ni décelable de façon significative

par notre protocole de mesure à l'MC-ICP-MS et cette valeur est inférieure à la reproductibilité totale des analyses.

Par la suite, nous montrerons que l'analyse d'échantillons de référence de composition isotopique en Mg connue (SLRS-4, NIST-SRM980_{CRPG} pur, SMS et SMC, Table II-4-4) confirme que, pour des rendements de récupération compris entre 88 % et 102 %, aucun fractionnement isotopique significatif n'est observé, validant ainsi notre protocole analytique.

4.4. Mesure par MC-ICP-MS des isotopes du Magnésium

4.4.1. Principe

Les analyses ont été réalisées au CRPG sur l'Isoprobe qui combine une source à plasma ICP, similaire aux instruments ICP-MS conventionnels (Jarvis et al., 1992), un secteur magnétique et un système de multicollecion (MC) (Figure II-4-3).

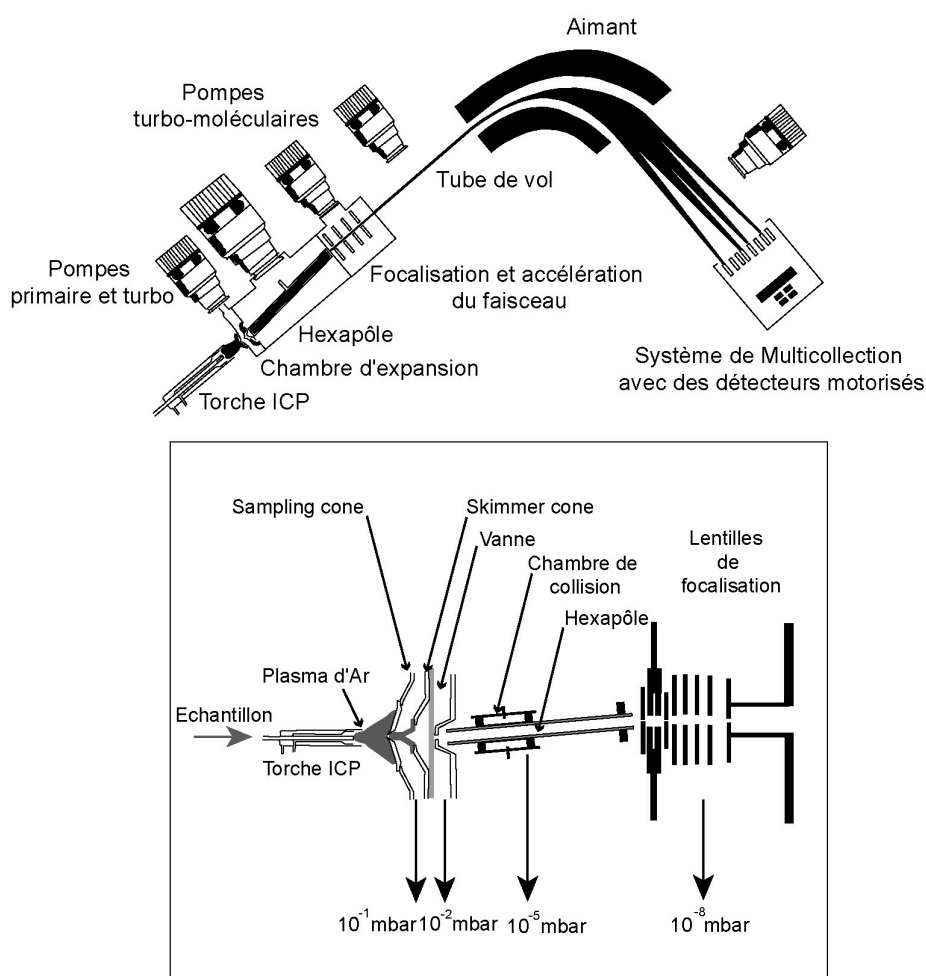


Figure II-4-3 : Présentation schématique de l'Isoprobe du CRPG (d'après Micromass, Isoprobe User's guide).

Le résidu évaporé de Mg est repris dans HNO_3 0,05N de manière à obtenir une solution à 3,5 ppm de Mg. Cette solution est placée dans un passeur automatique ASX-100 (Cetac Technologies, Etats Unis). L'échantillon est aspiré dans un cathéter vers un nébuliseur de type Meinhardt (flux = 100 $\mu\text{l}/\text{mn}$), tous les deux en Téflon®. Le nébuliseur transforme la solution en aérosol. Puis une chambre cyclonique permet de contrôler la taille des gouttelettes de l'aérosol, seules les gouttelettes inférieures à 10 μm sont introduites dans le plasma (soit seulement 1 à 2 % de la solution), les autres sont rejetées vers un drain de sortie. L'aérosol est ensuite ionisé par une source à plasma d'Ar, de température de l'ordre de 7000 °C et générée à l'intérieur d'une torche en quartz (silice vitreuse). L'énergie d'ionisation de l'argon est supérieure à l'énergie d'ionisation de plus de 80 % des éléments, et plus de 90 % du Mg arrivant dans le plasma est ionisé.

L'aérosol ainsi ionisé est échantillonné par un cône échantillonneur appelé «Sampling cone» ($\varnothing$ 1,1 mm) puis un cône écrémeur dit «Skimmer cone» ($\varnothing$ 0,7 mm). Ces cônes sont en nickel et reliés par une pièce en cuivre, qui permet une bonne évacuation de la chaleur. Ils permettent de passer de la pression atmosphérique à un vide d'environ 10^{-5} mbar dans l'hexapôle. La région située entre ces deux cônes constitue la chambre d'expansion. Derrière le «Skimmer cone» les ions sont accélérés vers la chambre de collision hexapôle, par un cône appelé «collimateur cone».

La chambre de collision et l'hexapôle permettent de réduire la dispersion en énergie du faisceau d'ions, de le focaliser et de réduire les interférences possibles par collision avec un gaz. En effet l'hexapôle se compose de 6 barres parallèles disposées de façon hexagonale, soumises à un champ de radiofréquence, qui maintient les ions dans des trajectoires stables entre les barres. Dans l'aire hexagonale, définie par les 6 barres de l'hexapôle, circule un gaz de collision (l'analyse du Mg nécessite de l'hélium avec un flux d'environ 10 ml/mn). Le faisceau ionique, introduit dans la chambre de l'hexapôle, subit des collisions inélastiques avec ce gaz, entraînant une réduction de l'énergie interne de certains ions jusqu'à atteindre une énergie correspondante à la température du gaz de la cellule de collision (dispersion < 7 eV). Les ions, réduits à la même vitesse, sont ensuite focalisés par un faisceau de lentilles et accélérés par une différence de potentiel de 6 kV. Les isotopes, soumis à un champ magnétique dans l'analyseur, prennent des trajectoires différentes selon leur rapport masse/charge. Les isotopes du Mg séparés ainsi en masse sont collectés simultanément sur

des cages de Faraday. L'Isoprobe permet théoriquement une collection simultanée des isotopes sur plus de 17 % de dispersion en masse. Pour l'analyse des isotopes du Mg seulement 8 % de dispersion en masse sont nécessaires.

4.4.2. Protocole d'analyse à l'Isoprobe

Avant chaque session analytique, il est nécessaire de calculer les «gains d'amplification» sur toutes les cages de Faraday. Le but de cette opération (effectuée automatiquement par le logiciel MassLynx 3.6) est de vérifier si, pour une impulsion électrique donnée, le signal entrant est le même que le signal sortant pour chaque cage normalisée à la cage centrale. Cette opération s'effectue avec la vanne d'isolation fermée. Le calibrage des «gains» permet d'évaluer précisément le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie. Le facteur de correction calculé est ainsi appliqué automatiquement pour chaque cage.

Pour l'analyse du Mg, les intensités sont mesurées simultanément suivant la configuration suivante : les isotopes ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg (Figure II-4-1) sont respectivement mesurés sur les collecteurs dénommés L2, Axial et H2. La focalisation du signal est réalisée sur le collecteur L2 correspondant à l'isotope majeur du Mg (^{24}Mg). Afin de détecter l'influence potentielle du Na sur la mesure du ^{24}Mg , l'intensité de la queue de pic du Na est mesurée sur le collecteur L3, placé à la masse 23,3. La présence d'Al, pouvant interférer avec la mesure du Mg, est détectée en mesurant l'intensité de la masse 27 sur le collecteur H3.

Afin de s'affranchir du fractionnement instrumental, nous avons choisi d'utiliser la technique dite de «standard-sample bracketing» (Galy et al., 2001). Cette technique consiste à analyser alternativement un échantillon de référence interne («standard») et un échantillon («sample»). On suppose que les variations du fractionnement isotopique instrumental sont linéaires sur une courte échelle de temps. Les rapports isotopiques de l'échantillon de référence interne encadrant chaque échantillon permet de corriger directement les rapports isotopiques de l'échantillon du fractionnement instrumental, en normalisant les rapports de cet échantillon à la moyenne des rapports des deux références l'encadrant. Durant ces travaux de thèse, nous avons utilisé comme référence dite de «bracket», la solution NIST-SRM980_{CRPG} (Nous verrons par la suite que cette solution n'a qu'une utilité interne pour la mesure

isotopique du Mg). La différence de concentration en Mg entre la solution de NIST-SRM980_{CRPG} et l'échantillon analysé ne doit pas excéder 25 %.

Avant chaque acquisition d'échantillon ou de NIST-SRM980_{CRPG}, l'Isoprobe est «décontaminé» par une solution de HNO₃ 0,6N pendant 60 s suivi par une solution de HNO₃ 0,05N pendant 5 minutes. On réalise ensuite l'acquisition d'un blanc (acide de reprise des échantillons) correspondant à un cycle de 120 s d'intégration. Ce blanc est soustrait automatiquement à l'échantillon ou au «standard de bracket» analysé. En fonction des sessions, le blanc mesuré pour le ²⁴Mg a une intensité comprise entre 5 et 30 mV, ce qui correspond à moins de 0,7 % du Mg analysé dans les échantillons. En effet, les échantillons sont sous la forme de solutions à 3,5 ppm de Mg et la sensibilité de l'Isoprobe vis à vis de la mesure en Mg a varié suivant les sessions entre 1,5 et 3 V par ppm en aspiration libre (100 µl/min). Chaque acquisition d'échantillon ou de référence correspond à l'intensité moyenne obtenue pendant un bloc de 25 cycles de 12 s d'intégration. L'analyse des échantillons avec le passeur automatique permet un contrôle rigoureux du temps écoulé entre deux acquisitions, ce qui est primordial pour valider l'application de la méthode d'analyse par «standard-sample bracketing».

4.4.3. Validation de l'analyse des isotopes du Mg

Normalisation

En accord avec la récente mise en évidence de l'hétérogénéité isotopique (jusqu'à 7 ‰ sur $\delta^{26}\text{Mg}$) de l'échantillon de référence NIST-SRM980 (Galy et al., 2003), un nouvel échantillon de référence internationale a été préparé par le département des Géosciences de l'Université de Cambridge. Cette nouvelle référence a été obtenue par dissolution de 10 g de magnésium pur métal (Dead Sea Magnesium Ltd., Israel) dans un litre de HNO₃ 0,3N. Ce matériel de référence, DSM3, disponible sous forme de solution, est donc homogène isotopiquement. Les résultats présentés dans cette étude seront donc reportés par rapport à DSM3 tel que suggéré par Carignan et al. (2004) suivant la notation conventionnelle «delta» :

$$\delta^{26}\text{Mg} = \left(\frac{\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{DSM 3}}} - 1 \right) * 1000 \text{ (‰)} \quad (\text{II-4-1})$$

$$\delta^{25}\text{Mg} = \left(\frac{\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{DSM 3}}} - 1 \right) * 1000 \text{ (‰)} \quad (\text{II-4-2})$$

L'échantillon de référence internationale DSM3 a été analysé régulièrement à chaque session analytique afin de connaître précisément sa valeur par rapport à la référence interne NIST-SRM980_{CRPG}. Toutes les valeurs brutes de $\delta^{26}\text{Mg}$ et de $\delta^{25}\text{Mg}$ obtenues pour les échantillons ont été renormalisées par rapport au DSM3 en considérant la valeur mesurée pour NIST-SRM980_{CRPG} : $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -4,00 \text{ ‰}$ ($2 \sigma = 0,15 \text{ ‰}$) et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2,02 \text{ ‰}$ ($2 \sigma = 0,16 \text{ ‰}$), où l'incertitude à 2σ correspond à 2 fois l'écart sur la moyenne pour 13 valeurs considérées ($N=13$) échelonnées sur 6 sessions d'analyses.

Traitement des données après acquisition

Une mesure d'un échantillon correspond à la moyenne de trois «brackets» analysés successivement, c'est à dire de trois acquisitions corrigées du blanc (acide de reprise des échantillons) et normalisées par rapport à DSM3. A chaque valeur de «triplicat» (moyenne de trois «brackets») est associé l'incertitude de ce triplicat calculé comme étant 2 fois l'écart type sur la moyenne des trois valeurs de «brackets» considérées (noté $2 \sigma_{\text{triplicat}}$). La valeur acceptée pour un échantillon sur l'ensemble des sessions analytiques correspond à la moyenne pondérée (par $2 \sigma_{\text{triplicat}}$) de tous les «triplicats» considérés (en général au nombre de 3). L'incertitude sur cette moyenne pondérée, calculée comme étant 2 fois l'écart type sur la moyenne de toutes les valeurs de «triplicat» considérées est noté $2 \sigma_{\text{total}}$.

Les rapports isotopiques mesurés ne sont pris en considération que lorsque la dérive des rapports $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ du «standard de bracket» NIST-SRM980_{CRPG} est linéaire sur l'échelle de temps considérée (à titre d'exemple les «brackets» 1 et 2 sont rejetés, Figure II-4-4a,b). Par ailleurs, les rapports mesurés se trouvant hors de la droite de

fractionnement de masse de pente 0,5 dans un diagramme tri-isotopique du Mg sont également rejetées (à titre d'exemple le «bracket» 2 est rejeté, Figure II-4-4c).

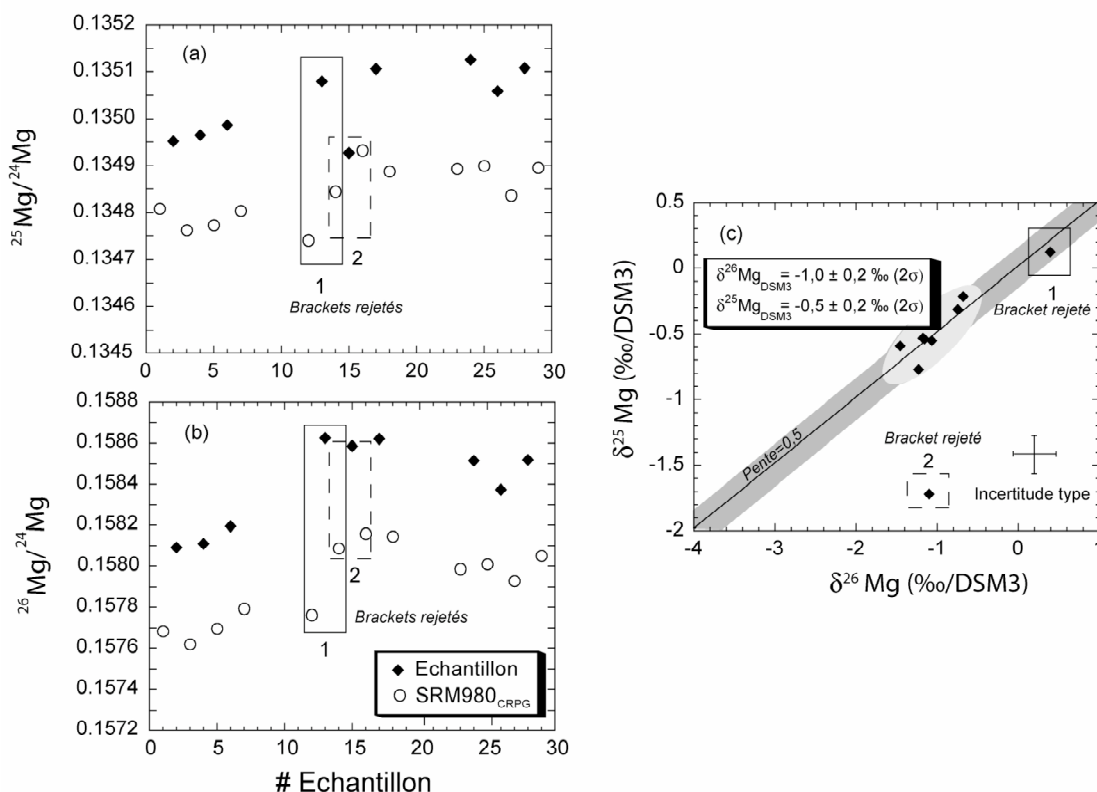


Figure II-4-4 : Exemple de traitement de données pour l'échantillon AB0903-3. Dérive temporelle des rapports $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (a) et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (b). Valeurs $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ par rapport à DSM3 pour tous les «brackets» analysés et droite de fractionnement de masse de pente 0,5, la surface gris foncé représente une incertitude de 0,05‰ prise en compte sur cette pente (c).

Durant les sessions analytiques des échantillons de référence, DSM3 et Camb-1 (référence distribuée par le département des Géosciences de l'Université de Cambridge) ont été analysés régulièrement. La régression linéaire réalisée sur les valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ et $\delta^{25}\text{Mg}$ des 62 échantillons analysés (NIST-SRM980_{CRPG} après chimie séparative, DSM3, Camb-1, les eaux de rivières, les roches et les sols), définit une droite de fractionnement de masse de pente $0,503 \pm 0,016(2\sigma)$ (Figure II-4-5). Cette valeur correspond, dans l'incertitude, à la gamme des valeurs théoriques et mesurées publiées dans la littérature (Galy et al., 2001; Young et Galy, 2004).

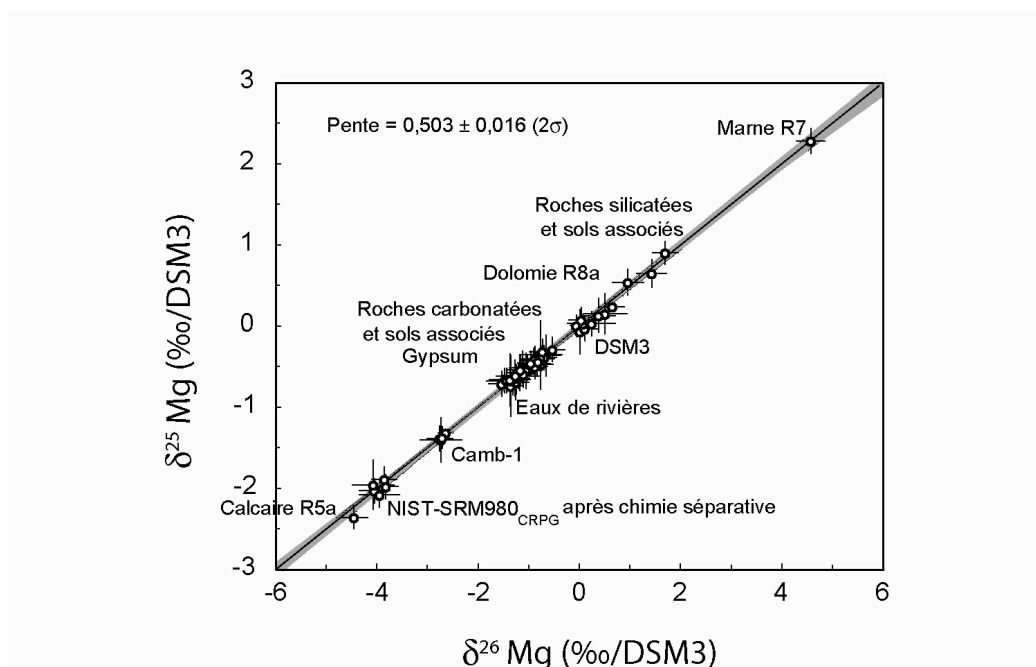


Figure II-4-5 : Représentation des rapports isotopiques du Mg obtenus pour les références NIST-SRM980_{CRPG} après chimie séparative, DSM3 et Camb-1 (cette thèse); les échantillons d'eau de rivières (cette thèse) ; des roches et des sols (Cloquet, 2001). La droite de pente $0,503 \pm 0,016$ (2σ) correspond à la régression linéaire sur ces 62 valeurs, la surface grisée représente l'incertitude (2σ) associée à la pente de la droite.

Reproductibilité

Lors des sessions analytiques, les échantillons de référence DSM3 et Camb-1 sont analysés régulièrement. La reproductibilité obtenue pour $\delta^{26}\text{Mg}$ pour l'ensemble des sessions analytiques est de 0,15 ‰ et 0,20 ‰ à 2σ , respectivement pour DSM3 et Camb-1. Les valeurs et l'incertitude (2σ) de la mesure des échantillons NIST-SRM980_{CRPG} et Camb-1, analysés durant les 6 sessions de ces travaux de thèse, sont reportées par rapport à DSM3 dans la Table II-4-3 et la Figure II-4-6. L'incertitude de la mesure pour NIST-SRM980_{CRPG} est comparable à celles reportées dans la littérature pour DSM3 (Galy et al., 2001; Young et Galy, 2004; Wombacher et al., 2004). La valeur mesurée pour Camb-1 ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2,73 \pm 0,20$ ‰ et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1,38 \pm 0,16$ ‰) est comparable aux valeurs reportées dans la littérature par Galy et al. (2003) ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2,58 \pm 0,14$ ‰ et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1,33 \pm 0,07$ ‰) et par Wombacher et al. (2004) ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2,62 \pm 0,12$ ‰ et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1,35 \pm 0,07$ ‰).

Table II-4-3 : Valeurs par rapport à DSM3 de NIST-SRM980_{CRPG} et Camb-1 analysés durant 6 sessions analytiques et leur incertitude associée à 2σ .

Echantillon de référence	Session	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2σ	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2σ	N
NIST-SRM980 _{CRPG}	1 : mars 2004	-3.98	0.09	-2.05	0.08	2
	2 : mai 2004	-3.92	0.12	-2.03	0.14	3
	3 : octobre 2004	-3.99	0.13	-1.96	0.28	3
	4 : decembre 2004	-4.09		-1.99		1
	5 : janvier 2005	-4.06	0.13	-2.05	0.11	4
	6 : mai 2005	-4.02		-2.10		1
Toutes les sessions		-4.00 ± 0.15		-2.02 ± 0.16		13
Camb-1	1 : mars 2004	-2.78		-1.39		1
	3 : octobre 2004	-2.75	0.41	-1.40	0.27	3
	5 : janvier 2005	-2.66	0.14	-1.32	0.01	2
	6 : mai 2005	-2.73	0.05	-1.37	0.13	6
Toutes les sessions		-2.73 ± 0.20		-1.38 ± 0.16		12

2σ correspond à $2\sigma_{\text{total}}$, 2 fois l'écartype de toutes les valeurs de «triplicat» considérées.

N correspond au nombre total de «triplicat» considérés

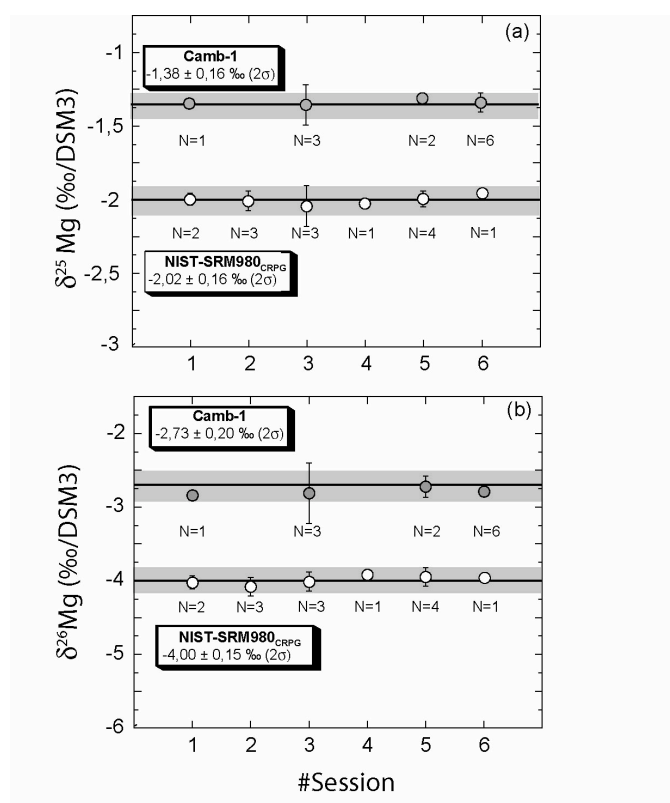


Figure II-4-6 : Valeurs par rapport à DSM3 de NIST-SRM980_{CRPG} et Camb-1 analysés durant 6 sessions analytiques. La surface gris clair représente l'intervalle défini par l'erreur externe à 2σ ($2\sigma_{\text{total}}$). N correspond au nombre total de «triplicat» considérés. Les valeurs reportées pour Camb-1 sont $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2.58 \pm 0.14$ ‰ et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1.33 \pm 0.07$ ‰ (Galy et al., 2003); $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2.62 \pm 0.12$ ‰ et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1.35 \pm 0.07$ ‰ (Wombacher et al., 2004).

Validation du protocole analytique

Comme indiqué précédemment, la chimie séparative du Mg a été validée par l'analyse de solutions synthétiques mimant la composition élémentaire de rivières carbonatées (SMC) et de rivières silicatées (SMS). Ces solutions ont été préparées à partir de NIST-SRM 980_{CRPG} et de solutions monoélémentaires en Na, K, Ca, Li et Sr suivant les proportions reportées Table II-4-1. Les solutions SMC et SMS ont permis de vérifier que la chimie séparative n'induit aucun fractionnement isotopique significatif (Table II-4-4, Figure II-4-7). Le Mg des solutions SMC et SMS, a été séparé avec des colonnes différentes (Table II-4-4) permettant aussi de vérifier la bonne reproductibilité des colonnes entre elles.

Table II-4-4 : Valeurs obtenues sur les échantillons ayant servi à la validation de notre protocole de mesure.

Echantillon	N° Colonne	Rendement (%)	Session	$\delta^{26}\text{Mg}$	2 σ	$\delta^{25}\text{Mg}$	2 σ	N
SLRS-4	9	95	6 : mai 2005	-1.0	0.1	-0.5	0.1	3
NIST-SRM980 _{CRPG} chimie*	1	98	4 : décembre 2005	-4.0	0.4	-2.1	0.1	2
SMC (NIST-SRM980 _{CRPG} dopé)	4	88	1 : mars 2004	-4.1	0.4	-2.0	0.3	2
SMS (NIST-SRM980 _{CRPG} dopé)	7	97	4 : décembre 2005	-3.8	0.1	-2.0	0.0	2
	8	102	4 : décembre 2005	-4.1	0.3	-2.0	0.1	3
	9	97	4 : décembre 2005	-3.9	0.1	-1.9	0.0	3
Tous les aliquotes				-3.9	0.2	-2.0	0.1	
AB0903-3	2	97	5 : janvier 2005	-1.0	0.2	-0.5	0.2	3
	8	106	5 : janvier 2005	-1.2	0.3	-0.6	0.1	4
Tous les aliquotes				-1.1	0.2	-0.6	0.02	
AB0903-4	9	110	5 : janvier 2005	-1.0	0.0	-0.5	0.1	2
	8	88	6 : mai 2005	-0.8	0.1	-0.4	0.1	3
Tous les aliquotes				-0.9	0.3	-0.4	0.1	

* NIST-SRM980_{CRPG} pur après chimie séparative

2 σ correspond à 2 σ_{total} , 2 fois l'écart à la moyenne de toutes les valeurs de «triplicat» considérées.

N correspond au nombre total de «triplicat» considérés

NIST-SRM980_{CRPG} a pour valeur $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -4,00 \text{ ‰}$ (2 $\sigma = 0,15 \text{ ‰}$) et $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2,02 \text{ ‰}$ (2 $\sigma = 0,16 \text{ ‰}$).

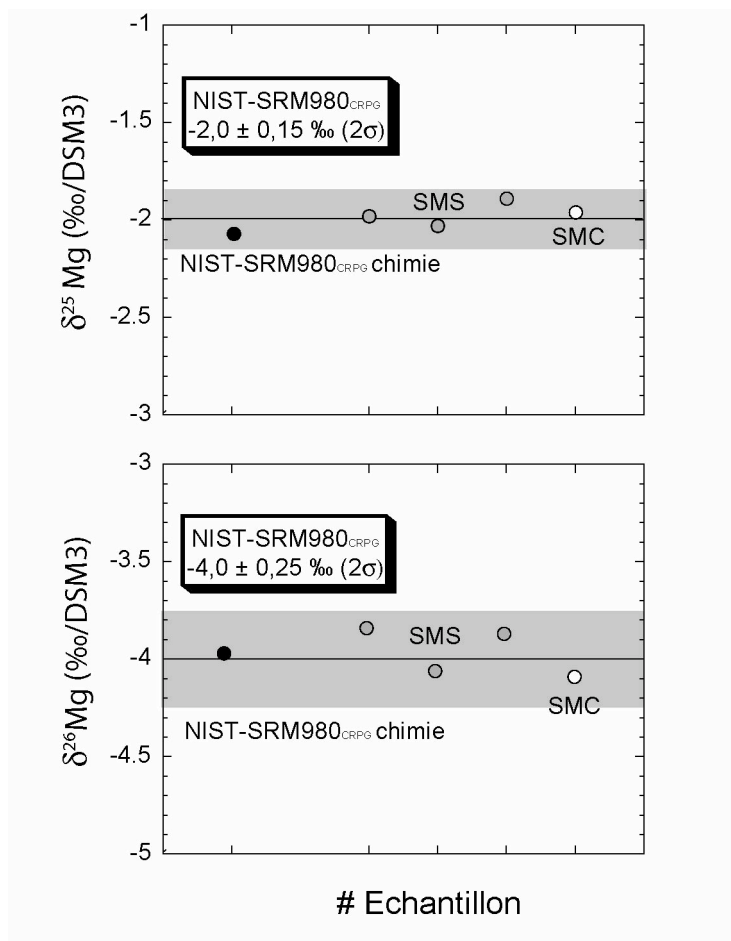


Figure II-4-7 : $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ mesurés pour NIST-SRM 980_{CRPG} pur (NIST-SRM 980_{CRPG} chimie) et dopé (SMS et SMC) après chimie séparative sur AG50W-X12. La surface gris clair représente l'intervalle défini par l'erreur externe totale de notre protocole de mesure, 0,15 et 0,25 ‰ respectivement pour $\delta^{26}\text{Mg}$ et $\delta^{25}\text{Mg}$ à 2σ .

L'incertitude totale du protocole de mesure (chimie séparative et analyse à l'MC-ICP-MS) a été évaluée en analysant trois aliquotes de SMS et deux aliquotes d'échantillons d'eau de rivière AB0903-3 et AB0903-4. Chaque aliquote correspondant à une chimie séparative réalisée sur une colonne différente (Table II-4-4). Cette incertitude externe totale varie de 0,21 ‰ à 0,27 ‰ pour $\delta^{26}\text{Mg}$ et de 0,02 ‰ à 0,14 ‰ pour $\delta^{25}\text{Mg}$ à 2σ (Table II-4-4). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que l'incertitude externe de la mesure à l'Isoprobe évalué sur DSM3 et Camb-1. Au vu de ces valeurs, nous considérerons pour nos échantillons d'eau de rivières que l'incertitude totale externe de notre protocole analytique est de 0,25 ‰ pour $\delta^{26}\text{Mg}$ et de 0,15 ‰ pour $\delta^{25}\text{Mg}$ à 2σ . Lorsque l'incertitude de la mesure d'un échantillon ($2\sigma_{\text{total}}$, définie précédemment) est supérieure à ces valeurs, l'incertitude considérée pour la valeur admise de l'échantillon correspondra à $2\sigma_{\text{total}}$.

A ce jour, aucune certification n'existe pour la mesure isotopique en Mg d'échantillons de référence. Cependant, les valeurs obtenues à l'Isoprobe du CRPG pour des échantillons de référence, d'eau de rivière et de roches totales, peuvent être comparées aux valeurs obtenues par d'autres laboratoires sur ces même échantillons (Figure II-4-8). L'analyse répétée de Camb-1 ($\delta^{26}\text{Mg} = -2,7 \text{ ‰} \pm 0,20 \text{ ‰}$ et $\delta^{25}\text{Mg} = -1,4 \text{ ‰} \pm 0,16 \text{ ‰}$), pour différentes sessions analytiques, correspond aux valeurs publiées (Galy et al., 2003; Wombacher et al., 2004). Nous avons également analysé un échantillon de référence internationale pour les eaux de rivières SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada), sa valeur ($\delta^{26}\text{Mg} = -1,0 \text{ ‰} \pm 0,25 \text{ ‰}$ et $\delta^{25}\text{Mg} = -0,5 \text{ ‰} \pm 0,15 \text{ ‰}$) est identique à celle de Wombacher (communication personnelle). La valeur mesurée pour le calcaire de référence Cal-S (Yeghicheyan et al., 2003) au CRPG (Figure II-4-8) est différente de celle mesurée par Wombacher (communication personnelle). Compte tenu du nombre restreint de valeurs disponibles dans la littérature, les analyses sur cet échantillon doivent être poursuivies.

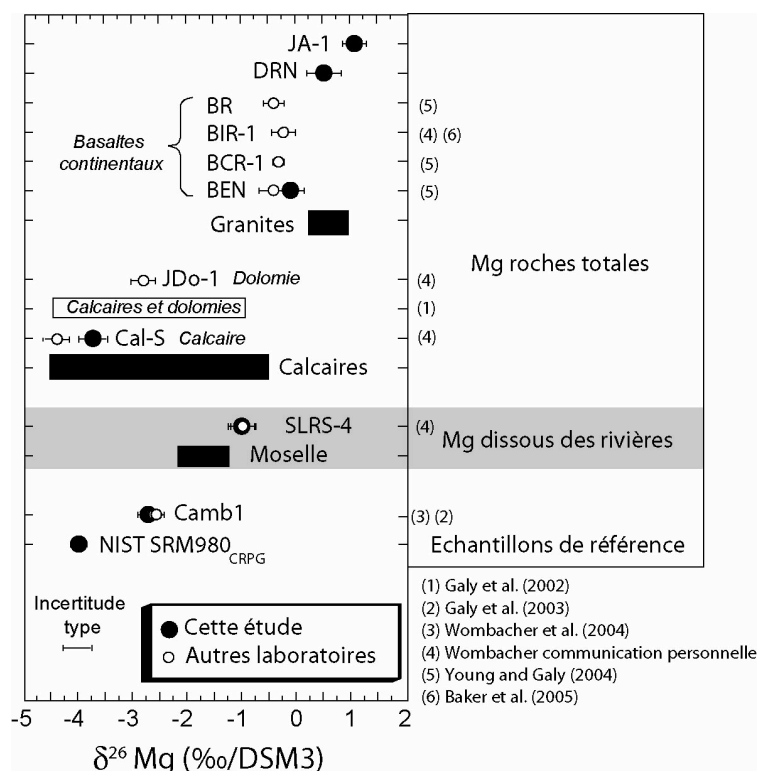


Figure II-4-8 : Valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ obtenues à l'Isoprobe pour les échantillons de référence (Camb-1 et NIST-SRM980_{CRPG}), des eaux de rivières et des roches totales. Ces valeurs sont comparées avec les valeurs obtenues dans d'autres laboratoires lorsqu'elles sont disponibles.

REFERENCES

- Baker J., Bizzarro M., Wittig N., Connelly J. and Haack H. (2005). Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* **436**, 1127-1131.
- Birck J.-L. (1986). Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology* **56**, 73-83.
- Berner E.K. and Berner R.A. (1996). Global environment. Prentice Hall : New Jersey, 376 p.
- Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. and Yeghicheyan D. (2001). Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS; a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* **25**, 187-198.
- Carignan J., Cardinal D., Eisenhauer A., Galy A., Rehkämper M., Wombacher F. and Vigier N. (2004). A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and Si isotopic measurements and related reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **28**, 139-148.
- Chang V.T.-C., Makishima A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (2003). Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 296-301.
- Cloquet C. (2001). Les isotopes du magnésium dans les eaux : Exemple de la Moselle. MSc thesis, UHP-Nancy, France. 49 p.
- Coplen T.B. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology* **72**, 293-297.
- Epstein S. and Mayeda T. (1953). Variation of $\delta^{18}\text{O}$ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 213-224.

- Farquhar G.D., Henry B.K. and Styles J.M. (1997). A rapid on-line technique for determination of oxygen isotope composition of nitrogen-containing organic matter and water. *Rapid Communication Mass Spectrometry* **11**, 1554-1560.
- Faure G. and Powell J.L. (1972). Strontium Isotope Geology. Springer Verlag : New York, 188 p.
- Faure G. (1986). Principles of Isotope Geology. Wiley : New York, 589 p.
- Friedman I. (1953). Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 89-103.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. and Négrel P. (1997). Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* **142**, 141-173.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999). Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* **159**, 31-60.
- Galy A., Belshaw N.S., Halicz L. and O'Nions R.K. (2001). High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal Mass Spectrometry* **208**, 89-98.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L. and O'Nions R. K. (2002). Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 105-115.
- Galy A., Yoffe O., Janney P.E., Williams R.W., Cloquet C., Alard O., Halicz L., Wadwha M., Hutcheon I.D., Ramon E. and Carignan J. (2003). Magnesium isotopes heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1352-1356.
- Gat J.R. and Gonfiantini R. (1981). Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. Chapter 4 : The δ -Notation and the mass-spectrometric measurements techniques. IAEA-TECDOC 210, 339 p.

- Gray C.M. and Compston W. (1974). Excess ^{26}Mg in the Allende meteorite. *Nature* **251**, 495-497.
- Gehre M., Hoefling R., Kowski P. and Strauch G. (1996). Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry* **68**, 4414-4417.
- Gieseemann A., Jäger H.-J., Norman A.L., Krouse H.R., and Brand W.A. (1994). On-line sulfur-isotope determination using an Elemental Analyzer coupled to a Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **66**, 2816-2819.
- Goldstein S.L. and Jacobsen S.B. (1988). Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **87**, 249-265.
- Gonfiantini R., Strichler W. and Rozanski K. (1995). Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. *IAEA-TECDOC* **825**, 13-29.
- Govindaraju K. and Mevelle G. (1987). Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of Rare Earth Elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2**, 615-621.
- Hoefs J. (1980). Stable Isotope Geochemistry. Minerals and Rocks. Springer Verlag : Berlin, 208 p.
- James R.H. and Palmer M.R. (2000). The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* **166**, 319-326.
- Jarvis K.E., Gray A.L. and Houk R.S. (1992). Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometer. Blackie, London, 380 p.

- Koziet J. (1997). Isotope Ratio Mass Spectrometric Method for On-line Determination of Oxygen 18 in Organic matter. *Journal of Mass Spectrometry* **32**, 103-108.
- Krishnaswami S., Trivedi J.R., Sarin M.M., Ramesh R. and Sharma K.K. (1992). Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes of the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Earth and Planetary Science Letters* **109**, 243-253.
- Krouse H. R. and Grinenko V.A. (1991). Stables Isotopes. Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. SCOPE 43, Wiley, Chichester, U.K., 440 p.
- Krouse H. R., Stewart J.W.B. and Grinenko V.A. (1991). Pedosphere and biosphere. In: Krouse H. R. and Grinenko V.A. (Eds.), Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. SCOPE 43, Wiley, Chichester, U.K., pp. 267-306.
- Lee T. and Papanastassiou D.A. (1974). Mg isotopic anomalies in the Allende meteorite and correlation with O and Sr effects. *Geophysical Research Letters* **1**, 225-228.
- Merren T. (2000). Application of an electrostatic filter for the measurement of hydrogen isotopes in continuous flow mode IRMS. Micromass Technical Brief TB4.
- Millot R., Gaillardet J. Dupré B. and Allègre C. J. (2003). Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1305-1329.
- Mizutani Y. and Rafter T.A. (1969). Isotopic composition of sulphate in rain water, Gracefield, New Zealand. *New Zealand Journal of Science* **12**, 69-80.
- Moncaster S.J., Bottrell S.H., Tellam J.H., Lloyd J.W. and Konhauser K.O. (2000). Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *Journal of Contaminant Hydrology* **43**, 147-163.
- Morrison J., Fourel F. and Churchman D. (2000). Isotopic sulphur analysis by continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS). Micromass Application Note AN509.

- Morrison J., Brockwell T., Merren T., Fourel F. and Phillips A.M. (2001). On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. *Analytical Chemistry* **73**, 3570-3575.
- Négrel P., Allègre C.J., Dupré B. and Lewin E. (1993). Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 59-76.
- Nelson S.T. (2000). A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods. *Rapid communications in mass spectrometry* **14**, 1044-1046.
- Palmer M.R. and Edmond J.M. (1989). The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **92**, 11-26.
- Palmer M.R. and Edmond J.M. (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2099-2111.
- Pin C. and Bassin C. (1992). Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Analytica Chimica Acta* **269**, 249-255.
- Sessions A.L., Burgoyne T.W. and Hayes J.M. (2001). Correction of H₃⁺ contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **73**, 192-199.
- StreLOW W.E. (1960). An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients. *Analytical Chemistry* **32**, 1185-1188.
- StreLOW F.W.E., Victor A.H., Van Zyl C.R. and Eloff C. (1971). Distribution coefficients and cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-acetone. *Analytical chemistry* **43**, 870-876.
- Trémillon B. (1965). Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars : Paris, 400 p.

- Wombacher F., Eisenhauer A., Bock B. and Fietzke J. (2004). Magnesium stable isotope compositions of reference solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, A321.
- Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik-Le Caz M., Le Cornec F., Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Henin O., De Kersabiec A.M., Mace J., Marin L., Morin N., Petitjean P. and Serrat E. (2001). A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter* **25**, 465-474.
- Yeghicheyan D. Carignan J., Valladon M., Bouhnik Le Coz M., Samuel J., BenBakkar M., Bruguier O., Keller F., Pin C., Pourtales S., Hénin O., Macé J., Morin N., Guilmette C. and Marin L. (2003). The new carbonate reference material Cal-S: preliminary results. Abstract Geoanalysis 2003, 146.
- Young E.D. and Galy A. (2004). The isotope geochemistry and cosmochemistry of Magnesium. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 197-230.
- Yun M., Wadleigh M.A. and Pye A. (2004). Direct measurement of sulphur isotopic composition in lichens by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Chemical Geology* **204**, 369-376.

CHAPITRE 3

FLUX HYDRIQUES ET TEMPS DE REPONSE : APPORTS DES

SIGNATURES δD et $\delta^{18}O$ DES EAUX

INTRODUCTION

Les eaux de rivières sont issues d'un mélange d'eaux météoriques empruntant des parcours variés dans le sol et le sous-sol. Ces parcours s'accompagnent d'un fort contraste de temps de séjour. Dans le détail, le concept des zones contributives variables, communément admis, décrit 3 processus d'écoulement distincts : (1) le ruissellement par excès d'infiltration (*partial-area overland flow*) ; (2) l'écoulement superficiel de saturation (*saturation overland flow*) et (3) l'écoulement souterrain (*subsurface flow*) qui regroupe l'écoulement hypodermique et les écoulements souterrains de nappe (Cappus, 1960; Hewlett et Hibbert, 1967). La contribution respective de l'une ou l'autre de ces composantes dépend en particulier du contexte physique du bassin versant (notamment la topographie, le type de sol, la profondeur du saprolite, la végétation, les fractures, la densité du réseau) et des conditions climatiques (notamment la hauteur des précipitations, les variations saisonnières des précipitations, la température, l'évapotranspiration) et des activités anthropiques (notamment l'irrigation, les barrages, les gravières, les activités agricoles). Ces conditions déterminent en effet la quantité d'eau qui contribue directement aux eaux de rivières par lessivage des horizons superficiels, la quantité d'eau stockée temporairement à la surface sous la forme de glace, de neige ou dans des lacs et la proportion d'eau qui s'infiltre. Avant d'atteindre les rivières les eaux de précipitations présentent donc des temps de résidence variables sur le bassin versant. Ces temps sont un des paramètres qui déterminent l'intensité des interactions eau-roche, processus au cours desquels l'altération chimique des roches aboutit à la mise en solution de certains éléments qui sont transférés par la suite vers les eaux de rivières.

Dans un premier temps nous avons cherché à caractériser le trajet de l'eau dans les sols et à proposer des temps de résidence moyens à partir de l'étude de la composition isotopique en H de l'eau. En effet sous climat continental, les variations de la composition isotopique en deutérium et en oxygène des précipitations suivent un cycle saisonnier été-hiver (Gat et Dansgaard, 1972; Yurtsever, 1975). Ce signal se propage ensuite dans la partie supérieure des sols. Le délai de réponse des eaux de sols à ces variations cycliques, si celui-ci est significatif, peut nous permettre de tracer les mouvements de l'eau dans les sols et d'estimer des temps de résidence moyens. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis à la revue *Journal of Hydrology*, présenté ici sous la forme d'une section rédigée en anglais. Les variations saisonnières des valeurs δD des précipitations sur 2003-04 ont été documentées à la station

météorologique du «Réseau France Agro-Clim» à Mirecourt avec un pas de temps journalier. Pour la même période temporelle, les valeurs δD des eaux de sols, prélevées par deux techniques (drainage et bougies poreuses) sur une même parcelle agricole (la parcelle expérimentale «La Justice», INRA Mirecourt) ont été comparées. Les sols de cette parcelle expérimentale sont caractéristiques du sous-bassin du Madon sur le plateau lorrain, ainsi les résultats obtenus précédemment ont permis d'interpréter, à plus grande échelle, les flux d'alimentation en eau de cette rivière. Les compositions isotopiques en H, obtenues sur les eaux du Madon et des eaux de source prélevées avec un pas de temps bimensuel, ont été comparées à celles obtenues sur les eaux de précipitation et les eaux de sols échantillonnées durant la même période, entre mars 2003 et octobre 2005 (période incluant la «sécheresse de l'été 2003», perturbation majeure du système hydrologique). Ce suivi régulier de la composition isotopique en H des eaux sur un bassin versant agricole est complémentaire à l'étude réalisée sur des bassins versants forestiers dans les Vosges dans le cadre de la thèse d'Angéli (en cours). Enfin nous avons cherché à élargir nos interprétations à l'ensemble du bassin versant de la Moselle par l'analyse des valeurs de δD d'eaux de rivières correspondant à différents régimes hydriques (échantillonnage préliminaire limité à 7 campagnes de prélèvement pour des raisons logistiques).

Ce travail propose une estimation qualitative des temps de résidence de l'eau sur le bassin de la Moselle. Déterminer précisément des temps de résidence par modélisation hydrologique, principalement à partir de modèles non déterministes dits de «boîte noire» (*lumped-parameter approach*, Kendall et Doctor, 2004), nécessite un nombre de données plus important et un pas échantillonnage plus précis par rapport aux données présentées ici. Les données δD obtenues pour les rivières du bassin de la Moselle, bien que préliminaires, ont été confrontées aux données de flux obtenues par les études hydrologiques classiques. Ces résultats ont permis, dans un premier temps, de tester les potentialités du traçage isotopique pour identifier les trajets de l'eau et de proposer les premières interprétations. Ce travail a permis également de dégager des perspectives concernant la poursuite de cette étude et de définir la stratégie d'échantillonnage à venir (durée du suivi, pas de temps de prélèvement), l'objet à terme de cette démarche étant d'estimer quantitativement les temps de résidence de l'eau sur le bassin versant.

1. TRAJET ET TEMPS DE REPONSE DES EAUX DE SOL

Sous climat continental, les variations de la composition isotopique en deutérium et en oxygène des précipitations suivent un cycle saisonnier été-hiver. Lorsque ce signal se propage dans les horizons superficiels des sols, le délai de réponse de l'eau de sol à ces variations cycliques (si ce délai est significatif) est susceptible de tracer les mouvements de l'eau et de permettre d'estimer des temps de résidence moyen. La composition isotopique en H des eaux de sols, prélevées par deux techniques (drains et bougies poreuses) sur une même parcelle expérimentale ("La Justice", INRA Mirecourt) sont comparées à celle des eaux de pluie prélevées journalièrement à la station météorologique de Mirecourt du "Réseau France Agro-Clim" pour la période de octobre 2003 à septembre 2004. Les deux techniques de prélèvement sont couramment utilisées dans les études agronomiques concernant la qualité et la dynamique des eaux dans les sols et sont considérées comme équivalentes.

Les eaux collectées par drainage présentent des variations prononcées de leur composition isotopique en deutérium ($\approx 25\%$) qui suivent un cycle saisonnier. Cependant l'amplitude de ces variations est inférieure à l'amplitude annuelle des précipitations mensuelles à Mirecourt ($\approx 80\%$). L'eau de sols collectée par des bougies poreuses présente des variations isotopiques faibles ($\approx 5\%$). Ainsi, ces deux techniques de prélèvement d'eau de sol ne sont pas équivalentes et correspondent à des eaux ayant des dynamiques différentes : 1) une infiltration rapide selon des trajets préférentiels (fissures, fentes de dessiccation) dans les sols pour l'eau prélevée par drainage (temps de résidence court). 2) un temps de résidence plus long pour l'eau prélevée par bougies poreuses. Par ailleurs, le temps de résidence des eaux de sols collectées par drainage dépend de la période de l'année. Entre mi-mars et mi-décembre, le renouvellement de l'eau dans les sols est limité et le temps de résidence de l'eau est probablement de quelques mois. Entre mi-décembre et février, lorsque la hauteur des précipitations est la plus importante, les eaux de sols collectées par drainage intègrent immédiatement les variations du signal entrant (hauteur et valeurs δD des précipitations). Entre février et mi-mars, le temps de résidence de l'eau dans les sols est un peu plus long, de 2 à 3 semaines. Quelque soit la période d'échantillonnage, les eaux de sols prélevées par drainage correspondent toujours à un mélange entre de l'eau nouvelle des précipitations et de l'eau plus ancienne déjà présente dans les sols.

Evidence of preferential flowpaths and time residence of soil water in field: stable isotope study

Agnès Brenot ^{*(1)}, Marc Benoît⁽²⁾, Jean Carignan ⁽¹⁾ and Christian France-Lanord ⁽¹⁾

⁽¹⁾ CRPG, Centre de Recherches Pétrographique et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy-France

⁽²⁾ INRA, Station Sciences pour l'Action et le Développement, 662 avenue Louis Buffet, 88500 Mirecourt-France

* corresponding author: brenot@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords: Preferential flow paths, soil water movement, residence time, drainage , ceramic porous cups.

Abstract

Precipitations display typical winter-summer cyclic isotopic variations (δD and $\delta^{18}O$ values) in its composition. As this isotopic signal potentially propagates into upper parts of the soil zone, the response delay of soil water to these cyclic variations (if significant) is likely to trace water movements and to provide estimation of mean residence time of water in soils. In this study we have monitored δD values of daily precipitations during one year (October 2003 to October 2004) and the temporal variations of δD and $\delta^{18}O$ values of soil water collected by two techniques: porous cups and drainage and during two periods: October 2001 to June 2002 and December 2003 to May 2004. These two techniques are world wide used for agronomical studies on soil water quality and dynamics.

Water collected by drainage showed strong seasonal variations for δD values but the range of value observed ($\approx 25\text{‰}$) was smaller than the annual typical range for monthly weighted precipitations at Mirecourt NE France ($\approx 80\text{‰}$). Water collected by porous cups showed none systematic isotopic variations for δD values ($\approx 5\text{‰}$). Thus, water samples collected by these two techniques are not equivalent and correspond to different water dynamics in soils: 1) quick infiltration along preferential flow paths for drainage (short residence time) and 2) water with longer residence time for porous cups. In addition, the time residence of soil water sampled by drainage changed with the time period of the year. Between mid-March and mid-December, replenishment of water in soils was limited and the residence time of water was probably a few months. Between mid-December and February, when the precipitation amount was the most important, water collected by drains reacted immediately to main change in isotopic composition of precipitation input. But water from drains was always a mixing between precipitation water and "older" water already present in the soil matrix. Between February and mid-March the time residence of soil water collected by drains was slightly longer and estimated to be 2 or 3 weeks.

1.1. Introduction

Comprehension of water movement in soils is of primary importance, in particular to understand how the contaminants are transported from the sub-surface, through the soils, to surface water and groundwater reservoirs. This understanding is the focus point to be able to propose a range of cropping systems available to protect water quality. Soil water composition is commonly monitored by two techniques of sampling: ceramic porous cups and drainage. The experimental field "La Justice", located near Mirecourt (NE France), presents the advantage to be equipped with these two different techniques. In a previous study, Perrin-Ganier et al. (1996) compared isoproturon concentrations in soil water collected by these two methods of sampling. They demonstrated that different types of soil water were collected. Drainage technique collects water moving rapidly through the soil along preferential pathways. Porous cups technique samples water infiltrating slowly in the soil profile, and more tightly bounded to the soil matrix.

The objectives of the present work are to test these results with a more direct tracer and to possibly document the residence time of water in soils. Under continental climate, precipitations display typical winter-summer cyclic H and O isotopic variations (Gat and Dansgaard, 1972). As this isotopic signal potentially propagates into upper parts of the soil, the response delay of soil water to these cyclic variations, allow to trace water movements and to provide estimation of mean residence time of water in soils.

At first we documented locally the seasonal fluctuations in the isotopic compositions of rainfall between October 2003 and September 2004 with daily sampling of precipitation water at Mirecourt. Then we analysed the temporal variations of δD and $\delta^{18}O$ values of soil water collected both by porous cups and drainage during two periods: October 2001 to June 2002 and December 2003 to May 2004. The data set were compared in order to evaluate sources, pathways and residence time of precipitation water in soils.

1.2. Material and methods

1.2.1. Field site description and sampling methods

Experimental field "La Justice"

The experimental field "La Justice" (7.5 ha) located near Mirecourt (NE France), is studied by the National Institute of Research in Agriculture (INRA). It is composed of a loamy-clay brown soil whose physico-chemical characteristics are described in Perrin-Ganier et al. (1996). Soil water was sampled at 110 cm depth, simultaneously by two different techniques: drainage (Drainage 1 to 3) and porous ceramic cups (PCS1, PCS2 and PCS3) (Figure III-1-1). Drains collect water by gravity and the quantity of water sampled is measured by a flow meter and is reported as $\text{m}^3/\text{ha}/\text{d}$. Soil water collected by drains corresponds to the mixing of all the water integrated between two sampling dates. As the rhythm of sampling is not regular, the drainage technique collects soil water during variable time period, between 3 days (sampling the 19/01/04) and 16 days (sampling the 11/03/04). Ceramic porous cups had a 63 mm diameter, 90 mm long and 6 mm thickness extended by a PCV tube. Sampling by porous cups is based on vacuum aspiration: a 0.7 bar depression was applied in the cup and 1 liter of soil water was sampled after 48 hours. Thus soil water collected by porous cups corresponds to water integrated during 48 hours. For each sampling site, soil water was collected by two different porous cups. The ceramic does not induce any isotopic fractionation during the sampling (Landon et al., 1999). The sampling of soil water by porous cups and drainage was not always possible. Between June and September the soil moisture was too low as evapo-transpiration rates exceeded infiltration. Soil water was sampled for two periods, from October 2001 to June 2002 and from December 2003 to May 2004.

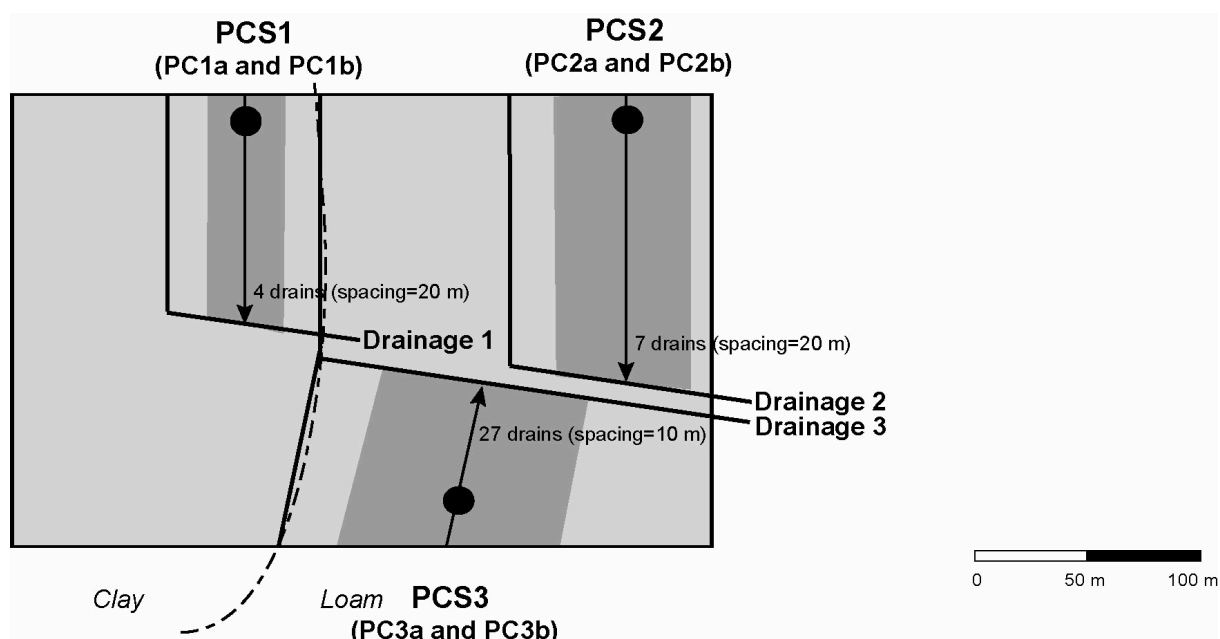


Figure III-1-1: Sampling points on the experimental field "La Justice": by drainage (Drainage 1, Drainage 2 and Drainage 3) and by porous cups (PCS1, PCS2 and PCS3). Areas in dark grey correspond to the different areas drained by Drainage 1, 2 and 3, respectively 0.7, 1.9 and 2.0 ha.

Meteorological weather station

The site is equipped with a meteorological weather station from the "Réseau France Agro-Clim". It monitors, on a daily basis, the total amount of precipitation (P) and the mean temperature. Potential evapotranspiration (ETPp value) is calculated using the Penman method (Penman, 1948). Rainfall samples were collected every day with a non-evaporative rainfall collector. Whenever sampling was not possible before another rain event, samples corresponded to multiple events occurring per day. Rainwater were filtered through a 0.20 μm nylon Millipore membrane and stored at 4°C until isotopic analysis.

1.2.2. δD and $\delta^{18}\text{O}$ analysis

Oxygen

Oxygen isotopic compositions of water were determined using standard CO_2 equilibration method modified from Epstein and Mayeda (1953). 1 ml of water was

equilibrated at 700 mbar with a known quantity of CO₂ in 10 ml vacutainers with silicon-teflon septa. Equilibrated CO₂ was analysed for $\delta^{18}\text{O}$ on a modified VG 602D dual-inlet mass spectrometer.

Deuterium

For δD analyses, we used the new continuous flow chromium reduction technique described by Morrison et al. (2001). A mass spectrometer Isoprime (GV instruments, Manchester, UK) is coupled with an elemental analyzer EA3000, fitted with a liquid autosampler EuroAS300 (both supplied by EuroVector, Milan, Italy). 0.3 μl of water are injected into a heated septum housing (140°C) using an automated microliter syringe. The resulting water vapor is flushed by a constant flow of ultra-high purity helium (130 ml/min) via a stainless steel probe extending 15 cm into a quartz chromium reactor tube maintained at 1050°C. The water injected into reactor is instantaneously reduced by Cr, resulting in the quantitative conversion to hydrogen gas. H₂ generated in the Cr reactor is carried in a He stream flow through a packed column (1.5 m, 5 Å molecular sieve) in an oven at 60°C and then into the source of the IRMS. Peaks for H₂ at $m/z=2$ and HD at $m/z=3$, were integrated and corrected for H₃⁺ contributions (Friedman, 1953; Morrison et al., 2001; Sessions et al., 2001). All samples were analysed by 3 consecutive injections. Internal water standard with δD close to that of samples was analysed every 4 to 5 samples.

Isotopic ratios of both oxygen and deuterium are given as per mil (‰) related to reference material V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water):

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{std}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{III-1-1})$$

where R represents the ratio ¹⁸O/¹⁶O or D/H. $\delta^{18}\text{O}$ and δD values are calibrated against V-SMOW and GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) reference materials. Reproducibility of the CF-IRMS technique is established using internal reference materials reproducibility. Data presented in this study are given with uncertainty of $\pm 0.2\text{‰}$ and $\pm 1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively.

1.3. Results

1.3.1. Rainwater

Isotopic data and volumes for individual rainfall events are presented in Table III-1-1. 26 samples were analysed for both δD and $\delta^{18}O$ values. These data globally plot on the local meteoric water line (LMWL), described by Dever et al. (1990) and Ladouche et al. (1997), respectively $\delta D = 8.1 * \delta^{18}O + 9.5\text{‰}$ and $\delta D = 8.3 * \delta^{18}O + 11.3\text{‰}$ (Figure III-1-2). This suggests that no fractionation by evaporation occurred during the sampling and storage. Thus in this study, only δD values were interpreted and $\delta^{18}O$ values can be subsequently calculated with the LMWL equation line. Monthly weighted averages values were calculated using the formula given by Yurtsever and Gat (1981):

$$WA = \frac{\sum(V * \delta)}{\sum(V)} \quad (III-1-2)$$

Where

WA = monthly weighted average

V= volume of rainfall from single event (mm³)

δ = isotopic value for a single rainfall event

δD values of daily events are quite erratic, varying between -149‰ and 5‰. However monthly weighted average rainfall data showed more organised variations (Figure III-1-3b). Spring and summer precipitations were around -40‰, whereas winter precipitations were around -100‰ to -80‰. Such succession is typical of continental climate (Gat and Dansgaard, 1972). The range observed between winter and summer was about 80‰. The lower value was observed in October 2003 with $\delta D = -95\text{‰}$ and the higher value corresponded to September 2004 with $\delta D = -18\text{‰}$. The weighted average value of rainwater over one year was $\delta D = -52\text{‰}$ (value calculated for precipitation between October 2003 and October 2004).

1.3.2. Soil water

Data corresponding to soil water are presented Table III-1-2 for the first sampling period (October 2001 to May 2002) and Table III-1-3 for the second sampling period (December 2003 to April 2004). Theoretical slopes of "evaporation lines" observed in the literature are between 3 and 6 (Gat and Gonfiantini, 1981). On Figure III-1-2, the area in grey corresponds to δD values predicted for samples with an initial δD value of -52‰, average submitted to evaporation. Soil water samples collected by the two methods for the first period were distributed along the LMWL (Figure III-1-2). Thus soil water collected at 110 cm depth was not significantly affected by evaporation processes during infiltration, except maybe for the sample collected by porous cups at site 2 the 20th March 2002.

Porous cups water

Water samples collected at the three sites by porous cups (PCS1, PCS2 and PCS3) for the first sampling period did not show any significant variations for δD values (Figure III-1-4b). Over the first period, the mean δD values for each porous cups water were -46‰, -45‰, -40‰, -41‰, -43‰ and -44‰, respectively for PC1a, PC1b, PC2a, PC2b, PC3a and PC3b. During the second sampling period soil water collected by porous cups also showed limited depletion for δD values (after the 12th January 2004, Figure III-1-3e) without any systematics. The amplitude of this variation was less than 5‰. Average values of soil water for the second period were -49‰, -50‰, -51‰, -50‰ and -50‰ respectively for PC1a, PC1b, PC2a, PC3a and PC3b. These values are significantly lower than that for the 2001-2002 sampling.

Differences of δD values for water collected by different porous cups at the same sampling site are not significant (<1‰) when compared to differences between the average δD values calculated for the three porous cups sites sampled during the same period (1-6‰). Thus these disparities among the three sites can not be attributed only to sampling techniques but also results from spatial variability that possibly results from differences in residence time of water in soils or water contents related to soil texture. Actually, high clay content in soils leads to higher porosity and a relatively low permeability. This low permeability inhibits water movement and tends to stabilize water in the soil. In contrast loamy soils are more

permeable. According to field observations, these disparities of soil texture do exist on the experimental field "La Justice". Nevertheless no clear systematic between δD values and soil texture have been demonstrated for the three sites on the experimental field "La Justice" and these differences between the three porous cups sites are not repeatable year to year.

Drainage water

On the contrary to porous cups sampling, soil water sampled during the two sampling periods showed typical winter-summer cyclic isotopic variations (Figure III-1-4 and Figure III-1-3d). The most depleted values were reached in January ($\delta D = -62\text{‰}$ for Drainage 2) for the first period and in February 2003 ($\delta D = -68\text{‰}$ for Drainage 2) for the second period. The highest values were measured for water collected in November 2001 ($\delta D = -35\text{‰}$ for Drainage 1 and Drainage 2) for the first period and in December 2004 ($\delta D = -49\text{‰}$ for Drainage 2) for the second period. The range of δD values observed for the two sampling periods was about 25‰, which was significantly lower than the 80‰ range observed for precipitations. We calculated the annual weighted averages δD values for soil water collected by drains applying the following formula:

$$WA = \frac{\sum(F * \delta)}{\sum(F)} \quad (III-1-3)$$

Where

WA = annual weighted average value

F= draining or flux of water evacuated by the drain for the time period of sampling ($\text{m}^3/\text{ha}/\text{time}$)

δ = isotopic value of soil water collected by the drain

Annual weighted values calculated for the first sampling period were -46‰, -46‰ and -45‰, respectively for Drainage 1, Drainage 2 and Drainage 3. Annual weighted values calculated for the second period were -63‰, -65‰ and -62‰, respectively for Drainage 1, Drainage 2 and Drainage 3. Thus unlike water collected by porous cups, annual weighted values calculated for soil water collected by drainage are not significantly different between the three parts of the experimental field. Volumes drained were the highest during January

2004, corresponding to the highest amount of precipitation Table III-1-1).

1.3.3. Time monitoring

In order to document the response delay of soil water to precipitation changes, different information about precipitation (precipitation amount P , ETPp and δD values) and soil water (draining flow and δD values for water collected by drains and porous cups), were monitored at the same time, between October 2003 and October 2004 (Table III-1, Table III-3 and Table III-4). P -ETPp value corresponds to precipitation amount (P) minus ETPp value in mm. We distinguished 3 periods based on these data presented in Figure III-1-3 and 5.

During the first period, between October 2003 and mid-December 2003 (Figure III-1-3), even if monthly P -ETPp values (called also efficient precipitation amount) were important (26 to 90 mm), the draining flow of the experimental field "La Justice" was less than $0.1 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{d}$. The δD values for soil water collected by drainage and porous cups were the same (-49 and -48‰ respectively).

During the second period, between mid-December 2003 and mid-March 2004 (Figure III-1-3), P -ETPp values became really important (up to 150 mm for January 2004) and the draining flow measured was between 0.1 and $270 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{d}$. δD values of soil water collected by drainage were highly variable (between -68 and -51‰) compared to soil water collected by porous cups (between -52 and -47‰). In details (Figure III-1-5), between mid-December 2003 and January 2004, daily precipitations (P) were less than 10 mm and the draining flow was less than $10 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{d}$, daily δD values for precipitations were between -20 and -130‰. δD values for soil water collected by drainage were decreasing (-49 to -60‰ for Drainage 2) compared to the latter period. Between January and February 2004 (Figure III-1-5), the volume drained increased drastically (1 to $1000 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{d}$), following the daily precipitation increase (up to 30 mm). Daily δD values for precipitation were between -20 to -120‰ and this water likely generated the decrease of δD values for soil water collected by drainage (-62 to -68‰). After February 2004 (Figure III-1-5), δD values for soil water collected by drainage increased (-68 to -51‰), probably as a response to higher δD values of precipitations (-10 to -70‰) than the latter period.

During the last period, between mid-March 2004 and October 2004 (Figure III-1-3), the volume drained was less than 1 m³/ha/d, reflecting certainly the low soil moisture due to negative P–ETPp values. After the April 19th 2004 the soil moisture was too low to allow water sampling.

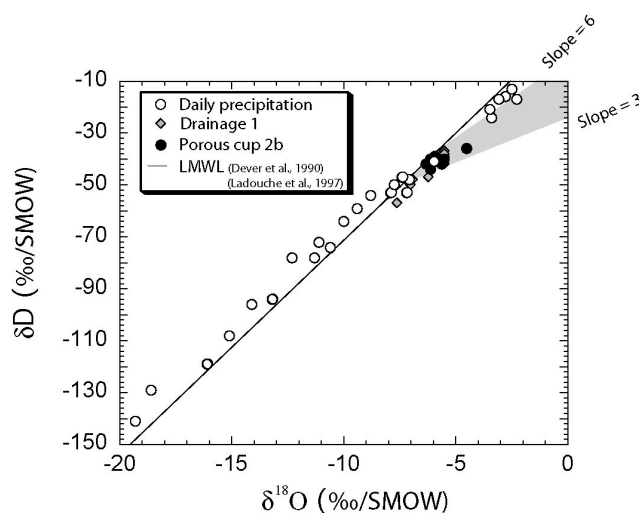


Figure III-1-2: δD versus $\delta^{18}O$ values of rain water collected at Mirecourt and of soil water collected by drainage and by porous cups on the experimental field "La Justice". Area in grey correspond to δD values predicted for samples with an initial $\delta D = -52\text{‰}$ and submitted to evaporation fractionation process (Theoretical slopes from Gat and Gonfiantini, 1981).

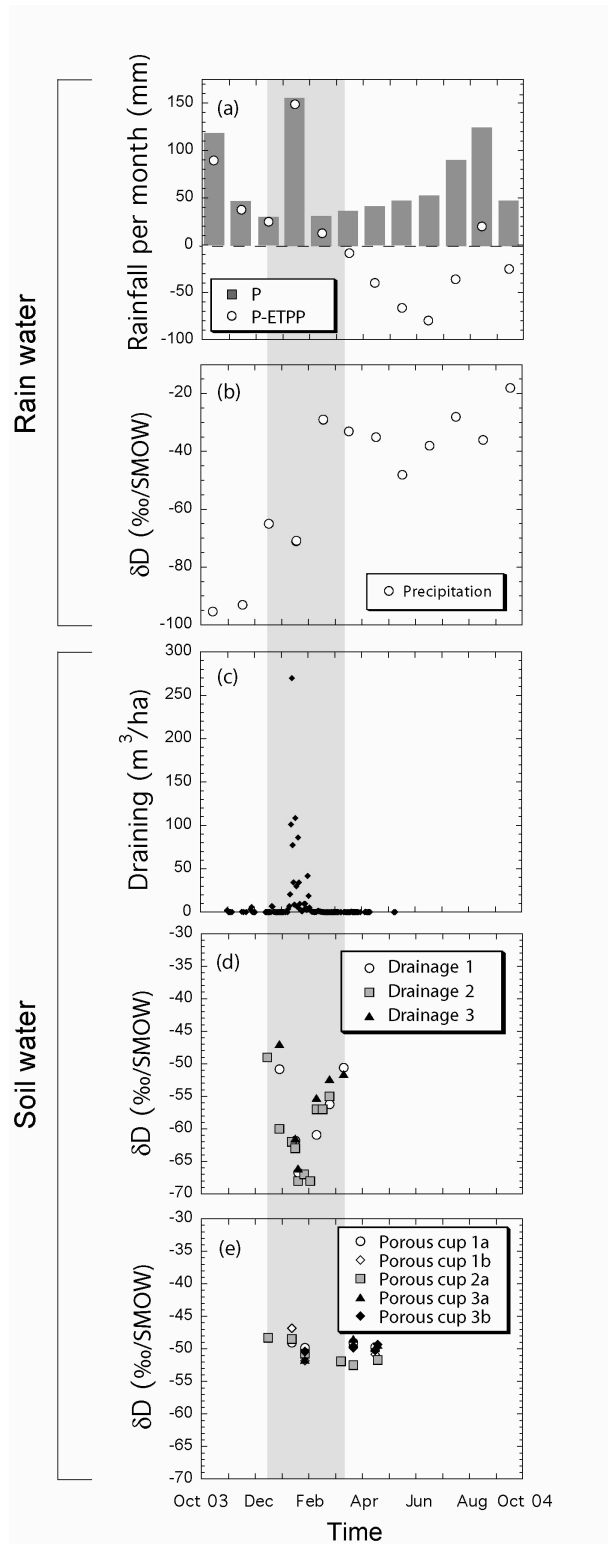


Figure III-1-3: Precipitation amount (P) and precipitation amount minus ETPp values ($P-ETPp$) measured per month at Mirecourt (a). δD monthly weighted average values of precipitations sampled at Mirecourt (b). Flow in $m^3/ha/d$ drained by Drainage 2 (c). δD of soil water collected by drainage (d) and by porous cups (e). Area in grey, period of maximum soil water replenishment.

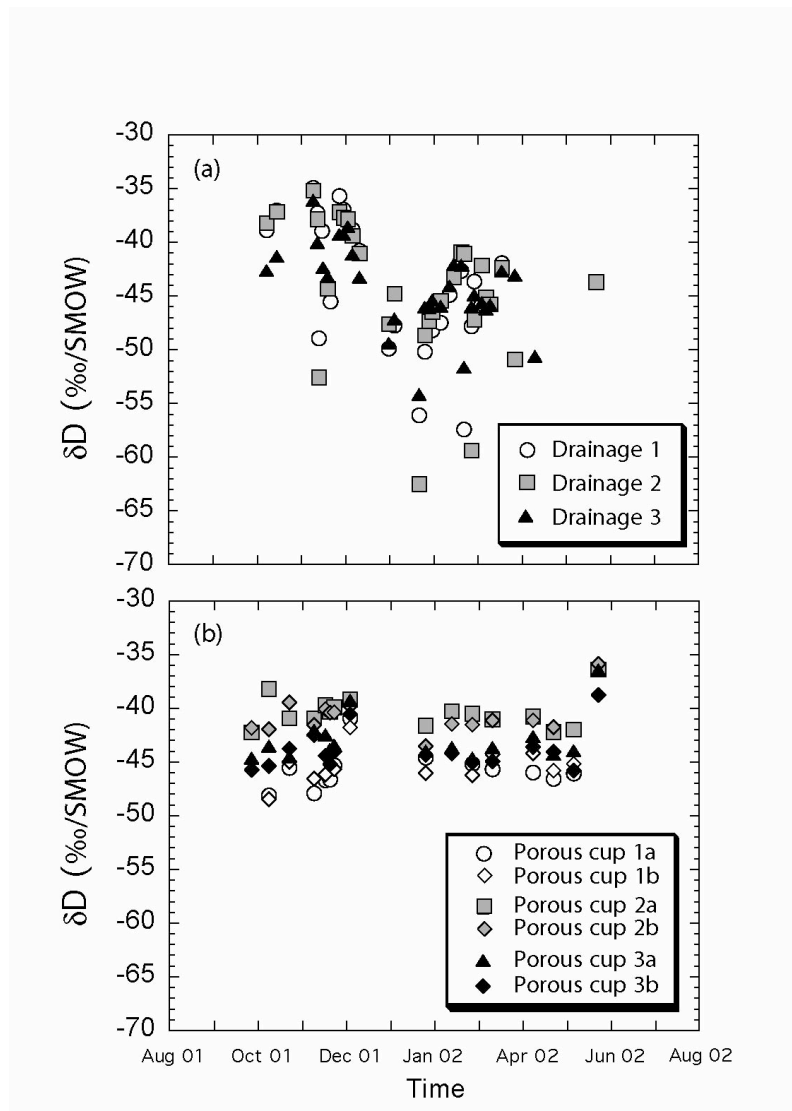


Figure III-1-4: δD variations of soil water collected by drainage (a) and by porous cup (b) method between October 2001 and June 2002.

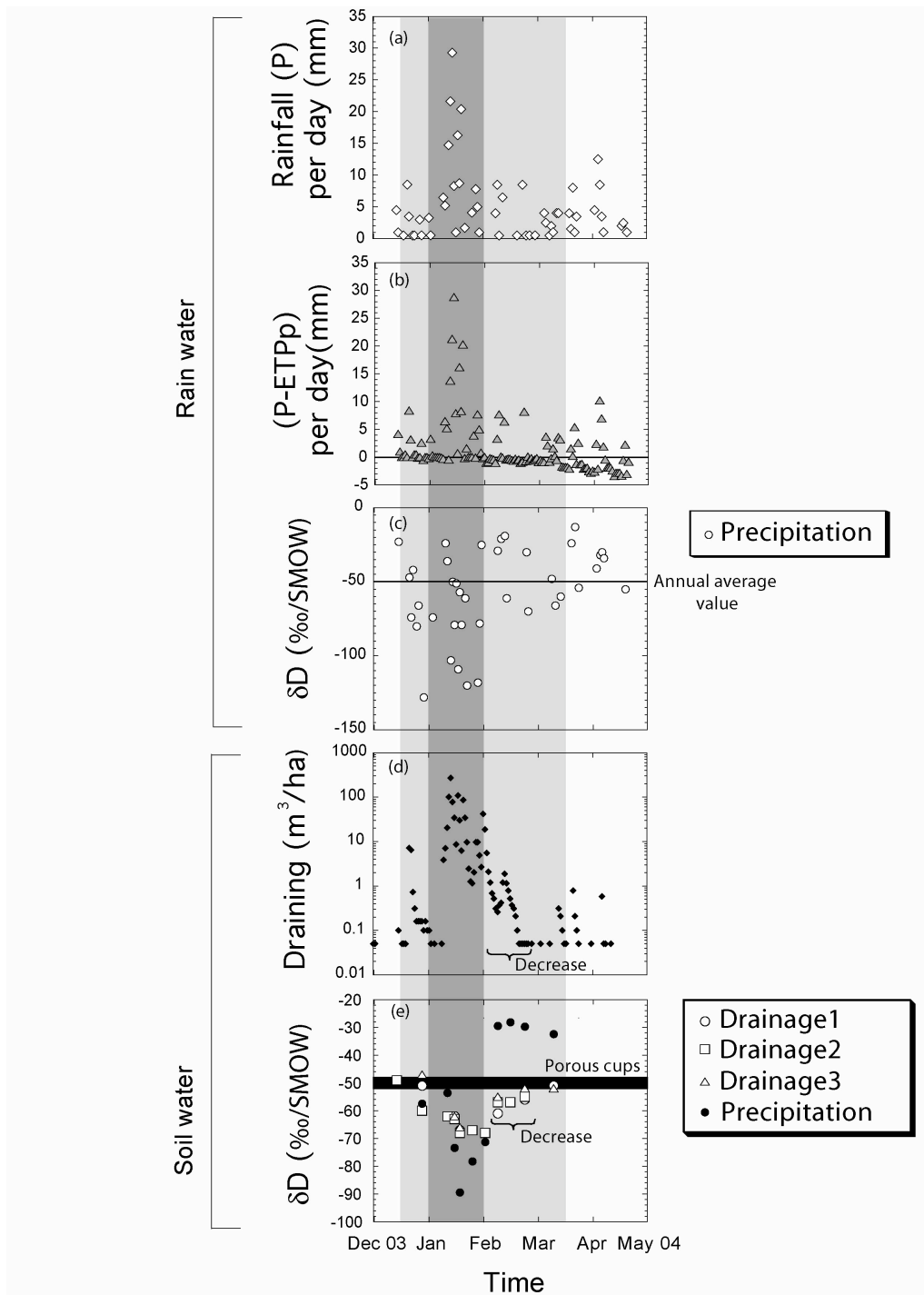


Figure III-1-5: Precipitation amount (a) and (P-ETPp) values (b) measured per day at Mirecourt. δD values of daily precipitations (c). Flow in $m^3/ha/d$ drained by Drainage 2 (d). δD of soil water collected by drainage and weighted average δD value of precipitation, integrated for each drainage sampling period (e). Areas in grey correspond to the period when soil response delay is immediate (dark grey) and between 2 and 3 weeks (light grey).

1.4. Discussion

1.4.1. Rainwater

Our δD values for rainwater are in total agreement with the ones reported by Dever et al. (1990) on precipitations sampled at Châlon-sur-Marne (150 km west of Mirecourt) over six years (1982-88). The annual range observed in the present study ($\approx 80\text{‰}$) is comparable to that measured at Châlon-sur-Marne ($\approx 85\text{‰}$). The annual weighted average value calculated for rainwater collected between October 2003 and October 2004 ($\delta D = -52\text{‰}$) was more depleted than the annual weighted average value calculated over six years at Châlon sur Marne ($\delta D = -45\text{‰}$). These differences can possibly be attributed to inter-annual variations for a given station. According to Rozanski et al. (1993) such annual fluctuations can be up to $\pm 17\text{‰}$ for δD values. Similar inter-annual variations were also observed over 6 years by Dever et al. (1990). Another possible effect is the continentality of Mirecourt, situated about 150 km east to Châlon-sur-Marne. In October 2004, the average δD is very high compared to October 2003 which results from a delay of few weeks in the seasonal rhythm (Table III-1-1).

1.4.2. Soil water sampling techniques and water dynamics

Porous cups water

As water collected by the porous cups showed little isotopic variation for δD values (Figure III-1-3e and Figure III-1-4b) over a period of 6 months, its residence time in soils is certainly long. In details the slight depletion of δD values in January 2004 suggests that this water partly mixed with mobile water during the period of important drainage by soils (Figure III-1-3c). The depletion is around 5‰ , which suggest that less than 25% of the water collected by porous cups is recharged with mobile water during this period.

Drainage water

Water collected by drainage shows marked seasonal variations but the range recorded ($\approx 25\text{‰}$) is smaller than the typical range of daily precipitations ($\approx 100\text{‰}$). Thus the water sampled by drainage does not correspond directly to new rainwater but certainly to several

precipitation events integrated during a certain time and/or to the mixing between percolating rainfall with water already present in the soil matrix. This last proposal supposes that the volume of water already present in the soils is large enough to buffer the variability of single precipitation events. This mixing probably occurs during rapid water infiltration through preferential flow paths: cracks, vertical continuous soil pores (Di Pietro et al., 2003). These results are in good agreement with Wenner et al. (1991), who determined that drain waters, sampled over 3 months in a clay-loam Piedmont soil, had $\delta^{18}\text{O}$ values intermediate between rain water and soil water from porous cups. Alternatively, water already present in the soil matrix may also partly mixes with drainage water as previously suggested for soil water collected by porous cups.

Thus soil water collected by drainage and porous cups have not the same signification and the results acquired by these two methods can not be directly compared. These two techniques have their own specific interest because they are sampling soil water with different dynamics in the soils. Soil water collected by porous cups is more tightly bound to the soil matrix and potentially corresponds to water used by the vegetation whereas water collected by drainage method is more representative of water which potentially recharges rapidly the groundwater.

Over the October 2003-04 year, three different soil water dynamics can be distinguished on the basis of water collected by drainage. Between October 2003 and January 2004, even if the P-ETPp values were positive, percolation of precipitation water in the soils was limited, probably because the soil was not saturated and all input of water was absorbed and recharged soil water supplies. During the second period, between January and mid-March 2004 (Figure III-1-5), the amount of water collected by drains per day was directly correlated to the daily precipitation amount. The best correlation between the amount of precipitation (in mm per day that can be convert in $\text{m}^3/\text{ha}/\text{d}$, by multiplying values per 10) with drainage flow (in $\text{m}^3/\text{ha}/\text{d}$) can be obtained for amount of precipitation water summed for the last 5 days (Table III-1-4). Water movements in the soil system were rapid and soil water from drains reacted quickly to the main changes of precipitation input (amount and δD values). During the last period, between mid-March and October 2004, P-ETPp values were negative, water replenishment in soils was limited because water flow collected by drains was negligible thus soil water was not influenced by direct atmospheric input anymore.

1.4.2. Response delay of soil water

The response delay of soil water to new inputs of precipitation water is highly variable, depending on sampling techniques, by drainage and by porous cups, and on the time period corresponding to different dynamics of soil water.

Porous cups water

δD values for soil water samples from porous cups after the summer (-47 to -49‰) are much higher than monthly weighted average δD values for precipitation of the last three months (-83 to -65‰, for October to December 2003). Thus soil water sampled from porous cups do not integrate significant amount of water from recent precipitation events and should correspond to water already present in the soil matrix during the summer. The first water samples collected by porous cups have δD values rather invariant and imply that there is a permanent stock of water in soils even in summer when sampling by porous cups is not possible. Soil water sampled by porous cups had an average δD value, calculated for the three sites in 2003-04 (-50‰), close to the annual weighted average value calculated for rainwater (-52‰) in 2003-04, but significantly different to the average δD values of soil water collected by porous cups in 2001-02 (-45‰). One explanation could be that δD values of permanent stock of water in soil vary year by year, depending on the weather conditions. Alternatively this difference could be due to inter-annual variations of the average value of rainwater for a given station, as discussed before.

Drainage water

The drainage technique collects soil water during variable time period, between 3 days (sampling the 19/01/04) and 16 days (sampling the 11/03/04). The weighted average δD values of precipitation, calculated for each sampling period of drains, is represented in Figure III-1-5e. These integrated δD values for precipitation can not explain the amplitude and pattern of δD values for soil water collected by drainage thus soil water should be a mixing between recent precipitation water and water already present in the soil matrix, having an isotopic composition close to soil water collected by porous cups.

The response delay of soil water collected by drains depends on the sampling time period. The first samples start at 50‰ (value corresponding to the δD value for soil water collected by porous cups) whereas precipitations were around -80‰ in the preceding period. This suggests that between mid-March and mid-December, the replenishment of water was limited and the residence time of water in soils was probably a few months. Between mid-December and February, soils reach a kind of saturation level and δD values of soil water from drains vary in response to the rainwater variations. The isotopic composition of precipitation integrated for each sampling period globally decreased between the 29/12/03 (-58‰) and the 19/01/04 (-89‰) and then increased (-78‰ the 26/01/04). Soil water collected by drains is responding quickly to this main change in isotopic composition of precipitation, in less than 3 weeks (time between the 19/01/04 and the 9/02/04) (Figure III-1-5e). We can hardly give an estimation of the residence time as we have no constrain on the amount of water present in the soil. During the "decrease" (between the 9/02/04 and the 24/02/04), drainage water flow decreased (Figure III-1-5d), as the isotopic composition of precipitation changed drastically (-71‰ the 2/02/04 to -29‰ the 9/02/04, Figure III-1-5e), soil water collected by drainage had an isotopic signature (-61 to -52‰, Figure III-1-5e), lower than both new precipitation water (-32 to -28‰), and soil water collected by porous cups (-52 to -48‰). Thus the amplitude and pattern of δD values observed for soil water collected by drainage can not be explained neither by recent precipitation water nor by water already present in the soil matrix. Thus the response delay is probably more than 2 weeks (time between the 9/02/04 and the 24/02/04), the time for soil water collected by drainage to reach value compatible with water present in the soil matrix and precipitation water contribution.

Thus the response delay of soil water collected by drainage is highly variable with the time period depending on the degree of saturation in water of soils. In this study, we considered that all precipitation water was flowing in the drains (calculation of weighted average values), but in reality there is probably a preferential percolation of certain rain events, making the response delay of soil water more complicated to estimate. Nevertheless this study permits to give a broad idea of the residence times of water in these soils. It is difficult to compare the response delay of soil water observed in this study to those documented in the literature. Firstly because soil water are sampled with different technique (drainage or porous cups) and as previously demonstrated soil water collected are not equivalent and the depth of sampling may also be different. Secondly because response delay

of water in soils depends on the specificity of each watershed (nature of the soil, mean slope, land-use). Nevertheless response delay estimated in this study for loamy-clay soil in an agricultural area are in the range of those documented in the literature (12 d to 9.5 months) (Stewart and McDonnel, 1991; Lindstrom and Rodhe, 1992; DeWalle et al., 1997; McGuire et al., 2002).

1.5. Conclusion

Seasonal fluctuations in δD values for monthly weighted precipitations, displayed an annual range of approximately 80‰ between October 2003 and September 2004 at Mirecourt. While percolating in the soils, rainwater mixes at different intensities with soil waters. Water collected by drainage shows marked seasonal variation with a range of ≈ 25 ‰ that is smaller than the range of precipitations. This water did not correspond directly to "new" rain water but to the mixing between rainwater infiltrating along preferential flow paths (macropore system) with water already present in the soil matrix (micropore system). Water collected by porous cups showed narrow seasonal variation for δD values around 5‰. It corresponds to water with a relatively long residence time in soils. Thus soil water collected by drainage and porous cups have not the same signification and the results acquired by these two methods can not be directly compared. These two techniques have their own specific interest because they are sampling soil water with different dynamics and residence time in the soils. Soil water collected by porous cups is more tightly bound to the soil matrix and potentially corresponds to water used by the vegetation. This sampling method appears to be accurate to study botanically important water and to document the residence time of solutes in the unsaturated zone. Water collected by drainage method is more representative of water which potentially recharges rapidly the groundwater and is also useful to document movement of solutes through the unsaturated zone.

The residence time of soil water is highly variable, depending on sampling techniques but also on the time period corresponding to different dynamics of soil water. Between mid-March and mid-December, replenishment of water in soils collected by drainage is limited, the residence time of water is probably a few months. Between mid-December and February, when the precipitation amount is the most important, water collected by drains react rapidly to the main changes in isotopic composition of precipitation input, but its δD values correspond always to a mixing between "recent" precipitation water and "older" soil water. Between February and mid-March the response delay of soil water collected by drains is slightly longer and estimated to be 2 or 3 weeks according to our observations. During these two last periods, solutes accumulated in the soils are quickly remobilised and put in movement in the unsaturated zone.

Acknowledgements

We greatly thank the analytical assistance of C. Guilmette. We thank D. Foissy (INRA) for collecting river water near Mirecourt during nearly one year. We particularly thank Louis Echampard (INRA) for meteorological data collecting and daily rainwater sampling, Lionel Caudy (INRA) and Gilles Rouyer (INRA) for soil water sampling, Damien Foissy (INRA) for data base management, Claude Bazard (INRA) for cropping systems data base management. This research was supported by a grant PhD-engineer (BDI) from the Region Lorraine and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). This study takes part in a multidisciplinary research program on the Moselle river (ZAM). This the CRPG contribution n°#####.

Table III-1-1: δD and $\delta^{18}O$ values in rain water, precipitation amount and air temperature at Mirecourt between October 2003 and October 2004.

Sampling date	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	Amount of precipitation mm	Mean temperature °C
22/10/03	-141	-19.3	0.25	-
23/10/03	-95	-	17.90	-
24/10/03	-78	-12.3	2.50	-
25/10/03	-129	-18.6	4.30	-
26/10/03	-96	-14.1	13.50	-
31/10/03	-108	-15.1	0.60	-
01/11/03	-78	-11.3	6.90	8.0
02/11/03	-94	-13.2	5.00	7.7
03/11/03	-119	-16.1	24.60	10.4
04/11/03	-53	-7.9	0.35	7.5
05/11/03	-27	-	4.30	5.8
06/11/03	-33	-	2.00	3.2
12/11/03	-68	-	0.50	5.4
15/11/03	-64	-10.0	7.30	6.7
19/11/03	-72	-	14.40	8.0
21/11/03	-40	-	0.90	6.2
26/11/03	-77	-	1.90	8.3
28/11/03	-103	-	1.00	3.8
29/11/03	-149	-	11.60	1.1
30/11/03	-48	-	6.60	6.7
16/12/03	-23	-	3.00	1.1
22/12/03	-47	-	8.70	1.1
23/12/03	-74	-	3.40	0.0
24/12/03	-42	-	0.50	-1.5
26/12/03	-80	-	0.50	2.4
27/12/03	-66	-	3.50	5.4
30/12/03	-128	-	3.80	0.1
04/01/04	-74	-10.6	6.50 *	-6.3
11/01/04	-24	-	5.20	9.3
12/01/04	-36	-	14.70	7.5
14/01/04	-103	-	21.60	5.6
15/01/04	-50	-	29.30	3.1
16/01/04	-79	-	8.30	4.3
17/01/04	-51	-	1.00	3.2
18/01/04	-109	-	16.30	1.3
19/01/04	-57	-	8.70	-0.9
20/01/04	-79	-	20.40 *	2.8
22/01/04	-61	-	1.70	-2.1
23/01/04	-120	-	0.25	-0.2
29/01/04	-118	-	0.25 *	-1.3
30/01/04	-78	-	5.00	-2.2
31/01/04	-25	-	1.00	5.8
09/02/04	-29	-	4.00 *	0.4
11/02/04	-21	-	8.00	1.8
13/02/04	-19	-	3.50	3.2
14/02/04	-61	-	2.60	3.5
24/02/04	-30	-	8.60	-0.6
26/02/04	-70	-	0.40 *	-1.2
10/03/04	-48	-7.1	0.50 *	-1.4
12/03/04	-66	-	2.90 *	3.4
15/03/04	-60	-	8.00	9.6
21/03/04	-24	-	3.90	9.1
23/03/04	-13	-	9.30	3.8
25/03/04	-54	-	4.90	2.5
04/04/04	-41	-6.0	4.00	9.9
06/04/04	-32	-	11.60	5.4
07/04/04	-30	-	10.20	4.6
08/04/04	-34	-	1.50	4.7
20/04/04	-55	-	4.70	9.6
22/04/04	-28	-	0.90	14.1
01/05/04	-24	-3.4	0.90	10.0
03/05/04	-59	-	2.90	12.4
04/05/04	-44	-	1.30	11.4
05/05/04	-28	-	2.40	8.9

* Snow sample

Sampling date	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	Amount of precipitation mm	temper ature °C
06/05/04	-68	-	3.60	8.2
31/05/04	-8	-1.1	1.40	15.6
03/06/04	-53	-7.2	12.40	14.0
04/06/04	-43	-	4.50	12.9
08/06/04	-21	-3.5	3.50	20.3
11/06/04	-29	-	12.30	17.9
12/06/04	-42	-	11.10	14.0
15/06/04	-24	-	2.00	18.7
23/06/04	-28	-	4.00	19.1
24/06/04	-40	-	2.50	15.5
03/07/04	-13	-2.5	1.30	15.1
06/07/04	-34	-	9.70	18.6
07/07/04	-19	-	2.40	17.5
09/07/04	-16	-2.8	15.30	14.1
10/07/04	-16	-	4.30	13.1
13/07/04	-48	-	4.70	12.9
15/07/04	-40	-	5.40	18.2
21/07/04	-21	-	20.10	20.5
22/07/04	-44	-	5.40	22.8
23/07/04	-26	-	1.50	20.7
26/07/04	-35	-	17.50	15.2
05/08/04	-20	-	1.60	21.1
11/08/04	-23	-	8.30	20.7
12/08/04	-40	-	10.40	16.9
14/08/04	-47	-	8.30	16.1
18/08/04	-33	-	17.10	20.7
21/08/04	-32	-	34.30	13.6
24/08/04	-58	-	15.70	17.9
25/08/04	-15	-	3.50	14.4
28/08/04	-30	-	8.70	16.2
31/08/04	-31	-	6.10	13.5
14/09/04	-17	-3.3	22.00	15.5
16/09/04	-24	-	6.30	10.6
22/09/04	5	-	1.00	12.5
25/09/04	-17	-3.1	6.00	10.4
28/09/04	-24	-	1.90	14.0
01/10/04	-12	-	0.70	14.6
07/10/04	-34	-	9.50	11.9
08/10/04	-37	-	6.80	10.4
09/10/04	-33	-	3.40	10.0
10/10/04	-46	-	29.00	9.2
11/10/04	-48	-	8.90	9.7
12/10/04	-50	-7.8	13.80	10.2
14/10/04	-47	-7.4	4.00	10.6
15/10/04	-32	-	3.50	7.6
16/10/04	-72	-11.1	6.80	6.70
17/10/04	-59	-9.4	6.30	7.70
19/10/04	-54	-8.8	10.10	9.40
21/10/05	-46	-	4.00	15.10
26/10/05	-46	-	7.00	16.40
27/10/05	-72	-	2.00	15.20
28/10/05	-71	-	8.50	17.00
31/10/05	-88	-	27.50	16.30
02/11/05	-77	-	1.00	9.30
03/11/05	-82	-	2.00	14.90
04/11/05	-66	-	0.50	12.70
05/11/05	-63	-	15.50	7.90
07/11/05	-39	-	1.00	6.00
11/11/05	-120	-	1.00	5.30
15/11/05	-65	-	0.50	3.90
19/11/05	-39	-	8.50 *	-2.10
22/11/05	-21	-	1.00	0.30
29/11/05	-85	-	8.50	1.80

Table III-1- 2: δD and $\delta^{18}O$ values of soil water collected by drainage (Drainage 1, Drainage 2 and Drainage 3) and porous cups (PC1a, PC1b, PC2a, PC2b, PC3a and PC3b) during the first period (October 2001 to June 2002).

Sampling date	Drainage 1		Drainage 2	Drainage 3	PC 1a	PC 1b	PC 2a	PC 2b		PC 3a	PC 3b
	δD	$\delta^{18}O$	δD	δD	δD	δD	δD	δD	$\delta^{18}O$	δD	δD
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
09/10/01	-39	-5.5	-38	-43	-48	-48	-38	-42	-5.6	-44	-45
16/10/01	-37	-5.5	-37	-41	-	-	-	-	-	-	-
23/10/01	-	-	-	-	-46	-45	-41	-39	-5.9	-45	-44
09/11/01	-	-	-	-	-48	-47	-41	-42	-	-42	-42
10/11/01	-35	-	-35	-36	-	-	-	-	-	-	-
13/11/01	-37	-	-38	-40	-	-	-	-	-	-	-
14/11/01	-49	-	-53	-	-	-	-	-	-	-	-
16/11/01	-39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17/11/01	-	-	-	-42	-47	-46	-40	-40	-5.5	-42	-44
20/11/01	-	-	-44	-43	-47	-	-40	-40	-	-44	-45
22/11/01	-45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23/11/01	-	-	-	-	-45	-46	-40	-40	-5.8	-43	-44
28/11/01	-36	-	-37	-39	-	-	-	-	-	-	-
01/12/01	-37	-	-38	-39	-	-	-	-	-	-	-
03/12/01	-38	-5.5	-38	-38	-41	-42	-39	-40	-6.1	-39	-41
06/12/01	-39	-	-39	-41	-	-	-	-	-	-	-
11/12/01	-41	-	-41	-43	-	-	-	-	-	-	-
31/12/01	-50	-5.9	-48	-49	-	-	-	-	-	-	-
05/01/02	-48	-	-45	-47	-	-	-	-	-	-	-
22/01/02	-56	-	-62	-54	-	-	-	-	-	-	-
25/01/02	-	-	-	-	-45	-46	-42	-44	-6.1	-44	-44
26/01/02	-50	-7.0	-49	-46	-	-	-	-	-	-	-
29/01/02	-47	-	-47	-46	-	-	-	-	-	-	-
31/01/02	-48	-	-46	-45	-	-	-	-	-	-	-
05/02/02	-47	-6.2	-45	-46	-	-	-	-	-	-	-
11/02/02	-45	-	-	-44	-	-	-40	-41	-	-44	-44
14/02/02	-43	-	-43	-42	-	-	-	-	-	-	-
15/02/02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19/02/02	-43	-	-41	-42	-	-	-	-	-	-	-
21/02/02	-57	-7.6	-41	-52	-	-	-	-	-	-	-
25/02/02	-	-	-	-	-45	-46	-40	-42	-6.3	-45	-45
26/02/02	-48	-6.9	-59	-46	-	-	-	-	-	-	-
28/02/02	-44	-	-47	-45	-	-	-	-	-	-	-
06/03/02	-46	-	-42	-46	-	-	-	-	-	-	-
09/03/02	-45	-	-45	-46	-	-	-	-	-	-	-
12/03/02	-	-	-46	-46	-46	-44	-41	-41	-	-44	-45
20/03/02	-42	-5.5	-42	-43	-	-	-	-	-	-	-
26/03/02	-42	-	-44	-43	-45	-43	-40	-41	-5.9	-41	-44
29/03/02	-	-	-51	-43	-	-	-	-	-	-	-
08/04/02	-	-	-	-	-46	-44	-41	-41	-	-43	-44
11/04/02	-	-	-	-51	-	-	-	-	-	-	-
22/04/02	-	-	-	-	-47	-46	-42	-42	-6.2	-44	-44
06/05/02	-	-	-	-	-46	-45	-42	-	-	-44	-46
23/05/02	-	-	-44	-	-	-	-36	-36	-4.5	-36	-39

Table III-1-3: δD of soil water collected by drainage (Drainage 1, Drainage 2 and Drainage 3), precipitation integrated for the time period of sampling by drainage and porous cups (PC1a, PC1b, PC2a, PC2b, PC3a and PC3b) during the second period (December 2003 to May 2004). δD of precipitation integrated for the time period of sampling by drainage.

Sampling date	Drainage 1 δD ‰	Drainage 2 δD ‰	Drainage 3 δD ‰	Precipitation integrated Time period day	δD ‰	PC 1a δD ‰	PC 1b δD ‰	PC 2a δD ‰	PC 3a δD ‰	PC 3b δD ‰
15/12/03	-	-49	-	-	-	-	-	-	-	-
16/12/03	-	-	-	-	-	-	-	-48	-	-
29/12/03	-51	-60	-47	13	-58	-	-	-	-	-
12/01/04	-	-62	-	14	-54	-49	-47	-48	-	-
16/01/04	-62	-63	-62	4	-73	-	-	-	-	-
19/01/04	-67	-68	-66	3	-89	-	-	-	-	-
26/01/04	-	-67	-	7	-78	-	-	-	-	-
27/01/04	-	-	-	-	-	-50	-52	-51	-52	-50
02/02/04	-	-68	-	7	-71	-	-	-	-	-
09/02/04	-61	-57	-55	7	-29	-	-	-	-	-
11/02/04	-	-	-	-	-	-49	-51	-51	-49	-49
16/02/04	-	-57	-	5	-28	-	-	-	-	-
24/02/04	-56	-55	-52	8	-30	-	-	-	-	-
08/03/04	-	-	-	-	-	-	-	-52	-	-
11/03/04	-51	-	-52	16	-32	-	-	-	-	-
22/03/04	-	-	-	-	-	-49	-50	-52	-49	-50
16/04/04	-	-	-	-	-	-	-	-	-50	-50
19/04/04	-	-	-	-	-	-50	-51	-52	-49	-49

Table III-1-4: *P* and *P-ETPp* values (mm) and drainage flow for Drainage 1, 2 and 3 (m³/ha).

To convert *P* and *P-ETPp* values in m³/ha, values in mm should be multiplied per 10.

Date	P mm	P-ETPp mm	Drainage 1 m ³ /ha	Drainage 2 m ³ /ha	Drainage 3 m ³ /ha
October 2003	118.5	38.9	-	-	-
November	46	26.2	-	-	-
December	29.5	150.3	-	-	-
January 2004	155.4	14.1	-	-	-
February	30	-7	-	-	-
March	36	-38.4	-	-	-
April	39.5	-64.8	-	-	-
May	47.5	-78.1	-	-	-
June	52	-34.5	-	-	-
July	91	21.4	-	-	-
August	125	-23.8	-	-	-
September	46.5	133.5	-	-	-
November	160	41	-	-	-
31/10/03	-	-	1.19	2.09	0
01/11/03	-	-	0.7	1.83	0
02/11/03	-	-	0	0.05	0
03/11/03	-	-	0	0.05	0
04/11/03	-	-	0	0.05	0
06/11/03	-	-	0	0.05	0
17/11/03	-	-	0	0.63	0
19/11/03	-	-	0	0.05	0
22/11/03	-	-	0	0.05	0
27/11/03	-	-	0.22	3.3	0.06
28/11/03	-	-	0.6	6.07	0.06
29/11/03	-	-	0	0.42	0.06
30/11/03	-	-	0	0.16	0
01/12/03	-	-	0	0.05	0
02/12/03	-	-	0	0.05	0
14/12/03	4.5	4.2	0	0	0
15/12/03	1	1	0	0.1	0
16/12/03	0	0	0	0	0
17/12/03	0	0	0	0.05	0
18/12/03	0.5	0.5	0	0.05	0
19/12/03	0	0	0	0.05	0
20/12/03	8.5	8.4	0	0	0
21/12/03	3.5	3.2	1.36	7.17	0.42
22/12/03	0	0	1.46	6.49	1.64
23/12/03	0.5	0.5	0.05	0.73	0.79
24/12/03	0.5	0.5	0	0.31	0.49
25/12/03	0	-0.1	0	0.16	0.36
26/12/03	0	0	0	0.16	0.42
27/12/03	3	2.6	0	0.16	0.3
28/12/03	0.5	-0.5	0	0.16	0.36
29/12/03	0	0	0	0.1	0.18
30/12/03	0	0	0	0.16	0.24
31/12/03	0	-0.2	0	0.1	0.12
01/01/04	3.3	3.3	0	0.1	0.24
02/01/04	0.5	0.3	0	0.05	0.18
03/01/04	0	0	0	0	0.06
04/01/04	0	0	0	0.05	0.06
05/01/04	0	0	0	0	0
06/01/04	0	0	0	0	0.06
07/01/04	0	-0.1	0	0	0.06
08/01/04	0	-0.3	0	0.05	0
09/01/04	6.5	6.5	1.3	3.87	1.27
10/01/04	5.2	5.2	2.33	7.07	3.33
11/01/04	0	-0.4	10.46	20.52	11.58
12/01/04	14.7	13.8	71.62	101.24	110.42
13/01/04	21.6	21.3	203.04	269.85	270.56
14/01/04	29.3	28.8	83.77	77.26	171.36
15/01/04	8.3	7.9	33.56	34.34	54.75
16/01/04	1	0.7	7.81	8.64	15.83
17/01/04	16.3	16.2	80.62	108.57	148.13
18/01/04	8.7	8.3	26.24	30.05	42.51
19/01/04	20.4	20.3	6.94	6.23	10.55
20/01/04	0	-0.2	67.23	86.21	114.91
21/01/04	1.7	1.6	29.49	34.18	58.7
22/01/04	0	0	9.87	9.68	15.95
23/01/04	0	0	3.25	2.46	6.43
24/01/04	0	0	1.46	1.26	3.82
25/01/04	4.1	3.9	1.46	1.15	3.09
26/01/04	0	-0.1	3.2	2.04	5.94
27/01/04	7.8	7.7	7.43	9.63	10
28/01/04	5	5	7.1	9.63	12.31
29/01/04	1	0.8	4.34	4.87	7.64
30/01/04	0	-0.2	2.82	2.67	5.15
31/01/04	0	0	30.14	41.88	58.33
01/02/04	0	-1	17.24	18.79	26.62

Date	P mm	P-ETPp mm	Drainage 1 m ³ /ha	Drainage 2 m ³ /ha	Drainage 3 m ³ /ha
02/02/04	0	-0.9	6.02	5.55	8.55
03/02/04	0	-0.2	2.28	2.09	4.37
04/02/04	0	-0.3	0.7	1.2	3.03
05/02/04	0	-0.4	0	0.68	2.3
06/02/04	0	-1	0	0.52	1.88
07/02/04	4	3.3	0	0.31	1.58
08/02/04	8.5	7.7	0	0.26	1.33
09/02/04	0.5	0.1	0.05	0.37	1.33
10/02/04	0	-0.1	0	0.42	1.52
11/02/04	6.5	6.4	1.03	1.2	2.18
12/02/04	0	-0.4	2.28	1.88	4.12
13/02/04	0	-0.3	1.03	1.15	3.03
14/02/04	0	-0.3	0.54	0.79	2.43
15/02/04	0	-0.5	0.38	0.52	1.94
16/02/04	0	-0.6	0.22	0.37	1.58
17/02/04	0	-0.3	0	0.31	1.27
18/02/04	0	-0.6	0	0.21	1.15
19/02/04	0.5	-0.4	0	0.1	1.03
20/02/04	0	-1	0	0.05	0.73
21/02/04	0	-0.8	0	0.05	0.73
22/02/04	8.5	8.2	0	0.05	0.61
23/02/04	0	-0.7	0	0.05	0.49
24/02/04	0.5	0.1	0	0.05	0.55
25/02/04	0	-0.5	0	0.05	0.55
26/02/04	0.5	-0.2	0	0	0.61
27/02/04	0	-0.6	0	0.05	0.49
28/02/04	0	-0.4	0	0	0.36
29/02/04	0.5	-0.2	0	0	0.3
01/03/04	0	-0.9	0	0	0.12
02/03/04	0	-0.5	0	0	0.12
03/03/04	0	-0.8	0	0.05	0.06
04/03/04	0	-0.9	0	0	0.12
05/03/04	4	3.7	0	0	0.18
06/03/04	2.5	2.1	0	0	0.06
07/03/04	0	-0.8	0	0	0
08/03/04	0.5	-0.2	0	0.05	0.06
09/03/04	2	1.6	0	0	0
10/03/04	1	0.2	0	0	0
11/03/04	0	-0.5	0	0	0
12/03/04	4	3.6	0	0	0.06
13/03/04	4	3.2	0	0.31	0.55
14/03/04	0	-1.7	0	0.21	0.79
15/03/04	0	-1.8	0	0.1	0.55
16/03/04	0	-1.8	0	0.05	0.42
17/03/04	0	-1.8	0	0.05	0.3
18/03/04	0	-2.1	0	0	0.3
19/03/04	4	1.6	0	0	0.18
20/03/04	1.5	0.2	0	0	0.12
21/03/04	8	5.4	0	0.79	1.88
22/03/04	1	-1.2	0	0.21	0.79
23/03/04	3.5	2.6	0	0.1	0.61
24/03/04	0	-1.3	0	0.05	0.42
25/03/04	0	-1.2	0	0	0.3
26/03/04	0	-2.1	0	0	0.24
27/03/04	0	-2	0	0	0.12
28/03/04	0	-1.9	0	0	0.06
29/03/04	0	-2.5	0	0	0.06
30/03/04	0	-2.8	0	0	0
31/03/04	0	-2.4	0	0.05	0
01/04/04	0	-2.6	0	0	0
02/04/04	4.5	2.4	0	0	0
03/04/04	0	-2.1	0	0	0
04/04/04	12.5	10.2	0	0	0
05/04/04	8.5	7	0	0	0.18
06/04/04	3.5	1.9	0	0.58	2
07/04/04	1	-0.4	0	0.05	0.3
08/04/04	0	-1.9	0	0.05	0.12
09/04/04	0	-1.8	0	0	0.06
10/04/04	0	-1.9	0	0	0
11/04/04	0	-2.4	0	0.05	0
12/04/04	0	-3.4	0	0	0
13/04/04	0	-2.8	0	0	0
14/04/04	0	-2.8	0	0	0
15/04/04	0	-2.8	0	0	0
16/04/04	0	-3.3	0	0	0
17/04/04	2	-0.5	0	0	0
18/04/04	2.5	2.26	0	0	0
19/04/04	0	-3	0	0	0
20/04/04	1	-0.8	0	0	0

2. REGIME HYDROLOGIQUE DES RIVIERES SUR LE BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE

L'article précédent a permis de caractériser les variations saisonnières mensuelles sur 2003-04 des valeurs δD des précipitations à Mirecourt (amplitude annuelle de 80‰). L'analyse de la composition isotopique en H des eaux de sols a permis de mettre en évidence une dynamique variable des eaux en fonction de la période de prélèvement. En période de haut régime hydrique, d'octobre à janvier, le temps de résidence de l'eau dans les sols est court (de quelques jours à quelques semaines), les réserves en eau des sols se rechargent. En janvier les eaux de sols collectées intègrent majoritairement les précipitations avec un délai de réponse très court, de l'ordre de quelques jours. Cette étude, à l'échelle d'une parcelle agricole, va nous permettre d'interpréter des phénomènes plus larges intervenant dans l'alimentation des eaux de rivières. Nous nous sommes intéressés au Madon prélevé à Maroncourt, environ 10 km en amont de la parcelle expérimentale de «La Justice» et de la station météorologique de Mirecourt. Notons que les sols étudiés à «La Justice» sont caractéristiques du bassin versant amont du Madon. Ces résultats ont été ensuite étendus à l'ensemble du bassin versant de la Moselle en amont de Pont Saint Vincent afin de mettre en évidence une certaine saisonnalité et de dégager des différences spatiales dans l'alimentation en eau des rivières.

2.1. Résultats

Des eaux de sources et de rivières du bassin versant de la Moselle ont été analysées en δD et $\delta^{18}O$. Ces échantillons se positionnent le long de la droite météorique locale, définie précédemment (Chapitre III-1), témoignant de l'absence de fractionnement isotopique significatif lié à l'évaporation de ces eaux (Figure III-2-1). Ce résultat permet de justifier par la suite l'analyse uniquement des valeurs de δD des eaux, les valeurs $\delta^{18}O$ pouvant être recalculées à partir de la droite locale des eaux météoriques.

Les eaux de sources

Les compositions isotopiques en δD des eaux de la source de Grimonviller et de Vittel (S1 et S2, Figure I-1-2), échantillonnées 1 à 2 fois par mois, ont varié de -53 à -47‰ entre

janvier 2002 et novembre 2004 (Table III-2-1). Pour ces deux sources, les variations de δD ont une amplitude annuelle inférieure à 6‰ et ne correspondent pas à un cycle saisonnier. Pour l'année 2002, la composition isotopique en δD moyenne des eaux de la source de Grimonviller est de -50‰ (N=20) contre -52‰ (N=23) pour l'année 2003-04. Pour l'année 2004, la composition isotopique en δD moyenne des eaux de la source de Vittel est de -50‰ (N=10). Ces valeurs moyennes (-50 à -52‰) sont proches de la moyenne pondérée des précipitations (-52‰) calculée précédemment (Chapitre III-1) pour l'année 2003-04 suggérant que la nappe d'alimentation est à l'état d'équilibre avec les précipitations locales actuelles.

Les eaux du Madon

La composition isotopique en δD des eaux du Madon à Maroncourt (15, Figure I-1-2) a varié entre -64 et -44‰ entre mars 2003 et février 2005 (Table III-2-2). L'amplitude annuelle des variations des valeurs de δD est de l'ordre de 20‰, cette valeur est bien supérieure à celle observée pour les eaux de sources (6‰) mais inférieure à l'amplitude annuelle des valeurs de δD mensuelles des précipitations pour l'année 2003-04 (80‰, Chapitre III-1). Entre avril et septembre, période de haut régime hydrique, la composition isotopique en δD du Madon est relativement homogène ($-51‰ \pm 1‰ (1\sigma)$ pour 2003 et $-52‰ \pm 1,5‰ (1\sigma)$ pour 2004) (Figure III-2-2). Entre octobre et mars, période de haut régime hydrique, les valeurs de δD ont varié de manière significative (de -64 à -44‰) (Figure III-2-2).

Les eaux de la Moselle et de ses affluents

Selon le régime hydrique et les valeurs δD des rivières du bassin versant de la Moselle, nous avons distingué 3 groupes de campagnes de prélèvement.

Pour les campagnes de mars 2002, septembre 2002 et 2003, la composition isotopique en δD de la Moselle a peu varié (-53 et -48‰) d'amont en aval, avec une composition moyenne de -52‰ (Figure III-2-3). Pour ces campagnes, les affluents de la Moselle ont des valeurs de δD très comparables (de -54 et -49‰, avec pour valeur moyenne -52‰).

Pour les campagnes de février et janvier 2003, la composition isotopique en δD de la Moselle a varié entre -58 et -52‰ d'amont en aval (Figure III-2-3). Pour ces campagnes, les valeurs de δD des affluents de la Moselle ont également varié de manière significative, de -61 pour la Moselotte en amont à -50‰ pour l'Euron en aval.

Pour les campagnes de mai et juin 2003, la composition isotopique en δD de la Moselle a varié entre -62 et -49‰ d'amont en aval, soit une amplitude de 11‰ (Figure III-2-3). Pour ces campagnes, la gamme de variation des valeurs de δD des affluents de la Moselle sont comprises entre -58 pour la Moselotte en amont et -51‰ pour l'Euron et le Madon en aval.

La plus grande amplitude saisonnière de valeurs δD est observée pour la Moselle en amont, à Maxonchamp (13‰) entre la campagne de mars 2002 et la campagne de mai 2003.

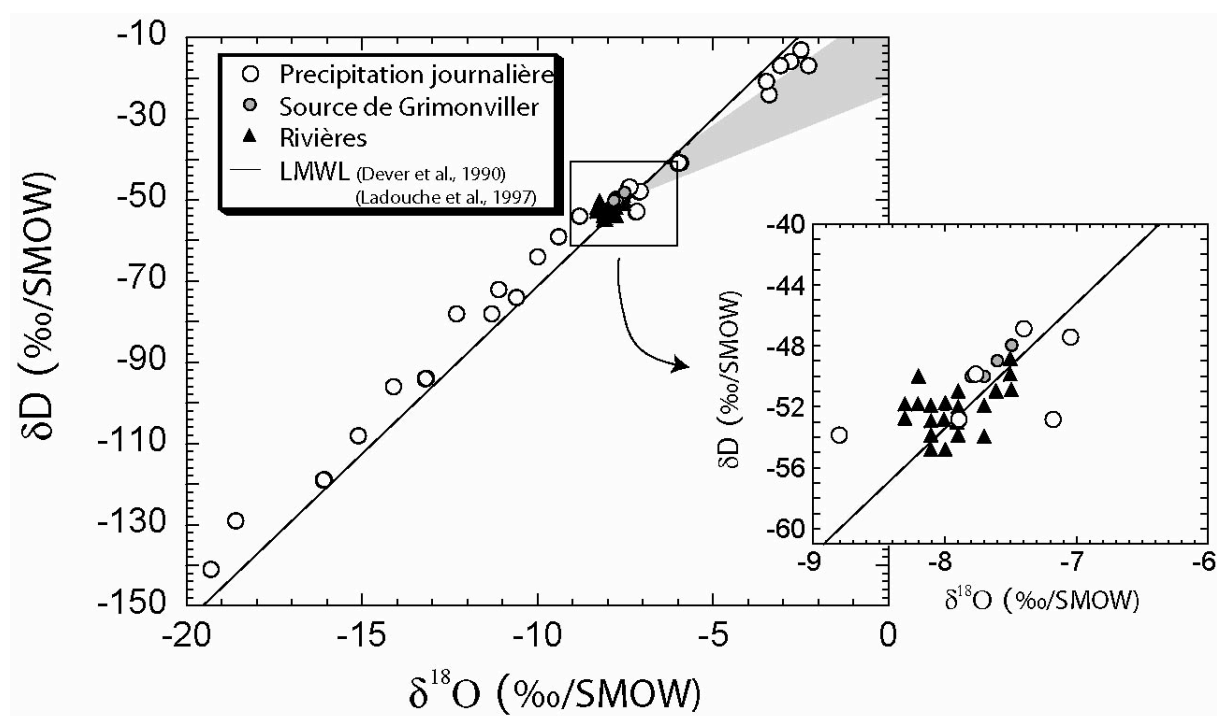


Figure III-2-1 : Valeurs de δD en fonction des valeurs $\delta^{18}O$ pour les précipitations journalières collectées à Mirecourt, pour les eaux de source de Grimonviller et les eaux de rivières du bassin versant de la Moselle. L'aire grisée correspond aux valeurs attendues pour les échantillons ayant subi une évaporation.

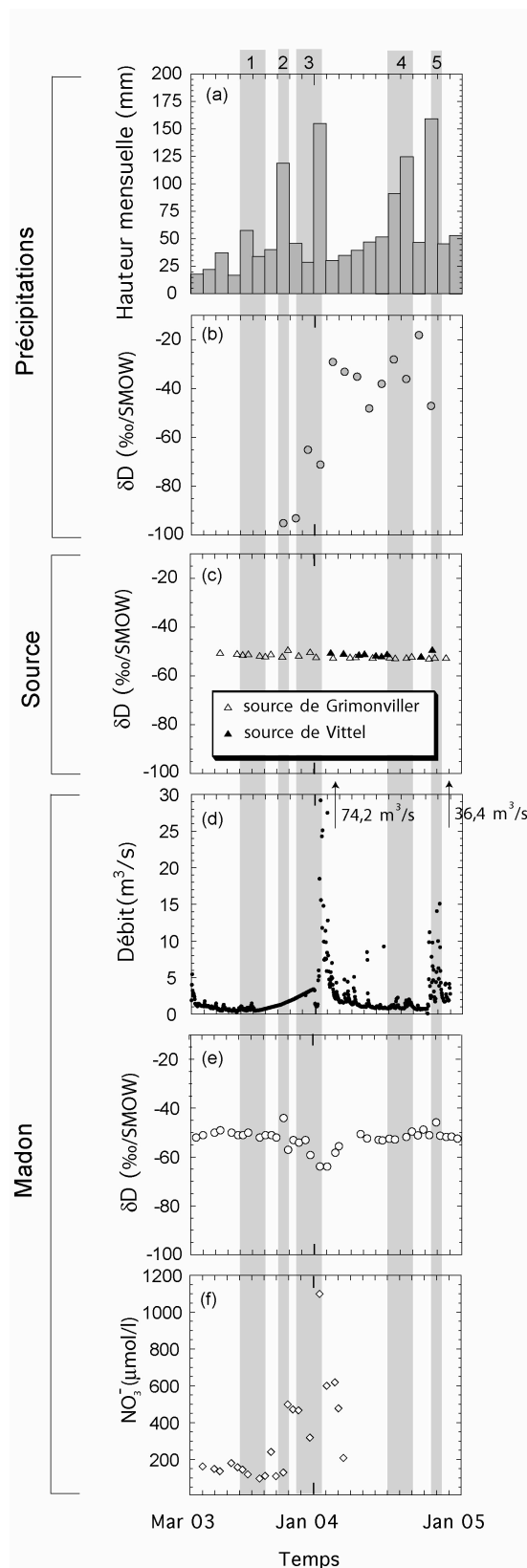


Figure III-2-2 : Précipitations à Mirecourt (a,b), Eaux de sources de Grimonviller et Vittel (c) et Madon prélevé à Maroncourt (d, e f). Périodes 1 et 4 respectivement juillet-août de la sécheresse de l'été 2003 et de l'année 2004. Périodes 2 et 5 respectivement octobre 2003 et 2004. Période 3, période de haut régime hydrique (mi novembre 2003-mi janvier 2004).

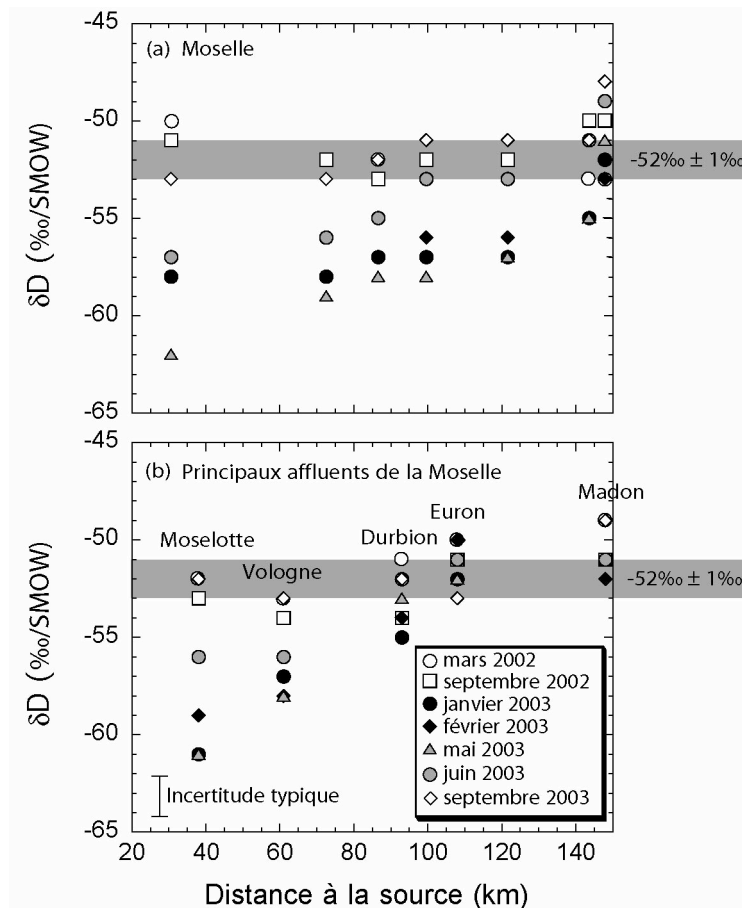


Figure III-2-3 : Valeurs de δD de la Moselle d'amont en aval (a) et de ses principaux affluents (b) pour 7 campagnes de prélèvement. La zone en gris correspond à la moyenne annuelle des précipitations mesurée à Mirecourt pour 2003-2004 ($-52\text{‰} \pm 1\text{‰}$) plus ou moins 1‰ .

2.2. Suivi temporel des eaux du Madon

Les variations des valeurs δD des sources d'alimentation potentielles du Madon sont bien documentées. Les précipitations (Figure III-2-2b) et les eaux de sols sont décrites précédemment (Chapitre III-2) et les eaux de sources de Grimonviller et Vittel ont été échantillonnées régulièrement.

Les eaux de sources ont une composition isotopique homogène tout au long de l'année 2003-04 (Figure III-2-2c, Table III-2-1). La valeur moyenne (-50 à -52‰) reflète classiquement (Clark et Fritz, 1997) la composition isotopique moyenne annuelle des précipitations locales (-52‰ , Chapitre III-1). Ces sources n'apparaissent pas affectées ni par la «sécheresse de l'été 2003» (période 1, Figure III-2-2) ni par l'infiltration importante des précipitations dans les sols en janvier 2004 et 2005 (période 3, Figure III-2-2) mise en

évidence par les valeurs de δD des eaux de sols prélevées par drainage (Figure III-1-3). Ce résultat suggère que les eaux de sources ne sont que peu affectées par les processus d'évaporation qui peuvent modifier la composition isotopique δD des précipitations avant d'atteindre la zone saturée et par la recharge sélective de la nappe lors des événements pluvieux majeurs. Cependant le suivi des concentrations en nitrates de la source de Grimonviller, dans le cadre de l'opération Ferti-Mieux (Bernard, 2000), montre une baisse significative moins de 5 ans après le début de la réduction des taux d'application des nitrates sur les sols agricoles du secteur. Ces résultats impliquent que ces nappes superficielles, bien qu'ayant une capacité de stockage limitée, présentent un temps de résidence de l'eau suffisamment long, de 1 à 5 ans, pour que les valeurs de δD soient tamponnées par le réservoir de la source.

Suivant la période de l'année, les eaux de nappes alimentent les eaux du Madon selon des proportions variables. En période de bas régime hydrique (avril à septembre), les valeurs δD des eaux du Madon (-51 à -52‰), comparées à celles des eaux de sources (-50 à -52‰), suggèrent que le Madon est alimenté principalement par les eaux de nappes. En période de haut régime hydrique (octobre à mars), les valeurs de δD du Madon diminuent reflétant une contribution importante des eaux de ruissellement. Cette période correspond également à une grande amplitude de variation des débits (1,1 à 74,2 m³/s, débits mesurés à Mirecourt 7 km en aval de Maroncourt (Diren Lorraine, 2005). La crue est maximale mi-janvier 2004 (période 3, Figure III-2-2).

Dans le détail, le pic de débit (74,2 m³/s, Figure III-2-2), atteint le 14/01/04, correspond à plus de 14 fois le débit du Madon juste avant la crue (5,2 m³/s le 11/01/04). Deux jours plus tard, le 16/01/04, le débit du Madon atteint encore plus de 3 fois le débit juste avant la crue. Par un calcul simple, considérant la moyenne pondérée des précipitations sur ces trois jours ($\delta D_{PtionPond} = -73\text{‰}$, Table III-2-1) et la valeur δD_{Nappe} de l'eau d'alimentation par la nappe (-52‰), pour expliquer la valeur δD_{Madon} du Madon mesurée (-64‰ le 16/01/04, Table III-2-2) il faudrait que l'eau nouvelle contribue à 44% (proportion f d'eau venant des précipitations) à l'alimentation du Madon :

$$f = \frac{(\delta D_{Madon} - \delta D_{Nappe})}{(\delta D_{PtionPond} - \delta D_{Nappe})} \quad (III-2-1)$$

Cette proportion d'eau venant des précipitations est largement insuffisante pour expliquer la variation de débit. Ce résultat implique que l'eau de nappe prend part de manière importante dans la genèse de la crue. Sur les surfaces saturées du bassin, le volume des précipitations déplace, par effet «piston», un volume d'eau de sol/nappe important. En janvier, la contribution des eaux de ruissellement correspond également à une augmentation importante des concentrations en nitrates du Madon (Figure III-2-2f). Les ions nitrates, accumulés dans les sols pendant la période sèche, sont remobilisés vers la zone saturée.

Les périodes 2 et 5 (Figure III-2-3) correspondent aux fortes précipitations du mois d'octobre qui font respectivement suite à la «sécheresse de l'été 2003» (période 1) et à l'été 2004 (période 4). Contrairement au mois d'octobre 2004 (période 5), le Madon n'est pas en crue au mois d'octobre 2003 (période 2), probablement car les réserves en eaux du bassin versant ne sont pas encore rechargées après la «sécheresse de l'été 2003». Cependant pour la période 2 comme pour la période 5, on observe un saut des valeurs de δD du Madon, impliquant la contribution d'eau de ruissellement.

3.3. Les eaux de rivières du bassin versant de la Moselle

Les résultats précédents peuvent être élargis à l'ensemble du bassin versant. Comme pour le Madon à Maroncourt, en période de bas régime hydrique (septembre 2002 et septembre 2003), la composition isotopique des eaux de rivières du bassin versant de la Moselle correspond à celle des nappes et constitue une bonne représentation de la moyenne des précipitations annuelles (Fritz, 1981). Cependant la valeur δD moyenne des précipitations annuelles attendue dans les Vosges est inférieure à la moyenne mesurée à Mirecourt en raison de la différence d'altitude entre les deux sites (Yurtsever, 1975), or cette différence spatiale n'apparaît pas de manière significative pour les eaux de rivières en période de bas régime hydrique. En période de haut régime hydrique (janvier 2003 et février 2003), la Moselle et les affluents en amont du bassin versant présentent des valeurs de δD (-61 à -57‰) bien inférieures à la moyenne annuelle des précipitations mesurées à Mirecourt (-52‰). Ce résultat est en parfait accord avec une contribution importante des précipitations dont les valeurs de δD attendues en période hivernale, notamment sous la forme de neige, sont inférieures à la moyenne annuelle des précipitations (Figure III-2-2b)

Pour les campagnes de mai et de juin 2003, les eaux de la Moselle, de la Moselotte et de la Vologne ont des valeurs de δD bien inférieures aux moyennes mensuelles des précipitations mesurées à Mirecourt pour les mois de mai et juin 2004 (-46 et -38%, Figure III-2-2). Cette signature isotopique anormalement basse pourrait correspondre aux eaux de fonte des neiges avec un délai de réponse de 1 à 2 mois (Mook, 1970). Cependant ce temps de réponse, attribué à un effet piston (Ladouche, 1997), paraît relativement long et l'augmentation des débits des rivières en mai et juin 2003 n'est pas significative pour correspondre à la re-mobilisation importante d'eau plus ancienne. La valeur mensuelle de débit ($24,4 \text{ m}^3/\text{s}$) est même inférieure à la moyenne pluriannuelle (Figure III-2-4).

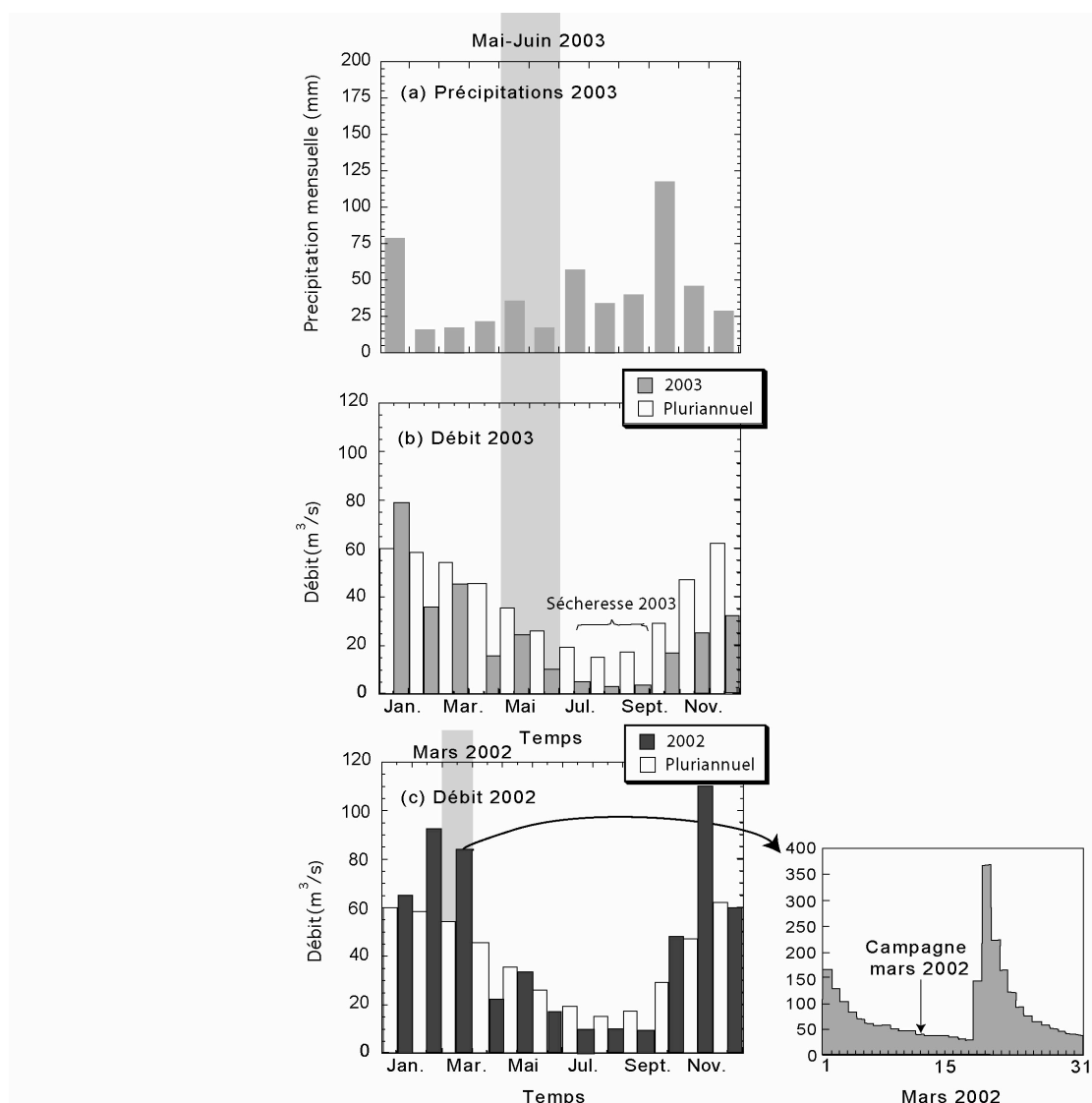


Figure III-2-4 : Hauteur des précipitations à Mirecourt pour 2003 (a). Débit 2003 et débit pluriannuel de la Moselle à Epinal (b). Débit 2002 et débit pluriannuel de la Moselle à Epinal (c). La période en gris clair correspond aux mois de mars 2002, mai et de juin 2003 au cours desquels deux campagnes ont été réalisées.

D'amont en aval, la variabilité saisonnière observée pour la Moselle diminue (Figure III-2-3). Ce comportement s'explique classiquement par l'uniformisation des valeurs de δD avec l'augmentation de la surface drainée par la rivière (Fritz, 1981). Sur la partie amont, les variations saisonnières en δD de la Moselotte et de la Vologne sont très prononcées par rapport à celles des affluents du plateau Lorrain, ayant pourtant dans le cas du Durbion et de l'Euron, une surface de drainage plus petite (Table III-2-3). Cette différence reflète sans doute à la fois un régime climatique différent (plus forte pluviosité sur les Vosges) et une topographie différente. En effet les différences d'altitude plus prononcées pour les bassins versants des Vosges impliquent une grande variabilité des valeurs de δD des précipitations (Yurtsever, 1975), variabilité d'autant plus accentuée que les précipitations peuvent être sous la forme de neige. Par ailleurs les différences de pente, d'épaisseur et de nature de sol entre un sol forestier (Ladouche et al., 2001) et un sol agricole (Chapitre III-1), implique une dynamique et un temps de transfert de l'eau vers les rivières qui peut être très différentes.

La balance hydrologique de la Moselle est contrôlée par les apports en eau des affluents et éventuellement par les relations avec l'eau des nappes (alimentation et/ou infiltration) et les processus d'évaporation. Dans un premier temps nous proposons de réaliser le bilan hydrologique de la Moselle dans un cas simple où la Moselle ne reçoit que des apports d'eau par ses affluents. Il est possible de calculer la composition isotopique attendue de la Moselle à Epinal ($\delta D_{EpinalCalc}$) :

$$\delta D_{EpinalCalc} = \left(\frac{d_{Maxonchamp}}{d_{Epinal}} \right) * \delta D_{Maxonchamp} + \left(\frac{d_{Moselotte}}{d_{Epinal}} \right) * \delta D_{Moselotte} + \left(\frac{d_{Vologne}}{d_{Epinal}} \right) * \delta D_{Vologne} \quad (III-2-2)$$

$d_{Maxonchamp}$, $d_{Moselotte}$ et $d_{Vologne}$ respectivement débit mesuré le jour de prélèvement pour la Moselle à Maxonchamp, la Moselotte et la Vologne. $\delta D_{Maxonchamp}$, $\delta D_{Moselotte}$ et $\delta D_{Vologne}$, respectivement valeur δD mesurée pour la Moselle à Maxonchamp, la Moselotte et la Vologne. De la même manière il est possible de calculer la composition isotopique attendue de la Moselle à Pont Saint Vincent ($\delta D_{PtStVincentCalc}$) :

$$\delta D_{PtStVincentCalc} = \left(\frac{d_{Epinal}}{d_{PtStVincent}} \right) * \delta D_{Epinal} + \left(\frac{d_{Euron}}{d_{PtStVincent}} \right) * \delta D_{Euron} + \left(\frac{d_{PtStVincent} - d_{Epinal} - d_{Euron}}{d_{PtStVincent}} \right) * \delta D_{Madon} \quad (III-2-3)$$

d_{Epinal} , d_{Euron} , et $d_{Pont\ St\ Vincent}$ respectivement débit mesuré le jour de prélèvement pour la Moselle à Epinal et l'Euron. δD_{Epinal} , δD_{Euron} , δD_{Madon} respectivement valeur δD mesurée pour la Moselle à Epinal, l'Euron et le Madon. On considère qu'entre Epinal et Pont Saint Vincent la Moselle intègre l'eau de l'Euron et le reste du débit provient du plateau lorrain, par un apport d'eau ayant la composition isotopique du Madon à Pont Saint Vincent (juste avant la confluence avec la Moselle). Les résultats calculés sont comparés aux valeurs δD mesurées pour la Moselle à Epinal et à Pont Saint Vincent (Figure III-2-5c).

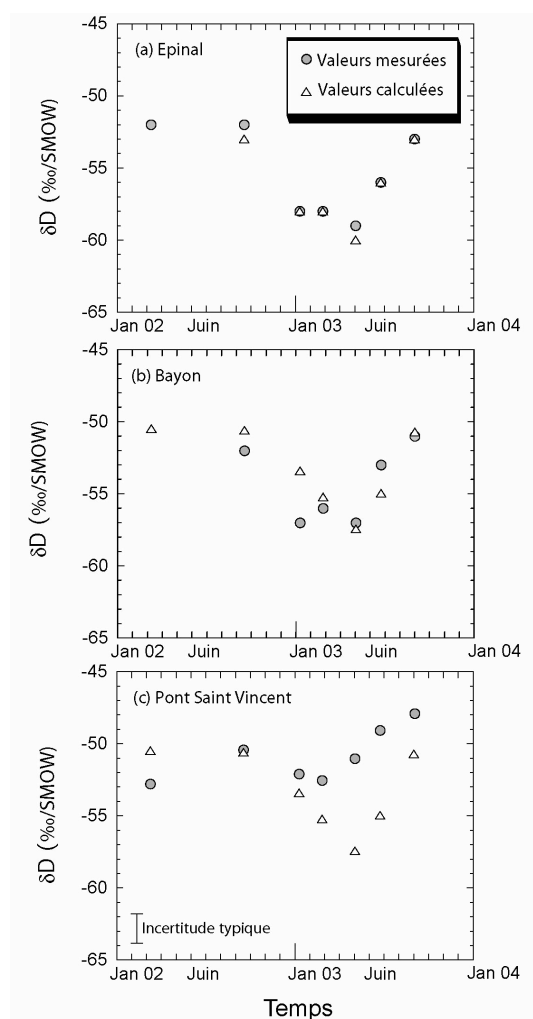


Figure III-2-5 : Valeurs de δD de la Moselle à Epinal (a), à Bayon (b) et à Pont Saint Vincent (c), mesurées et calculées à partir des mesures de débits de la Moselle et de ses affluents le jour de prélèvement (bilan réalisé sous l'hypothèse que les débits de la Moselle sont conservatifs) pour 7 campagnes de prélèvement. Le débit n'est pas mesuré à Bayon, les valeurs δD mesurées sont donc comparées aux valeurs δD calculées à Pont Saint Vincent.

Contrairement à Epinal (Figure III-2-5a), à Pont Saint Vincent (Figure III-2-5c), les valeurs calculées sont systématiquement inférieures à celles mesurées indiquant que la proportion d'eau venant du Madon mesurée est plus importante que celle estimée par nos calculs. Cependant les valeurs mesurées à Bayon (Figure III-2-5b) sont comparables à celles estimées par le calcul pour Pont Saint Vincent et montre que les valeurs de δD mesurées sont cohérentes avec un mélange simple des eaux de la Moselle entre de l'eau venant des Vosges et des eaux venant du plateau lorrain selon des proportions calculées à partir des débits. Dans le détail, la chimie des eaux prélevées à Pont Saint Vincent suggère que le mélange des eaux entre la Moselle et le Madon n'est pas complet au point de prélèvement considéré. En effet pour plusieurs campagnes, les échantillons de la Moselle ont intégré une proportion plus importante d'eau provenant du Madon que celle estimée par les débits. Afin de décrire un mélange complet des eaux de la Moselle et du Madon il est donc préférable d'effectuer dorénavant les prélèvements de la Moselle à Maron, soit 10 km en aval de la confluence avec le Madon (contre 250 m pour la Moselle à Pont Saint Vincent, ce qui est insuffisant).

Table III-2-1: Valeurs δD et $\delta^{18}O$ pour les sources de Grimonviller et de Vittel prélevées entre janvier 2002 et novembre 2004.

N°*	Source	Date de collecte	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰
S1	Grimonviller	10/01/02	-49	
		24/01/02	-50	
		07/02/02	-49	-7.6
		07/03/02	-50	
		21/03/02	-50	
		04/04/02	-49	
		18/04/02	-50	
		01/05/02	-50	-7.7
		29/05/02	-50	
		13/06/02	-50	
		27/06/02	-50	
		11/07/02	-48	-7.5
		25/07/02	-50	
		08/08/02	-51	
		05/09/02	-50	
		19/09/02	-49	
		04/10/02	-50	-7.8
		17/10/02	-50	
		14/11/02	-50	
		28/11/02	-51	
		15/05/03	-50	
		26/06/03	-51	
		10/07/03	-51	
		24/07/03	-51	
		21/08/03	-52	
		04/09/03	-52	
		18/09/03	-51	
S1	Grimonviller	16/10/03	-52	
		30/10/03	-49	
		26/11/03	-52	
		24/12/03	-50	
		08/01/04	-52	
		19/02/04	-52	
		01/04/04	-52	
		15/04/04	-52	
		27/05/04	-52	
		08/07/04	-52	
		22/07/04	-53	
		19/08/04	-52	
		01/09/04	-52	
		14/10/04	-53	
		28/10/04	-52	
		25/11/04	-53	
S2	Vittel	13/02/04	-52	
		16/03/04	-53	
		23/04/04	-52	
		07/05/04	-52	
		25/05/04	-52	
		04/06/04	-52	
		18/06/04	-52	
		02/07/04	-47	
		24/09/04	-51	
		22/10/04	-52	

* Fait référence aux points de localisation Figure I-1-2

Table III-2-2: Valeurs de δD et concentrations en nitrates pour le Madon prélevé à Maroncourt (15) entre mars 2003 et février 2005.

Collection date	Débit m ³ /s	δD ‰	NO ₃ μmol/l
15/03/03	1.21	-52	
01/04/03	1.12	-51	162
30/04/03	0.96	-50	149
14/05/03	0.59	-49	135
11/06/03	0.43	-50	180
27/06/03	0.67	-51	158
09/07/03	0.61	-51	145
22/07/03	0.93	-50	120
20/08/03	0.60	-52	97
03/09/03	0.80	-51	110
18/09/03	1.01	-51	241
30/09/03	1.18	-52	110
18/10/03	1.52	-44	130
29/10/03	1.78	-57	499
11/11/03	2.08	-53	471
25/11/03	2.48	-54	467
11/12/03	2.94	-53	319
23/12/03	3.29	-59	1100
16/01/04	29.20	-64	600
03/02/04	12.80	-64	619
23/02/04	2.26	-58	477
03/03/04	1.67	-56	307

Collection date	Débit m ³ /s	δD ‰
25/04/04	1.05	-51
11/05/04	2.87	-52
08/06/04	0.86	-53
18/06/04	0.83	-53
05/07/04	0.83	-53
19/07/04	0.84	-53
16/08/04	1.10	-52
30/08/04	1.09	-50
14/09/04	0.79	-51
27/09/04	0.75	-49
12/10/04	3.85	-51
29/10/04	14.10	-46
08/11/04	4.32	-51
23/11/04	2.31	-52
06/12/04	2.50	-52
21/12/04	6.32	-52
04/01/05		-54
18/01/05		-52
31/01/05		-52
14/02/05		-53

Table III-2-3: Valeurs δD et $\delta^{18}O$ pour les affluents de la Moselle prélevés au cours de sept campagnes consécutives : mars 2002, septembre 2002, janvier 2003, février 2003, mai 2003, juin 2003 et septembre 2003.

N°*	Rivière	Localisation	Distance à la source km	Surface drainée km ²	Précipitations mm	Débit spécifique moyen annuel m ³ /s	Date de collecte	Débit m ³ /s	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰
2	Moselotte	St Amé	38	469	1823	0.032	11/03/02	7.67	-52	-7.9
							18/09/02	0.54	-53	-8.1
							10/01/03	9.92	-61	
							26/02/03	4.33	-59	
							04/05/03	4.40	-61	
							25/06/03	0.75	-56	
							02/09/03	0.87	-52	
3	Vologne	Jarmenil	61	355	1449	0.027	11/03/02	18.20	-53	-8.3
							18/09/02	3.84	-54	-8.1
							10/01/03	21.10	-57	
							26/02/03	8.20	-58	
							04/05/03	4.73	-58	
							25/06/03	1.22	-56	
							02/09/03	0.70	-53	
6	Durbion	Pallegney	93				12/03/02	0.797	-51	-7.6
							18/09/02	0.181	-54	-7.9
							10/01/03	0.916	-55	
							26/02/03	0.509	-54	
							04/05/03	0.279	-53	
							25/06/03	0.112	-52	
							02/09/03	0.082	-52	
8	Euron	Froville	108	91.9			12/03/02	0.797	-50	-7.5
							18/09/02	0.181	-51	-7.6
							10/01/03	0.916	-52	
							26/02/03	0.509	-50	
							04/05/03	0.279	-52	
							25/06/03	0.112	-51	
							02/09/03	0.082	-53	
12	Madon	Pont St Vincent	148	940			12/03/02	7.830	-49	-7.5
							18/09/02	5.380	-51	-7.5
							10/01/03	13.100	-51	
							26/02/03	4.340	-52	
							04/05/03	2.150	-51	
							25/06/03	1.550	-51	
							02/09/03	0.839	-49	
13		Haroué					18/09/02	5.380	-51	-7.6
							10/01/03	13.100	-52	
							26/02/03	4.340	-52	
							04/05/03	2.150	-51	
							25/06/03	1.550	-51	
							02/09/03	0.839	-50	

Table III-2-4: Valeurs δD et $\delta^{18}O$ pour les eaux de la Moselle prélevées au cours de huit campagnes consécutives : février 2001, mars 2002, septembre 2002, janvier 2003, février 2003, mai 2003, juin 2003 et septembre 2003.

N°*	Rivière	Localisation	Disatnce à la source km	Surface drainée km ²	Date de collecte	Débit m ³ /s	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰
1	Moselle	Maxonchamp	31	153	11/03/02	-	-50	-8.2
					18/09/02	1.05	-51	-7.9
					10/01/03	5.76	-58	
					26/02/03	2.72	-58	
					04/05/03	2.06	-62	
					25/06/03	0.56	-57	
4		Epinal	73	1220	02/09/03	0.54	-53	
					7/02/01		-55	-8.0
					11/03/02	43.20	-52	-8.3
					18/09/02	7.36	-52	-8.1
					10/01/03	46.10	-58	
					26/02/03	23.70	-58	
5		Girmont	87		04/05/03	19.90	-59	
					25/06/03	5.56	-56	
					02/09/03	3.66	-53	
					12/03/02		-52	-8.3
					18/09/02		-53	-7.9
					10/01/03		-57	
7		Portieux	100		26/02/03		-57	
					04/05/03		-58	
					25/06/03		-53	
					02/09/03		-52	
					7/02/01		-55	-8.1
					18/09/02		-52	-8.0
9		Bayon	122		10/01/03		-57	
					26/02/03		-56	
					04/05/03		-57	
					25/06/03		-53	
					02/09/03		-51	
					7/02/01		-53	-8.0
10		Messein	144		18/09/02		-52	-7.7
					10/01/03		-57	
					26/02/03		-56	
					04/05/03		-57	
					25/06/03		-53	
					02/09/03		-51	
11		Pont St Vincent	148.3		7/02/01		-52	-8.2
					12/03/02		-53	-8.3
					18/09/02		-50	-7.5
					10/01/03		-55	
					26/02/03		-55	
					04/05/03		-55	
					25/06/03		-51	
					02/09/03		-51	
					7/02/01		-54	-7.7
					12/03/02	67.20	-53	-8.1
					18/09/02	10.50	-50	-7.5
					10/01/03	111.00	-52	
					26/02/03	31.20	-53	
					04/05/03	23.60	-51	
					25/06/03	5.17	-49	
					02/09/03	6.36	-48	

CONCLUSION

Nous avons montré que le temps de résidence et la dynamique des eaux dans les sols est très variable avec la période d'échantillonnage. En période de bas régime hydrique, le renouvellement de l'eau dans les sols est limité. Cette observation à l'échelle d'une parcelle agricole a été étendue à l'ensemble du bassin versant de la Moselle. En effet en septembre toutes les eaux de rivière ont une composition isotopique en H typique de l'alimentation par des eaux de nappe.

En revanche en période de haut régime hydrique, il a été montré que les eaux de sols prélevées à «La Justice» intègrent, avec de larges proportions, de l'eau nouvelle des précipitations et les réserves en eaux des sols se rechargent. En janvier, le délai de réponse des eaux de sols aux variations des précipitations (valeurs δD et volume) est de l'ordre de quelques jours. A plus grande échelle, la composition isotopique en H des eaux du Madon prélevées bimensuellement à Maroncourt, montre également une large contribution des eaux de précipitation. Par ailleurs la concentration en nitrates des eaux du Madon augmente, traduisant la contribution importante d'eau issue du ruissellement superficiel des sols. En effet, cette période coïncide avec un intense lessivage des sols, favorisé par la réduction de la végétation en période d'inter-culture. On assiste à une remobilisation des nitrates accumulés dans l'eau des sols pendant le reste de l'année. Ainsi les eaux de rivières du bassin versant du Madon sont soumises à des apports anthropiques saisonniers provenant des sols. Ce phénomène peut s'étendre potentiellement à d'autres éléments dissous, particulièrement les sulfates, anions très solubles comme les nitrates. Cette hypothèse fera l'objet du chapitre suivant, consacré au contrôle de la lithologie et de l'occupation des sols sur la composition isotopique en S et O des sulfates dissous sur le bassin versant de la Moselle.

Bien que préliminaires, les valeurs de δD obtenues pour les rivières du bassin versant de la Moselle permettent déjà de préciser certains points. Les résultats obtenus pour les eaux du Madon ont permis de contraindre qualitativement des temps de résidence sur le plateau lorrain, élément préalable indispensable pour modéliser le système. Cette étude a montré que le pas de temps d'échantillonnage choisi pour le Madon est adapté aux phénomènes étudiés. Cependant il est nécessaire de continuer les prélèvements sur plusieurs années afin de disposer des chroniques de valeurs de δD nécessaires à la modélisation hydrologique des phénomènes. Ce travail permettra d'aboutir à terme à une estimation quantitative des temps de

résidence de l'eau sur le plateau lorrain. Les 7 campagnes réalisées sur l'ensemble du bassin versant de la Moselle ont également été riches d'enseignements. En aval d'Epinal les valeurs de δD des eaux de la Moselle sont tout à fait cohérentes avec un mélange simple d'eau provenant de la partie silicatée et d'eau provenant du plateau lorrain selon des proportions estimées par les débits. Les valeurs de δD de la Moselle confirment donc bien que l'essentiel du débit de la Moselle à Pont Saint Vincent est déjà acquis à Epinal comme l'analyse des débits le laissait supposer (Figure I-1-5). Néanmoins certains points restent à éclaircir et mériteraient un échantillonnage spécifique. La campagne de prélèvement sur le bassin versant de la Moselle réalisée en mars 2002 (valeurs mesurées Figure III-2-5) présente notamment des valeurs de δD anormalement élevées pour une période de haut régime hydrique (débit mensuel et le jour de prélèvement de la Moselle à Epinal en mars 2002, Figure III-2-4). Ce résultat suggère que le profil temporel de la Moselle à Epinal n'obéit probablement pas à un simple cycle saisonnier du type haut régime hydrique/bas régime hydrique. Nous suggérons ainsi de prolonger l'échantillonnage sur quelques années selon un rythme de prélèvement au minimum bimensuel. L'analyse de la composition isotopique en H d'un nombre important d'échantillons ne présentera pas un problème analytique majeure grâce à la technique employée d'EA-IRMS. L'objectif à terme de ce travail serait de déceler des cycles pluriannuels et de relier ces observations aux études réalisées sur des bassins versants vosgiens de taille plus réduite dans le cadre des travaux de doctorat de Ladouche (1997) et d'Angéli (en cours). Enfin une modélisation géochimique poussée des phénomènes permettra d'aboutir à une quantification des temps de résidence moyen sur la partie amont du bassin versant de la Moselle.

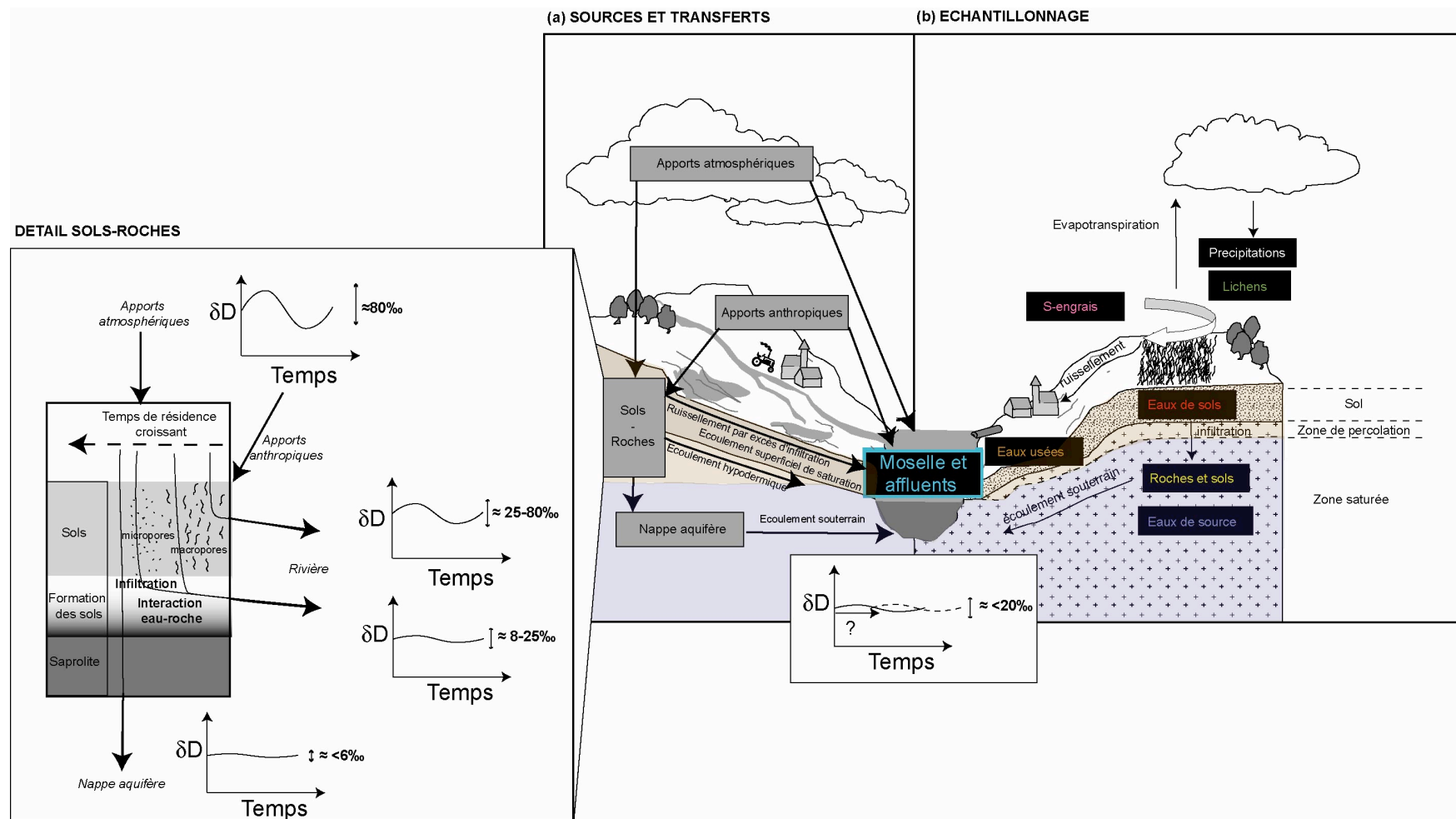


Figure III-2-6 : (a) Flux d'alimentation en eau et en éléments dissous d'une rivière et trajets de l'eau sur un bassin versant, (b) échantillonnage spécifique sur le bassin versant de la Moselle (Voir Figure A). Les eaux de rivières sont issues du mélange des eaux météoriques empruntant des trajets variés dans le sol et le sous-sol. Ces différents trajets s'accompagnent d'un fort contraste de temps de résidence des eaux sur le bassin versant.

REFERENCES

- Angéli (en cours). Evolution historique des eaux de sources dans les Vosges et restauration par amendement calcaire. UHP Nancy -LIMOS-INRA, France. ? p.
- Bernard J.-Y. (2000). Ferti-Mieux en Région Lorraine-Quel impact sur la qualité des eaux souterraines ? INRA, 116 p.
- Buttle J.M. and Sami K. (1990). Recharge processes during snowmelt: an isotopic and hydrometric investigation. *Hydrological Processes* **4**, 343-360.
- Cappus P. (1960). Bassin experimental d'Alrance - étude des lois de l'écoulement - application au calcul et à la prevision des debits. *La Houille Blanche* **A**, 493-520.
- Clark I.D. and Fritz P. (1997). Ground Quality in *Environmental Isotopes in Hydrology*. CRC Press/Lewis Publishers, 328 p.
- Dever L. Marlin C. and Vachier P. (1990). Teneurs en ^2H , ^{18}O , ^3H et en chlorures des pluies dans le Nord-Est de la France (Châlons-sur-Marne) : relation avec la température et l'origine des masses d'air. *Geodinamica Acta* **4, 3**, 133-140.
- DeWalle D.R., Swistok B.R. and Sharpe W.E. (1988). Three-component tracer model for stormflow on a small Appalachian forested catchment. *Journal of Hydrology* **104**, 301-310.
- DeWalle D.R., Edwards P.J., Swisrock B.R., Aravena R. and Drimie R.J. (1997). Seasonal isotope hydrology of three Appalachian forest catchments. *Hydrological Processes* **11**, 1895-1906.
- Di Pietro L., Ruy S. and Capowiez Y. (2003). Predicting preferential water flow in soils by traveling-dispersive waves. *Journal of Hydrology* **278**, 64-75.
- Diren Lorraine (2005). Banque HYDRO. hydro.rnde.tm.fr

- Epstein S. and Mayeda T. (1953). Variation of $\delta^{18}\text{O}$ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 213-224.
- Friedman I. (1953). Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 89-103.
- Fritz P. (1981). River waters. In Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. IAEA, Vienna, 177-201.
- Gat J.R. and Dansgaard W. (1972) Stable isotopes survey of fresh water occurrences in Israel and the Northern Jordan Rift. *Journal of Hydrology*. **16**, 177-211.
- Gat J.R. and Gonfiantini R. (1981). Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. Chapter 3 : Isotopic fractionation. IAEA-TECDOC 210, 339 p.
- Hewlett J.H. and Hibbert A.R. (1967). Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. In : Forest Hydrology. Sopper, W.E. and H.W. Lull., Pergamon Press, Oxford, 275-290.
- Kendall C. and Doctor D.H. (2004). Stable isotope applications hydrologic studies,. In *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils* (ed. J.I. Drever) Vol. 5 Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford. 319-364.
- Ladouche B. (1997) Etude des flux hydriques par le traçage isotopique naturel à l'échelle d'un bassin forestier (Strengbach, Vosges). PhD Thesis. Université Paris VI. 194 p.
- Ladouche B., Probst A., Viville D., Idir S., Baqué D., Loubet M., J.-L. Probst and Bariac T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*. **242**, 255-274.
- Landon M.K., Delin G.N., Komor D.C. and Regan C.P. (1999). Comparison of the stable-isotopic composition of soil water collected from suction lysimeters, wick samplers, and cores in a sandy unsaturated zone. *Journal of Hydrology* **244**, 45-54.

- Lindstrom G. and Rohde A. (1992). Transit times of water in soil lysimeters from modelling of oxygen-18. *Water, Air and Soil Pollution* **65**, 83-100.
- McGuire K.J., DeWalle D.R. and Gburek W.J. (2002). Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians. *Journal of Hydrology* **261**, 132-149.
- Mook W.G. (1970). Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. Isotope Hydrology 1970 (Proc. Symp. Vienna, 1970), P.163, IAEA, Vienna.
- Morrison J., Brockwell T., Merren T., Fourel F. and Phillips A.M. (2001). On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. *Analytical Chemistry* **73**, 3570-3575.
- Penman H.L. (1948). Natural evaporation from open, bare soil and grass. *Proc. Soc. London Ser. A* **193**, 120-145.
- Perrin-Ganier C., Portal J-M., Benoît M. and Schiavon M. (1996). Monitoring isoproturon leaching in the field by drainage and porous cup sampling. *Chemosphere* **32**, 2043-2048.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L. and Gonfiantini R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophysical Monograph **78**.
- Sessions A.L., Burgoyne T.W. and Hayes J.M. (2001). Correction of H_3^+ contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **73**, 192-199.
- Stewart M.K. and McDonnell J.J. (1991). Modeling base flow soil residence times from deuterium concentrations. *Water Resources Research* **27**, 2681-2693.
- Wenner D.B., Ketcham P.D. and Dowd J.F. (1991). Stable isotopic composition of waters in a small Piedmont watershed. In: Taylor Jr.H.P., O'Neil J.R. and Kaplan I.R. (Eds.). *Stable*

Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein. The Geochemical Society, Special Publication No. 3, 195-203.

Yurtsever Y. (1975). Worldwide Survey of Stable Isotopes in Precipitation: Report of the Section of Isotope Hydrology. Internal Report. *IAEA*, Vienna.

Yurtsever Y. and Gat J.R. (1981). Stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the water cycle. *IAEA. Vienna. Tech. Rept. 210*, Chap. 6.

ZAM (2001). Rapport Bibliographique pour la Zone Atelier du Bassin de la Moselle. Hydrologie et Géochimie des Eaux. 236 p.

CHAPITRE 4

CONTROLE DE LA LITHOLOGIE ET DE L'OCCUPATION DES SOLS

SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN S ET O DES SULFATES

DISSOUS

Ce chapitre se propose d'étudier le contrôle de la lithologie et de l'occupation des sols sur la composition isotopique en S et O des sulfates dissous. La singularité du bassin versant amont de la Moselle réside dans son fort contraste lithologique et topographique entre les Vosges cristallines en amont et le plateau lorrain carbonaté en aval. Les sources de sulfates contrôlées par la lithologie sont potentiellement multiples (oxydation de pyrite, dissolution d'évaporites) et susceptible d'être clairement identifiées à partir de l'analyse isotopique des sulfates dissous. Ce bassin présente également une occupation des sols variée, des sols principalement forestiers soumis aux pluies acides sur les Vosges et des sols utilisés majoritairement pour l'agriculture sur le plateau lorrain. Aussi, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la contribution de sulfates d'origine anthropique est également envisageable. En effet, le bassin versant de la Moselle est soumis à une forte contrainte anthropique, notamment sur le sous bassin du Madon dominé par des activités agricoles. L'occupation des sols sur ce sous bassin est étudiée de manière approfondie par INRA Mirecourt qui a réalisé notamment la synthèse des données obtenues à partir de photographies aériennes traitées par SIG et des données de la PAC de 2001 (Annexe 3).

Sur la bassin versant de la Moselle, un échantillonnage spécifique a permis de caractériser précisément la composition isotopique de quelques sources potentielles de sulfates (eau de pluie et de lichens pour les apports atmosphériques ; gypse pour la dissolution d'évaporites ; 3 engrais soufrés et des eaux usées pour les apports anthropiques). L'échantillonnage des eaux de rivières intègre à la fois les variations spatiales et temporelles des sources des sulfates dissous liées à différents processus de mise en solution des sulfates et à des dynamiques variables des eaux sur le bassin versant. Cette approche sur la composition isotopique en S et O des sulfates dissous est présentée ici sous la forme d'un article rédigé en anglais, soumis à la revue *Chemical Geology*.

En amont du bassin versant sur la partie silicatée, les sulfates dissous des eaux de la Moselle et de ses affluents proviennent majoritairement d'un apport des précipitations atmosphériques sans ou avec un temps de résidence éventuel dans les sols sous la forme de soufre lié directement à du carbone organique (*carbon-bonded sulfur*). Cependant la mise en solution de sulfates lors de l'oxydation de sulfures est également envisageable bien que la présence de ces minéraux soit peu documentée dans les lithologies du secteur. En aval, à partir d'Epinal, la Moselle intègre une source supplémentaire de sulfates. D'après la composition isotopique en sulfates dissous du Durbion et de l'Euron, cette source a été

clairement identifiée comme la dissolution d'évaporites des formations du Muschelkalk et du Keuper. L'étude spécifique de la répartition spatiale et temporelle de la composition isotopique en sulfates des eaux de rivières sur le bassin versant du Madon a permis de contraindre l'impact de l'occupation des sols et des pratiques agricoles. Les apports de sulfates de différentes origines varient en fonction des saisons. La contribution importante de sulfates provenant d'engrais soufrés apparaît en période de haut régime hydrique (octobre 2003 à mars 2004). Cette période fait suite à la fois à une intense minéralisation des sulfates organiques dans les sols et à l'apport de nouveaux engrais soufrés. Cette période correspond également à un intense lessivage des sols agricoles. Enfin ce travail présente l'originalité de quantifier les apports anthropiques de sulfates aux eaux de rivières et de proposer un bilan annuel de ces apports d'engrais à l'échelle d'un bassin versant de 382 km² (bassin versant amont du Madon). L'entrée du système est contrainte par les taux d'application d'engrais soufrés et les surfaces d'application déduites de l'occupation des sols. La sortie du système est caractérisée par le flux annuel de sulfates provenant des engrais soufrés et dissous dans les eaux de rivière à l'exutoire du bassin versant (Madon prélevé à Maroncourt). Ce travail a permis de mettre en avant l'impact important de l'occupation des sols et des pratiques agricoles sur le flux de sulfates et de nitrates dissous dans les eaux de rivières dans le cas de bassin fortement anthropique. Par ailleurs les isotopes du S et de l'O des sulfates ont montré leur efficacité pour distinguer les sources naturelles et les sources anthropiques de sulfates dissous dans les rivières. Cette identification constitue ainsi une étape importante dans le processus d'amélioration de la qualité des eaux de rivières par la réduction des apports anthropiques.

Geological and land use controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: the Moselle river basin, France

Agnès Brenot ^{*(1)}, Jean Carignan ⁽¹⁾, Christian France-Lanord⁽¹⁾ and Marc Benoit⁽²⁾

⁽¹⁾ CRPG, Centre de Recherches Pétrologiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

⁽²⁾ INRA, Station Sciences pour l'Action et le Développement, 662 avenue Louis Buffet, 88500 Mirecourt, France

* corresponding author: brenot@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords: Sulfate isotopic composition; weathering; carbon-bonded sulfur; evaporite; S-fertilizers.

ABSTRACT

The upper part of the Moselle river basin, northeastern France, shows contrasted lithology and topography: granitic formations upstream in the Vosges mountains and carbonated platform downstream on the Lorraine plateau. We measured concentration and isotopic composition of dissolved SO_4 in the Moselle river and its main tributaries in order to identify the sources of sulfate. Specific sampling of rainwater, lichens, S-fertilizers and natural gypsum led to a clear characterisation of potential sulfate sources. Upstream on the silicate part of the basin, dissolved sulfate concentrations were low in the Moselle river and its main tributaries and $\delta^{34}\text{S}$ (6-9‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (6-9‰) compositions strongly suggest an atmospheric input without or with retention time in the soils as carbon-bonded sulfur. Downstream, over carbonated sediments, concentrations in dissolved sulfates was much higher and both $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ compositions of the Moselle river increased systematically to 9-17‰ and 9-13‰ respectively. The Moselle river from the Vosges mountains mixed downstream with tributaries draining limestones and some evaporitic layers and integrated a new source of sulfates clearly identified as the dissolution of evaporites from the Muschelkalk and Keuper formations. The spatial and temporal repartition of the isotopic composition of sulfates on the Madon sub-basin is put in correlation with land-use and agricultural practices and a clear seasonality in the sulfates inputs is observed. While during spring and summer, carbonate/evaporite sources dominate the dissolved sulfate inputs in the Madon river, during high river flow periods (October 2003 to March 2004) important input of sulfate from leaching of S-fertilizers in soils appeared. By using the recommended application rates of S-fertilizers and the land use surfaces, the calculated budget of dissolved sulfate transported by the Madon river is far not balanced, suggesting that S-fertilizer spreading were more important than estimated and highly leached (Output/Input=150%±100%). Annual amount of sulfates coming from S-fertilizer leaching represents less than 13% of the total amount of sulfates exported per year by the Madon at Mirecourt. This suggests that sulfates in the Madon river are coming principally from natural origin. Nevertheless this study demonstrated the strong impact of land-use and agricultural practices on the flow of dissolved sulfates and nitrates in river water for a basin affected by anthropogenic activities. Sulfates from leaching of S-fertilizers could be the dominant source for a basin where evaporites rocks are less abundant or absent, thus isotopic identification of natural and anthropogenic sources of sulfates is useful to develop an appropriate river quality program.

1. INTRODUCTION

Rivers have played an important role in human development. Historically, settlement along rivers occurred because the rivers provided both water supply and transportation. As a result of human proximity, rivers have been considerably affected by activities ranging from agriculture and flood control to the input of human and industrial wastes. Modern river chemistry water is complex as it integrates both natural and anthropogenic inputs controlled by physical, chemical and biological processes. Dissolved sulfate in rivers is one major species with various natural and anthropogenic origins. Geological origin includes sulfide oxidation and evaporite dissolution and anthropogenic sources are generated by fossil fuel burning as well as the use of fertilizer. In this study we use combined oxygen and sulfur isotopic composition of dissolved sulfates to decipher their origin in the Moselle basin of Lorraine. In previous works, S and O isotopes of dissolved sulfates, associated with major element concentrations, have been successfully used to constrain sulfate sources and mixing of different groundwater bodies (Dogramaci et al., 2001; Berner et al., 2002), to characterize groundwater flow (Lee and Krothe, 2003) and to distinguish natural and anthropogenic origins of sulfates in river systems (Krouse and Grinenko, 1991; Ingri et al., 1997; Cortecchi et al., 2002; Douglas et al., 2002; Pawellek et al., 2002).

The Moselle river basin is remarkable for its contrasted lithology with silicate rocks in the upper Vosges basin, and carbonate/evaporite rocks downstream. This basin also presents various land use from forests in the Vosges to cultivated areas of the Lorraine plateau. Principal sulfate sources in river waters are (1) sulfides weathering (occurring in sedimentary and igneous rocks), (2) evaporites dissolution (mainly gypsum and anhydrite), (3) leaching of S-organic compounds in soils, (4) meteoric precipitations and (5) anthropogenic inputs from agriculture and industries (Meybeck, 1984; Berner and Berner, 1996; Robinson and Bottrell, 1997; Cortecchi et al., 2002).

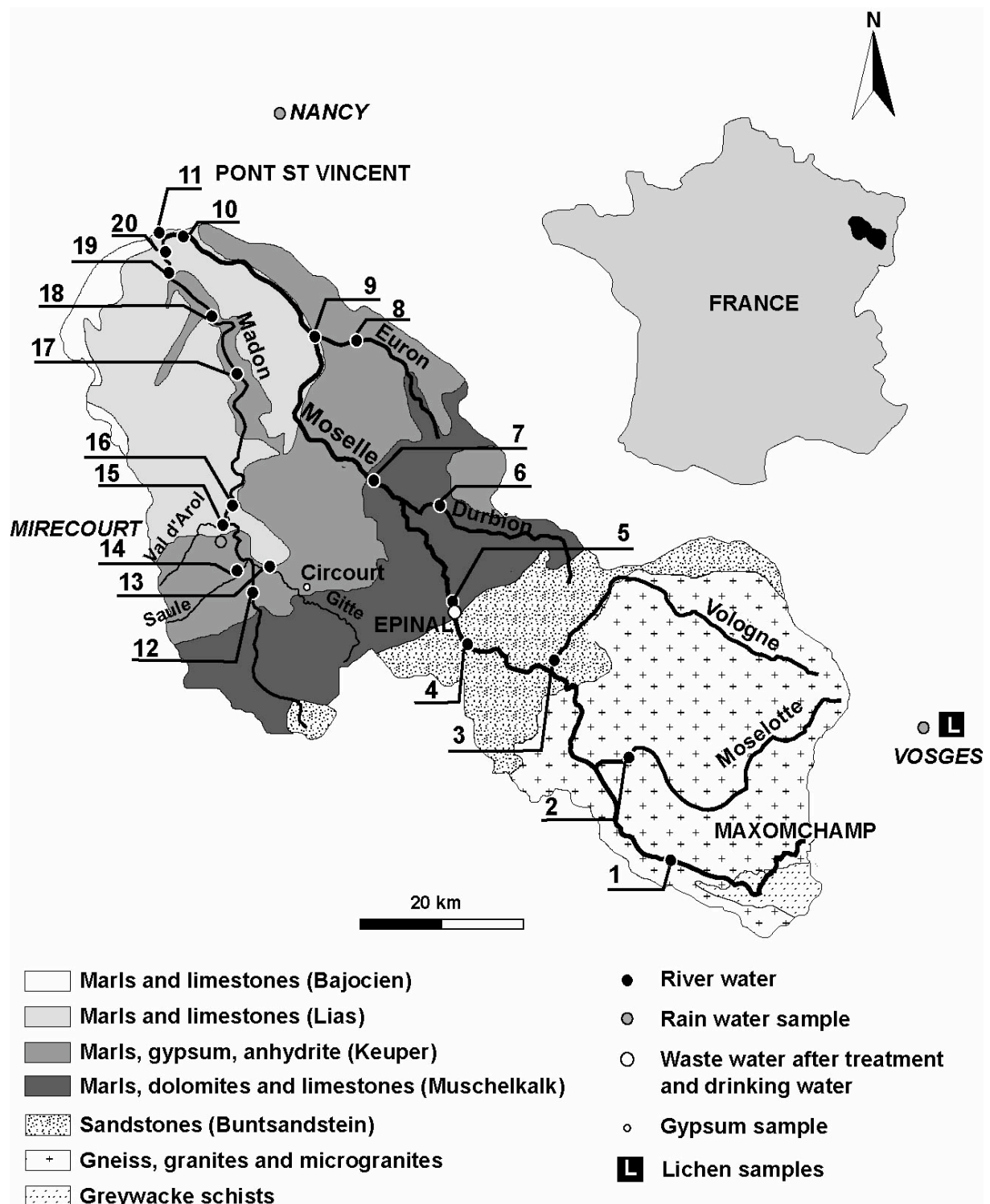
The objectives of the present work are to identify sulfates origin in rivers by the characterisation of some local sulfate sources (atmospheric source with rainwater and lichens samples; lithological source with natural gypsum samples; anthropogenic source with S-fertilizers samples and municipal wastewater after treatment) and also to integrate spatial and temporal changes of sulfate sources related to various water dynamics and processes on the basin. A detailed study of a sub-basin dominated by agricultural land use, allowed to

document spatial and temporal repartition of the isotopic composition of sulfates and to constrain the impact of anthropogenic inputs on the sulfate budget. Taking into account all these aspects, this work shows the great potential of S and O isotopes to discriminate natural from anthropogenic dissolved sulfate fluxes in river systems.

2. HYDROLOGY AND GEOLOGY

The upper part of the Moselle river basin (150 km length) is located in the northeastern France, and takes its source in the Vosges mountains. This basin shows strong contrasts in lithology and topography: mountains with silicate rocks upstream and carbonated platform downstream on the Lorraine plateau (Figure IV-1). Near its source, the Moselle flows over greywacke schists, gneisses, granites and microgranites of the Vosges mountains. This area is characterized by low substratum permeability and groundwater systems are limited to quaternary moraines and granitic sands (Dadi, 1991). Thus most of the precipitation water is transferred to the river by superficial run-off (Jung, 1927; Gagny, 1959; Dadi, 1991). In contrast, the Permian and Buntsandstein sandstones located in the central part of the watershed correspond to higher permeability layers and to the main aquifer system of the area. Water inputs to the Moselle occur mainly by infiltration (Périaux, 1961; Dadi, 1991). On the silicate part of the basin, the main tributaries of the Moselle are the Moselotte river, flowing mainly on granites and the Vologne river, draining also some sandstones.

The city of Epinal is located over the main change in lithology. Downstream Epinal, the Moselle flows on carbonated and evaporite formations. These are Muschelkalk to Bajocien formations including limestones, marls, dolostones, and gypsum deposits. Gypsum and anhydrite layers are present in the Keuper and Muschelkalk formations. The Madon river is the main Moselle tributary and it drains all these lithologies. Minor tributaries on the right bank of the Moselle are the Durbion river draining most of the Muschelkalk formation and the Euron draining mainly evaporite layers from Lower Keuper formation ("Marnes irisées inférieures" formation).



FigureIV- 1: Geology and sampling points on the Moselle river basin.

3. MATERIAL AND METHODS

3.1. Sampling

The Moselle river and its main tributaries were sampled 5 times between March 2002 and September 2003. Sampling strategy was based on the river flow, lithological diversity, agricultural practices, and also upstream and downstream the confluence of the main tributaries (Figure IV-1). Furthermore, whenever possible, the sampling points are close to the Water Agency discharge monitoring stations (Diren Lorraine, 2005).

River water was sampled in the middle of each channel from bridges. One to four liters of water were filtered through a 0.20 μm nylon Millipore membrane and stored at 4°C prior to chemical and isotope analyses. Samples for cation concentration were acidified on site with distilled HNO_3 . Sulfate precipitation was performed within 48 h of sampling. Sampling and procedure blanks were simulated by using distilled water, filtered, acidified and stored in sample bottles. pH values were measured directly in the field. Municipal wastewater after treatment and drinking water from the city of Epinal were also analysed.

Rainwater was sampled in open field at different places within the Moselle river basin (Figure IV-1). Rainwater collected at Mirecourt corresponds to daily precipitation. Rainwater collected at Nancy and in the Vosges mountains integrate a period of one month precipitation, respectively in March 2004 and July 2004. These two rainwater samples (around 10 liters) correspond to several rain events. Because rainwater contained less than 15 $\mu\text{mol/l}$ of dissolved sulfates, large volumes were necessary for isotopic analysis and pre-concentration by evaporation was required. Mizutani and Rafter (1969) have compared evaporation and ion exchange methods for sulfate pre-concentration. They showed that these two techniques are equivalent and do not induce any significant isotopic fractionation. We have also validated our evaporation method on internal reference materials.

Lichens are well known bio-monitors of atmospheric sulphur (Baddeley et al., 1973). During sulfur assimilation (conversion of inorganic S to organic S) by lichens, no significant isotopic fractionation occurs (Krouse, 1977; Richardson, 1992; Mektiyeva et al., 1976; Trust and Fry, 1992). Thus, sulfur isotopic composition of lichens allow to access easily to the sulfur isotopic composition of local precipitation, integrated for a time period of several

months to several years (Krouse, 1977; Evans, 1996; Wadleigh and Blake, 1999). Sulfur isotopic composition of epiphytic lichens, sampled in 1996 in the Vosges mountains near the road "La Route des Crêtes" by Doucet and Carignan (2001), was measured.

Natural gypsum from the evaporite layers from the Lower Keuper formation was sampled near the village of Circourt (see Figure IV-1) and measured for its isotopic composition. Anthropogenic sulfates include, three fertilizers currently used in this area. Sulfur in these S-fertilizers is present under different forms: fertilizer-1 (Engrais Séco) contained 5% anhydrite; fertilizer-2 (Sulfonitrate) contained 35% of soluble SO_3 ; and fertilizer-3 contained $\text{FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$.

3.2. Major elements

Major cation concentrations were measured on acidified water samples by ICP-AES IRIS Thermo Elemental at the SARM-CRPG laboratory (Nancy). Uncertainties were better than 2%. Accuracy and reproducibility were controlled by repeated analyses of the SLRS-4 reference material (Yeghicheyan et al., 2001). Anion concentrations (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were measured by ion chromatography on non-acidified water samples using a DIONEX TM series 4000I instrument with an AG-9HC/AS-9HC column and conductivity detection associated with an anion self-regenerating suppressor. Analyses were performed at LIMOS laboratory (Nancy). The eluent used was 9 mM Na_2CO_3 with a flow of 1.5 ml/min. Uncertainties were better than 0.5% for all the anions measured. Alkalinity was determined from charge balance.

3.3. Sulfate S and O isotopic analysis

Gypsum and S-fertilizers were crushed, dissolved in distilled water and filtered at $0.20\ \mu\text{m}$ (Moncaster et al., 2000). All the water samples were acidified with distilled HCl to $\text{pH}=4.2$ in order to remove HCO_3^- and CO_3^{2-} . Samples were then heated to boiling point to ensure the complete removal of CO_2 and prevent BaCO_3 co-precipitation. Dissolved sulfates were precipitated as BaSO_4 by addition of 5% BaCl_2 solution. The precipitate was then washed with warm, deionised water and dried during 30 minutes at 100°C (Krouse and Grinenko, 1991).

$\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were measured with a GV Instruments Isoprime mass-spectrometer coupled in continuous-flow mode to an EuroVector elemental analyzer (E.A.). The method followed for $\delta^{34}\text{S}$ analysis was similar to the one developed by Giesemann et al. (1994). About 1 mg of BaSO_4 (≈ 0.14 mg S) was placed into a Sn-cup and dropped automatically into a quartz reactor tube kept at 1100°C . Both sample and the Sn-cup melted in an atmosphere temporarily enriched with O_2 (pulse of 10 ml), where the Sn induced flash combustion. The gases produced (SO_2 , SO_3 , N_xO_x , CO_2) were carried by a constant flow of helium (flow rate = 100 ml/min) through a WO_3 oxidation catalyst in order to convert any SO_3 produced during combustion into SO_2 . The O_2 excess was fixed by Cu-wires and potential water vapor was trapped with Mg-perchlorate. SO_2 and CO_2 then passed through a short chromatographic column (0.8 m PorapakQ) at 100°C where they were separated.

Lichens were crushed to a fine powder using a stainless steel mill and liquid nitrogen. Samples are then dried during one day at 80°C in order to reduce water content and stored under dry atmosphere until analysis. Sulfur isotopic composition of lichens was measured at the CRPG by CF-IRMS following the method developed by Yun et al. (2004) for lichens (samples having high C:S ratios). Nevertheless few adaptations were lead on the Isoprime-E.A.. The temperature of the quartz reactor tube was at 1100°C and the chromatographic column was shorter (0.8 m instead of 1.2 for Yun et al., 2004) and kept at a higher temperature (100°C instead of 75°C). These few adjustments and the use of a diluter (GV Instruments, Manchester, UK) enable to produce a narrow SO_2 peak and well individualized from the CO_2 peak (Morrison et al., 2000). Under these conditions, 7 to 12 mg of lichens are sufficient to get a complete combustion in the reactor and a SO_2 peak suitable for analysis. The sulfur isotopic composition corresponds to the total sulfur content of lichens, at 90% under organic form (Krouse et al., 1991). No significant heterogeneities between multiple aliquots of lichens was detected.

The method used for $\delta^{18}\text{O}$ determination on sulfate was modified from the one developed by Koziat (1997) for organic matter. 1 mg of BaSO_4 (≈ 0.28 mg O) was weighed into Ag-cup. Combustion occurred at 1270°C under oxygen free atmosphere in a pyrolysis reactor, comprising a 17 mm outer diameter ceramic tube and 12.5 mm internal diameter glassy carbon tube. All gases produced during combustion were carried by a constant flow of helium (flow rate = 100 ml/min) through 1 mg of 30 % nickelised carbon and 190 mm pure

glassy carbon chips layers in order to ensure total conversion of CO₂ into CO. The presence of nickel catalyst in the reactor favoured the CO production over CO₂. Gases produced (CO and N₂) were separated by a short chromatographic column (1.5 m, 5 Å molecular sieve) at 75°C.

The Isoprime mass-spectrometer was connected to the vent of the elemental analyser, and sample was fed through a steel-quartz capillary. Reference gas for isotopic calibration was supplied from SO₂ and CO bottles by injecting a pulse of gas into the carrier using a dual inlet introduction line. Isotopic ratios of both oxygen and sulfur are reported in per mil deviation relative to a "delta zero" reference material:

$$\delta = \left(\frac{R_{sample}}{R_{ref.mat.}} - 1 \right) * 1000 \quad (IV-1)$$

where R represents the ratio ¹⁸O/¹⁶O or ³⁴S/³²S. The reference material for δ¹⁸O is the Vienna Standard Mean Ocean Water, V-SMOW and for δ³⁴S is Canyon Diablo Troilite (FeS), CDT. The symbols δ¹⁸O_{sulfate} and δ³⁴S_{sulfate} mean the δ¹⁸O and δ³⁴S of sulfate ions, respectively. No inter sample memory effect was observed. Linearity of the mass spectrometer and reproducibility of the analysis was controlled using CRPG internal reference materials. The overall reproducibility at 2 σ of this method is better than 0.3‰ for δ³⁴S and δ¹⁸O analysis on barium sulfate internal reference material and better than 1.6‰ for δ³⁴S analysis on lichens replicates. The international reference material of barium sulfate NBS-127, which has isotopic compositions of 20.3‰ and 9.3‰, respectively for δ³⁴S (CDT) and δ¹⁸O (V-SMOW), was used for scaling the mass spectrometer.

4. RESULTS

4.1. Major elements

River water data are presented in Table IV-1, Table IV-2 and Table IV-3. For convenience, samples were listed from upstream to downstream positions. Rainwater and lichens data are presented Table IV-4 and Table IV-5, respectively.

Rainwater had Cl^- concentrations between 3 and 39 $\mu\text{mol/l}$, SO_4^{2-} concentrations between 6 and 70 $\mu\text{mol/l}$ and NO_3^- concentrations between 8 and 64 $\mu\text{mol/l}$ (Tab. 4). These values are close to those measured by Probst et al. (2000) on the Strengbach forested catchment in the Vosges mountains, around 50 km NE from Maxonchamp ($7 < \text{Cl}^- < 24 \mu\text{mol/l}$; $5 < \text{SO}_4^{2-} < 46 \mu\text{mol/l}$; $5 < \text{NO}_3^- < 58 \mu\text{mol/l}$).

Rivers show a large alkalinity range, from very diluted mountainous rivers draining the silicate part up to 11 000 $\mu\text{mol/l}$ for rivers draining the Lorraine plateau. For comparison, the estimated mean alkalinity for rivers worldwide is 3 200 $\mu\text{mol/l}$ (Berner and Berner, 1996). Dissolved Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentrations in the Moselle river increase slightly between the source and the city of Epinal (Figure IV-2), from where concentrations increase drastically, following the change in lithology (Figure IV-2). The dominant dissolved cation on the silicate part of the basin is Na^+ (207 $\mu\text{mol/l}$ to 758 $\mu\text{mol/l}$). On the carbonate basin, rivers are dominated by Ca, representing in average more than 50 Eq% of the total charge (Σ^+). The Durbion and Euron rivers drain basins with an important evaporite component and have high $[\text{Ca}^{2+}]$ (1754 $\mu\text{mol/l}$ to 7721 $\mu\text{mol/l}$) and $[\text{SO}_4^{2-}]$ (773 $\mu\text{mol/l}$ to 9718 $\mu\text{mol/l}$) but relatively low $[\text{Na}^+]$ (190 $\mu\text{mol/l}$ to 934 $\mu\text{mol/l}$). Na is in average less than 40 Eq% of the total cation charge and is well balanced with $[\text{Cl}^-]$ (from 208 $\mu\text{mol/l}$ to 657 $\mu\text{mol/l}$), suggesting that these rivers are draining more gypsum layers than halite layers. On a ternary cation diagram (Edmond et al., 1996) (Figure IV-3a), the rivers draining the silicate part of the basin are logically close to the Na+K apex, whereas the Moselle tributaries draining only carbonates and evaporites fall toward the Ca-Mg line, indicating also the importance of Mg-rich limestone dissolution. The Moselle river defines a mixing trend between the composition of the upstream rivers draining only silicates, and downstream rivers draining carbonates and evaporites. On this geologically contrasted basin, the dissolved sulfate concentrations are

highly variable, ranging from 30 to 120 $\mu\text{mol/l}$ for the rivers on the silicate part, and from 773 $\mu\text{mol/l}$ to 9718 $\mu\text{mol/l}$ for the Durbion and Euron tributaries (Figure IV-4). On the silicate part of the basin, the riverine sulfate concentrations (72 $\mu\text{mol/l}$ in average) are slightly higher than the concentration of dissolved sulfate in rainwater measured in this study (from 6 $\mu\text{mol/l}$ to 70 $\mu\text{mol/l}$) and on the Strengbach forested catchment (5 to 46 $\mu\text{mol/l}$, Probst et al., 2000). Whereas, sulfate concentrations for rivers on the Lorraine plateau (from 208 $\mu\text{mol/l}$ to 3045 $\mu\text{mol/l}$) are sufficiently high when compared with rainwater to neglect the atmospheric contribution on this part of the basin. All the rivers flowing on carbonates and evaporites fall tightly near the Alk-SO_4^{2-} line in the ternary anion diagram (Figure IV-3b). The $[\text{Cl}^-]$ in the Euron and Durbion rivers are constant and relatively low (208 $\mu\text{mol/l}$ to 657 $\mu\text{mol/l}$), compared to those measured in the Madon river (513 $\mu\text{mol/l}$ to 3045 $\mu\text{mol/l}$), indicating that halite dissolution is more important on the Madon sub-basin.

4.2. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of dissolved sulfates

4.2.1. River water sulfates

On the Moselle basin, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfate showed a wide range along the river course. $\delta^{34}\text{S}$ values increased downstream systematically from 6-9‰ on the granitic basin, up to 9-17‰ on the carbonate basin (Figure IV-4b). $\delta^{18}\text{O}$ values also increase along the river course: from 6-9‰ upstream, to 9-13‰ downstream (Figure IV-4c). The sulfate isotopic composition of the Moselle river is intermediate between the isotopic composition of tributaries draining only silicate rocks and tributaries draining carbonates and evaporites (Durbion and Euron) (Figure IV-5; Figure IV-6).

Rivers of the Madon sub-basin, Madon, Gitte, Val d'Arol and Saule, have been sampled near Mirecourt, once or twice per month over one year (March 2003 to March 2004) for the Madon river and between October 2003 and March 2004 for the others (Tab. 2). During low river flow period (April-September 2003), the Madon river has nearly the same isotopic composition for dissolved sulfates than the Durbion and Euron rivers (tributaries on carbonates and evaporites in Figure IV-5 and Figure IV-6). During high river flow period (November 2003 to March 2004), dissolved sulfates in rivers of the Madon basin have an S isotopic composition from 7 to 15‰ and O isotopic composition from 8 to 12‰ (Figure IV-

6). These values deviate from the general mixing trend defined by rivers draining only silicates and rivers draining only carbonates and evaporites (Figure IV-5; Figure IV-6).

The time serie on the Madon basin shows a systematic evolution of isotopic composition of dissolved sulfates for these 4 rivers, showing a decrease of both $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values between October 2003 and March 2004 (Figure IV-7). The lowest measured delta values ($\delta^{34}\text{S}=7.1\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}=9.7\text{‰}$) are recorded in January 2004 for the Val d'Arol river. During low river flow period (April-September 2003), the sulfur isotopic composition ($14.8\text{‰}<\delta^{34}\text{S}<16.6\text{‰}$ and $11.9\text{‰}<\delta^{18}\text{O}<12.7\text{‰}$) of the Madon river is relatively homogeneous with a mean value $\delta^{34}\text{S}$ of 16.0‰ and $\delta^{18}\text{O}$ of 12.5‰ (Figure IV-7). In January 2004, when minimal compositions are recorded, samples collected along the Madon river course show a decrease of $\delta^{34}\text{S}$ value from 12.6 to 8.6‰ downstream (Figure IV-8a).

4.2.2. Other sulfates

Rainwater samples of the Moselle river basin display low $\delta^{34}\text{S}$ values of ca. 5‰ for dissolved sulfate (Tab. 4), which is in the range of published values (4 to 6‰) for atmospheric sulfate derived from anthropogenic sources (Buzek et al., 1991; Nriagu and Coker, 1978; Ohizumi et al., 1997; Panettiere et al., 2000; Querol et al., 2000; Thode, 1991). This composition is in good agreement with the geographical situation of the basin, located in an industrial area and hundreds of kilometers away from the ocean. Rainwater sulfates have variable $\delta^{18}\text{O}$ values between 10.5 in the Vosges and 17.2‰ in Nancy (Tab. 4). The significance of $\delta^{18}\text{O}$ of sulfates in rainwater is not straightforward. According to $\delta^{34}\text{S}$ values composition in rainwater, contribution of sea spray is limited and most of the dissolved sulfates are produced by atmospheric oxidation of reduced sulfur. During this oxidation both, atmospheric oxygen ($\delta^{18}\text{O}=23\text{‰}$), rainwater ($\delta^{18}\text{O}$ yearly weighted average value on the Moselle basin is between -8.9 and -7.6‰) and surface water ($\delta^{18}\text{O}$ between -8.3 and -7.5‰) are likely to be involved in oxidation of atmospheric sulfur compounds (Mizutani and Rafter, 1968) and may explain the isotopic composition of sulfate in rainwater of the Moselle area. Sulfur isotopic compositions of lichens are comprised between 2 and 6‰ . These values give another estimation of the isotopic signature of atmospheric sulfur in the Vosges mountains and suggest that the dominant source is from anthropogenic origin. This result is in close agreement with the rainwater values. A clear positive correlation appears between $\delta^{34}\text{S}$ values

of lichens and the sampling altitude. Assuming that all the lichens have accumulated the atmospheric signal for about the same period of time, this gradient toward isotopic signature of sulfate sea spray ($\delta^{34}\text{S} \approx 20\text{‰}$) could reflect that the proportion of atmospheric sulfates coming from sea spray increase with the sampling altitude. It is possible, as for lead isotopes (Doucet and Carignan, 2001), that this trend is the expression of isotopic gradients of atmospheric sulfur between urban areas in the valley ($\approx 2\text{‰}$) and remote areas in higher altitudes ($\approx 6\text{‰}$).

Gypsum from evaporite layers of the Lower Keuper formation had an isotopic signature of $\delta^{34}\text{S} = 14.1\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = 12.6\text{‰}$. These values are in good agreement with the results obtained by Fanlo and Ayora (1998) on sulfates from the Lower Keuper formation sampled on an Upper Triassic stratigraphic sequence from the Genneloncourt-SG26 borehole, situated 30 km east of Pont St Vincent (Figure IV-1). In their study, the range for $\delta^{34}\text{S}$ values reported was from 14.1 to 15.9‰ and the range for $\delta^{18}\text{O}$ values was from 12.9 to 14.1‰. Isotopic signatures of evaporite sulfates of the Moselle river basin are also consistent with values found by Claypool et al. (1980) for Triassic sulfates.

$\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values were also measured for three different S-fertilizers currently used on the basin. Sulfur isotopic composition is comprised between 1.9 and 4.1‰, in agreement with values published by Mizota and Sasaki (1996) and Moncaster et al. (2000) for this type of materials. The oxygen isotopic composition varies from 10.4 to 16.9‰. As sulfur is present under different speciation in S-fertilizers, the preparation of these samples (conversion into dissolved sulfates) implies that various proportion of oxygen from distilled water may be incorporated. Thus the $\delta^{18}\text{O}$ values measured for S-fertilizers only partly reflect those of the original S-fertilizers. In addition the conversion of S-fertilizers into dissolved sulfates in soils may be complex as part of sulfur from S-fertilizers may be incorporated into organic compounds and re-mineralized afterward. Thus $\delta^{18}\text{O}$ values of S-fertilizers derived sulfates are difficult to predict.

Wastewater of the Epinal City wastewater after treatment displayed $\delta^{34}\text{S}$ value (8.1‰) close to drinking water (9.7‰) and to the Moselle river water before Epinal (6-9‰), suggesting that it is difficult to identify contribution of municipal wastewater to the Moselle river. Furthermore, municipal wastewater ($[\text{SO}_4^{2-}] = 355 \mu\text{mol/l}$; Flow = $0.2 \text{ m}^3/\text{s}$) was

calculated to represent less than 3% of the sulfate flow of the Moselle river at Epinal ($[\text{SO}_4^{2-}] = 87 \mu\text{mol/l}$; Flow = $39 \text{ m}^3/\text{s}$), thus sulfate contribution from municipal wastewater will be neglected.

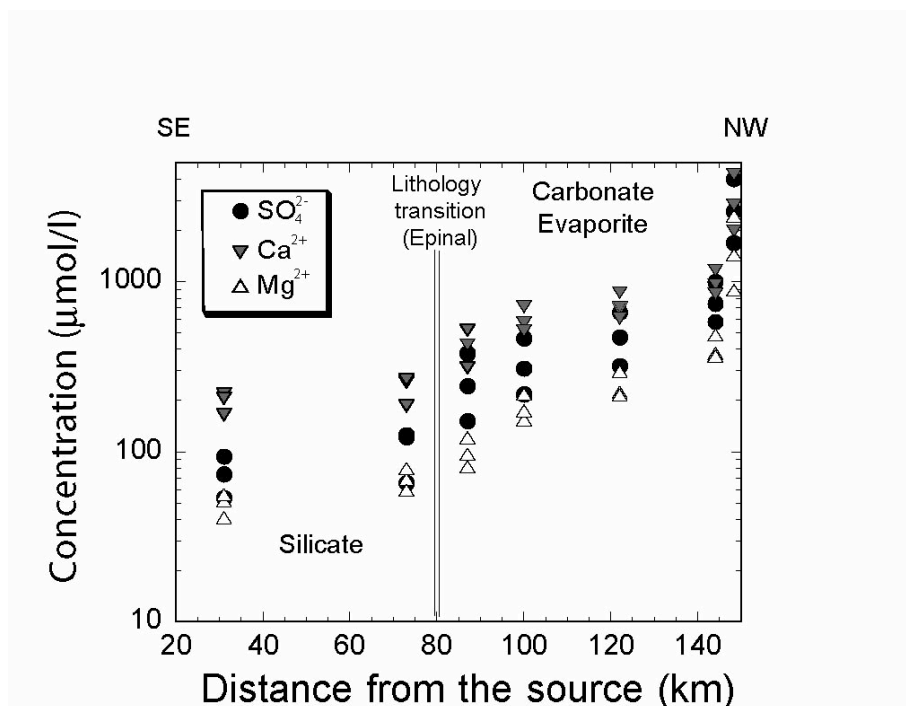


Figure IV-2: Concentration of sulfate, calcium and magnesium in the Moselle river collected along its course in September 2002, June 2003 and September 2003.

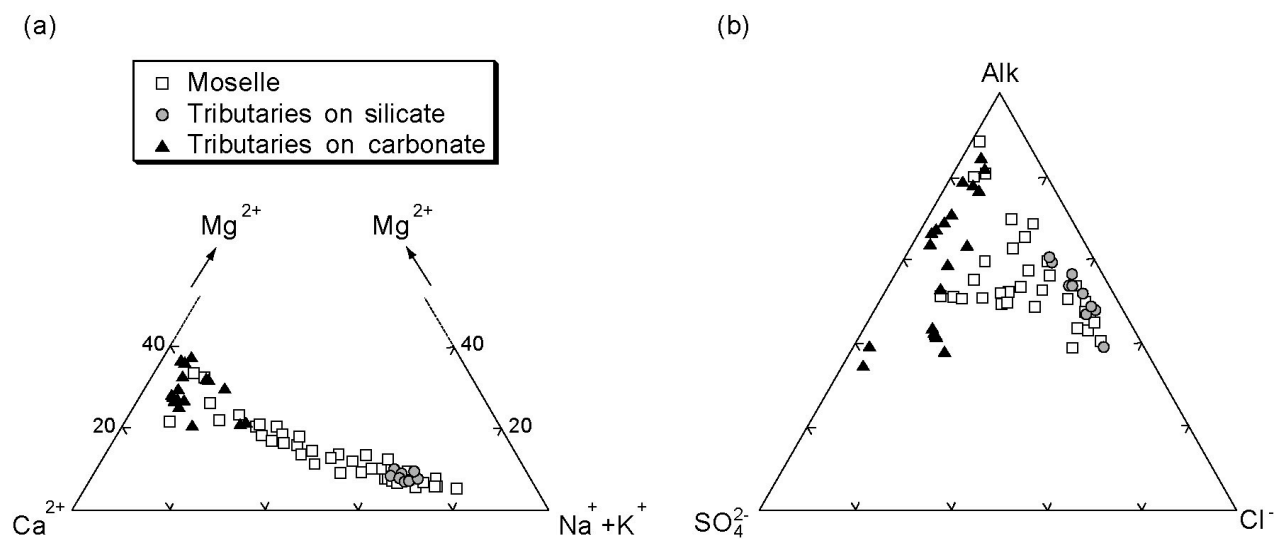


Figure IV-3: Cation (a) and anion (b) ternary diagram.

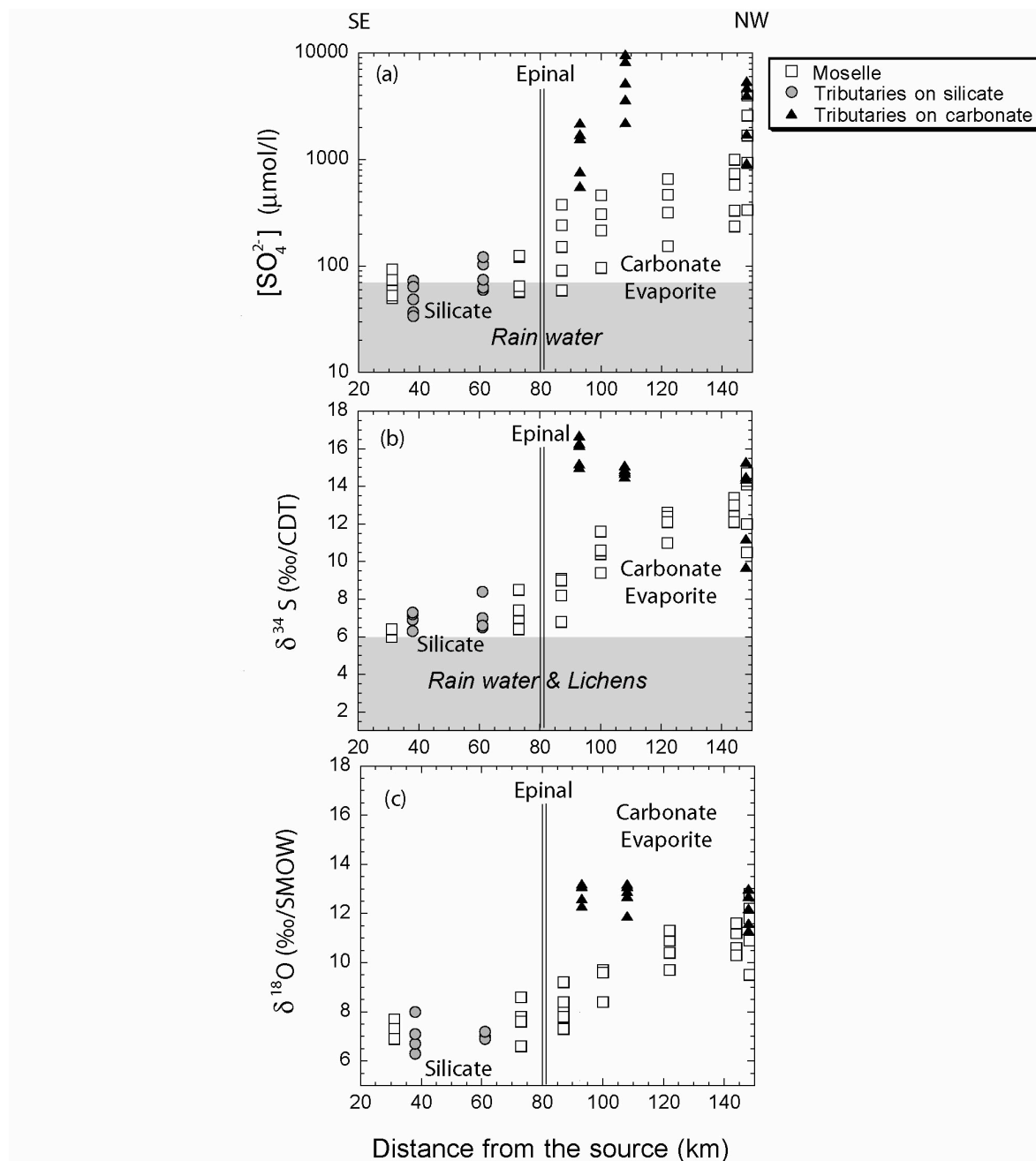


Figure IV-4: Concentration of sulfate (a), $\delta^{34}\text{S}$ values (b) and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfates (c) for points 1 to 13 sampled along the Moselle river course, during five consecutive seasons.

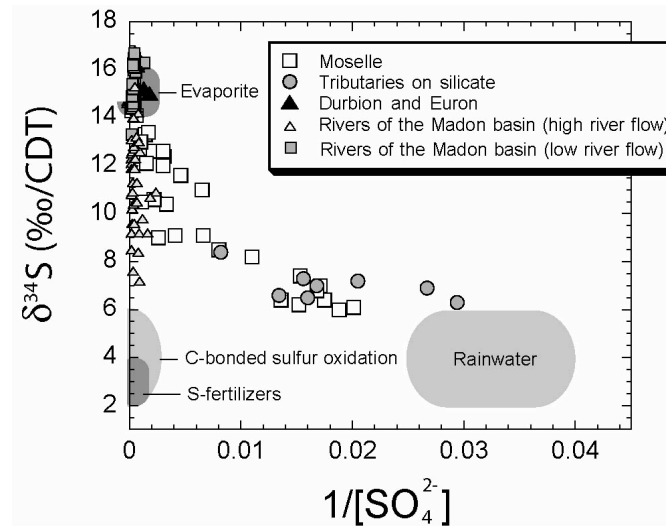


Figure IV-5: $\delta^{34}\text{S}$ values for points 1 to 13 sampled during five consecutive seasons and for four rivers situated near Mirecourt on the Madon basin (points 12 to 15) between March 2003 and March 2004. $\delta^{34}\text{S}$ values for rainwater and C-bonded sulfur endmembers, deduced from rainwater and lichens $\delta^{34}\text{S}$ values; $\delta^{34}\text{S}$ values for evaporite endmember documented for the Lower Keuper formation on the Lorraine plateau by Fanlo and Ayora (1998); $1/\text{SO}_4^{2-}$ ratio for rainwater endmember and uncertainty on $\delta^{34}\text{S}$ values, see the text.

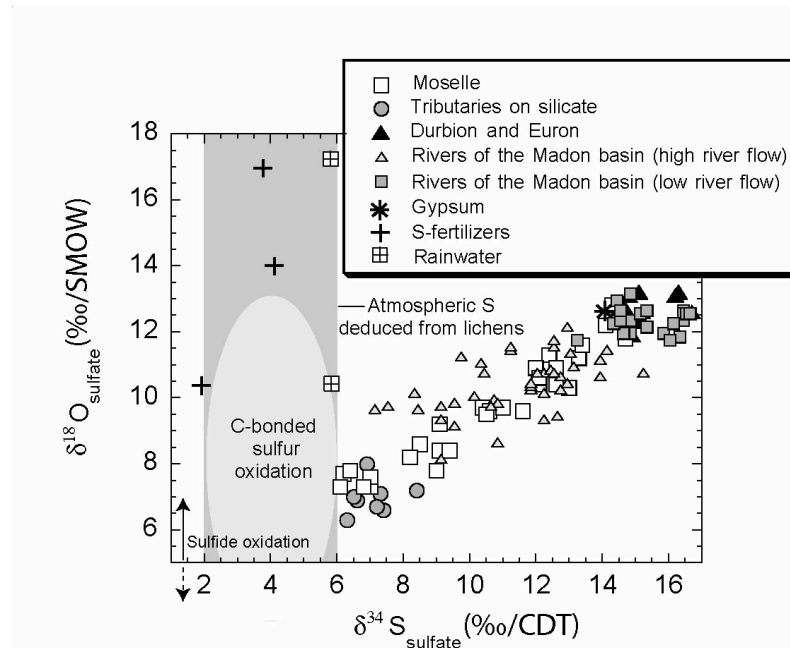


Figure IV-6: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values for river water sampled at points 1 to 13 during five consecutive seasons ; for river water sampled in four rivers situated near Mirecourt on the Madon basin (points 12 to 15) between March 2003 and March 2004; for sulfate from rainwater, gypsum and S-fertilizers. $\delta^{34}\text{S}$ values for C-bonded sulfur endmember, deduced from rainwater and lichens $\delta^{34}\text{S}$ values. $\delta^{18}\text{O}$ values predicted for C-bonded sulfur and sulfide oxidation endmember, see the text. Uncertainty, see the text.

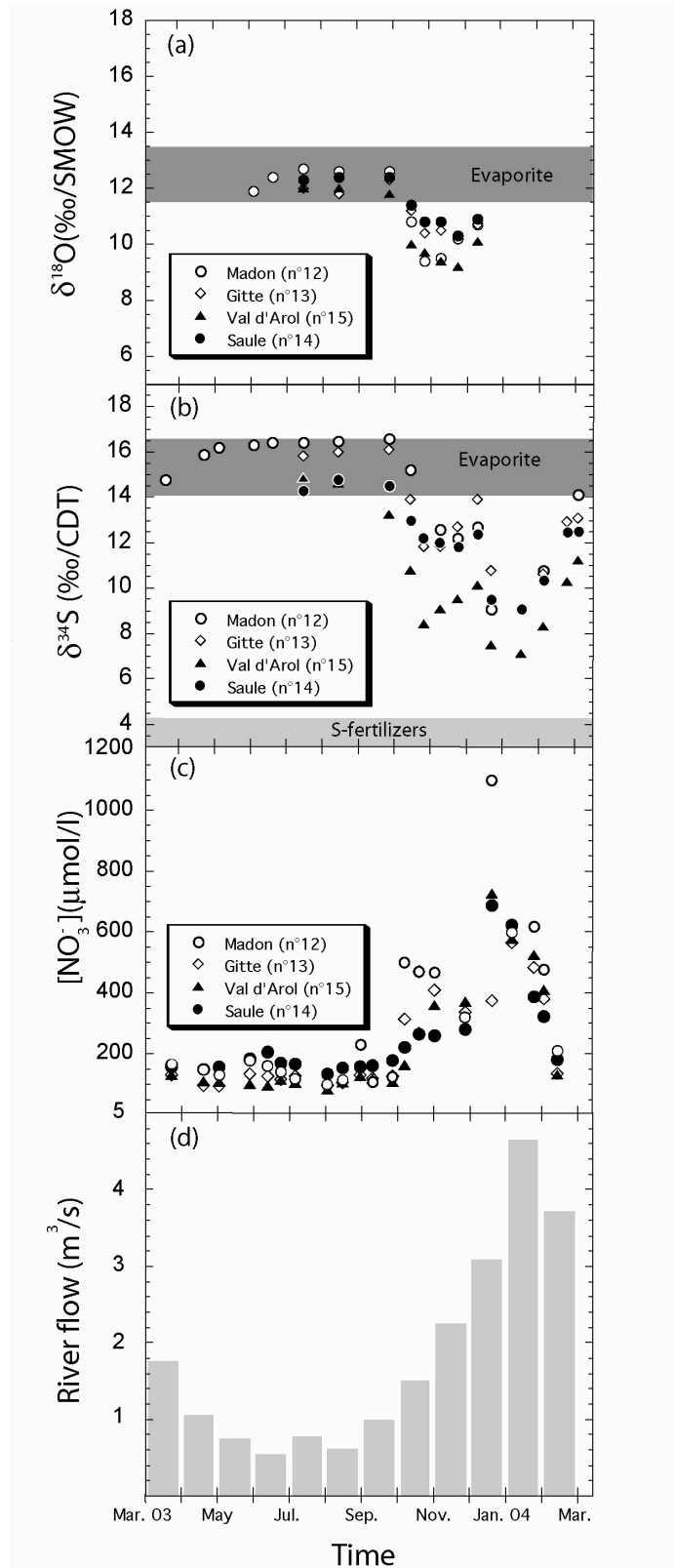


Figure IV- 7: $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate (a), $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfate (b), Nitrate concentration (c) for four rivers situated near Mirecourt on the Madon basin: Madon, Gitte, Val d'Arol and Saule between March 2003 and March 2004. Madon river flow at Mirecourt during the same period (d).

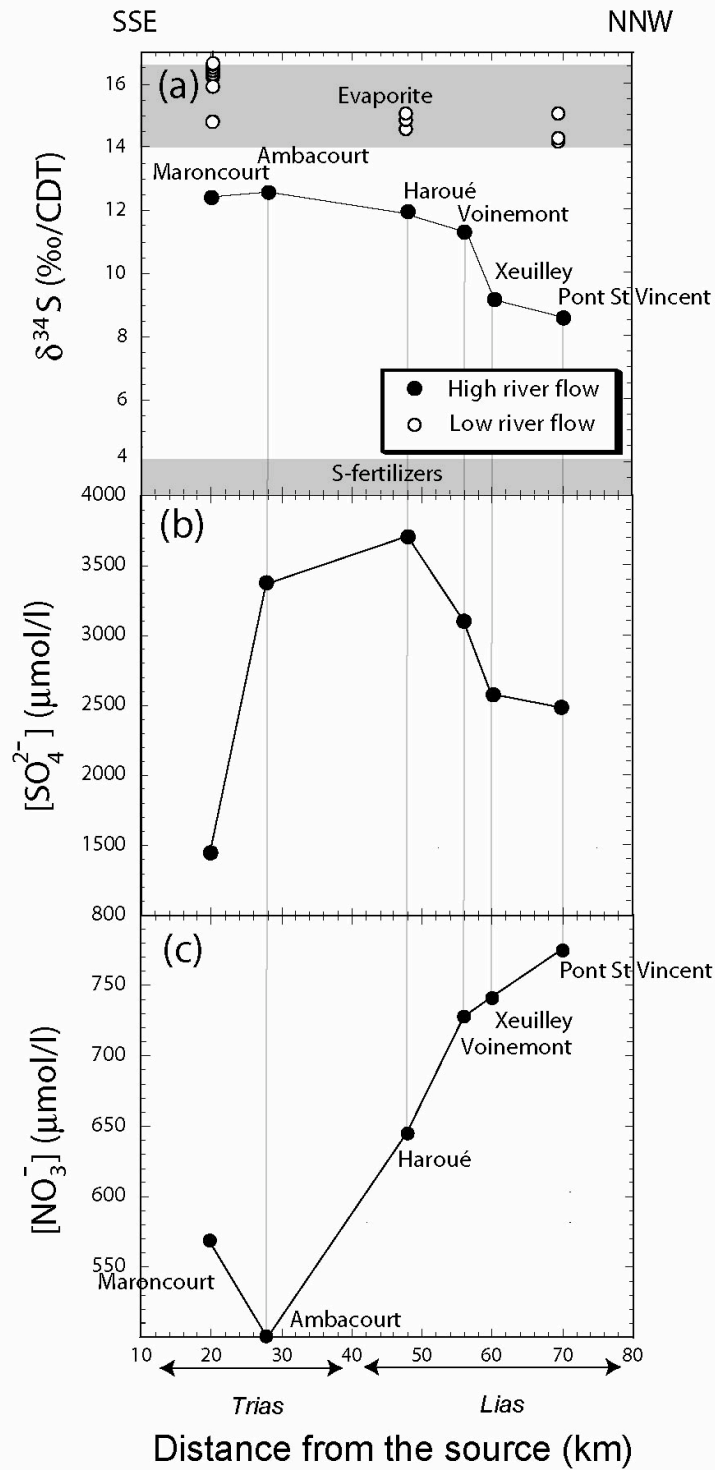


Figure IV-8: $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfate for low (April to September) and high (the 9th January 2004) river flow (a); Concentration of dissolved sulfate (b) and nitrate concentration (c) of the Madon river sampled along its course between Maroncourt and Pont St Vincent the 9th January 2004 .

5. DISCUSSION

5.1. Moselle river

Samples collected along the Moselle course have an intermediate composition between rivers draining only silicates and rivers draining carbonates and evaporites (Figure IV-5; Figure IV-6). The general trend observed on the $\delta^{34}\text{S}$ vs. $1/\text{SO}_4^{2-}$ diagram (Figure IV-5) is not fitting with a single line, suggesting that the mixing of dissolved sulfate in the Moselle river is more complicated than a simple mixing between two sources. On a $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ diagram (Figure IV-6), the Moselle river defines a general mixing trend controlled by the isotopic signature of rivers on silicate (Vologne and Moselotte) and rivers on the Lorraine plateau : the Euron, the Durbion and Madon (sampled during low river flow period). At Messein situated after the confluence of the Durbion and the Euron, 78 to 91% of the Moselle river water is supplied by the silicate part of the basin for only 20 to 40% of dissolved sulfate.

5.2. Rivers in the silicate area

Stream sulfate concentration on the silicate basin have $[\text{SO}_4^{2-}]$ between 37 and 125 $\mu\text{mol/l}$. The average (72 $\mu\text{mol/l}$) is about three times higher than rainfall concentrations (25 $\mu\text{mol/l}$ in average). Up to 38% of water may be lost by evapotranspiration (calculations for the silicate part of the basin with Meteo France data following the method described by Nédeltcheva et al. (2005)), thus between 35% and 56% of dissolved sulfate in rivers is likely coming from rainwater. $\delta^{34}\text{S}$ values observed in rainwater and in lichens (2-6‰) are slightly lower than values obtained for these river water (6-9‰)(Figure IV-5). By contrast, the range observed for $\delta^{18}\text{O}$ values (10-17‰) of sulfates in precipitations is significantly different from the range of sulfates measured in river water (6-9‰). This implies that atmospheric sulfates mix with other sources of sulfate within the basin (Figure IV-6).

A large proportion of sulfate present in surface water is likely to come from the release of precipitation sulfates stored in forest soils, mainly as carbon-bonded sulfur

(Mayer et al., 1995). The residence time of these sulfates in the soils is certainly from a year to several decades (Mayer et al., 1995; Prietzel et al., 2001; Kester et al., 2003). Thus, even if the atmospheric deposition of S in recent years considerably reduced, an immediate decrease of sulfur export to surface water from forest ecosystems is not straightforward (Mayer et al., 1995; Chen and Driscoll, 2004 ; Prietzel et al., 2004). Fractionation of sulfur isotope is not significant neither during assimilation of atmospheric sulfur as carbon-bonded sulfur nor during oxidation in sulfate (Krouse and Grinenko, 1991). Therefore, $\delta^{34}\text{S}$ values of mineralized sulfates are expected to be similar to that of initial sulfates dissolved in rainwater. As a consequence, forest soils sulfates should have an atmospheric origin and are expected to have $\delta^{34}\text{S}$ values in the range of actual atmospheric depositions (2-6‰). In contrast, $\delta^{18}\text{O}$ values of sulfates released by mineralization of carbon-bonded sulfur in forest soils are depleted in heavy isotopes by several per mil compared to atmospheric sulfates (Caron et al., 1986; Mayer et al., 1995; Kester et al., 2003). Mayer et al. (1995) document a depletion of 4 to 6‰ with respect to the $\delta^{18}\text{O}$ values of mean deposition sulfate. A depletion with the same order of magnitude on modern precipitation sulfate of the Moselle river basin (10.5-17.2‰) would lead to $\delta^{18}\text{O}$ values between 4 and 13‰ for sulfates from carbon-bonded sulfur oxidation, in the range of measured values for sulfates in rivers.

Another potential source of sulfate in the basin is igneous sulfide mineral oxidation. Since there is little or no isotopic fractionation of S isotopes during sulfide oxidation (Fry et al., 1988; Toran and Harris, 1989), dissolved sulfate keep their original S isotopic composition. Thus, $\delta^{34}\text{S}$ values of local sulfide should be comprised in the range of sulfates dissolved in surface water (6 to 9‰). This range is compatible with the range of $\delta^{34}\text{S}$ values documented in the literature for igneous sulfide mineral (-10‰ to 10‰ and an average of 0‰, Thode, 1991). Higher $\delta^{34}\text{S}$ values (6 to 9‰) compared to the value 0‰ commonly admitted for igneous sulfide mineral of primary origin imply that igneous rocks in the Vosges mountains should have integrated a component of sedimentary rocks which is compatible with the literature (Bonhomme, 1967; France-Lanord, 1982). The $\delta^{18}\text{O}$ composition of sulfate produced by sulfide oxidation is more difficult to estimate because both atmospheric oxygen and oxygen from water molecules may be involved in the oxidation process in proportions depending on reaction pathways (Taylor and Wheeler, 1984). We used the Clark and Fritz (1997) model to calculate predicted $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$

compositions coming from sulfide oxidation. In this model, we considered $\delta^{18}\text{O}$ values for ambient water comprised between -8.9 and -7.5‰, according to $\delta^{18}\text{O}$ yearly weighted average value of rainwater and $\delta^{18}\text{O}$ values of river water on the Moselle river basin (Brenot et al., submit), and a contribution of 25% to 75% of oxygen from ambient water. Based on this model, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$ values produced by sulfide oxidation are expected to be between -1 and 7‰ on the Moselle river basin.

According to these results, mixing between sulfate from precipitation water (35% and 56%) and the sulfate from carbon-bonded sulfur in soils and sulfide minerals oxidation, would explain the $\delta^{18}\text{O}$ values observed for dissolved sulfates in river water on the silicate basin. Nevertheless, isotope data are not conclusive regarding which source predominates. As sulfide minerals are only present as traces in the local formations of the silicate basin, the contribution of this source is certainly of minor importance. On the contrary, accumulation of carbon-bonded sulfur in forest soils and $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfates released in stream water by mineralization of carbon-bonded sulfur, has been locally documented by Novák et al. (2003) at a soil ecosystem scale on the Strengbach catchment (Vosges mountains). Along a soil profile, where accessory sulfides are completely leached at a very early stage of pedogenesis, Novák et al. (2003) document a $\delta^{34}\text{S}$ value of output sulfate from soil water to stream water around 4‰, similar to the actual atmospheric sulfates. The $\delta^{34}\text{S}$ values observed for river water (6-9‰) are slightly higher than sulfate from atmospheric origin (2-6‰). Contribution of sulfates from road salt with $\delta^{34}\text{S}$ value in the range of 14-16‰ (composition of evaporites from Upper Keuper formations used locally as road salt) can not explain these differences because the total amount of sulfates used per year as road salt on the basin represent less than 4% of the annual flow of dissolved sulfates of the Moselle at Epinal. Such contribution would generate maximum a 0.4‰ increase of $\delta^{34}\text{S}$ values observed for river water. Rather, the higher $\delta^{34}\text{S}$ values measured in river water could be due to the release of sulfates from C-bonded sulfur with higher $\delta^{34}\text{S}$ values than the actual atmospheric S. This assumes that $\delta^{34}\text{S}$ values of atmospheric S was higher in the past, as anthropogenic sources of sulfur over the last century could had a wide range in $\delta^{34}\text{S}$ values (-5 to +30‰, Newman et al., 1991). Sulfates from C-bonded sulfur have an important residence time in the forested soils and may have integrated an average composition of 6-9‰ in $\delta^{34}\text{S}$.

5.3. Input of evaporite sulfates

Downstream, the Moselle river water mixes with tributaries draining limestones and some evaporitic formations. Both the high sulfate concentration (from 773 $\mu\text{mol/l}$ to 9718 $\mu\text{mol/l}$) and the isotopic signature ($14.5\text{‰} < \delta^{34}\text{S} < 16.7\text{‰}$) of dissolved sulfate in the Euron and Durbion rivers suggest that these two tributaries are fed by water masses which interacted with evaporites (Figure IV-4). The S isotopic signature in the Euron river is very homogenous through time, for various river discharge ($14.5\text{‰} < \delta^{34}\text{S} < 15.1\text{‰}$) (Figure IV-4b), suggesting that sulfates are controlled by a single and isotopically homogeneous source. On the other hand, the sulfate isotopic composition of the Durbion is more variable between 15‰ and 16.7‰ (Figure IV-4b), indicating possible source change or heterogeneity. The Madon tributary integrates various lithologies and flows in an area dominated by agricultural land use. The isotopic compositions of 4 rivers ($13.2\text{‰} < \delta^{34}\text{S} < 16.6\text{‰}$ and $11.8\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 12.7\text{‰}$), during low discharge (April-September 2003) on the Madon basin, show that dissolved sulfates mainly originate from evaporite dissolution (Figure IV-6). Thus the gradual increase in concentration and isotopic composition measured in the Moselle river (Figure IV-4) clearly reflects the increasing input of sulfates coming from the dissolution of evaporites.

5.4. Influence of land use

The regular sampling of the Madon river and main tributaries over one year allowed to document the influence of land use on dissolved sulfate composition of river water. During the high discharge period (September 2003-March 2004), S isotopic composition of dissolved sulfate are significantly lower than the evaporite signature and reach values as low as 7‰ (Figure IV-7). $\delta^{18}\text{O}$ values are also lower than the evaporite composition but the decrease observed during high discharge period is less pronounced than for $\delta^{34}\text{S}$ values (Figure IV-7). Rivers on the Madon basin therefore integrate periodically another source of dissolved sulfate. The seasonality of this input highly suggests an anthropogenic origin and leaching of S-fertilizers accumulated in soils (Figure IV-5 and Figure IV-6) appears as a good candidate. This statement is based on the isotopic composition of S-fertilizers locally used (average $\delta^{34}\text{S}=3.3\text{‰}$), the agricultural practice and the land use on the Madon basin. While S-fertilizers are spread in October and in March,

their contribution appears only during the high discharge period (October 2003-March 2004) during which precipitation amount is the highest, the soils are highly leached, and the vegetation is nearly absent due to the inter-cultural season. Furthermore this period follows mineralization of organic S in soils related to intense microbial productivity favored by high temperature and high water content in soils. Later in spring, S-fertilizer leaching is reduced because the precipitation amount is less important and water availability in soils decrease due to higher vegetal productivity and higher evapotranspiration rates.

In January 2004, when the lowest values of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were recorded on the Madon basin (Figure IV-7a,b), the concentration of sulfates strongly increased between Maroncourt and Haroué while $\delta^{34}\text{S}$ values remain around 12‰, close to the evaporite range (Figure IV-8b). This shows that weathering of evaporite layers was still the dominant source of dissolved sulfates in the upper part of the Madon basin. Downstream, after the village of Haroué, the sulfate concentration decreased (Figure IV-8b) and the relative contribution of S-fertilizers clearly increased as shown by dropping $\delta^{34}\text{S}$ values (Figure IV-8a). This is consistent with a lower proportion of evaporite layers in the Trias formations and a more extensive land use for agriculture (Masutti and Benoît, personal communication).

The lowest nitrate concentrations (43 to 93 $\mu\text{mol/l}$) are observed for the Moselotte, Vologne and the upper part of the Moselle river. All these rivers mainly drain forests. Higher nitrate concentrations (101 to 390 $\mu\text{mol/l}$) are observed for tributaries draining cultivated basins (Durbion, Euron, Madon). Along the Moselle course, nitrate concentrations tend to increase with the land use. Nitrate concentrations, monitored on four rivers on the Madon basin, showed a strong increase between October 2003 and March 2004 when the river flow was the most important (Figure IV-7b,c). In January 2004, nitrate concentrations were increasing as $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfate decreased (Figure IV-8). Dissolved sulfate and nitrate on the Madon basin are therefore strongly dependent on the land use and agricultural practices.

The mass budget of S coming from S-fertilizers for the year 2003-2004 may be estimated using the isotopic composition of dissolved sulfate. The calculations were done

for the upper Madon basin (382 km²), taking the town of Mirecourt as the outlet represented by the compositions measured at Maroncourt. All the parameters used for calculations are in Table IV-6. Land use on this part of the basin has been documented by the Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), combining Geographic Information Systems (GIS) and data from the European Agricultural Common Policy 2001. Annual spreading rates of S-fertilizers used were recommended values by the local council of agriculture. According to our calculations, each year the total input of S (from S-fertilizers) is comprised between 0.4 and $1.4 \cdot 10^7$ moles per year on this sub-basin. The total dissolved sulfate flux is calculated using $[\text{SO}_4^{2-}]$ and discharge data monitored near Mirecourt. Then, using $\delta^{34}\text{S}$ mass balance we calculate the S-fertilizer proportion of this flux (Table IV-6). Assumptions are (1) that dissolved sulfates result from a simple mixing between evaporite (-16.5%) and S-fertilizer ($\delta^{34}\text{S}=3.3\%$) and (2) that S-fertilizer output occurs only between October and March. The resulting S-fertilizers leaching flux during the year 2003-2004, is between $0.5 \cdot 10^7$ and $2.2 \cdot 10^7$ moles.

Firstly, we considered a simple steady state (no S retention in the soils) during one year. Previous works (Kirchmann et al., 1996; Eriksen, 1997a,b; Knights et al., 2001) showed that the use of S-fertilizers did not have any long-term effect on agricultural soil S content. After 2-3 months, the soil organic and inorganic S content returned to concentrations prevailing before S-fertilizers applications, sulfates in excess of vegetation uptake are lost largely through leaching (Kirchmann et al., 1996; Eriksen, 1997a; Eriksen, 1997b; Knights et al., 2001). Storage of sulfur as carbon-bonded sulfur in agricultural soils only occurs with high accumulation of organic carbon and/or Fe or Al oxides. This process is not observed for local soils (Novak et al., 2001). Thus the total input of S from S-fertilizers (0.4 to $1.4 \cdot 10^7$ moles), based on agricultural practices and land-use may be directly compared to the S river output, identified as coming from S-fertilizer leaching ($0.51 \cdot 10^7$ to $2.18 \cdot 10^7$ moles). The annual budget is clearly not balanced (Output/Input = $150\% \pm 100\%$). Annual rates of S application may have been underestimated, it would be the case if the annual rate of S-fertilizers application was much more important than the values commonly recommended by the local council in agriculture. Large amounts of sulfates may also be added incidentally with non-specific S amendements like NPK amendements (Nitrogen, Phosphorus, Potassium) potentially under the form of ammonium sulfate and potassium sulfate. Nevertheless the rates of fertilizer applications taken into account in our calculations are already important as they are close to the higher published

values (17 to 92 S ha⁻¹ y⁻¹ for agricultural land, Mizota and Sasaki, 1996; Kirchmann et al., 1996; Knights et al., 2001). These results strongly suggest that over one year all sulfur from S-fertilizers amendements is exported by the river. This implies that S-fertilizers amendements in March are assimilated by the vegetation and re-mineralized in autumn. They are then leached with the October amendements during the period of high soil leaching. These results also suggest that only a low proportion of the S inputs are exported out of the system by vegetal productivity.

On this sub-basin, the maximum annual flux of sulfates coming from S-fertilizer leaching is 2.18×10^7 moles/y. It represents less than 13% of the total amount of sulfates exported per year by the Madon river at Mirecourt. Thus, on the Lorraine plateau, dissolved sulfates in rivers are mainly from natural origin, as important amount of evaporites are dissolved. In an area where evaporite rocks would be less abundant or absent, sulfates from leaching of S-fertilizers could become by far the dominant source of dissolved sulfates in river water.

6. CONCLUSIONS

The Moselle river basin is remarkable for its contrasted lithology at a small distance scale. Both the concentration of dissolved Ca, Mg, SO_4^{2-} and Sr, and the isotopic composition of dissolved sulfate in the Moselle river increase along the river course. This increase is clearly due to the change in lithology from silicate rocks upstream to carbonated platform downstream. Thanks to the isotopic composition and the concentration of dissolved sulfate in rivers on the Moselle basin, the different sources of sulfate have been identified and quantified. Upstream 35% to 56% of sulfates dissolved in river water are driven by rainwater contribution. The remaining corresponds to watershed-derived sulfate, both mineral and organic sulfur. However, in the absence of direct data on bedrock sulfur, the data are not diagnostic to quantify the two later sources. Downstream, the Moselle river mixes with tributaries draining limestones and some evaporitic layers. Both the high concentration and the isotopic signature of dissolved sulfate in the Euron and Durbion tributaries suggest that the main source of dissolved sulfate on the carbonated platform is the dissolution of Upper Triassic evaporite layers. The main Moselle's tributary on the carbonated basin, the Madon integrates various lithologies and is flowing on an area dominated by agricultural land use. On the Madon sub-basin, a clear seasonality in the sulfates inputs was observed. During high river flow period (October 2003 to March 2004), in addition to evaporite dissolution, the Madon integrates another source of dissolved sulfate identified as leached S-fertilizers. This interpretation is supported by the isotopic analysis of S-fertilizers used in this area, the nitrate concentrations monitored during nearly one year, and the agricultural practices and land use. During this period up to 60% of dissolved sulfate may be derived from leaching of S-fertilizers.

The calculated budget between annual S-fertilizers spreading and related sulfates exported by the Madon river was not balanced ($\text{Output/Input} = 150\% \pm 100\%$), suggesting that S-fertilizer spreading were more important than estimated on the base of the application rates recommended by the local council in agriculture. This budget also implies that over one year nearly all the sulfur amendements are exported as dissolved sulfates by the rivers between October and March. Thus S-amendements in October, just before the period of high soil leaching, may be useless because not assimilated by the vegetation. Furthermore, this study shows that dissolved sulfate and nitrate can be strongly dependant on land use and agricultural practices, and presents a critical issue for quality of

the rivers as water resources. Annual amount of sulfates coming from S-fertilizer leaching represent less than 13% of the total amount of sulfates exported per year by the Madon river at Mirecourt. Isotopic identification has revealed to be efficient to trace natural and anthropogenic sources of sulfate in the bassin where both sources are important.

ACKNOWLEDGEMENTS

We greatly thank the analytical assistance of C. Guilmette, D. Merlet and D. Yeghicheyan. We thank F. Masutti of the Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) for giving information about agriculture land use and practice on the Madon basin; D. Foissy (INRA) for collecting river water near Mirecourt during nearly one year. We particularly thank T. Nédeltcheva for providing estimation of ETP values on the silicate part of the Moselle river basin. We thank also N. Angeli, R. Cherrier and N. Vigier for judicious discussion about this study. This research was supported by a grant PhD-engineer (BDI) from the Region Lorraine and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). This study takes part in a multidisciplinary research program on the Moselle river (ZAM). This the CRPG contribution n°#####.

Table IV-1: Geochemical and isotopic analysis for rivers collected on the Moselle river basin during five consecutive seasons: March 2002, September 2002, January 2003, June 2003 and September 2003.

N°	River	Location	Distance to the source	Collection date	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$ ‰	Cl μmol/l	SO ₄ μmol/l	NO ₃ μmol/l	Ca μmol/l	Mg μmol/l	K μmol/l	Na μmol/l	Si μmol/l	Alk μmol/l	pH
1	Moselle	Maxomchamp	31	11/03/02	6.2	7.7	201	66	61	106	31	19	207	-	166	6.9
				18/09/02	-	-	540	93	94	217	51	38	571	92	419	6.5
				10/01/03	6.1	7.3	148	50	53	116	30	21	217	91	284	6.9
				04/05/03	6.0	-	311	53	61	165	41	24	333	73	352	6.9
4	Epinal	73	73	02/09/03	6.4	6.9	461	74	86	206	56	42	472	57	430	6.9
				11/03/02	6.4	7.8	274	57	75	117	44	33	277	-	243	7.0
				18/09/02	-	-	450	122	69	256	69	63	555	114	574	6.6
				10/01/03	7.0	7.6	172	58	72	126	43	33	249	111	331	7.0
5	Girmont	87	87	04/05/03	7.4	6.6	348	65	66	185	59	45	414	87	469	7.3
				02/09/03	8.5	8.6	625	125	61	264	79	82	736	75	631	6.8
				12/03/02	8.2	8.2	335	91	77	163	54	38	368	-	322	7.2
				18/09/02	9.1	9.2	542	243	71	423	96	75	778	122	862	7.7
7	Portieux	100	100	10/01/03	6.8	7.3	155	59	58	155	47	39	284	112	453	7.2
				04/05/03	9.1	8.4	435	151	62	312	81	56	631	98	737	7.6
				02/09/03	9.0	7.8	689	378	57	517	121	101	1073	81	1005	6.9
				18/09/02	10.4	9.7	550	307	70	572	154	77	764	-	1130	7.8
9	Bayon	122	122	10/01/03	9.4	8.4	17	96	68	269	87	41	296	113	841	7.2
				04/05/03	11.6	9.6	415	217	65	512	173	62	589	95	1172	7.7
				02/09/03	10.6	9.6	686	462	45	714	217	96	949	63	1295	7.5
				18/09/02	12.6	10.9	562	469	49	698	222	72	694	-	1106	8.4
10	Messein	144	144	10/01/03	11.0	9.7	223	154	82	372	139	48	313	117	853	7.7
				04/05/03	12.4	11.3	429	318	69	607	215	61	588	91	1228	8.4
				02/09/03	12.1	10.4	745	658	22	861	296	91	1018	40	1363	8.2
				12/03/02	12.6	10.4	339	332	93	471	202	42	327	-	712	7.8
11	Pont St Vincent	148.3	148.3	18/09/02	13.3	11.2	469	739	38	962	380	72	660	75	1468	8.5
				10/01/03	12.1	10.6	82	236	88	498	199	45	318	118	1202	7.8
				04/05/03	13.4	11.6	439	579	70	846	365	63	595	88	1483	8.6
				02/09/03	13.0	10.3	748	995	15	1166	487	100	1099	36	1768	8.2
2	Moselotte	St Amé	38	12/03/02	12.0	10.9	353	336	86	456	201	43	339	-	673	8.3
				18/09/02	14.1	12.2	893	1681	59	1987	887	100	1016	80	2609	8.2
				10/01/03	10.5	9.5	519	929	255	2913	907	70	532	119	5864	8.3
				04/05/03	14.3	12.8	1349	4012	20	4250	2427	121	1456	<LD*	5557	8.3
3	Vologne	Jarmenil	61	02/09/03	14.7	11.8	1174	2581	12	2812	1437	126	1590	29	3877	7.8
				11/03/02	6.9	8.0	225	37	41	72	36	22	228	-	166	6.9
				18/09/02	-	-	452	73	50	147	62	73	660	110	554	6.4
				10/01/03	6.3	6.3	112	34	39	78	36	20	159	89	226	6.9
6	Durbion	Pallegney	93	04/05/03	7.2	6.7	330	49	40	126	53	35	391	82	357	7.0
				02/09/03	7.3	7.1	493	64	48	153	70	59	622	90	507	7.1
				11/03/02	7.0	-	327	60	85	139	55	41	354	-	336	7.2
				18/09/02	-	-	469	104	72	252	77	57	628	129	666	7.1
8	Euron	Froville	108	10/01/03	6.5	7.0	211	63	90	147	53	36	298	131	397	7.2
				04/05/03	6.6	6.9	430	75	73	259	75	50	508	98	647	7.4
				02/09/03	8.4	7.2	644	122	52	356	103	84	758	100	873	6.7
				12/03/02	15.2	12.6	264	773	145	1754	773	65	190	-	3498	7.9
19	Madon	Pont St Vincent	148	18/09/02	16.2	13.1	334	1583	94	2728	1067	121	281	113	4493	7.6
				10/01/03	15.0	12.3	208	561	166	1813	693	71	191	133	3942	7.9
				04/05/03	16.3	13.2	296	1731	97	2708	1143	88	285	119	4317	7.9
				02/09/03	16.7	12.6	260	2206	45	3260	1320	103	332	119	4922	7.2
16	Haroué	108	108	12/03/02	14.9	11.9	468	3660	334	4599	2587	96	368	-	7047	8.2
				18/09/02	14.8	13.1	657	8360	234	6685	3923	121	618	147	4579	8.2
				10/01/03	14.5	12.9	392	2230	325	4489	2394	85	351	164	9350	8.2
				04/05/03	15.1	13.2	551	5252	183	6637	4061	129	647	129	11118	8.2
16	Haroué	108	108	02/09/03	14.7	12.7	637	9718	175	7721	5039	160	834	173	6441	7.4
				12/03/02	11.2	11.6	813	1737	250	2836	1118	69	595	-	4284	8.3
				18/09/02	14.4	13.0	1825	4712	82	4740	2167	146	1785	99	4496	8.4
				10/01/03	9.7	11.3	513	926	261	2989	936	71	533	119	6091	8.3
16	Haroué	108	108	04/05/03	14.5	12.7	1307	4040	17	4330	2499	119	1463	-	5855	8.5
				02/09/03	15.3	12.2	2006	5424	16	5079	2824	152	2165	20	5271	7.7
				18/09/02	14.8	13.2	1698	4893	91	4970	2362	133	1577	112	4889	8.2
				10/01/03	12.9	12.2	642	1319	225	3100	1264	68	648	121	6164	8.0
16	Haroué	108	108	04/05/03	15.1	12.6	1359	4182	68	5158	2688	123	1603	80	7696	8.2
				02/09/03	15.3	12.7	3045	6456	15	5939	3196	136	3131	37	5578	7.9

*Lower than the detection limit

Table IV-2: Geochemical and isotopic analyses for four rivers situated near Mirecourt: Val d'Arol, Saule, Madon and Gitte sampled between March 2003 and March 2004. Monthly river flow measured for the Madon at Mirecourt.

N°	River	Collection date	Monthly river flow*	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ulfate}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ulfate}}$	Cl	SO_4	NO_3
			m ³ /s	‰	‰			
15	Val d'Arol	15/03/03	-	-	-	416	5413	131
		01/04/03	-	-	-	432	6585	130
		30/04/03	-	-	-	435	7238	110
		14/05/03	-	-	-	429	8037	109
		11/06/03	-	-	-	426	7257	101
		27/06/03	-	-	-	506	7785	95
		09/07/03	-	-	-	355	6543	114
		22/07/03	14.8	12.0	-	482	8913	105
		20/08/03	14.6	12.0	-	550	10437	82
		03/09/03	-	-	-	585	10040	106
		18/09/03	-	-	-	486	11203	125
		30/09/03	13.2	11.8	-	401	10133	117
		18/10/03	10.7	10.0	-	416	11143	107
		29/10/03	8.4	9.7	-	492	10984	163
		11/11/03	9.1	9.4	-	462	8919	273
		25/11/03	9.5	9.2	-	429	7287	359
		11/12/03	10.1	10.1	-	423	7245	372
		23/12/03	7.5	9.8	-	380	4167	726
		16/01/04	7.1	9.7	-	239	1219	577
		03/02/04	8.3	10.2	-	290	1444	525
		23/02/04	10.3	11.1	-	340	3401	410
		03/03/04	11.2	11.5	-	347	4503	273
14	Saule	15/03/03	-	-	-	401	1283	181
		01/04/03	-	-	-	401	1470	158
		30/04/03	-	-	-	431	1730	149
		14/05/03	-	-	-	434	1983	156
		11/06/03	-	-	-	397	9814	184
		27/06/03	-	-	-	377	9872	206
		09/07/03	-	-	-	363	9835	170
		22/07/03	14.3	12.3	-	479	10154	166
		20/08/03	14.8	12.4	-	352	11134	134
		03/09/03	-	-	-	361	10577	154
		18/09/03	-	-	-	377	10989	153
		30/09/03	14.5	12.4	-	386	10806	161
		18/10/03	13.0	11.4	-	402	11216	178
		29/10/03	12.2	10.8	-	414	10804	221
		11/11/03	12.0	10.8	-	414	9818	265
		25/11/03	11.8	10.3	-	368	8924	260
		11/12/03	12.4	10.9	-	380	8589	281
		23/12/03	9.5	9.9	-	284	3002	687
		16/01/04	9.1	9.8	-	248	1279	623
		03/02/04	10.4	10.8	-	288	1708	387
		23/02/04	12.5	11.6	-	355	4721	323
		03/03/04	12.5	11.8	-	352	5728	298
12	Madon	15/03/03	1.76	15.3	-	411	2653	209
		01/04/03	1.05	14.8	-	456	3433	162
		30/04/03	1.05	15.9	-	475	3752	149
		14/05/03	0.75	16.2	-	492	812	135
		11/06/03	0.55	16.3	11.9	298	2549	180
		27/06/03	0.55	16.4	12.4	290	2991	158
		09/07/03	0.78	16.4	12.7	294	2565	145
		22/07/03	0.78	16.4	12.6	277	3157	120
		20/08/03	0.56	16.5	12.6	261	2999	97
		03/09/03	0.80	-	-	280	3141	110
		18/09/03	0.80	-	-	367	3274	241
		30/09/03	0.80	16.6	12.6	243	3135	110
		18/10/03	1.14	15.2	10.8	279	2584	130
		29/10/03	1.14	12.2	9.4	404	3067	499
		11/11/03	1.47	12.6	9.5	331	2764	471
		25/11/03	1.47	12.2	10.2	310	2392	467
		11/12/03	1.81	12.7	10.7	283	2375	319
		23/12/03	1.81	9.1	8.2	231	648	1100
		16/01/04	13.90	-	-	199	331	600
		03/02/04	5.53	10.8	8.7	259	438	619
		23/02/04	5.53	12.5	10.8	281	1158	477
		03/03/04	-	14.1	11.5	277	1435	307
13	Gitte	15/03/03	-	-	-	329	1045	135
		01/04/03	-	-	-	340	1287	132
		30/04/03	-	-	-	333	1262	96
		14/05/03	-	-	-	318	1255	94
		11/06/03	-	-	-	368	2763	133
		27/06/03	-	-	-	389	2763	127
		09/07/03	-	-	-	807	2857	115
		22/07/03	15.8	12.0	-	730	2143	126
		20/08/03	16.0	11.8	-	415	2831	96
		03/09/03	-	-	-	452	3581	106
		18/09/03	-	-	-	470	4371	127
		30/09/03	16.1	12.3	-	438	4223	119
		18/10/03	13.9	11.2	-	412	3902	127
		29/10/03	11.8	10.4	-	533	3597	314
		11/11/03	11.8	10.5	-	370	2821	470
		25/11/03	12.7	10.3	-	483	3314	408
		11/12/03	13.9	10.7	-	457	3635	337
		23/12/03	10.8	9.9	-	1690	5039	3750
		16/01/04	-	-	-	266	548	565
		03/02/04	10.6	9.8	-	342	565	484
		23/02/04	12.9	10.5	-	359	1433	381
		03/03/04	13.1	11.0	-	346	1798	335

* Monthly river flow measured at Mirecourt

Table IV-3: Geochemical and isotopic analyses for the Madon collected along its course the 9th January 2004.

N°	Location	Distance to the source	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$	Cl	SO ₄	NO ₃	Ca	Mg	K	Na	Si	S-fertilizers*
			‰	‰	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	μmol/l	%
12	Maroncourt	20	12.4	10.2	516	1453	569	2599	1040	104	320	89	28
16	Ambacourt	28	12.6	11.0	795	3373	501	4104	1907	95	565	84	27
17	Haroué	48	11.9	11.2	1237	3713	645	4175	2023	93	1151	90	32
18	Voinemont	56	11.3	10.9	1127	3102	728	3894	1784	94	1063	82	37
19	Xeuilley	60	9.2	10.4	1048	2570	741	3642	1499	107	981	73	54
20	Pont St Vincent	70	8.6	10.5	1120	2495	775	3610	1456	106	1033	72	58

* Calculated with $\delta^{34}\text{S}=3.3\text{‰}$ for S-fertilizers and $\delta^{34}\text{S}=16.0\text{‰}$ for evaporite contribution.

Table IV-4: Geochemical and isotopic analysis for rainwater collected on the Moselle river basin.

Location	Collection date	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$	Cl	SO ₄	NO ₃
		‰	‰	μmol/l	μmol/l	μmol/l
Nancy	march 2004	5.8	17.2	27	14	37
Vosges	july 2004	4.6	10.5	23	16	32
Mirecourt	22/10/03	-	-	3	14	17
	30/10/03	-	-	21	70	64
	04/11/03	-	-	12	17	16
	15/12/03	-	-	24	45	30
	26/12/03	-	-	25	11	35
	13/01/04	-	-	39	6	8

Table IV-5: Geochemical analysis and $\delta^{34}\text{S}$ values of total S content of lichens sampled in the Vosges mountains.

Species	Altitude m	N %	C %	C/N	H %	S ppm	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$ ‰	2σ ‰	N*
mixed	320	1.3	43.6	35	5.9	1220	3.0	1.2	3
Evernia sp.	430	1.0	45.1	44	6.2	831	1.7	1.3	6
Evernia sp.	560	1.4	45.7	32	6.2	1029	1.8	1.0	6
Evernia sp.	700	1.4	45.4	32	6.2	1026	2.2	1.6	3
Evernia sp.	855	1.4	46.1	34	6.3	958	3.0	0.4	6
Usnea sp.	900	0.7	44.1	62	6.0	835	2.9	0.8	6
Evernia sp.	1050	1.4	50.3	33	6.2	980	5.2	1.0	3
Evernia sp.	1300	1.6	48.0	30	6.4	1082	5.8	0.6	3

N*: Number of replicates

Table IV-6: Mass budget of elemental sulfur coming from S-fertilizers on the upper part of the Madon basin.

Input	Value	Min	Max
Surface of the basin	382 km ²		
Surface of application of S-fertilizers		22%	36%
Mirecourt as the outlet		22%	31%
Maroncourt as the outlet (GIS mapping)		26%	36%
Annual rate of S-fertilizers (recommended by the local council in agriculture)	42 kg S ha ⁻¹ y ⁻¹	82.5 kg S ha ⁻¹ y ⁻¹	
Total input per year in moles of S	0.44*10 ⁷	1.41*10 ⁷	
Output	Value	Min	Max
S-fertilizers isotopic signature	δ ³⁴ S = 3.3‰		
Evaporite isotopic signature		δ ³⁴ S =14.0‰	δ ³⁴ S = 16.5‰
Madon river isotopic signature	Uncertainty on δ ³⁴ S _{sulfate} measurement is 0.3‰		
	Sampling date	δ ³⁴ S _{sulfate} (‰)	SO ₄ (μmol/l)
			Flow (m3/s)
			Calculated contribution of S-fertilizers (%)
			Min (c)
			Max (d)
			Output per month (moles of S)
			Min
			Max
			taking (b)and (c) hypothesis
			taking (b) and (d) hypothesis
	18/10/03	15.2	2584
	29/10/03	12.2	3067
	11/11/03	12.6	2764
	25/11/03	12.2	2392
	11/12/03	12.7	2375
	23/12/03	9.1	648
	16/01/04	-	331
	03/02/04	10.8	438
	23/02/04	12.5	1158
	03/03/04	14.1	1435

(a) Average monthly river flow measured at Mirecourt and mean S-fertilizer contribution calculated per month.

(b) River flow measured and S-fertilizer contribution measured at Mirecourt the day of sampling.

(c) Minimal contribution of S-fertilizers calculated with $\delta^{34}\text{S}=14\text{‰}$ for the evaporite end-member and an overall uncertainty of $+0.3\text{‰}$ on the $\delta^{34}\text{S}$ values measured at Maroncourt.

(d) Maximal contribution of S-fertilizers calculated with $\delta^{34}\text{S}=16\text{‰}$ for the evaporite end-member and an overall uncertainty of -0.3‰ on the $\delta^{34}\text{S}$ values measured at Maroucnort.

* Mean value of the contribution calculated for the 23/12/03 and the 03/02/04

REFERENCES

- Baddeley M.S., Ferry B.W. and Finegan E.J. (1973). Sulphur dioxide and respiration in lichens. In: Ferry B.W., Baddeley M.S. and Hawksworth D.L. (Eds.), *Air Pollution and Lichens*. Athlone Press, London, 213-229.
- Berner K.E. and Berner R.A. (1996). *Global Environment - Water, Air, and Geochemical Cycles*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 376 p.
- Berner Z. A., Stüben D., Leosson M. A. and Klinge H. (2002) S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Applied Geochemistry* **17**, 1515-1528.
- Bonhomme M. (1967). Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bull. Carte Géol. Als. Lorr.* 20, 101-106.
- Buzek J., Cerny J. and Sramek A.G.(1991). Sulphur isotope studies of atmospheric S and the corrosion of monuments in Praha, Czechoslovakia. In: Krouse, H.R, Grinenko V.A. (Eds.), *Stables Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the environment*. SCOPE 43. Wiley, Chichester, 399-404.
- Caron F., Tessier A., Kramer J.R., Schwarcz H.P. and Rees C.E. (1986). Sulfur and oxygen isotopes of sulfate in precipitation and lakewater, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry* **1**, 601-606.
- Chen L. and Driscoll C.T. (2004). Modeling the response of soil and surface waters in the Adirondack and Catskill regions of New York to changes in atmospheric deposition and historical land disturbance. *Atmospheric environment* **38**, 4099-4109.
- Clark I.D. and Fritz P. (1997). *Ground Quality in Environmental Isotopes in Hydrology*. CRC Press/Lewis Publishers, 328 p.

- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. and Zak I. (1980). The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfates and their mutual interpretation. *Chemical Geology* **28**, 199-260.
- Cortecchi G., Dinelli E., Bencini A., Adorni-Braccesi A. and La Ruffa G. (2002) Natural and anthropogenic SO₄ sources in the Arno river catchment, northern Tuscany, Italy: a chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry* **17**, 79-92.
- Dadi S. (1991) Qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau du district de l'agglomération nancéienne. Analyse des données pour la période 1973-1988. PhD Thesis. INPL Nancy. 214 p.
- Diren Lorraine (2005). Banque HYDRO. hydro.rnde.tm.fr
- Dogramaci S.S., Herczeg A.L., Schiff S.L. and Bone Y. (2001). Controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfate in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes. *Applied Geochemistry* **16**, 475-488.
- Doucet F.J. and Carignan J. (2001). Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. *Atmospheric Environment* **35**, 3681-3690.
- Douglas T.A., Chamberlain C.P. and Blum J.D. (2002). Land use and geologic controls on the major elemental and isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) geochemistry of the Connecticut River watershed, USA. *Chemical Geology* **189**, 19-34.
- Edmond J.M., Palmer M.R., Measures C.I., Brown E.T. and Huh Y. (1996). Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 2949-2976.
- Eriksen J. (1997a). Sulphur cycling in danish agricultural soils: organic s fractions. *Soil Biology & Biochemistry* **29**, 1371-1377.

- Eriksen J. (1997b). Sulphur cycling in danish agricultural soils: inorganic sulphate dynamics and plant uptake. *Soil Biology & Biochemistry* **29**, 1379-1385.
- Evans A.N.G (1996). Characterizing atmospheric sulphur using lichen and rain in eastern Newfoundland. BSc thesis, Memorial University of Newfoundland, Canada.
- Fanlo I. and Ayora C. (1998). The evolution of the Lorraine evaporite basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean. *Chemical Geology* **146**, 135-154.
- France-Lanord (1982). Utilisation d'un litage magmatique pour la datation Rb-Sr du granite des Crêtes. DES Sciences Naturelles. Nancy I. 28 p.
- Fry B., Ruf W., Gest H. and Hayes J.M. (1988). Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O₂ in aqueous solution. *Chemical Geology* **73**, 205-210.
- Gagny C. (1959) Contribution à l'étude des granites de l'association des crêtes dans le bassin de la haute Moselle. PhD thesis. Paris. 83 p.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999). Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* **159**, 31-60.
- Gieseemann A., Jäger H.-J., Norman A.L., Krouse H.R., and Brand W.A. (1994). On-line sulfur-isotope determination using an Elemental Analyzer coupled to a Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **66**, 2816-2819.
- Ingri J., Torssander P., Andersson P.S., Mörtz C.-M and Kuskabe M. (1997). Hydrogeochemistry of sulfur isotopes in the Kalix River catchment, northern Sweden. *Applied Geochemistry* **12**, 483-496.
- Jung J.(1927) Contribution à la géologie des Vosges Hercyniennes d'Alsace. *Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 2, 481 p.

- Kester C. L, Baron J.S. and Turk J.T. (2003). Isotopic study of sulfate sources and residence times in a subalpine watershed. *Environmental Geology* **43**, 606-613.
- Kirchmann H., Pichmayer F., Gerzabek M.H. (1996). Sulfur balances and sulfur-34 abundance in a long-term fertiliser experiment. *Soil Science Society of America Journal* **60**, 174-178.
- Knights J.S., Zhao F.J., McGrath S.P. and Magan N. (2001). Long-term effects of land use and fertiliser treatments on sulphur transformations in soils from the Broadbalk experiment. *Soil Biology & Biochemistry* **33**, 1797-1804.
- Koziet J. (1997). Isotope Ratio Mass Spectrometric Method for On-line Determination of Oxygen 18 in Organic matter. *Journal of Mass Spectrometry* **32**, 103-108.
- Krouse H.R. (1977). Sulphur isotope abundance elucidate uptake of atmospheric emissions by vegetation. *Nature* **265**, 45-46.
- Krouse H. R. and Grinenko V.A. (1991) Stables Isotopes. Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. SCOPE 43, Wiley, Chichester, U.K., 440 p.
- Krouse H. R., Stewart J.W.B. and Grinenko V.A. (1991). Pedosphere and biosphere. In: Krouse H. R. and Grinenko V.A. (Eds.), Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. SCOPE 43, Wiley, Chichester, U.K., pp. 267-306.
- Lee E. S. and Krothe N. C. (2003). Delineating the karstic flow system in the upper Lost River drainage basin, south central Indiana: using sulphate and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ as tracers. *Applied Geochemistry* **18**, 145-153.
- Mayer B., Fritz P., Prietzel J. and Krouse H.R. (1995). The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. *Applied Geochemistry* **10**, 161-173.
- Mektiyeva V.L. Gavrilov E.Y. and Pankina R.G. (1976). Sulphur isotopic composition in land plants. *Geochemistry International* **13**, 85-88.

- Meybeck M. (1984). Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. PhD thesis. Paris 6. 493 p.
- Millot R., Gaillardet J. Dupré B. and Allègre C. J. (2003). Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1305-1329.
- Mizota C. and Sasaki A. (1996). Sulfur isotope composition of soils and fertilizers: Differences between Northern and Southern Hemispheres. *Geoderma* **71**, 77-93.
- Mizutani Y. and Rafter T.A. (1969). Isotopic composition of sulphate in rain water, Gracefield, New Zealand. *New Zealand Journal of Science* **12**, 69-80.
- Moncaster S.J., Bottrell S.H., Tellam J.H., Lloyd J.W. and Konhauser K.O. (2000). Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *Journal of Contaminant Hydrology* **43**, 147-163.
- Morrison J., Fourel F. and Churchman D. (2000). Isotopic sulphur analysis by continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS). Micromass Application Note AN509.
- Nédeltcheva T., Piedallu C., Gégout J.-C., Stussi J.-M., Boudot J.-P., Angéli N. and Dambrine E. (2005). Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges mountains, North eastern France). *Chemical Geology* in press.
- Newman L., Krouse H.R. and Grinenko V.A. (1991). Sulphur isotope variations in the atmosphere. In: Krouse, H.R, Grinenko V.A. (Eds.), *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the environment*. SCOPE 43. Wiley, Chichester, 1-26.
- Novak S.M., Portal J.-M. and Schiavon M. (2001). Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* **42**, 235-244.

- Novák M., Buzek F., Harrison A.F., Prechová E., Jacková I and Fottová D. (2003). Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of $\delta^{34}\text{S}$ as a tracer. *Applied Geochemistry* **18**, 765-779.
- Nriagu J.O. and Coker R.D. (1978). Isotopic composition of sulphur in precipitation within the Great Lakes Basin. *Tellus* **30**, 367-375.
- Ohizumi T. Fukuzaki N. and Kusakabe M. (1997). Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the sea of Japan. *Atmospheric Environment* **13**, 1339-1348.
- Panettiere P., Cortecchi G., Dinelli E., Bencini A. and Guidi M. (2000). Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy. *Applied Geochemistry* **15**, 1455-1467.
- Pawellek F., Frauenstein F. and Veizer J. (2002). Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3839-3854.
- Periaux J. (1961). Contribution à la géologie des Vosges gréseuses. *Mém. Ser. Carte géol. Als-Lorr.*, 18, 236p.
- Prietzl J., Weick C., Korintenberg J., Seybold G., Thumerer T. and Treml B. (2001). Effects of repeated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ application on sulfur pools in soil, soil microbial biomass, and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest/Germany. *Plant and Soil* **230**, 287-305.
- Prietzl J., Mayer B. and Legge A.H. (2004). Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada). *Environmental pollution* **132**, 129-144.
- Probst A., El Dh'mari A., Aubert D., Fritz B. and McNutt R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* **170**, 203-219.

- Querol X., Alastuey A., Chaves A., Spiro B., Plana F. and Lopez-Soler A. (2000). Sources of natural and anthropogenic sulphur around the Teruel power station, NE Spain. Inferences from sulphur isotope geochemistry. *Atmospheric Environment* **34**, 333-345.
- Richardson D.H.S. (1992). Pollution Monitoring with Lichens. Richmond Publishing.
- Robinson B.W. and Bottrell S.H. (1997). Discrimination of sulfur sources in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes. *Applied Geochemistry* **12**, 305-319.
- Suhardi (1989). Importance du soufre organique du sol dans la nutrition soufrée du blé (*Triticum aestivum* L.). PhD Thesis. INPL Nancy. 147 p.
- Taylor B.E. and Wheeler M. C. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2669-2678.
- Thode H.G. (1991). Sulfur isotopes in nature and the environment: an overview. In: Krouse, H.R, Grinenko V.A. (Eds.), *Stables Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the environment*. SCOPE 43. Wiley, Chichester, 1-26.
- Toran L. and Harris R. F. (1989). Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2341-2348.
- Trust B.A. and Fry B. (1992). Stable sulphur isotopes in plants: a review. *Plant, Cell and Environment* **15**, 1105-1110.
- Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik-Le Caz M., Le Cornec F., Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Henin O., De Kersabiec A.M., Mace J., Marin L., Morin N., Petitjean P. and Serrat E. (2001). A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter* **25**, 465-474.

Yun M., Wadleigh M.A. and Pye A. (2004). Direct measurement of sulphur isotopic composition in lichens by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Chemical Geology* **204**, 369-376.

Wadleigh M.A. and Blake D.M. (1999). Tracing sources of atmospheric sulphur using epiphytic lichens. *Environmental Pollution* **106**, 265-271.

CHAPITRE 5

ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN

Mg SUR LE BASSIN LITHOLOGIQUEMENT CONTRASTE DE LA

MOSELLE AMONT

Poursuivant notre étude nous avons analysé la composition isotopique en Sr des eaux de rivières afin de contraindre encore davantage l'origine des éléments dissous sur le bassin versant de la Moselle. Fort de ces connaissances, il nous a été possible d'étudier les potentialités des isotopes du Mg par une étude systématique de la composition isotopique en Mg dans des eaux de rivières, des roches et des sols sur le bassin versant de la Moselle. Les résultats de cette étude sont présentés ici sous la forme d'un article rédigé en anglais, à soumettre à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Les compositions isotopiques en Mg reportées dans ce travail constituent parmi les premières valeurs mesurées pour le Mg dissous dans des eaux de rivières et des sols.

Les résultats obtenus sur la composition isotopique en Sr ont permis d'identifier clairement deux pôles sources de Sr : le Sr provenant de l'altération des silicates représenté par la composition $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la Moselle à Epinal ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7149$, pôle silicate) et le Sr provenant de la dissolution de carbonates et d'évaporites représenté par la composition $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Madon à Pont Saint Vincent ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7083$, pôle carbonate/éaporite). La composition isotopique en Sr des eaux de la Moselle ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7083$ à $0,7142$) correspond à un simple mélange de Sr provenant du pôle silicate et du pôle carbonate/éaporite, témoignant de la relative simplicité du système étudié.

Des sols et des roches, représentatifs des principales lithologies drainées par ces rivières, ont été analysés en éléments majeurs et traces et en composition isotopique de Mg. Les eaux de rivières drainant uniquement des silicates ($\delta^{26}\text{Mg}=-1,2$ à $-0,7\text{‰}$) présentent un appauvrissement systématique en isotopes lourds par rapport à la fois aux roches ($\delta^{26}\text{Mg}=0,2$ à $0,9\text{‰}$) et aux sols silicatés ($\delta^{26}\text{Mg}=0,4$ à $1,7\text{‰}$). Ce résultat suggère un fractionnement isotopique du Mg lors de l'altération des roches ou/et lors de la formation d'argiles secondaires. Les concentrations en éléments majeurs et les compositions isotopiques en Sr de la phase dissoute des rivières suggèrent que les différences de valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ observées entre les rivières drainant uniquement des silicates peuvent être attribuée à l'altération de différentes lithologies suivant le sous bassin versant considéré.

Les eaux de rivières drainant uniquement des carbonates et des évaporites ($\delta^{26}\text{Mg}=-1,6$ à $-1,2\text{‰}$) ont des valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ incluses dans la gamme de composition des roches et des sols du plateau lorrain ($\delta^{26}\text{Mg}=-4,5$ et $4,5\text{‰}$). Les rapports Ca/Mg (1 à 3) et

Ca/Sr (82 à 398) des rivières drainant des carbonates et des évaporites comparés aux rapports Ca/Mg (21 et 59) et Ca/Sr (452 à 2195) des calcaires illustrant la variabilité chimique du plateau Lorrain et des sédiments du Madon, ont mis en évidence un excès important de Mg et un excès de Sr par rapport au Ca, si l'on considère que la mise en solution de la phase carbonatée des calcaires est congruente. Parmi tous les processus envisagés pour expliquer cet excès, seule la perte de Ca dissous par précipitation de calcite peut rendre compte à la fois des valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ et du fractionnement chimique des éléments Ca et Mg observés entre les roches et la phase dissoute des rivières du plateau lorrain.

Les compositions isotopiques du Mg dissous des rivières drainant uniquement des silicates ($\delta^{26}\text{Mg}=-1,2$ à $-0,7\text{‰}$) et des rivières drainant des carbonates et des évaporites ($\delta^{26}\text{Mg}=-1,6$ à $-1,2\text{‰}$) sont significativement différentes et bien corrélées avec les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Sr/Mg, indices utilisés classiquement dans la littérature pour distinguer les éléments dissous provenant de l'altération des silicates et des carbonates. L'utilisation des isotopes du Mg comme traceurs de la source de Mg dissous dans les rivières apparaît donc prometteuse. Cependant la gamme de valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ observée entre les rivières drainant des roches silicatées et celles drainant le plateau lorrain est faible compte tenu de l'incertitude à $0,25\text{‰}$ sur les mesures.

Mg isotope systematics on the lithologically contrasted Moselle river basin, France

Agnès Brenot *, Christophe Cloquet, Nathalie Vigier, Jean Carignan and Christian France-Lanord

CRPG, Centre de Recherches Pétrologiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

* corresponding author: brenot@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords: Mg isotopes, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, chemical weathering, silicate, carbonate, Mg excess.

ABSTRACT

This study investigates, on the Moselle river basin (northeastern France), the potential of Mg isotopes to trace weathering processes. This basin is remarkable for its very contrasted lithology at a small distance scale, silicates upstream and carbonates/evaporites downstream on the Lorraine plateau. Major, trace elements and Sr isotopic composition of the dissolved load in the rivers of the Moselle basin suggested three end-members: silicates, carbonates/evaporites and some anthropogenic inputs for Cl and Na. Upstream the Moselle river and tributaries flowing on silicate rocks yielded radiogenic Sr isotopic compositions ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7128$ to 0.7174). Downstream, the Sr isotopic composition of the Moselle river is less radiogenic (down to 0.70824), where the river drains sedimentary rocks.

Mg in river waters draining silicates is systematically depleted in ^{26}Mg ($\delta^{26}\text{Mg} = -1.2$ and -0.7‰) relative to corresponding rocks and soils ($\delta^{26}\text{Mg} = 0.2$ and 1.7‰), suggesting that isotope fractionation occurred during weathering and/or formation of secondary clay minerals. On the Lorraine plateau, tributaries flowing on sedimentary rocks display low Ca/Mg molar ratio (1.5 to 3.2) and Ca/Sr molar ratio (82 to 398) when compared to the chemical composition of typical carbonate rocks of the Lorraine plateau. This Mg and Sr excess in river water is already documented in the literature for rivers world wide and does not appear as an isolate case. $\delta^{26}\text{Mg}$ values of dissolved Mg in rivers flowing on sedimentary rocks (-1.6 to -1.1‰) are comprised in the range of limestone samples on the Lorraine plateau (-4.5 and -0.5‰), but are significantly lower than $\delta^{26}\text{Mg}$ value of local dolostone (1.4‰). Thus dolostone rocks are not the dominant source of Mg on the basin. Removal of Ca by calcite precipitation is the most likely process on the Moselle river basin to explain Mg and Sr excess. On the Moselle river basin, even if the difference between $\delta^{26}\text{Mg}$ values for rivers draining silicates ($\approx -0.8\text{‰}$) and $\delta^{26}\text{Mg}$ values for rivers draining carbonates/evaporites ($\approx -1.5\text{‰}$) is small, clear correlations with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and Sr/Mg ratio have been highlighted and suggest that Mg may be a meaningful tracer of sources of dissolved Mg in river water.

1. INTRODUCTION

With regard to long term CO₂ uptake, silicate weathering reactions present a significant sink for atmospheric CO₂ (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983). Determining the relative proportion of silicate and carbonate weathered is thus of primary importance to understand the atmospheric CO₂ consumption rates (Galy and France-Lanord, 1999; Millot et al., 2003). Many studies used the Ca/Na, Ca/Sr ratios and Sr isotope composition of rivers and sediments to partition stream water solute fluxes derived from silicate vs. carbonate weathering (Wadleigh et al., 1985; Galy et al., 1999; English et al., 2000). This approach assumes that carbonate weathering flux is directly correlated to the composition of carbonate bedrock, in other words that carbonate dissolution is considered to occur congruently, and then dissolved Ca, Sr and Mg have a conservative behaviour during riverine transport. Nevertheless, some studies documented significant excess of dissolved Mg and Sr relative to Ca in comparison to the chemical composition of limestones present in the basin (Kotarba et al., 1981; Sarin et al., 1989; Galy et al., 1999; Jacobson et al., 2002). Most of these studies suggested that excess of dissolved Mg and Sr may result from the recrystallisation of calcite or gypsum from saturated surface waters. In such environment, dissolved Ca has a non-conservative behaviour. On the other hand, excess in dissolved Sr and particularly in Mg could result from dolostone dissolution or any other Sr-Mg-rich rocks such as evaporite formations.

In the last few years, new generation of ICP-MS allowed the development of isotopic measurements for various elements (Luais et al., 1997; Marechal et al., 1999; Rehkamper and Halliday, 1999; Tomascak et al., 1999). This analytical improvement opened a new way for studying geological processes by improving measurement precisions for many elements including Mg (Halicz et al., 1999; Zhu et al., 2000; Barling et al., 2001; Rouxel et al., 2002; Beard et al., 2003; Cardinal et al., 2003; Pistiner and Henderson, 2003; Rouxel et al., 2003; Wombacher et al., 2003). However Mg isotope studies of terrestrial materials are still at their early stage (Galy et al., 2002; Chang et al., 2003; Carder et al., 2004; Tipper et al., 2004; De Villers et al., 2005). Galy et al. (2002) reported significant differences for Mg isotopic composition between silicate and carbonate rocks and also between limestone and dolostone (-4.5 to -1.1‰). Thus, in addition to other chemical and isotopic tracers, Mg isotopes are likely to further constrain alteration of carbonate and silicate rocks.

Here, we tested the potential of Mg isotopes to trace lithological sources and weathering processes on the Moselle river basin (Northeastern France), remarkable for its very contrasted lithology at a small distance scale, silicate rocks upstream and carbonate/evaporite rocks downstream. Thus the Moselle river basin appears, for its simplicity, as a good terrain to constrain the role of lithology on Mg isotope signatures of river waters. In this study we have analysed rivers on the Moselle river basin for both major and trace elements and for Sr and Mg isotopic composition. Soils and parent rocks, representative of the main lithologies drained by these rivers were also analysed for major and trace elements and for Mg isotopic composition.

2. HYDROLOGY AND GEOLOGY

The upper part of the Moselle river basin (surface area = 3080 km²) is located in northeastern France (Figure V-1). The Moselle river takes its source in the Vosges mountains and the outlet of the studied basin is Pont Saint Vincent, 150 km downstream. At a small distance scale, the Moselle river basin shows strong contrasts in lithology and topography: mountains (altitude ranging between 1300 m and 400 m) with silicate rocks upstream and carbonated platform (400 m to 200 m) downstream on the Lorraine plateau (Figure V-1). Mean annual rainfall vary between 1730 mm in the Vosges mountains down to 1000 mm on the Lorraine plateau. The mean annual temperature is 6°C in the Vosges mountains and 10°C on the Lorraine plateau with an annual amplitude of 16°C. Forests are dominant in the Vosges mountains, whereas soils are used mainly for agriculture on the Lorraine plateau (Dadi, 1991).

Near its source, the Moselle river is flowing on gneisses, granites, microgranites and greywacke schists of the Vosges mountains. Based on chemical composition and mineral abundances, Nédeltcheva et al. (2005) have subdivided these granitoids into three principal types (1) Type I: K-Feldspar and muscovite granites; (2) Type II: Plagioclase predominating over K-feldspar and muscovite granite (main granitoid type of the sub-basin ending at Maxonchamp (Figure V-1), representing 18% in surface); (3) Type III: Biotite and hornblende bearing granites (main granitoid type of the Moselotte sub-basin, representing 45% in surface). This part of the basin is characterized by low substratum permeability, and groundwater systems are limited to quaternary moraines and granitic sands (Dadi, 1991). Thus, most of the precipitation water is transferred to the Moselle river by superficial run-off (Jung, 1927; Gagny, 1959; Dadi, 1991). In contrast, the Permian and Buntsandstein sandstones located in the central part of the basin correspond to higher permeability layers and to the main aquifer system of the area. Inputs to the Moselle river occur mainly by infiltration (Périaux, 1961; Dadi, 1991). On the silicate part of the basin, the main tributaries of the Moselle river are the Moselotte river, flowing mainly on granites and the Vologne river, draining also some sandstones.

The city of Epinal is located on the main change in lithology. Downstream Epinal, the Moselle flows on carbonates and evaporites: Muschelkalk formation, comprising marls, dolostones, limestones and some gypsum deposits; Keuper formation, comprising marls with

gypsum and anhydrite layers; Lias and Bajocien formations with marls and limestones. The Madon river, the main Moselle tributary, drains all these lithologies. In comparison to the Madon, the Euron and Durbion rivers drain a much restricted area on the right bank of the Moselle dominated by Muschelkalk and Keuper formations.

Discharge intensities for some rivers are continuously collected by monitoring stations (Diren Lorraine, 2005) (Figure V-1). On the silicate part, the annual river discharge measured over decades for the Moselotte ($14.78 \text{ m}^3/\text{s}$) and for the Vologne ($9.73 \text{ m}^3/\text{s}$) represent $\approx 44\%$ of the annual river discharge of the Moselle river ($55.7 \text{ m}^3/\text{s}$) at Pont Saint Vincent, the outlet of the basin section studied. At Epinal, upstream the main change in lithology, the annual river discharge of the Moselle river ($39 \text{ m}^3/\text{s}$) represents 70% of the annual river discharge of the Moselle at Pont Saint Vincent. Downstream on carbonates, the contribution of the Durbion and Euron ($0.95 \text{ m}^3/\text{s}$) to the Moselle in terms of water masses is relatively small compared to the Madon ($10.7 \text{ m}^3/\text{s}$), which represent 19% of the annual river discharge of the Moselle at Pont Saint Vincent.

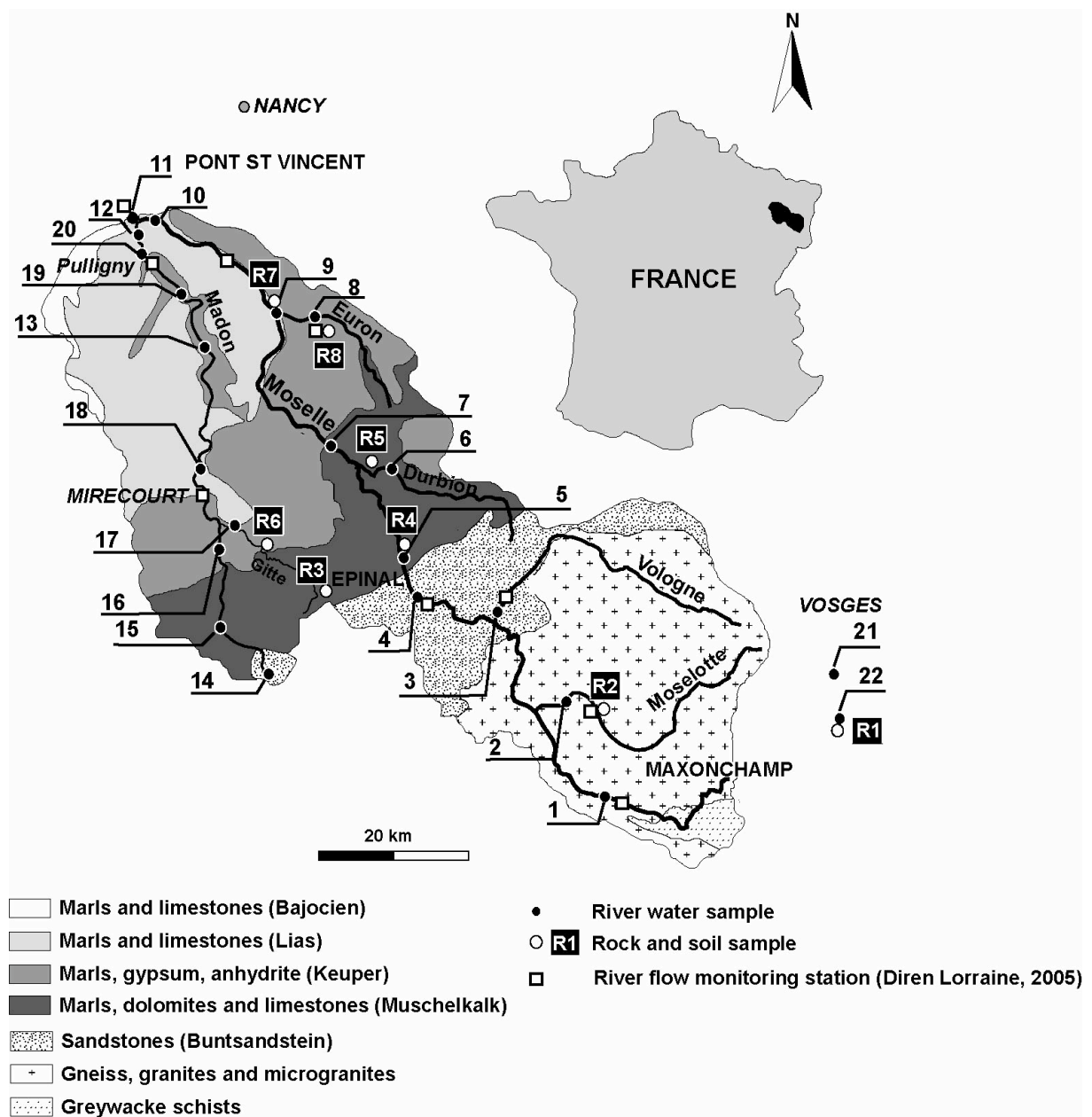


Figure V-1: Geology, sampling points and river flow monitoring stations on the Moselle river basin.

3. MATERIAL AND METHODS

3.1. Sampling

The Moselle river and its main tributaries were sampled 10 times between February 1999 and January 2004. Sampling strategy was mainly based on the river flow and lithological diversity and samples were also collected upstream and downstream the confluence of the main tributaries (Figure V-1). Furthermore, whenever possible, the sampling points were close to Water Agency river flow monitoring stations (Diren Lorraine, 2005). River water was sampled in the middle of each channel from bridges and then filtered through a 0.20 µm nylon Millipore membrane and stored at 4°C prior to chemical and isotope analyses. Samples for cation concentration measurements were acidified with distilled HNO₃. Sampling and procedure blanks were simulated at the laboratory by using distilled water, which was filtered, acidified and stored in sample bottles. pH values were measured directly in the field.

Soils and parent rocks representative of the main lithologies (granite, limestone, dolostone, gypsum evaporite) drained by these rivers were also sampled for analyses (Figure V- 1).

3.2. Major and trace element analyses

Major cation concentrations were measured on acidified water samples by ICP-AES IRIS Thermo Elemental at the SARM-CRPG laboratory (Nancy). Uncertainties were better than 2%. Sr was analysed by ICP-MS SCIEX/Perkin Elan 6000 as reported by Yeghicheyan et al. (2001). Related uncertainties were better than 10%. Accuracy and reproducibility were controlled by repeated analyses of SLRS-4 reference material (international reference for river water, NRC-CNRC, Canada). Analyses of anions concentrations were performed at LIMOS laboratory (Nancy). Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ were measured by ion chromatography on non-acidified water samples using a DIONEX TM series 4000I instrument with an AG-9HC/AS-9HC column and conductivity detection associated with an anion self-regenerating suppressor. The eluent used was 9 mM Na₂CO₃ with a flow of 1.5 ml/min. Uncertainties were better than 0.5% for all the anions measured. Alkalinity was determined from charge balance calculations.

Rock and soil samples were fused with LiBO_2 and subsequently dissolved in diluted HNO_3 . Major elements were analysed by ICP-AES as reported by (Govindaraju and Mevelle, 1987). Related uncertainties were better than 2%. Trace elements were analysed by ICP-MS as reported by Carignan et al. (2001). Related uncertainties were better than 6% for Sr and better than 15% for Th. Accuracy and reproducibility were controlled by repeated analyses of rock reference materials as reported by Carignan et al. (2001).

3.3. Sr and Mg isotope analyses

For Sr and Mg isotopic analyses, a few microliters, for rivers flowing on carbonates, and up to 60 ml, for rivers flowing on silicates, were evaporated in Teflon® cups. The residues were then dissolved in HCl 1N and centrifuged. Residue after centrifugation was treated with HF, evaporated and redissolved in HCl 1N with boric acid until complete dissolution prior to Sr or Mg chemical separation.

For Mg isotopic analysis 0.4 to 15 mg of powdered rocks and soils were dissolved using HNO_3 and HF acids. After complete dissolution, the solution was evaporated in Teflon® cups and the residue was dissolved in HCl 1N prior to Mg chemical separation.

Strontium isotope measurements

The standard chemical separation technique used Sr-Spec™ cationic resins (Horwitz et al., 1992), following a method inspired from Pin and Bassin (1992). Procedure blank levels on water samples are lower than 300 pg. Such blank are negligible according to the precision of isotopic measurements. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were measured using a Finnigan Mat 262 either in static mode or in dynamic mode. Sr isotopic ratios were normalised to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.1194$. The international reference NIST-NBS987 measurements yielded $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710182 \pm 0.000040$ (2σ , N=20) using static mode and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710218 \pm 0.000020$ (2σ , N=4) using dynamic mode. Uncertainties on individual $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements were globally $25 \cdot 10^{-6}$ (at 2σ level).

Magnesium isotope measurements

For Mg isotopic measurements by MC-ICP-MS (multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry), separation by ion chromatography is a prerequisite in order to avoid interference and matrix effects. Galy et al. (2001) showed that the presence of

Ca, Al and Na could induce an important instrumental isotopic fractionation of more than 1% relative to a pure Mg solution. Several authors (Galy et al., 2002; Chang et al., 2003) have developed a technique for separation of Mg, with a yield of 100% and suitable for high precision analysis of Mg isotopes by MC-ICP-MS, using ion chromatography on cationic resin AG50W-X12 (200-400 mesh, H⁺ form). Following the same principle, a method modified from James and Palmer (2000) using the cationic resin AG50W-X12 have been developed with the particularity of separating Li, Mg and Ca for a single sample preparation. Samples dissolved in 0.5 HCl 1N were loaded on the resin. 100% Mg was eluted in 5 ml HCl 2N and no Na or Ca was detected. Mg fractions from river had K/Mg ratios always lower than 0.025, sufficient to leave behind any possible matrix effect (Galy et al., 2001). The procedure blank was between 4 and 22 ng representing less than 0.09% Mg contribution for the lowest level sample analysed (25 µg of Mg), which was negligible.

We checked that our separation technique for Mg did not induce any significant isotopic fractionation by using synthetic solutions having typical composition of river water draining silicates (SMS) and draining carbonates (SMC). Mg was from the reference solution NIST SRM980_{CRPG} (internal reference material corresponding to the dissolution of the reference NIST SRM980 at the CRPG).

Mg isotope ratios were measured using an MC-ICP-MS Isoprobe (ex-Micromass, now GV Instruments) at CRPG. Analytical facilities and method are described in Table V-1. Standard-sample bracketing technique (Galy et al., 2001) was used to correct from the instrumental mass bias. All Mg fractions were dissolved with HNO₃ 0.05N and matched better than 10% with the Mg concentrations of the reference solution NIST SRM980_{CRPG}. Acid blank was measured systematically and subtracted on line.

In agreement with the recently shown heterogeneity of the reference material NIST SRM980 (Galy et al., 2003; Carignan et al., 2004), all results were reported relative to DSM3 (Dead Sea Magnesium, new reference material developed by Cambridge University) in the conventional delta unit defined by:

$$\delta^{26}\text{Mg} = \left(\frac{\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{DSM 3}}} - 1 \right) * 1000 \text{ (‰)} \quad (1)$$

$$\delta^{25}\text{Mg} = \left(\frac{\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}_{\text{DSM3}}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰}) \quad (2)$$

Delta values for the reference solution NIST SRM980_{CRPG}, used for standard-sample bracketing technique, were $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -4.00 \text{ ‰}$ ($2\sigma = 0.15 \text{ ‰}$) and $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2.02 \text{ ‰}$ ($2\sigma = 0.16 \text{ ‰}$), considering 14 measurements of DSM3 over 6 analytical sessions (Table V-2). Delta values for Camb-1 (internal reference material of Cambridge University) pure Mg solution were $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -2.73 \text{ ‰}$ ($2\sigma = 0.20 \text{ ‰}$) and $\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -1.38 \text{ ‰}$ ($2\sigma = 0.16 \text{ ‰}$) (N=15) (Table V-2). Certified values of $\delta^{26}\text{Mg}$ for geological reference materials are not established yet, nevertheless repeated analyses on Camb-1 were in close agreement with published values in the literature (Galy et al., 2003; Wombacher et al., 2004) (Table V-2). SLRS-4 (international reference for river water), Cal-S (limestone, Yeghicheyan et al., 2003) and BEN (continental basalt used as rock international reference) were also analysed (Table V-2). External uncertainty calculated on fully replicated samples including both the chemical purification of Mg and the analysis by MC-ICP-MS, was 0.25 ‰ (2σ) for $\delta^{26}\text{Mg}$ and 0.15 ‰ (2σ) for $\delta^{25}\text{Mg}$ (Table V-2). Although analytical replicates of most samples yielded a better reproducibility, the $\delta^{26}\text{Mg}$ and $\delta^{25}\text{Mg}$ uncertainty at 2σ level are considered to be $\pm 0.25 \text{ ‰}$ and $\pm 0.15 \text{ ‰}$ respectively (Table V-2).

Linear regression of all the data (62 samples) in a $\delta^{25}\text{Mg}$ vs. $\delta^{26}\text{Mg}$ diagram taking into account the uncertainty (2σ) of each sample, yielded a slope of $0.503 \pm 0.016 (2\sigma)$, agreeing with theoretical and published values within uncertainty (Galy et al., 2001; Young and Galy, 2004) (Figure V-2).

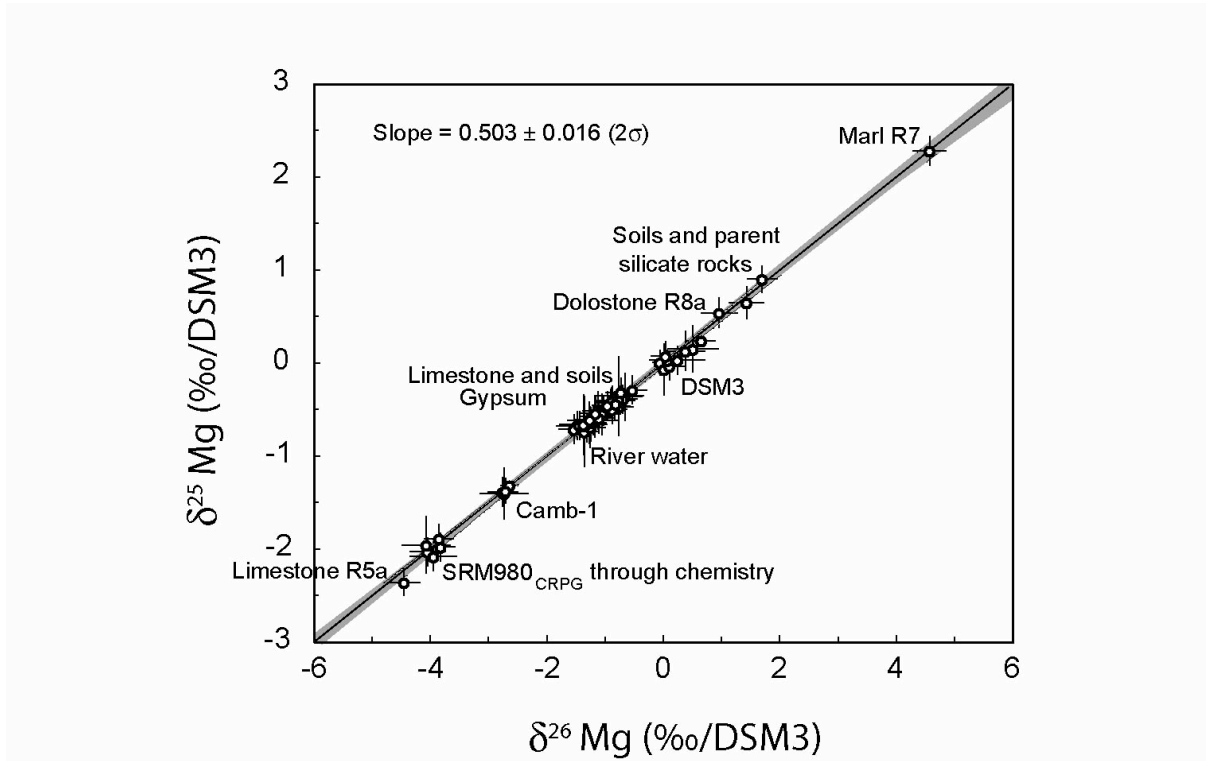


Figure V- 2: Magnesium three-isotope plot showing the 62 samples analysed (SRM980_{CRPG} through chemistry, DSM3, Camb-1, river waters, soils and rocks) and their associated uncertainty (2σ). The slope $0.503 \pm 0.016 (2\sigma)$ corresponds to the linear regression calculated through the 62 samples data points; the grey area corresponds to the uncertainty (2σ) associated to the slope.

4. RESULTS

4.1. Dissolved elements

4.1.1. Concentrations

On the silicate part of the basin, concentrations in dissolved elements for the Moselle river and for its main tributaries (Moselotte and Vologne rivers) range between 30 and 103 $\mu\text{mol/l}$ for Mg, 19 and 90 $\mu\text{mol/l}$ for K, 57 and 523 $\mu\text{mol/l}$ for Si and 0.15 and 0.53 $\mu\text{mol/l}$ for Sr (Table V-3). Two small streams from an upper catchment (Grosse Pierre and Pont Martin) display concentrations for Mg (27 and 34 $\mu\text{mol/l}$), K (14 and 7 $\mu\text{mol/l}$), Si (69 $\mu\text{mol/l}$) and Sr (0.10 and 0.08 $\mu\text{mol/l}$) that are roughly similar to the ones measured in larger rivers (Table V-3). Concentrations in dissolved Ca (72 and 356 $\mu\text{mol/l}$) are greater in the Moselle river and its tributaries than in the two streams (29 and 32 $\mu\text{mol/l}$) but the range documented for streams in the Vosges mountains is relatively large (28 to 117; Probst et al., 2000; Nédeltcheva et al., 2005). Concentrations in dissolved Na (159 and 964 $\mu\text{mol/l}$) and Cl (112 and 688 $\mu\text{mol/l}$) are much higher in the Moselle river and its tributaries than in the two streams (42 and 27 $\mu\text{mol/l}$ for Na; 33 $\mu\text{mol/l}$ for Cl), and other streams documented by Probst et al. (2000) and Nédeltcheva et al. (2005). This suggests that significant Cl and Na are released from anthropogenic inputs, most probably from road NaCl-salts as the total amount of Cl and Na spread per year as road salt on the basin would represent about 80% for Cl and 40% for Na of the annual flow of these dissolved elements in the Moselle at Epinal. Alkalinity for these rivers is less than 850 $\mu\text{mol/l}$ and pH values range between 6.2 and 7.4. All the diversity among silicate rocks is integrated by the Moselle river collected at Epinal, just upstream the main change in lithology to carbonates/evaporites of the Lorraine plateau. We therefore consider that the Moselle at Epinal corresponds to the silicate end-member of the Moselle river basin.

Downstream, dissolved cations and Sr concentrations in the Moselle river increase systematically and drastically after the main change in lithology at Epinal. The increase in Ca (155 to 5249 $\mu\text{mol/l}$), Mg (47 to 2751 $\mu\text{mol/l}$), and Sr (0.3 to 40 $\mu\text{mol/l}$) concentrations is clearly related to the dissolution of carbonates and evaporites on the Lorraine plateau (Table V-3). The tributaries (Durbion, Euron, Gitte, Madon) draining only these sedimentary

rocks display very high concentrations SO_4^{2-} (561 to 9718 $\mu\text{mol/l}$), Ca (1754 to 7847 $\mu\text{mol/l}$), Mg (653 to 5039 $\mu\text{mol/l}$), and Sr (5 to 94 $\mu\text{mol/l}$) (Table V-3). Concentrations in Cl (318 to 3045 $\mu\text{mol/l}$) and Na (190 to 3131 $\mu\text{mol/l}$) are also significant especially on the Madon sub-basin where halite dissolution is an important source of Cl and Na (Brenot et al., submitted). In February 1999 and January 2004, the Madon river was sampled along its course (Table V-3). Dissolved concentrations in Ca (21 to 4175 $\mu\text{mol/l}$), Mg (30 to 2023 $\mu\text{mol/l}$) and Sr (0.1 to 27 $\mu\text{mol/l}$) increase drastically after the main change in lithology, less than 10 km from the source, between Buntsandstein sandstones upstream and carbonates and evaporites downstream (Table V-3). Thus we consider that the composition in dissolved elements of the Madon at Pont Saint Vincent, at the outlet of the sub-basin, give a suitable estimation of the carbonate/evaporite end-member on the Moselle river basin. Alkalinity for rivers draining sedimentary rocks are between 3300 up to 11000 $\mu\text{mol/l}$ and pH values range between 7.2 and 8.5.

On the Moselle basin Cl concentrations are affected by anthropogenic activities and evaporite (halite) dissolution. Thus Cl concentrations cannot be used here to correct the dissolved load of rivers for atmospheric inputs, as suggested by numerous authors (Stallard, 1980; Stallard and Edmond, 1981; Meybeck, 1983; Négrel et al., 1993). Atmospheric contribution was then corrected by using the composition of mean open field precipitation sampled in the Vosges mountains (Probst et al., 2000) and considering 38% of evapotranspiration (calculated for the silicate part of the basin with Meteo France data and Bénichou and Le Breton (1987)).

4.1.2. Sr and Mg isotopic compositions

The Moselle river and tributaries flowing on silicate rocks yield radiogenic Sr isotopic compositions with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.7128 to 0.7174. The two streams from the upper catchment (Grosse Pierre and Pont Martin) yield the most radiogenic composition (0.72080 and 0.72489). The Sr isotopic composition of the Moselle river is less radiogenic (down to 0.70824) for downstream samples, where the river drains sedimentary rocks of the Lorraine plateau. The tributaries (Durbion, Euron, Gitte, Madon) draining only these sedimentary rocks have also low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70815 to 0.70862).

34 water samples from the Moselle river basin were analysed for Mg isotopic composition (Table V-4). The isotopic composition range of the river samples provides an overall variation of 0.4‰ and 0.9‰ in $\delta^{25}\text{Mg}$ and $\delta^{26}\text{Mg}$ respectively, representing less than 4 times the uncertainty calculated on fully replicated samples (0.25‰ for $\delta^{26}\text{Mg}$). The Mg isotopic composition measured in rivers is contrasted according to the lithology of the basin. $\delta^{26}\text{Mg}$ values for dissolved Mg vary from -1.2 to -0.7‰ for the Moselle river and tributaries flowing on the silicate part of the basin. The streams with the most radiogenic Sr isotopic compositions also yield extreme composition for Mg isotopes with a $\delta^{26}\text{Mg}$ value of -0.7‰ (Table V-4). $\delta^{26}\text{Mg}$ values for the Moselle, sampled downstream after the main change in lithology at Epinal, range between -1.4 to -0.8‰. Tributaries draining sedimentary rocks (limestones, dolostones and evaporites) of the Lorraine plateau are the most depleted in heavy Mg with $\delta^{26}\text{Mg}$ between -1.6 to -1.1‰. $\delta^{26}\text{Mg}$ values observed on the Moselle river basin (-1.6 to -0.7‰) are in the range of values published by Tipper et al. (2004) for rivers flowing on silicates and carbonates in Himalaya (-1.8 to -0.7‰) but higher than values published by DeVillers et al. (2004) for river water draining granite, sandstone and lava collected in Swaziland (-3.8 to -2.0‰, $\delta^{26}\text{Mg}$ values recalculated relative to DSM3 based on reported seawater analyses and $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.8‰$, seawater value from Carder et al. (2004)).

4.2. Rocks and soils

Two silicate rocks (granites) and five sedimentary rocks (limestones, marl, dolostones, and gypsum) were also analysed for their chemical and Mg isotopic compositions (Table V-5). Magnesium contents in these rocks vary from 0.6% MgO for granite to 21.3 % MgO for dolostone.

Soils on silicates (3.88 to 19.99) have higher values of LOI (Lost in ignition) than their related parent rocks (0.9 to 1.49). This suggests an enrichment in secondary phyllosilicates mineral phase of the soils on silicates, as Ca contents in soils and their related rocks is roughly the same (Table V-5). Compared to their parent limestone (R3a and R5a), soils (R3b and R5b) present a strong depletion in carbonate phase as suggested by lower Ca contents in soils (CaO= 15.24 and 1.05%) than in rocks (CaO=50.42 and 53.05%) and by the lower values of LOI for soils (17.44 and 8.84) than for rocks (40.83 and 42.33). Furthermore, soils are enriched in silicate phase ($\text{SiO}_2 = 63.74$ and 62.80%) relative to their parent

limestones ($\text{SiO}_2=5.31$ and 2.78%). This shows that limestones present a significant proportion of silicate phase mainly as sedimentary phyllosilicates minerals. During limestone weathering, carbonate phase is preferentially dissolved and the soils, corresponding to the residue of the weathering, are thus enriched in silicate phase relative to their parent rock. As Mg contents is roughly similar in rocks ($\text{MgO}=1.25$ and 0.65%) and in soils ($\text{MgO}=1.67$ and 1.15%) and considering a massive carbonate loss ($85\%-100\%$) during limestone weathering, silicate phase and carbonate phase in limestones should display about the same Mg contents.

The two granitic rocks analysed have positive $\delta^{26}\text{Mg}$ of 0.2% and 1% whereas limestones and gypsum are depleted in ^{26}Mg , with $\delta^{26}\text{Mg}$ ranging between -4.5% and -0.6% . These last values are included in the range of published $\delta^{26}\text{Mg}$ values for limestones (Galy et al., 2002) and contemporary seawater (Carder et al., 2004; De Villers et al., 2005) (-4.5 to -0.8%). The dolostone yield a $\delta^{26}\text{Mg}$ of 1.4% . High Mg carbonate rocks (dolostones) are generally enriched in ^{26}Mg compared to low Mg carbonate rocks (limestones), as already reported by Galy et al. (2002). Finally, the clayey marl sample is the most enriched in heavy isotopes, with a $\delta^{26}\text{Mg}$ value of 4.6% , one of the highest delta value ever measured for Mg on terrestrial samples.

Soils developed on granites ($\delta^{26}\text{Mg}=0.4$ to 1.7) are enriched in ^{26}Mg relative to their respective parent rocks ($\delta^{26}\text{Mg}=0.2$ to 0.9%). $\delta^{26}\text{Mg}$ values for soils developed on limestones ($\delta^{26}\text{Mg}=-1.3$ and 0.6%) are also higher than their parent rocks ($\delta^{26}\text{Mg}=-4.5$ and -0.5%). This suggests that Mg is released preferentially from carbonate phase that content Mg displaying lower $\delta^{26}\text{Mg}$ values than Mg from the silicate phase. As soils are enriched in silicate phase compared to their parent rock, they show higher $\delta^{26}\text{Mg}$ values typical of Mg from silicate minerals.

4.3. Mg and Sr excess

Tributaries flowing on sedimentary rocks display low Ca/Mg molar ratio (1.5 to 3.2) and Ca/Sr molar ratio (82 to 398) when compared to the chemical composition of sedimentary rocks illustrating the chemical variability of rocks on the Lorraine plateau (Figure V-3). Usually, dissolution of carbonate phase of sedimentary rocks is considered as a congruent

process, and consequently elemental ratios like Ca/Mg and Ca/Sr are expected to be similar in the dissolved phase and in the corresponding carbonate solid phase. These contrasted ratios suggest a significant Mg excess and to a lesser extend a Sr excess relative to Ca on the Lorraine plateau. Mg excess is even more important if we consider that dissolved Ca is also partially coming from the dissolution of evaporite (gypsum, Figure V-3) as suggested by Brenot et al. (submitted). Such low Ca/Mg ratio for dissolved load in rivers have already been documented locally for waters draining marls and evaporites from the "Marnes irisées Inférieures" formation (Upper Keuper formation) of the Lorraine plateau by Meybeck (1984). Concentrations in dissolved K (44 to 160 $\mu\text{mol/l}$) and Si (20 to 240 $\mu\text{mol/l}$) for tributaries on sedimentary rocks are roughly similar to concentrations in rivers flowing on silicates ($[\text{K}]=7$ to 90 $\mu\text{mol/l}$ and $[\text{Si}]=57$ to 132 $\mu\text{mol/l}$) whereas concentrations in dissolved Ca, Mg and Sr are much higher when compared to rivers flowing on silicates (Table V-3). This supports that weathering of sedimentary phyllosilicate minerals present in limestones can not be invoked to explain low Ca/Mg and Ca/Sr ratio for dissolved phase on the Lorraine plateau. Furthermore these silicate minerals do not have the capacity to weather easily and to release important amount of Mg, when compared to calcite and dolomite.

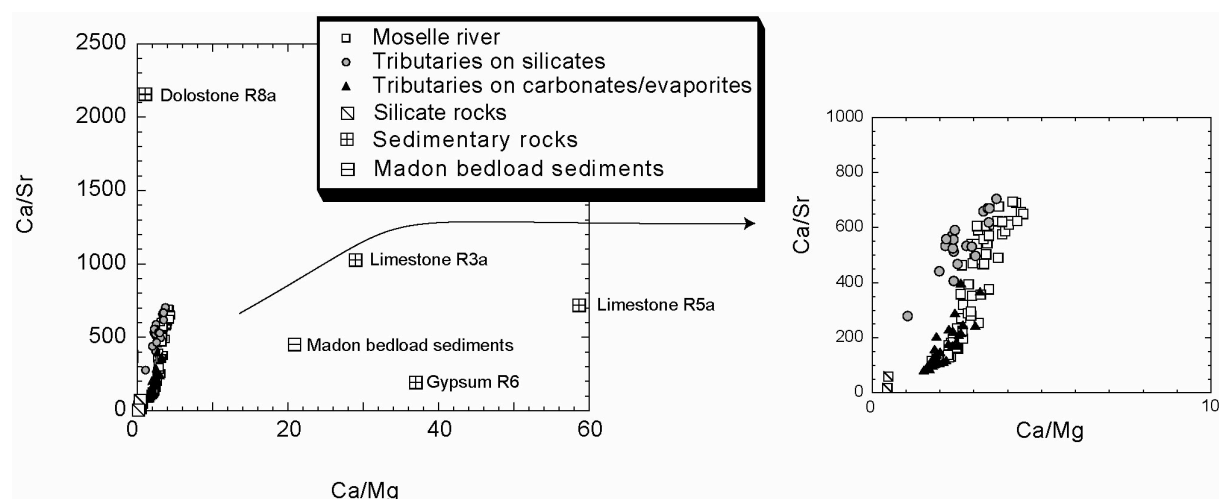


Figure V- 3: Ca/Mg and Ca/Sr for the Moselle river and tributaries flowing on silicates and carbonates compared to Ca/Mg and Ca/Sr for silicate rocks, sedimentary rocks of the Lorraine plateau and Madon bedload sediments (Table V-5). Evidences of Mg and Sr excess on the Lorraine plateau.

5. DISCUSSION

At first, major and trace element concentrations and Sr isotopic composition of dissolved elements are discussed in order to identify sources of dissolved Mg in rivers. In the light of these information, potentialities of Mg isotopes in rivers as silicate/carbonate weathering proxy will then be discussed.

5.1. Rivers draining silicates

Major elements and Sr isotopic compositions

On the silicate part of the basin, rivers display radiogenic Sr isotopic compositions (0.7128 to 0.7249) (Figure V-4). These values are intermediate between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for local precipitations (0.7096 to 0.7146; Probst et al, 2000; Chabaux et al., 2005) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for separated minerals and bulk bedrock of granites from the Vosges mountains (0.71612 to 5.865, Bonhomme, 1967; France-Lanord, 1982; Probst et al., 2000; Aubert et al., 2001; Aubert et al., 2004)(Figure V-4). Sr concentrations, corrected from atmospheric inputs, ($\text{Sr}^* = 0.13$ to 0.52 , Table V-3) in the Moselle river and in its tributaries are still much higher than the ones measured in precipitations (0.01 to 0.04) documented by Probst et al. (2000) and Chabaux et al. (2005). As a consequence, the dominant input of Sr on the silicate part of the Moselle river basin is the weathering of silicate rocks. Furthermore, the positive correlation between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Mg/Sr ratios reflects preferential weathering of Mg-rich specific mineral phases like biotite (2.293 to 5.865, Bonhomme, 1967; Probst et al., 2000; Aubert et al., 2001) (Figure V- 4). A similar correlation is observed between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and K/Sr, which also supports the preferential weathering of K-rich mineral phases like K-feldspars (0.7827 to 0.7975, Probst et al., 2000; Aubert et al., 2001). Sr isotopic compositions are significantly different from one river to another (Figure V- 4), reflecting disparities in silicate lithologies among sub-basin.

Significant differences for Ca/Mg ratios are also observed between rivers. Ca/Mg ratios in the Moselle river and its tributaries (2.0 to 4.2) are greater than Ca/Mg ratios in the two streams from upper catchment (0.9 and 1.1) (Figure V-5), but these differences are included in the range of Ca/Mg ratio (0.2 to 4.9) observed for pristine springs and streams draining silicates in the Vosges mountains (Kazpard, 1997; Probst et al., 2000; Nédeltcheva et

al., 2005). These disparities likely reflect silicate chemical diversity and also the influence of water pathways and soil residence time on silicate mineral weathering rates. In particular, greater Ca/Sr or Ca/Mg ratios in the valley rivers may reflect the preferential leaching of Ca-rich silicate minerals when soils are thicker. On the other hand dissolution of non-silicate Ca-rich minerals (e.g. trace calcite, apatite) and biological processes may also explain these differences (White et al., 1999; Blum et al., 2002).

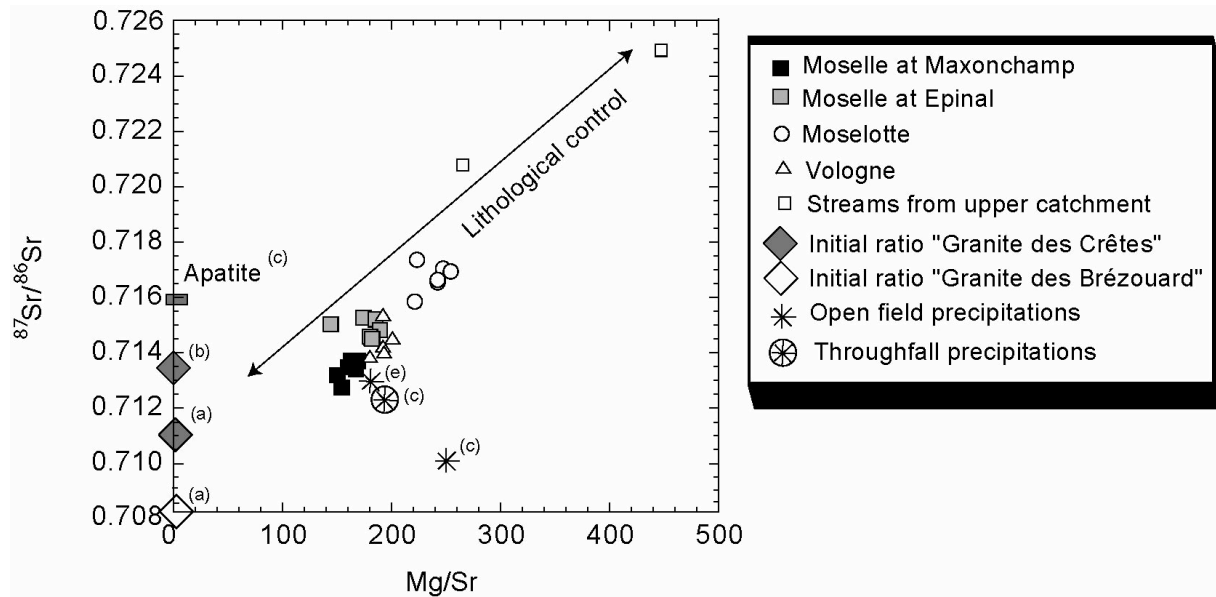


Figure V- 4: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Mg/Sr for rivers flowing on silicates compared to values reported for separated minerals, bulk bedrock and initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of local granites (from "Granite des Crêtes" and "Granite de Brézouard" documented by (a) Bonhomme, 1967; (b) France-Lanord (1982); (c) Probst et al. (2000); (d) Aubert et al. (2001)). Biotite ranged between 2.293 and 5.865; Albite between 0.7420 and 0.7743; Apatite value is 0.71612; Bulk granites ranged between 0.7970 and 0.8384; Initial ratio between 0.7080 and 0.7137. Simulated silicate weathering end-member by Probst et al. (2000) is between 0.73629 and 0.74203. Mean open field precipitations are 0.7102 and 0.7128 documented respectively by (c) Probst et al. (2000) and (e) Chabaux et al. (2005). Mean throughfall precipitations is 0.7124 documented by (c) Probst et al. (2000).

Mg isotopic compositions

For $\delta^{26}\text{Mg}$ values, the first striking observation is that Grosse Pierre stream water (-0.7‰) is highly depleted in ^{26}Mg relative to silicate soil and parent rock of the draining area (0.9 and 1.7‰) (Figure V-5). This observation is further extended to the silicate basin, where $\delta^{26}\text{Mg}$ values for river water draining silicates (-1.2 to -0.7‰) are significantly lower than $\delta^{26}\text{Mg}$ values measured in rocks and soils (0.2 to 1.7‰) of the Vosges mountains (Figure V-5). This strongly suggests that Mg isotopes were fractionated during silicate weathering processes by releasing preferentially lighter isotopes in the aqueous phase, which contrast with lithium isotopes (Huh et al., 2001; Vigier et al., 2002). This is further supported by the positive correlation between $\delta^{26}\text{Mg}$ measured in rocks and soils and the chemical index of alteration using molecular proportions (CIA, Table V-5) as defined by Nesbitt and Young (1982). Identifying what controls precisely the isotope fractionation between rocks and soils would require a more detailed study on mineral phases, a scope beyond the aim of this study.

A clear correlation is observed between $\delta^{26}\text{Mg}$ values and Ca/Mg (Figure V-5) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (Figure V-6) for the Moselotte and Vologne river, even if differences in $\delta^{26}\text{Mg}$ values are close to analytical uncertainty. This observation probably results from the different contribution of waters draining various lithologies among silicate rocks in the Vosges mountains as previously described. Ca/Mg ratio (2.6 to 3.7), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.7145 to 0.7153) and $\delta^{26}\text{Mg}$ value of the Moselle river at Epinal (-0.8‰) are intermediate compared to values for other sampling points in this part of the basin (Ca/Mg=2.0 to 4.2; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ =0.7128 to 0.7249; $\delta^{26}\text{Mg}$ = -1.2 to -0.7‰). Furthermore, $\delta^{26}\text{Mg}$ value of the Moselle river at Epinal is invariant with the sampling period. This implies that the chemical composition of the Moselle river at Epinal is suitable to model the mean composition of the silicate end-member on the Moselle basin.

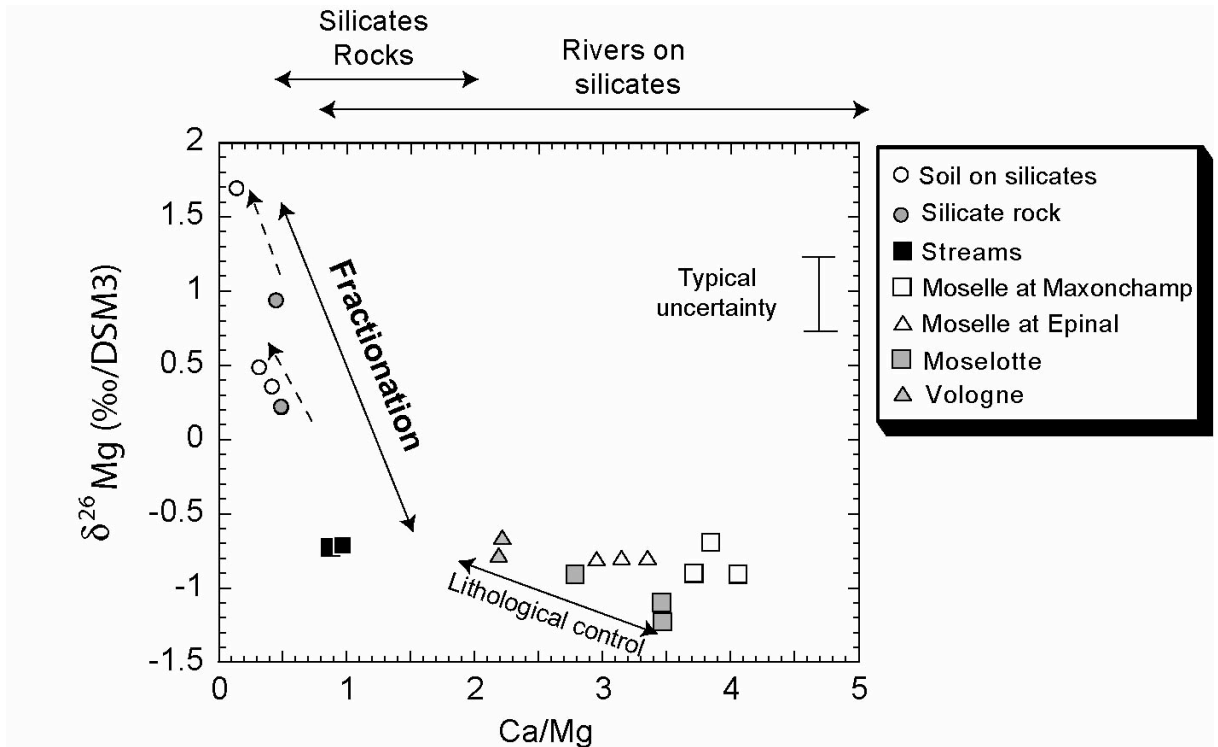


Figure V-5: $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. Ca/Mg ratio for the dissolved phase, rocks and soils of the silicate part of the Moselle river basin. Range of Ca/Mg ratio for rivers on silicate and silicate rocks are those reported by Probst et al. (2000) and Nédeltcheva et al. (2005).

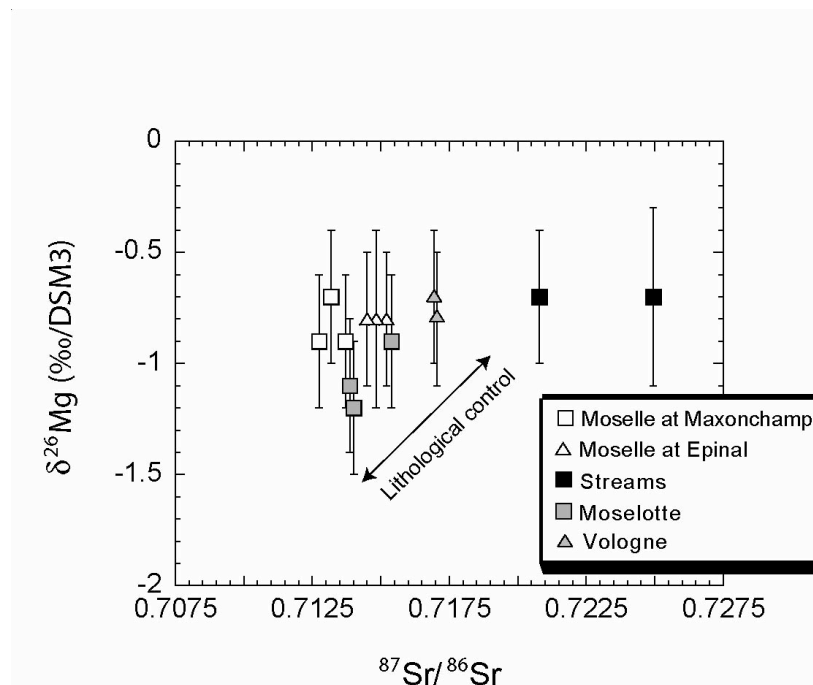


Figure V-6: $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for streams and rivers flowing on silicates. $\delta^{26}\text{Mg}$ uncertainty at 2σ level are also shown.

5.2. Rivers on the Lorraine plateau

Sr isotopic compositions

During base flow conditions, all the river water samples collected on the carbonate plateau (Durbion, Euron, Gitte and Madon) have roughly the same $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.70815 to 0.70829). These values are slightly higher than the range predicted for the catchment limestones (0.707 to 0.708), using the Triassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Koepnick et al., 1990; Martin and Macdougall, 1995; Korte et al., 2003). For rivers on the Seine basin (France) (Roy et al., 1999) and on the Danube basin (Pawellek et al., 2002), similar deviation toward radiogenic composition have been observed for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in rivers when compared with the predicted range of carbonate formations. On the Lorraine plateau, carbonates could display a more radiogenic signature than predicted due to weathering of phyllosilicate mineral phases disseminated in limestones with radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios. Considering that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value for sedimentary phyllosilicate minerals on the Lorraine plateau is more than 0.7149 (mean value for the Moselle at Epinal considered as the silicate end member) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value for carbonate minerals is more than 0.707 (Triassic portion of the Phanerozoic curve of seawater), Sr coming from the weathering of the silicate phase of the sedimentary rocks should represent 2 to 16% of the total Sr released during weathering of limestones.

For increasing river flow, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios also increased in the Madon and Durbion river waters (0.7082 to 0.7086). This suggests that during high flow periods, these rivers integrated other strontium sources which are more radiogenic. A larger input of Sr (4 to 21%) from phyllosilicates minerals present on the Lorraine plateau during high flow period could explain the more radiogenic Sr composition. This hypothesis is supported by the preferential leaching of soils during high river flow period (October to March), previously documented for dissolved sulfates on the Madon river basin (Brenot et al., submitted) as soils on the Lorraine plateau are enriched in sedimentary phyllosilicates minerals relative to their parent rock. Nevertheless it is not excluded that the leaching of soils releases also radiogenic Sr from fertilizers dissolution as the Lorraine plateau is dominated by agricultural land use (Dadi, 1991). Compilation of mineral and organic fertilizers components analysis shows a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.70788 to 0.83518) (Böhlke and Horan, 2000; Négrel and

Deschamps, 1996; Widory et al., 2004) that would be compatible with the contribution of a more radiogenic Sr source.

Mg excess

As previously described, tributaries draining sedimentary rocks of the Lorraine plateau display significant Mg and Sr excesses relative to Ca. Dolostones of the Moselle river basin have Ca/Mg ratios between 1 and 2 (Minoux et al., 1978, Table V-5) and could potentially explain the composition of the dissolved load if dolostone dissolution is a dominant source of dissolved Mg. In the literature, only a few cases of Mg and Sr excess relative to Ca are discussed (Kotarba et al., 1981; Sarin et al., 1989; Galy et al., 1999; Jacobson et al., 2002). However, at a global scale, most of the carbonate rivers (Sarin et al., 1989; Petelet et al., 1998; Gaillardet et al., 1999; Galy, 1999; Roy et al., 1999; English et al., 2000; Jacobson et al., 2002; Millot et al., 2003) display Ca/Mg ratios comprised between 0 and 5 with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between 0.705 and 0.720 (Figure V-7). Gaillardet et al. (2003) documented an average Ca/Mg ratio of $2.5 (\pm 21)$ for rivers flowing mainly on carbonates. It is possible to calculate the magnesium content corresponding to the average dissolved carbonate, assuming congruent dissolution. The carbonate corresponding to the average Ca/Mg ratio estimated by Gaillardet et al. (1999) should contain at least 3% MgO and 8% MgO in average. For a comparison, "pure" limestone (Cal-S, Yeghicheyan et al., 2003) have 0.4% MgO and dolostone have, by definition, more than 10% MgO. Nevertheless dolostone is not dominant on continents (Berner and Berner, 1996) and it seems unlikely, although not excluded, that dolostone dissolution greatly contributes to the dissolved Ca and Mg of rivers draining carbonate.

Tributaries draining sedimentary rocks on the Lorraine plateau display $\delta^{26}\text{Mg}$ values between -1.6 to -1.1‰. This is in the range of limestone samples of the Lorraine plateau (-4.5 and -0.5‰) and these $\delta^{26}\text{Mg}$ values are higher than $\delta^{26}\text{Mg}$ values for low-Mg limestones composition documented by Galy et al. (2002) (-4.5 to -4.0‰) (Figure V-8). As the dissolution of the carbonate phase of sedimentary rocks is assumed to be congruent, no isotopic fractionation should occur during this process. During limestone dissolution, Mg from carbonate phase is preferentially dissolved, thus $\delta^{26}\text{Mg}$ values of dissolved Mg in rivers (-1.6 to -1.1‰) should reflect $\delta^{26}\text{Mg}$ values of the mean composition of the carbonate phases

weathered on the Lorraine plateau. The shift in $\delta^{26}\text{Mg}$, Ca/Mg and Mg/Th ratios (similar pattern are also observed for Mg normalized to La, Ce and Al) observed between limestones and related soils further supports the preferential dissolution of carbonate phase during limestone weathering. As a consequence, weathering of sedimentary phyllosilicate minerals is not dominant and can not explain Mg excess.

$\delta^{26}\text{Mg}$ values of dissolved Mg in rivers (-1.6 to -1.1‰) are significantly lower than $\delta^{26}\text{Mg}$ value of the dolostone R8a (1.4‰) typical of Upper Keuper formation on the Lorraine plateau. Thus dolostone rocks are not the dominant source of dissolved Mg in rivers on the Lorraine plateau. This result, deduced from Mg isotopes, is in total agreement with the fact that dolostone rocks represent only a few percents of the total surface of the carbonated basin according to geologic maps of the Lorraine plateau (Marchal and Allouc, 1977; Minoux et al., 1978). As a consequence, dissolution of dolostones cannot explain the Mg excess measured in the river waters.

Anthropogenic inputs could potentially explain the Mg excess, as these inputs can be significant on the Lorraine plateau for other elements like sulfates (Brenot et al., submitted). Mg-fertilizers currently used in this area are under the form of dolostone and thus display low Ca/Mg ratio. However Ca/Mg ratios in rivers are lower during the low flow period (1.5 to 2.6, Table V-3), when leaching of fertilizers in soils is the less important. Furthermore $\delta^{26}\text{Mg}$ values of the Madon river are invariant with the sampling period, while $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio (Table V-4) and $\delta^{34}\text{S}$ values (Brenot et al., submitted) are depending on the river flow. As a consequence, anthropogenic contribution of Mg is considered to be negligible in this area.

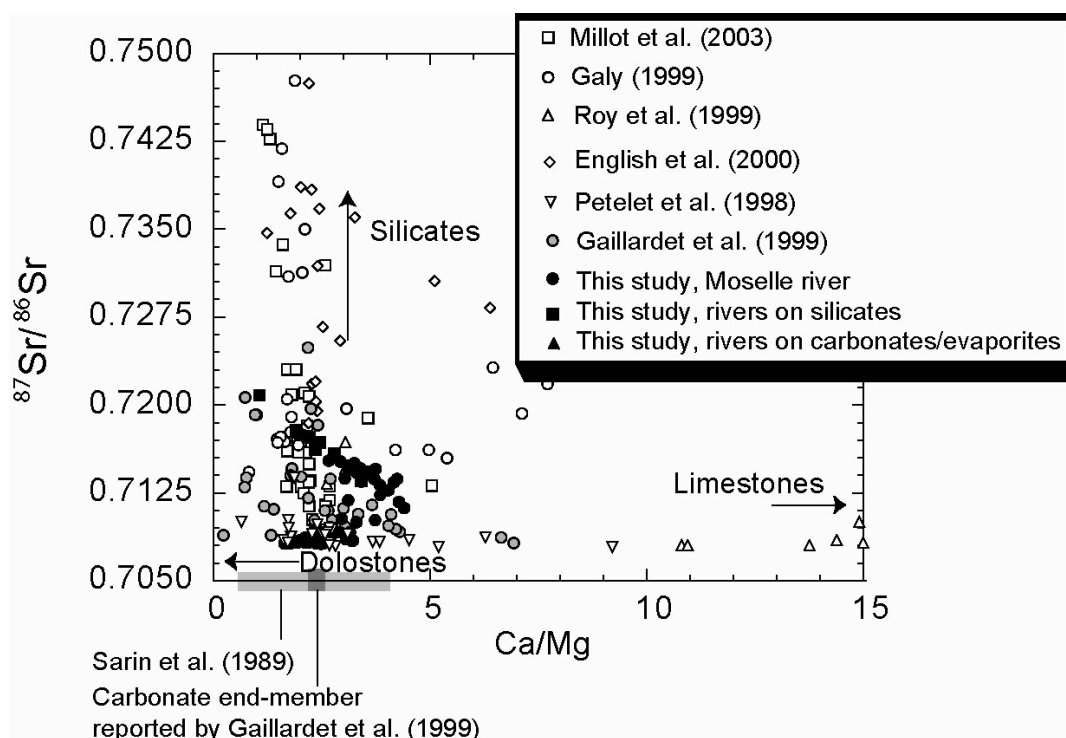


Figure V-7: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Ca/Mg ratios for dissolved load documented in the literature for world wide rivers and for the Moselle river basin.

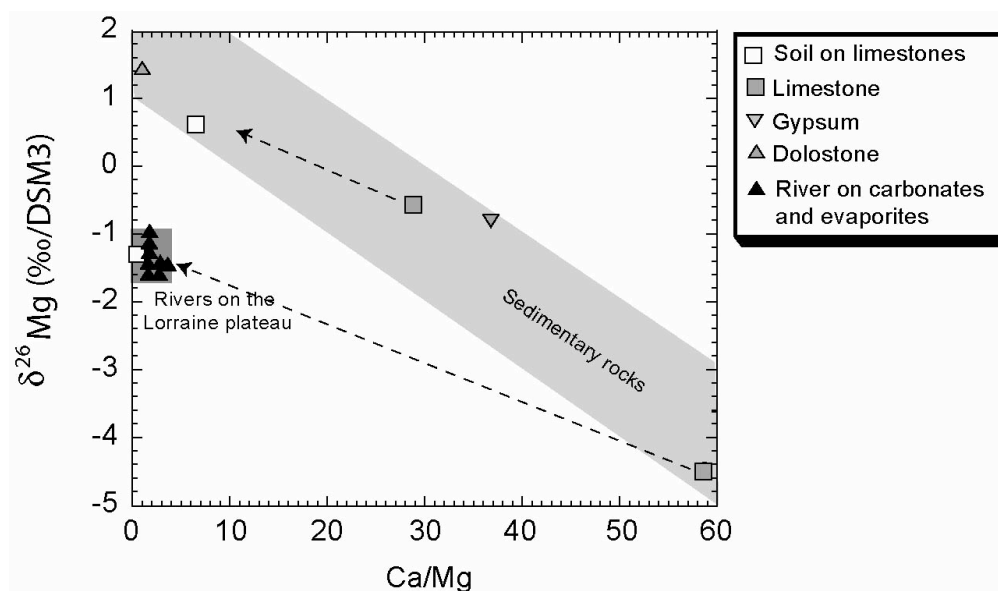


Figure V-8: $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. Ca/Mg ratio for the dissolved phase, rocks and soils of the Moselle river basin on the carbonate part. Area in light grey includes rocks analysis of limestones R3a and R5a, dolostone R8a and gypsum R6 (Table V-5). Arrows identify rocks and their related soil.

Low Ca/Mg ratio in river waters could also be due to the removal of Ca by calcite precipitation, as inferred for Himalayan rivers (Kotarba et al., 1981; Sarin et al., 1989; Galy et al., 1999; Jacobson et al., 2002). On the Moselle river basin, the calcite saturation index (Kempe, 1984) indicates that tributaries on the carbonate part (Durbion, Euron, Madon) are supersaturated with respect to calcite ($0.1 < \log \Omega_c < 1.7$, Figure V-9). Theoretical conditions are thus fulfilled to allow calcite precipitation. It is however difficult to check in a carbonated soil if calcite precipitation really occurred *in situ*. Furthermore it was shown that many waters supersaturated with respect to calcite are often stable (Jacobson and Usdowski, 1975; Dandurand et al., 1982; Suarez, 1983) and no apparent reprecipitation of carbonates can be seen in the Moselle basin river beds. However, the relationship between dissolved Ca/Mg ratios and the calcite saturation index, $\log \Omega_c$ (Figure V-9), suggests a non conservative behaviour of Ca which is certainly the most likely process to explain Mg-Ca fractionation between rocks and dissolved phases.

Considering that a dissolved load in "equilibrium" with the mean sedimentary rocks of the Lorraine plateau should have Ca/Mg ratio ranging between 23.5 and 60, simple calculations predict that more than 90% of initial dissolved Ca must have been removed by calcite precipitation in order to explain Ca/Mg ratios of 1.7 to 2.5 measured in the dissolved phase. This value of Ca removal is close to estimations of Jacobson et al. (2002) for Himalayan rivers where up to 70% of Ca flux originally derived from carbonate weathering would have been removed by calcite precipitation.

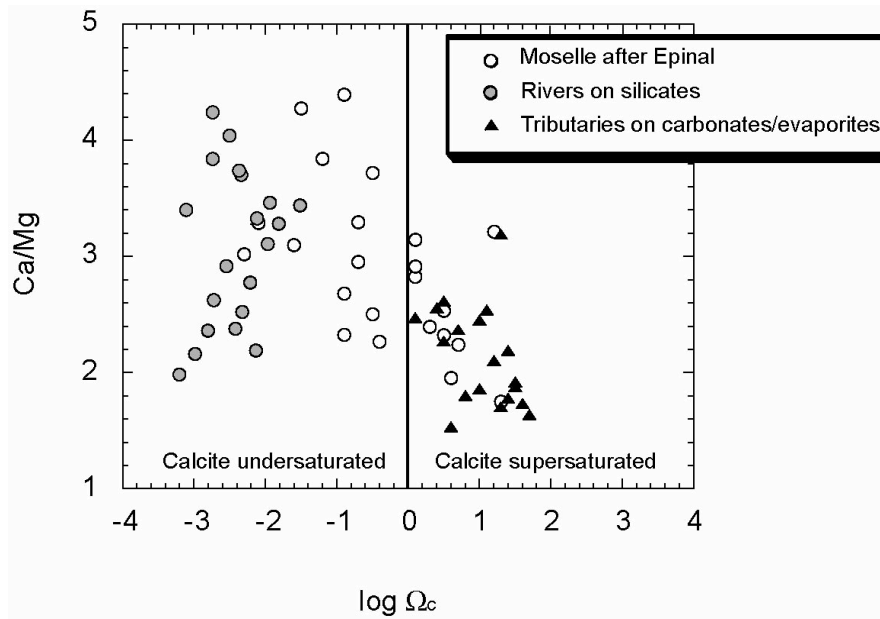


Figure V-9: Ca/Mg vs. calcite saturation index ($\log \Omega_c$) for rivers draining silicates, the Moselle river after Epinal and tributaries draining carbonates/evaporites on the Lorraine plateau.

Mg isotopes as a proxy of silicates and carbonates lithological sources

Differences in isotopic composition $\delta^{26}Mg$ of dissolved Mg measured between waters flowing only on silicate rocks (-1.2 to -0.7‰) and waters flowing on carbonate/evaporite rocks (-1.6 to -1.2‰) are small but significant and correlations with $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and Sr/Mg ratio can be highlighted (Figure V-10). On the Moselle river basin, the Mg isotopic signature is $\delta^{26}Mg = -0.8‰$ for the silicate end-member (Moselle at Epinal) and $\delta^{26}Mg = -1.5‰$ for the carbonate/evaporite end-member (Madon at Pont St Vincent). Downstream Epinal, after the main change in lithology, as for Sr isotopes, $\delta^{26}Mg$ values of the Moselle river are intermediate between silicate and carbonate/evaporite end-member (Figure V-10). Thus ability of Mg isotopes to trace sources of dissolved Mg in rivers was clearly demonstrated. However, the small difference between the silicate end-member ($\delta^{26}Mg = -0.8‰$) and the carbonate/evaporite end-member ($\delta^{26}Mg = -1.5‰$), highlights the limits of $\delta^{26}Mg$ values as a new tracer of silicate/carbonate mixing, with the analytical uncertainties obtained in this study. Better analytical uncertainties would certainly help but the main limitation of using Mg isotopes as a tracer of silicate vs. carbonate sources is certainly the restricted difference in

composition between the two end-members. Indeed, considering a 0.1‰ uncertainty on $\delta^{26}\text{Mg}$ values (best 2σ uncertainty reported by Young and Galy, 2004) would still represent 15% of the difference between Mg coming from silicate ($\delta^{26}\text{Mg}=-0.8\text{‰}$) and carbonate ($\delta^{26}\text{Mg} = -1.5\text{‰}$). For a comparison, the analytical uncertainty on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained in this study ($25 \cdot 10^{-6}$ at 2σ) represents 0.4% of the difference between Sr coming from silicate ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7149$) and carbonate ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7083$).

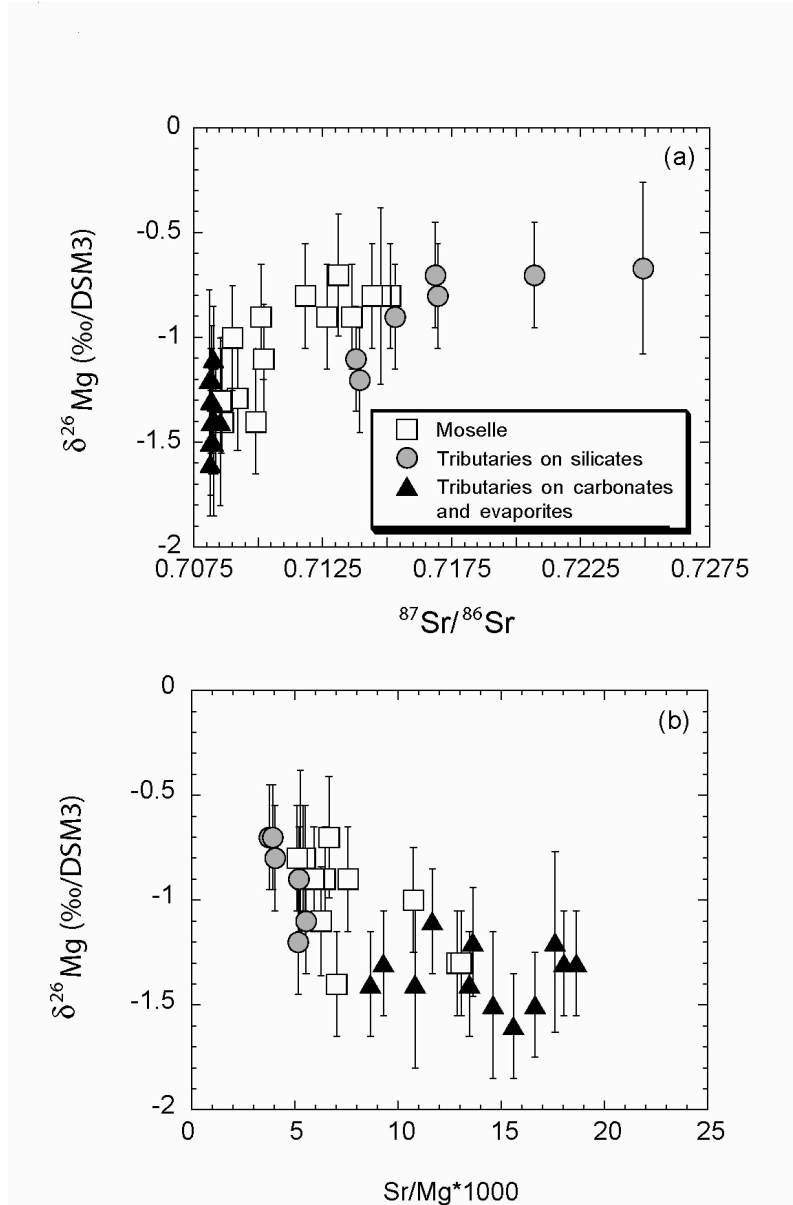


Figure V-10: $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (a) and $\text{Sr}/\text{Mg} \cdot 1000$ (b) for river water on the Moselle river basin. $\delta^{26}\text{Mg}$ uncertainty at 2σ level are also shown.

6. CONCLUSIONS

On the Moselle river basin, dissolved elements in rivers showed remarkable contrasts in major element, Sr concentrations and Sr isotopic composition at a small distance scale reflecting contribution of three main sources: silicates, carbonates/evaporites and anthropogenic inputs. Upstream the Moselle river and tributaries flowing on silicate rocks yield radiogenic Sr isotopic compositions ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7128$ to 0.7174). Downstream Sr isotopic composition of the Moselle river is less radiogenic (down to 0.70824), where the river drains sedimentary rocks. Thus, this basin appears, for its relative simplicity, as a good terrain to constrain the role of lithology on Mg isotope signatures of river waters.

$\delta^{26}\text{Mg}$ in river water draining silicates (-1.2 and -0.7‰) are systematically depleted in ^{26}Mg relative to corresponding rocks and soils (0.2 and 1.7‰), suggesting Mg isotope fractionation during weathering and/or formation of secondary clay minerals. Major elements and Sr isotopic compositions suggested that small differences in $\delta^{26}\text{Mg}$ values observed between rivers can be attributed to weathering of various silicate lithologies depending on the sub-basin considered.

Tributaries flowing on sedimentary rocks display low Ca/Mg molar ratio (1.5 to 3.2) and Ca/Sr molar ratio (82 to 398) when compared to the chemical composition of typical sedimentary rocks of the Lorraine plateau. This suggests an important excess of Mg relative to Ca if a congruent dissolution of the carbonate phase of these rocks is considered. Tributaries draining only sedimentary rocks (limestones, dolostones and evaporites) display $\delta^{26}\text{Mg}$ between -1.6 to -1.1‰ , in the range of limestone samples on the Lorraine plateau (-4.5 and -0.5‰). $\delta^{26}\text{Mg}$ values of dissolved Mg in rivers (-1.6 to -1.1‰) are significantly lower than $\delta^{26}\text{Mg}$ value of the dolostone R8a (1.4‰), thus dolostone rocks are not the dominant source of dissolved Mg in rivers on the Lorraine plateau and can not be invoked to explain Mg excess. Contribution of sedimentary phyllosilicates weathering and anthropogenic inputs of Ca and Mg are also inconclusive to account for Ca/Mg ratio observed in dissolved phase on the Lorraine plateau. We assert that removal of Ca by calcite precipitation, already described in the literature, is the most likely process to explain Mg excess on the Moselle river basin. Thus more than 90% of initial dissolved Ca is estimated to be removed by calcite precipitation in order to explain Ca/Mg ratio (1.7 to 2.5) measured in the dissolved phase.

This process could affect and complicate the estimations of stream water solute fluxes derived from silicate vs. carbonate weathering for world wide rivers.

$\delta^{26}\text{Mg}$ for rivers draining silicates (-0.8‰) differs from $\delta^{26}\text{Mg}$ for rivers draining carbonates/evaporites (-1.5‰) and clear relationships between $\delta^{26}\text{Mg}$ and both $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Sr/Mg ratios have been highlighted. Analytical uncertainties obtained in this study are sufficient to observe isotopic fractionation between silicate rocks, soils and dissolved Mg in rivers draining silicates, but too important compared to the small range of $\delta^{26}\text{Mg}$ values for rivers draining different lithologies. Even if analytical uncertainties can be improved, the ability of Mg to trace the source of dissolved Mg in rivers is predicted to be limited compared to Sr isotopes. Thus the identification of the part of dissolved Mg coming from silicate weathering using Mg isotopes in a complex basin would be probably tricky.

ACKNOWLEDGEMENTS

We greatly thank the analytical assistance of C. Fournier, C. Guilmette, D. Merlet, D. Yeghicheyan and C. Zimmerman. We thank D. Foissy (INRA) for collecting river water near Mirecourt. We particularly thank N. Angeli and T. Nédeltcheva for providing comparison with dissolved composition of pristine streams on the silicate part of the basin. We thank also N. Angeli, M. Benoît, E. Dambrine and T. Nédeltcheva for judicious discussion about this study. This research was supported by a grant PhD-engineer (BDI) from the Region Lorraine and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). This study takes part in a multidisciplinary research program on the Moselle river (ZAM). This the CRPG contribution n°#####.

Table V-1: MC-ICP-MS operating conditions.

Parameters	
Special facilities	
Automatic sampler ASX-100 (Cetac Technologies, US)	
Teflon® nebuliser	flow rate = 100 ml/mn
Cyclonic chamber	
Inductively coupled plasma	
RF power	52
Plasma Ar flow rate	13.6 l/mn
Intermediate Ar flow rate	1 l/mn
Mass spectrometer	
Sampler	Nickel
Skimmer	Nickel
Hexapole collision cell	He collision gas; flow rate = 10 ml/mn
Data aquisition parameters	
Faraday collectors used	L3: tailing peak of ^{23}Na ; L2: ^{24}Mg ; Axial: ^{25}Mg ; H2: ^{26}Mg ; H3: ^{27}Al
Acid blank acquisition	120 s and subtracted on line
Standard-Sample acquisition	25 cycles of 10 s each; 6 to 9 brackets/sample
Cleaning procedure	HNO_3 0.6N for 60 s and HNO_3 0.05N for 5 minutes

Table V-2: $\delta^{26}\text{Mg}$ and $\delta^{25}\text{Mg}$ values relative to DSM3 and their associated uncertainty (2σ) for reference materials and fully replicated samples.

Sample		Session	$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2σ	$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}$	2σ	N***
Reference material	NIST-SRM980 _{CRPG}	1 : march 2004	-3.98	0.09	-2.05	0.08	2
		2 : may 2004	-3.92	0.12	-2.03	0.14	3
		3 : october 2004	-3.99	0.13	-1.96	0.28	3
		4 : december 2004	-4.09	-	-1.99	-	1
		5 : january 2005	-4.06	0.13	-2.05	0.11	4
		6 : may 2005	-4.02	-	-2.10	-	1
	Camb-1	1 : march 2004	-2.78	-	-1.39	-	1
		3 : october 2004	-2.75	0.41	-1.40	0.27	3
		5 : january 2005	-2.66	0.14	-1.32	0.01	2
		6 : may 2005	-2.73	0.05	-1.37	0.13	6
	SLRS-4	6 : may 2005	-0.98	0.25	-0.5	0.15	3
	Cal-S		-3.57	0.27	-1.9	0.25	3
	BEN	6 : may 2005	-0.14	0.24	0.0	0.07	3
SRM980 _{CRPG} through chemistry	SRM980 _{CRPG} pure		-3.97	0.40	-2.08	0.14	2
	SMS-a*		-3.84	0.12	-1.98	0.03	2
	SMS-b*		-4.06	0.30	-2.03	0.06	3
	SMS-c*		-3.87	0.07	-1.89	0.03	3
	SMC**		-4.09	0.41	-1.96	0.31	2
River water full replicate	AB0903-3a		-1.05	0.23	-0.55	0.25	3
	AB0903-3b		-1.20	0.26	-0.56	0.15	4
	AB0903-4a		-0.96	0.05	-0.45	0.07	2
	AB0903-4b		-0.77	0.15	-0.42	0.13	3

* SMS Synthetic solution with NIST-SRM980_{CRPG}, imitating the composition of typical river water on silicates: Mg=1 : Na=7 : K=1.1 : Ca=3.9 (molar)

** SMC Synthetic solution with NIST-SRM980_{CRPG}, imitating the composition of typical river water on carbonates: Mg=1 : Na=5 : K=0.5 : Ca=5 : Li=0.5 Sr = 0.2 (molar)

*** N Number of triplicats

Table V-3: Geochemical analysis for the Moselle river and tributaries during nine consecutive seasons: February 2001, March 2002, September 2002, January 2003, February 2003, May 2003, two times in June 2003 and September 2003; for the Madon river collected along its course in February 1999 and January 2004. Uncertainties were better than 0.5% for anions, better than 2% for major cations and better than 10% for Sr.

N°	River	Location	Collection date	Cl μmol/l	SO ₄ μmol/l	NO ₃ μmol/l	Alk μmol/l	Ca μmol/l	Mg μmol/l	K μmol/l	Na μmol/l	Si μmol/l	Sr μmol/l	pH	log Ω	Cl* μmol/l	SO ₄ * μmol/l	Ca* μmol/l	Mg* μmol/l	K* μmol/l	Na* μmol/l	Sr* μmol/l
1	Moselle	Maxomchamp	11/03/02 **	201	66	61	106	106	31	19	207	-	0.19	6.9	-	178	30	96	27	16	188	0.18
			18/09/02 **	540	93	94	325	217	51	38	571	92	0.31	6.5	-	516	58	208	47	35	552	0.30
			10/01/03 **	148	50	53	231	116	30	21	217	91	0.20	6.9	-	124	14	107	26	18	198	0.19
			26/02/03	255	49	59	280	151	38	25	290	78	0.26	-	-	232	13	141	34	22	271	0.24
			04/05/03 **	311	53	61	291	165	41	24	333	73	0.26	6.9	-	287	17	156	37	21	314	0.25
			13/06/03	398	67	77	373	206	50	34	437	96	0.30	-	-	374	31	197	46	31	418	0.28
			25/06/03	298	55	48	711	222	55	90	523	90	0.36	-	-	274	19	213	51	87	-	0.35
			02/09/03 **	461	74	86	345	206	56	42	472	57	0.33	6.9	-	437	38	197	52	39	452	0.32
4		Epinal	08/07/98	409	-	-	-	202	62	56	534	115	0.43	-	-	385	-	192	58	53	515	0.42
			?/02/01	429	-	-	-	110	42	33	368	63	0.31	-	-	405	-	100	38	30	349	0.29
			11/03/02 **	274	57	75	168	117	44	33	277	-	0.25	7.0	-	250	21	107	40	30	258	0.24
			18/09/02 **	450	122	69	505	256	69	63	555	114	0.38	6.6	-	427	86	247	64	60	536	0.36
			10/01/03 **	172	58	72	259	126	43	33	249	111	0.23	7.0	-	148	23	117	39	30	230	0.22
			26/02/03	330	75	74	376	181	59	44	407	107	0.33	-	-	306	40	171	55	41	388	0.32
			04/05/03 **	348	65	66	404	185	59	45	414	87	0.31	7.3	-	324	30	176	55	42	395	0.30
			13/06/03	411	79	69	525	228	67	56	517	102	0.37	-	-	387	43	218	63	53	498	0.36
			25/06/03	484	114	49	657	265	77	70	664	108	0.43	-	-	460	78	255	73	67	645	0.42
			02/09/03 **	625	125	61	570	264	79	82	736	75	0.44	6.8	-	601	89	255	75	79	717	0.42
5		Girmont	12/03/02 **	335	91	77	245	163	54	38	368	-	0.33	7.2	-2.3	311	55	153	50	35	349	0.32
			18/09/02 **	542	243	71	791	423	96	75	778	122	0.64	7.7	-0.9	518	208	414	92	72	758	0.63
			10/01/03 **	155	59	58	396	155	47	39	284	112	0.28	7.2	-2.1	131	24	145	43	36	265	0.26
			26/02/03	351	100	79	495	240	70	50	457	105	0.42	-	-	327	65	231	66	47	437	0.40
			04/05/03 **	435	151	62	676	312	81	56	631	98	0.50	7.6	-1.2	411	115	303	77	53	612	0.49
			25/06/03	632	444	38	1172	620	139	93	1119	129	0.95	-	-	608	408	610	135	90	1100	0.94
			02/09/03 **	689	378	57	948	517	121	101	1073	81	0.83	6.9	-1.5	665	342	507	117	98	1054	0.81
7		Portieux	08/07/98	508	-	-	-	498	144	77	854	101	1.33	-	-	484	-	489	140	74	835	1.31
			?/02/01	460	-	-	-	211	74	83	405	69	0.54	-	-	436	-	202	70	80	386	0.52
			18/09/02 **	550	307	70	1060	572	154	77	764	113	1.17	7.8	-0.5	526	271	563	150	74	745	1.15
			10/01/03 **	17	96	68	773	269	87	41	296	113	0.44	7.2	-1.6	-7	-36	260	83	38	277	0.43
			26/02/03	345	163	84	898	428	141	51	463	102	0.88	-	-	321	127	419	137	48	444	0.87
			04/05/03 **	415	217	65	1107	512	173	62	589	95	1.09	7.7	-0.7	391	182	503	169	59	570	1.07
			25/06/03	614	455	33	1515	788	233	90	941	110	1.57	-	-	590	419	778	229	87	922	1.55
			02/09/03 **	686	462	45	1250	714	217	96	949	63	1.52	7.5	-0.7	663	426	704	213	93	930	1.51
9		Bayon	08/07/98	516	-	-	-	601	224	63	777	100	3.05	-	-	492	-	591	220	60	758	3.04
			?/02/01	437	-	-	-	279	106	71	420	111	1.03	-	-	413	-	270	102	68	401	1.01
			18/09/02 **	562	469	49	1057	698	222	72	694	-	2.75	8.4	0.1	538	434	689	218	69	675	2.74
			10/01/03 **	223	154	82	771	372	139	48	313	117	1.17	7.7	-0.9	199	118	363	135	46	294	1.15
			26/02/03	358	224	85	1018	516	175	52	477	91	1.46	-	-	334	189	506	170	49	458	1.45
			04/05/03 **	429	318	69	1159	607	215	61	588	91	2.11	8.4	0.1	405	282	598	211	58	569	2.09
			25/06/03	667	611	-	-	952	326	86	933	91	3.40	-	-	643	575	943	322	83	914	3.38
			02/09/03 **	745	658	22	1341	861	296	91	1018	40	2.91	8.2	0.1	721	622	852	292	88	999	2.90
10		Messein	08/07/98	511	-	-	-	861	410	66	750	82	7.06	-	-	487	-	851	406	63	731	7.05
			?/02/01	513	-	-	-	373	160	69	458	91	2.49	-	-	489	-	364	156	66	439	2.47
			12/03/02 **	339	332	93	619	471	202	42	327	-	3.54	7.8	-0.9	315	296	461	198	39	308	3.52
			18/09/02 **	469	739	38	1431	962	380	72	660	75	6.02	8.5	0.5	445	703	952	376	69	641	6.00
			10/01/03 **	82	236	88	1114	498	199	45	318	118	2.14	7.8	-0.5	58	200	489	195	42	299	2.12
			26/02/03	379	480	96	1486	825	345	55	527	100	4.29	-	-	355	444	815	341	53	508	4.28
			04/05/03 **	439	579	70	1413	846	365	63	595	88	4.69	8.6	0.5	415	543	837	360	60	576	4.68
			25/06/03	651	1142	-	-	1356	603	87	893	85	7.85	-	-	627	1106	1346	599	84	874	7.83
			02/09/03 **	748	995	15	1752	1166	487	100	1099	36	6.37	8.2	0.3	724	959	1157	483	97	1080	6.35
11		Pont St Vincent	08/07/98	733	-	-	-	1588	799	96	888	75	14.37	-	-	709	-	1579	795	93	869	14.36
			?/02/01	530	-	-	-	627	252	71	457	88	3.86	-	-	506	-	618	248	68	438	3.84
			12/03/02 **	353	336	86	587	456	201	43	339	-	3.54	8.3	-0.4	329	300	447	197	41	320	3.52
			18/09/02 **	893	1681	59	2550	1987	887	100	1016	80	14.36	8.2	0.7	869	1646	1978	883	98	997	14.34
			10/01/03 **	519	929	255	5608	2913	907	70	532	119	8.16	8.3	1.2	496	893	2904	902	67	513	8.15
			26/02/03	749	1670	200	5800	3371	1263	71	750	97	14.97	-	-	725	1634	3362	1259	68	731	14.96
			04/05/03 **	1349	4012	20	5537	4250	2427	121	1456	<L.D.	36.74	8.3	1.3	1325	3976	4240	2423	119	1437	36.73
			25/06/03	913	2281	18	12270	5249	2751	18	12270	164	40.01	-	-	889	2245	5240	2747	126	1615	40.00
			02/09/03 **	1174	2581	12	3865	2812	1437	126	1590	29	23.24	7.8	0.6	1151	2545	2802	1433	123	1570	23.22

<L.D. Lower than the detection limit.

* Concentrations corrected from atmospheric inputs, for details see the text.

** Published in Brenot et al. (submitted)

Table V-4: Isotopic analysis for the Moselle river and tributaries during nine consecutive seasons: February 2001, March 2002, September 2002, January 2003, February 2003, May 2003, two times in June 2003 and September 2003.

N°	River	Location	Distance to the source km	Surface drained km ²	Collection date	River flow m ³ /s	$\delta^{26}\text{Mg}$ ‰	2 σ	$\delta^{25}\text{Mg}$ ‰	2 σ	N	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma \times 10^{-6}$
1	Moselle	Maxomchamp	31	153	11/03/02	-	-	-	-	-	-	0.71349	13
					18/09/02	1.05	-	-	-	-	-	0.71372	33
					10/01/03	5.76	-0.7	0.3	-0.4	0.3	3	0.71320	11
					26/02/03	2.72	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	2.06	-0.9	0.3	-0.4	0.2	2	0.71275	20
					13/06/03	0.83	-	-	-	-	-	0.71343	28
					25/06/03	0.56	-	-	-	-	-	-	-
4		Epinal	73	1220	02/09/03	0.54	-0.9	0.3	-0.4	0.2	3	0.71372	13
					08/07/98	-	-	-	-	-	-	0.71504	119
					?/02/01	-	-	-	-	-	-	-	-
					11/03/02	43.20	-	-	-	-	-	0.71528	23
					18/09/02	7.36	-	-	-	-	-	0.71456	16
					10/01/03	46.10	-0.8	0.3	-0.5	0.2	2	0.71521	13
					26/02/03	23.70	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	19.90	-0.8	0.4	-0.4	0.4	3	0.71483	44
					13/06/03	8.52	-	-	-	-	-	0.71459	17
					25/06/03	5.56	-	-	-	-	-	-	-
5		Girmont	87		02/09/03	3.66	-0.8	0.3	-0.4	0.2	3	0.71451	17
					12/03/02	-	-	-	-	-	-	0.71374	28
					18/09/02	-	-	-	-	-	-	0.71123	27
					10/01/03	-	-	-	-	-	-	0.71425	20
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-	-	-	-	-	0.71233	43
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
7		Portieux	100		02/09/03	-	-	-	-	-	-	0.71176	25
					08/07/98	-	-	-	-	-	-	-	-
					?/02/01	-	-	-	-	-	-	-	-
					18/09/02	-	-0.9	0.3	-0.4	0.2	2	0.71020	22
					10/01/03	-	-0.8	0.3	-0.5	0.2	2	0.71191	17
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-1.1	0.3	-0.5	0.2	2	0.71030	28
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
9		Bayon	122		02/09/03	-	-1.4	0.3	-0.7	0.2	2	0.70999	11
					08/07/98	-	-1.3	0.3	-0.7	0.2	2	0.70918	21
					?/02/01	-	-	-	-	-	-	-	-
					18/09/02	-	-	-	-	-	-	0.70915	29
					10/01/03	-	-	-	-	-	-	0.70959	8
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-	-	-	-	-	0.70920	15
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
10		Messein	144		02/09/03	-	-	-	-	-	-	0.70917	39
					08/07/02	-	-1.4	0.3	-0.7	0.2	2	0.70868	21
					?/02/01	-	-	-	-	-	-	0.70940	186
					12/03/02	-	-	-	-	-	-	0.70891	16
					18/09/02	-	-	-	-	-	-	-	-
					10/01/03	-	-1.0	0.3	-0.5	0.2	2	0.70909	16
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-1.3	0.3	-0.7	0.2	3	0.70867	23
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	-	-1.3	0.3	-0.7	0.2	2	0.70864	18
11		Pont St Vincent	148.3	3080	08/07/98	7.90	-	-	-	-	-	0.70840	14
					?/02/01	-	-	-	-	-	-	0.70894	36
					12/03/02	67.20	-	-	-	-	-	0.70891	33
					18/09/02	10.50	-	-	-	-	-	0.70843	14
					10/01/03	111.00	-	-	-	-	-	0.70845	31
					26/02/03	31.20	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	23.60	-	-	-	-	-	0.70824	26
					25/06/03	5.17	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	6.36	-	-	-	-	-	0.70830	22

Table V-4 (continued):

N°	River /stream	Location	Distance to the source of the Moselle	Surface drained	Collection date	River flow	$\delta^{26}\text{Mg}$	2 σ	$\delta^{25}\text{Mg}$	2 σ	N	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 $\sigma \times 10^{-6}$
			km	km ²		m ³ /s	‰		‰				
21	Le Pont Martin	Vosges			06/12/04	-	-0.7	0.3	-0.4	0.2	2	0.72080	11
22	Grosse pierre				?/05/01	-	-0.7	0.4	-0.3	0.3	2	0.72495	20
2	Moselotte	St Amé	38	469	08/07/98	1.00	-	-	-	-	-	-	-
					11/03/02	7.67	-	-	-	-	-	0.71737	15
					18/09/02	0.54	-	-	-	-	-	0.71655	15
					10/01/03	9.92	-0.8	0.3	-0.4	0.2	2	0.71705	11
					26/02/03	4.33	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	4.40	-	-	-	-	-	0.71586	36
					13/06/03	1.47	-	-	-	-	-	0.71665	30
					25/06/03	0.75	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	0.87	-0.7	0.3	-0.3	0.2	3	0.71695	9
3	Vologne	Jarmenil	61	355	08/07/98	1.92	-	-	-	-	-	-	-
					11/03/02	18.20	-	-	-	-	-	-	-
					18/09/02	3.84	-	-	-	-	-	0.71454	26
					10/01/03	21.10	-0.9	0.3	-0.5	0.2	3	0.71539	12
					26/02/03	8.20	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	4.73	-1.1	0.3	-0.6	0.2	3	0.71387	17
					13/06/03	1.73	-	-	-	-	-	0.71424	25
					25/06/03	1.22	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	0.70	-1.2	0.3	-0.6	0.2	4	0.71403	18
6	Durbion	Pallegney	93		12/03/02	-	-	-	-	-	-	0.70844	24
					18/09/02	-	-	-	-	-	-	0.70824	21
					10/01/03	-	-	-	-	-	-	0.70857	11
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-	-	-	-	-	0.70820	16
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	-	-	-	-	-	-	0.70815	14
8	Euron	Froville	108	91.9	12/03/02	0.797	-1.3	0.3	-0.6	0.2	1	0.70825	26
					18/09/02	0.181	-	-	-	-	-	0.70829	21
					10/01/03	0.916	-1.4	0.3	-0.7	0.4	3	0.70827	11
					26/02/03	0.509	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	0.279	-1.2	0.4	-0.6	0.2	3	0.70819	9
					25/06/03	0.112	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	0.082	-1.3	0.3	-0.7	0.2	3	-	-
13	Madon	Haroué			18/09/02	-	-	-	-	-	-	0.70827	27
					10/01/03	-	-	-	-	-	-	0.70842	14
					26/02/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	-	-	-	-	-	-	0.70826	9
					25/06/03	-	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	-	-	-	-	-	-	0.70826	44
12	Madon	Pont St Vincent	148	940	08/07/98	2.520	-	-	-	-	-	0.70830	30
					?/02/01	24.700	-	-	-	-	-	0.70858	35
					12/03/02	7.830	-1.5	0.3	-0.7	0.2	3	0.70836	33
					18/09/02	5.380	-	-	-	-	-	0.70826	11
					10/01/03	13.100	-1.4	0.3	-0.7	0.3	5	0.70843	6
					26/02/03	4.340	-	-	-	-	-	-	-
					04/05/03	2.150	-1.6	0.3	-0.7	0.2	2	0.70823	19
					25/06/03	1.550	-	-	-	-	-	-	-
					02/09/03	0.839	-1.5	0.3	-0.7	0.2	2	0.70824	13
17	Gitte	Tatignécourt			15/03/03	-	-1.3	0.3	-0.6	0.2	2	0.70830	11
					14/05/03	-	-1.1	0.3	-0.6	0.2	2	0.70835	26
					30/09/03	-	-1.2	0.3	-0.5	0.2	2	0.70829	7
					25/11/03	-	-1.4	0.4	-0.7	0.3	4	0.70862	8

Table V-5: Major and trace elements and Mg isotopic signature in selected rocks and soils with their related parent rocks. Major and trace elements for Madon bedload sediments. Uncertainties were better than 2% for major elements, better than 6% for Sr and better than 15% for Th.

N°	Location	Nature	$\delta^{26}\text{Mg}$ ‰	2 σ	$\delta^{27}\text{Mg}$ ‰	2 σ	SiO2 %	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI** %	Total %	Sr ppm	Th ppm	CIA*** molar ratio
R1a	Col de Grosse pierre	Granite*	0.22	0.47	0.03	0.15	63.74	13.94	4.44	0.06	4.11	2.74	2.45	6.51	0.66	0.47	0.9	100.02	327	28.1	46.46
R1b		Soil on granite	0.49	0.43	0.15	0.25	63.25	13.86	4.25	0.08	2.42	1.04	1.44	6.3	0.68	0.45	6.33	100.10	305	27.1	55.57
R1c		Soil on granite	0.36	0.33	0.13	0.21	59.56	14.3	5.57	0.07	4.94	2.8	1.69	5.84	0.86	0.59	3.81	100.30	283	43.5	50.18
R2a	Zainvillers	Granite	0.94	0.31	0.54	0.16	70.37	15.37	2.12	< L.D.	0.6	0.38	1.46	7.49	0.35	0.24	1.49	99.87	147	21.72	57.84
R2b		Soil on granite	1.68	0.25	0.9	0.14	57.33	12.79	3.06	< L.D.	0.57	0.1	0.89	4.83	0.38	0.32	19.99	100.26	119	20.05	65.04
R3a	Adoncourt	Limestone*	-0.55	0.24	-0.29	0.15	5.31	1.3	0.74	0.04	1.25	50.42	0.05	0.44	0.06	< L.D.	40.83	100.44	351	1.16	-
R3b		Marly soil	0.63	0.24	0.24	0.05	63.74	13.94	4.12	0.1	1.67	15.24	0.23	3.86	0.60	0.11	17.44	99.83	89	10.1	-
R4	Girmont	Dolomitic limestone	-	-	-	-	16.31	5.11	3.34	0.37	12.43	25.17	0.08	1.66	0.22	0.08	35.62	100.39	138	3.182	-
R5a	Zincourt	Limestone*	-4.47	0.27	-2.36	0.14	2.78	0.61	< L.D.	< L.D.	0.65	53.05	< L.D.	0.28	< L.D.	< L.D.	42.33	99.70	528	0.283	-
R5b		Clayey soil	-1.28	0.25	-0.61	0.12	62.80	14.1	6.87	0.4	1.15	1.05	0.38	3.7	0.69	0.4	8.84	100.38	105	13.67	-
R6	Circourt	Gypsum	-0.84	0.19	-0.44	0.1	2.87	0.57	0.12	< L.D.	0.63	32.41	< L.D.	0.1	< L.D.	< L.D.	60.70	1205	0.382	-	
R7	Bayon	Clayey marl	4.55	0.28	2.28	0.15	63.79	13.38	3.75	0.03	2.21	2.58	0.09	6.21	0.83	0.43	6.37	99.67	50	10.95	-
R8a	Rozelieure	Dolostone	1.41	0.29	0.65	0.17	2.07	0.55	0.29	0.03	20.75	30.45	< L.D.	0.22	< L.D.	< L.D.	45.69	100.05	101	0.4	-
R8b		Marly dolomitic soil	-	-	-	-	42.63	9.49	3.78	0.12	7.28	10.36	0.31	2.97	0.51	0.15	21.66	99.26	88	7.965	-
R8c		Dolostone weathered	-	-	-	-	0.69	0.23	0.46	0.04	21.3	30.31	< L.D.	0.05	< L.D.	< L.D.	46.65	99.73	106	0.277	-
R8d		Dolostone weathered	-	-	-	-	3.67	1.23	0.64	0.05	20.25	28.49	0.05	0.29	< L.D.	< L.D.	44.87	99.54	93	0.952	-
R8e		Calcareous dolomitic soil	-	-	-	-	21.78	6.79	2.53	0.05	13.9	19.17	0.11	1.86	0.27	< L.D.	33.28	99.74	89	4.809	-
12	Madon at Pont Saint Vincent	bed load sediments ⁽¹⁾	-	-	-	-	28.53	2.69	12.06	-	0.98	28.44	0.17	0.56	-	-	-	-	449	4.19	-

<L.D., Lower than the detection limit. Fe₂O₃=0.1; MnO=0.03; Na₂O=0.15; TiO₂=0.03; P₂O₅=0.03

* Samples submitted to full replicates

** LOI, Lost in ignition, mass loss after heating at 980°C

*** CAI, chemical index of alteration using molecular proportions: CIA=[Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+Na₂O+K₂O)]*100

⁽¹⁾ from Tardif (1998)

REFERENCES

- Aubert D., Stille P. and Probst A. (2001). REE fractionation during grain weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 387-406.
- Aubert D., Probst A. and Stille P. (2004). Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry* **19**, 899-916.
- Barling J., Arnold G.L. and Anbar A.D. (2001). Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* **193**, 447-457.
- Beard B.L., Johnson C.M., Skulan J.L., Nealson K.H., Cox L. and Sun H. (2003). Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* **196**, 43-56.
- Bénichou P. and Le Breton O. (1987). Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométriques statistiques. *La Météorologie* **7**, 23-34.
- Berner K.E. and Berner R.A. (1996). Global Environment - Water, Air, and Geochemical Cycles. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 376p.
- Berner R.A., Lasaga A.C. and Garrels R.M. (1983). The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* **283**, 641-683.
- Blum J.D., Klaue A., Nezat C.A., Driscoll C.T., Johnson C.E., Siccama T.G., Eagar C., Fahey T.J. and Likens G.E. (2002). Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature* **417**, 729-731.
- Böhlke J.K. and Horan M. (2000). Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Applied Geochemistry* **15**, 599-609.

- Bonhomme M. (1967). Ages radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bull. Cate Géol. Als. Lorr.* **20**, 101-106.
- Brenot A., Carignan J. and France-Lanord C. (submitted). Geologic and land use controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: the Moselle river basin, France. *Chemical Geology* submitted.
- Carder E.A., Galy A. and Elderfield H.E. (2004). The magnesium isotopic composition of oceanic water masses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, A329.
- Cardinal D., Alleman L.Y., Jong J., Ziegler K. and Andre L. (2003). Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 213-218.
- Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. and Yeghicheyan D. (2001). Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS; a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter* **25**, 187-198.
- Carignan J., Cardinal D., Eisenhauer A., Galy A., Rehkämper M., Wombacher F. and Vigier N. (2004). A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and Si isotopic measurements and related reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **28**, 139-148.
- Chabaux F., Riotte J., Schmitt A-D, Carignan J., Herckes P. and Pierret M-C (2005). Variations of U and Sr isotope ratios in Alsace and Luxembourg rain waters: origin and hydrogeochemical implications. *Comptes Rendus Geoscience*, *in press*.
- Chang V.T.-C., Makishima A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (2003). Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 296-301.
- Dadi S. (1991). Qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau du district de l'agglomération naceyenne. Analyse des données pour la période 1973-1988. PhD Thesis. INPL Nancy. 214 p.

- Dandurand J. L., Gout R., Hoefs J., Menschel G., Schott J., and Usdowski E. (1982). Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite precipitation spring. *Chemical Geology* **36**, 299-315.
- De Villiers S., Dickson, J.A.D and Ellam R.M. (2005). The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology* **216**, 133-142.
- Diren Lorraine (2005). Banque HYDRO. hydro.rnde.tm.fr
- English N.B., Quade J., DeCelles P.G. and Garzione C.N. (2000). Geologic control of Sr and major element chemistry in Himalayan Rivers, Nepal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2549-2566.
- France-Lanord (1982). Utilisation d'un litage magmatique pour la datation Rb-Sr du granite des Crêtes. DES Sciences Naturelles. Nancy I. 28 p.
- Gagny C. (1959). Contribution à l'étude des granites de l'association des crêtes dans le bassin de la haute Moselle. PhD thesis. Paris. 83 p.
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **159**, 3-30.
- Gaillardet J., Millot R. and Dupré B. (2003). Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Strikine terrane. *Chemical Geology* **201**, 257-279.
- Galy A. (1999). Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne. PhD Thesis. INPL Nancy. 464p.
- Galy A. and France-Lanord C. (1999). Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* **159**, 31-60.

- Galy A., France-Lanord C. and Derry L.A. (1999). The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1905-1925.
- Galy A., Belshaw N.S., Halicz L. and O'Nions R.K. (2001). High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal Mass Spectrometry* **208**, 89-98.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L. and O'Nions R. K. (2002). Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 105-115.
- Galy A., Yoffe O., Janney P.E., Williams R.W., Cloquet C., Alard O., Halicz L., Wadwha M., Hutcheon I.D., Ramon E. and Carignan J. (2003). Magnesium isotopes heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1352-1356.
- Govindaraju K. and Mevelle G. (1987). Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of Rare Earth Elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2**, 615-621.
- Halicz L., Galy A., Belshaw N.S. and O'Nions R.K. (1999). High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 1835-1838.
- Horwitz E.P., Chiarizia R. and Dietz M.L. (1992). A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction Ion Exchange* **10**, 313-336.
- Huh Y., Chan L.H. and Edmond J.M. (2001). Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* **194**, 189-199.

- Jacobson and Usdowski (1975). Geochemical controls on a calcite precipitation spring. *Contrib. Mineral. Petrol.* **51**, 65-74.
- Jacobson A.D., Blum J.D. and Walter L.M. (2002). Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: Insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3417-3429.
- James R.H. and Palmer M.R. (2000). The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* **166**, 319-326.
- Jung J. (1927). Contribution à la géologie des Vosges Hercyniennes d'Alsace. Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr., 2, 481 p.
- Kazpard V. (1997). Géochimie des précipitations collectées à Nancy et des sources échantillonnées en Lorraine. MSc thesis, INPL-Nancy, France. 35 p.
- Kempe S. (1984). Sinks of anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *Journal of Geophysical Research* **89** (D3), 4657-4676.
- Koepnick R.B., Denison E.E., Burke W.H., Hetherington E.A. and Dahl D.A. (1990). Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology* **80**, 327-349.
- Korte C., Kozur H.W., Bruckschen P. and Veizer J. (2003). Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 47-62.
- Kotarba M. Sokolowski A. and Bogacz W. (1981). Hydrogeological investigations in the Kali Gandaki thermal springs area (Nepal Himalayas). *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Earth Sciences* **29**, 283-291.
- Luais B., Telouk P. and Albarede F. (1997). Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4847-4854.

- Marchal C. and Allouc J. (1977). B.R.G.M.: Carte géologique au 1/50.000ème de Bayon N° 268.
- Marechal C.N., Telouk P. and Albarede F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251-273.
- Martin E.E. and Macdougall J.D. (1995). Sr and Nd isotopes at the Permian-Triassic boundary: a record of climate change. *Chemical Geology* **125**, 73-99.
- Meybeck M. (1983). Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. Proc. Hamburg Symp., *IAHS Publication* **141**, 173-192.
- Meybeck M. (1984). Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. PhD Thesis. Paris 6. 493 p.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (2003). Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1305-1329.
- Minoux G., Marotel C. and Guillaume C. (1978). B.R.G.M.: Carte géologique au 1/50.000ème de Mirecourt. N° 304.
- Nédeltcheva T., Piedallu C., Gégout J.-C., Stussi J.-M., Boudot J.-P., Angéli N. and Dambrine E. (2005). Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges mountains, North eastern France). *Chemical Geology* in press.
- Négrel P., Allègre C.J., Dupré N. and Lewin E. (1993). Erosion sources determined by insertion of major and trace element ratios in river water: the Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 59-76.
- Négrel P. and Deschamps P. (1996). Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France), chemical and strontium isotopic characterization in water and sediments. *Aquatic Geochemistry* **2**, 1-27.

- Nesbitt H.W. and Young G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* **299**, 715-717.
- Pawellek F., Frauenstein F. and Veizer J. (2002). Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3839-3854.
- Périaux J. (1961). Contribution à la géologie des Vosges gréseuses. Mém. Ser. Carte géol. Als-Lorr., 18, 236 p.
- Petelet E., Luck J-M., Othman D. B., Négrel P. and Aquilina L. (1998). Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology* **150**, 63-83.
- Pin C. and Bassin C. (1992). Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Analytica Chimica Acta* **269**, 249-255.
- Pistiner J.S. and Henderson G.M. (2003). Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 327-339.
- Probst A., El Dh'mari A., Aubert D., Fritz B. and McNutt R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* **170**, 203-219.
- Rehkamper M. and Halliday A.N. (1999). The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 935-944.
- Rouxel O., Ludden J., Carignan J., Marin L. and Fouquet Y. (2002). Natural variation of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3191-3199.

- Rouxel O., Ludden J. and Fouquet Y. (2002). Natural variation of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* **200**, 25-40.
- Roy S., Gaillardet J. and Allège C.J. (1999). Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1277-1292.
- Sarin M.M., Krishnaswami S., Dilli K., Somayajulu B.L.K. and Moore W.S. (1989). Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes of the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 997-1009.
- Stallard R.F. (1980). Major Element Chemistry of the Amazon River System. PhD Thesis. MIT/Woods Hole Oceanographic Inst., WHOI-80-29.
- Stallard R.F. and Edmond J.M. (1981). Geochemistry of the Amazon. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research* **86**, 9844-9858.
- Suarez D.L. (1983). Calcite supersaturation and precipitation kinetics in the Lower Colorado River, All-American Canal and East Highline Canal. *Water Research Bulletin* **19**, 653-661.
- Tardif H. (1998). Géochimie des eaux et des sédiments de la Moselle. MSc thesis, INPL-Nancy, France. 50 p.
- Tipper E.T., Galy A. and Bickle M.J. (2004). Isotopic composition of dissolved Mg in Himalayan river waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, A420.
- Tomascak P.B., Carlson R.W. and Shirey S.B. (1999). Accurate and precise determination of Li isotopic composition by multi-collector sector ICP-MS. *Chemical Geology* **158**, 145-154.

- Vigier N., Burton K.W., Gislason S.R., Roger N.W., Schafer B.F. and James R.H. (2002). Constraints on basalt erosion from Li isotopes and U-series nuclides measured in Iceland rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, A806.
- Wadleigh M.A., Veizer J., and Brooks C. (1985). Strontium and its isotopes in Canadian Rivers: Fluxes and global implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1727-1736.
- Walker J.C.G., Hays P.B. and Kasting J.F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface-temperature. *Journal of Geophysical Research Oceans Atmosphere* **86**, 9776-9782.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H. and Guinamant J.-L. (2004). Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology* **72**, 165-188.
- White A.F., Bullen T.D., Davison V.V., Schulz M. and Clow D.W. (1999). The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1939-1953.
- Wombacher F., Rehkamper M., Mezger K. and Munker C. (2003). Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4639-4654.
- Wombacher F., Eisenhauer A., Bock B. and Fietzke J. (2004). Magnesium stable isotope compositions of reference solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, A321.
- Yeghicheyan D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik-Le Caz M., Le Cornec F., Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Henin O., De Kersabiec A.M., Mace J., Marin L., Morin N., Petitjean P. and Serrat E. (2001). A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter* **25**, 465-474.

Yeghicheyan D. Carignan J., Valladon M., Bouhnik Le Coz M., Samuel J., BenBakkar M., Bruguier O., Keller F., Pin C., Pourtales S., Hénin O., Macé J., Morin N., Guilmette C. and Marin L. (2003). The new carbonate reference material Cal-S: preliminary results. *Abstract Geoanalysis 2003*, 146.

Young E.D. and Galy A. (2004). The isotope geochemistry and cosmochemistry of Magnesium. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 197-230.

Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., belshaw N.S. and Rickard D. (2000). Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology* **163**, 139-149.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, trois familles de traceurs isotopiques ont été appliquées permettant d'obtenir des signaux complémentaires pour la compréhension de l'origine de l'eau et des éléments dissous sur le bassin versant de la Moselle. Tout d'abord, l'analyse de la composition isotopique en H et en O de l'eau a permis de décrire une dynamique des eaux et un temps de réponse au signal des eaux météoriques variable suivant le compartiment hydrologique étudié et la période de l'année. Les temps de réponse estimés sont de quelques jours pour les eaux de sols collectées par drainage en période de haut régime hydrique, à plusieurs semaines pour les eaux de rivières, jusqu'à plusieurs mois pour les eaux de sols collectées par bougies poreuses et les eaux de sources. En période de bas régime hydrique (mars à octobre) le renouvellement de l'eau dans les sols est limité et les rivières du bassin versant sont alimentées majoritairement par les eaux de nappe. En revanche en période de haut régime hydrique (octobre à mars), le temps de réponse au signal atmosphérique de l'eau dans les sols est bref, de l'ordre de quelques jours. Pendant cette période, le lessivage des sols est intense, favorisé par la réduction de la végétation en période d'inter-culture. Les eaux de rivières intègrent une proportion importante d'eau de sol et on assiste à une remobilisation vers les rivières des nitrates, accumulés dans l'eau des sols pendant le reste de l'année. Ces éléments concernant le fonctionnement hydrologique du bassin versant de la Moselle ont permis de décrire la dynamique de transport de certains éléments dissous vers les eaux de rivières et de contraindre par la suite le rôle de l'occupation des sols sur l'origine des sulfates dissous.

Les compositions isotopiques en S et en O des sulfates dissous ont permis d'identifier l'influence des apports atmosphériques, de la lithologie et de l'occupation des sols sur l'origine spatiale et temporelle des sulfates dissous. Sur le bassin versant de la Moselle, trois sources principales de sulfates ont été identifiées: les apports atmosphériques, le lessivage d'évaporites, et le lessivage d'engrais soufrés. Un échantillonnage spécifique sur le sous-bassin du Madon, a mis en évidence un lien étroit entre les sources et les flux de sulfates dissous dans les rivières d'une part et l'occupation des sols et les pratiques agricoles d'autre part. L'apport de sulfates provenant d'engrais soufrés est saisonnier et n'apparaît qu'en période de haut régime hydrique (octobre 2003 à mars 2004), lorsque le lessivage des sols agricoles est le plus intense et peut représenter jusqu'à 13% des sulfates exportés annuellement par le Madon à Mirecourt. Ainsi les isotopes du S et de l'O des sulfates ont montré leur efficacité pour distinguer les sources naturelles et les sources anthropiques de sulfates dissous dans les rivières. Le bilan annuel des apports de l'élément S par les engrais soufrés sur un sous-bassin

du Madon (382 km²) a mis en évidence un important excès dans l'exportation de S par les rivières (Sortie/Entrée=150%±100%), suggérant que l'apport en engrais est supérieur aux taux recommandés par les chambres d'agriculture. De surcroît ce résultat suggère que la majeure partie de cet apport est lessivé et implique une faible efficacité des amendements réalisés en début de période de haut régime hydrique (octobre-novembre).

L'utilisation des rapports élémentaires et isotopiques, tels que Ca/Sr, Sr/Mg et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, pour tracer le flux d'éléments dissous des rivières provenant de l'altération des silicates n'est pas toujours simple. Le développement de nouveaux traceurs comme les isotopes du Mg est prometteuse pour surmonter ces difficultés. La singularité du bassin versant de la Moselle réside dans son fort contraste lithologique entre les Vosges cristallines en amont et le plateau lorrain à dominante carbonaté en aval. L'étude de la composition isotopique du Sr des eaux de rivières sur ce bassin a montré que le Sr des eaux de la Moselle provient d'un mélange entre le pôle silicate et le pôle carbonate/évaporite définis localement, témoignant d'une relative simplicité du système étudié. C'est sur cette base qu'a été testée l'utilisation des isotopes du Mg, en tant que nouveau traceur. Par ailleurs, les rapports Ca/Mg (1 à 3) et Ca/Sr (82 à 398) des rivières drainant des carbonates et des évaporites comparés aux rapports Ca/Mg (21 et 59) et Ca/Sr (452 à 2195) des calcaires et des sédiments du Madon ont mis en évidence un important excès de Mg et selon une moindre mesure un excès de Sr par rapport au Ca. Les compositions isotopiques en Mg sur le bassin de la Moselle sont parmi les premières valeurs mesurées pour le Mg des sols et le Mg dissous dans des eaux de rivières. Les eaux de rivières drainant uniquement des silicates ($\delta^{26}\text{Mg} = -1,2$ à $-0,7\text{‰}$) présentent un appauvrissement systématique en isotopes lourds par rapport aux roches silicatées ($\delta^{26}\text{Mg} = 0,22$ à $0,94\text{‰}$) et à leurs sols associés ($\delta^{26}\text{Mg} = 0,36$ à $1,68\text{‰}$). Ce résultat suggère un fractionnement isotopique du Mg lors de l'altération. Les eaux de rivières drainant le plateau lorrain à dominante carbonatée ($\delta^{26}\text{Mg} = -1,6$ à $-1,2\text{‰}$) ont une gamme de valeurs significativement plus basse que celle du bassin silicaté. Ces valeurs sont incluses dans la gamme de valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ mesurée pour les roches sédimentaires carbonatées illustrant la variabilité chimique du plateau Lorrain (-4.5 to 1.4‰). Cependant il apparaît nécessaire de disposer de données supplémentaires sur les roches sédimentaires du bassin afin de pouvoir comparer les valeurs $\delta^{26}\text{Mg}$ du Mg dissous dans les eaux de rivières avec la composition moyenne des roches représentatives du plateau lorrain. Parmi les processus envisagés pour rendre compte de l'excès de Mg dans les rivières du plateau lorrain, seule la perte de Ca

dissous par re-précipitation de calcite plus pure rend compte à la fois des valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ et du fractionnement chimique des éléments Ca et Mg observés entre les roches et la phase dissoute des rivières du plateau lorrain. Malgré un fractionnement isotopique lié à l'altération des silicates et des fractionnements chimiques Ca-Mg-Sr de la phase dissoute sur le plateau lorrain, les valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ du Mg dissous sont contrastées selon la lithologie drainée et bien corrélées avec les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Sr/Mg. Les données de la Moselle en aval d'Epinal montrent clairement le mélange des eaux drainant les deux types lithologiques (carbonates/silicates) présents sur le bassin. Ainsi les isotopes du Mg permettent de tracer la source de Mg dissous dans les eaux de rivières du bassin versant de la Moselle et peuvent donc compléter l'utilisation des isotopes du Sr pour tracer l'altération des silicates. Néanmoins, l'écart mesuré entre bassins silicaté et carbonaté reste limité au regard de la variabilité intrinsèque aux deux types de bassin et à l'incertitude analytique des données. Ainsi les perspectives ouvertes par les isotopes du Mg peuvent être limitées sur des bassins versant plus complexes que celui étudié ici.

La différence cohérente entre les compositions isotopiques de Mg des roches, sols et dissous indiquent la possibilité d'un fractionnement isotopique lié à l'altération et compte tenu des possibilités analytiques, les isotopes du Mg ont montré leur pertinence pour tracer ces processus. Cette perspective est intéressante et nécessite des approches de systèmes roches mères, sols et eaux de drainage simples et réalisées dans diverses conditions de même qu'une expérimentation. Ces approches permettront de proposer les premiers éléments de réponse, notamment de comprendre si le fractionnement isotopique du Mg entre la roche totale silicatée est associé au lessivage préférentiel de certaines phases ou à la formation de phases authigènes selon un mécanisme comparable à celui pressenti pour les isotopes du Li. Ces dissolutions expérimentales réalisées pour les isotopes du Mg pourront être comparés à celles réalisées sur les mêmes granites pour les isotopes de Hf (Bayon et al., 2005; Annexe 6) et à l'étude des isotopes du Li de la phase dissoute des rivières du bassin versant de la Moselle (Carignan et al., 2005). Les expériences de dissolution sur des roches sédimentaires permettront de d'identifier la variabilité de composition isotopique en Mg entre la phase carbonaté et la phase silicatée de ces roches.

Enfin dans un autre contexte, la valeur de $\delta^{26}\text{Mg}$ (-0.8‰) obtenue sur un échantillon de gypse du Keuper (≈ 220 Ma) du plateau lorrain est identique à celle de l'eau de mer actuelle

(Carder et al., 2004), ce premier résultat ouvre des perspectives plus larges concernant l'utilisation des isotopes du Mg pour documenter le bilan océanique du Mg au cours des temps géologiques. En effet le gypse résulte d'une précipitation chimique à partir de l'eau de mer, sa composition isotopique est donc susceptible d'enregistrer directement la composition de l'eau de mer et permet de s'affranchir d'éventuels fractionnement biologiques des isotopes du Mg incombant à l'étude de foraminifères et d'échinodermes (DeVillers et al., 2005) marins par exemple. Une étude spécifique d'échantillons de gypse d'âge différents pourrait ainsi fournir des éléments importants à la compréhension du bilan océanique du Mg.

En reprenant les objectifs affichés du projet pluridisciplinaire de la Zone Atelier Moselle (ZAM) à savoir *comprendre les processus qui déterminent la qualité de l'eau de la Moselle*, les perspectives ouvertes par ces travaux de thèse sont importantes. L'étude de la composition isotopique en H et en O de l'eau a montré la pertinence de ces traceurs pour décrire le trajet de l'eau et donner un ordre de grandeur des temps de résidence de l'eau sur le bassin. Cette étude doit être poursuivie par des prélèvements d'eaux suivant un rythme minimum bimensuel sur plusieurs années afin de déceler des cycles pluriannuels et de compléter les chroniques de valeurs de δD sur une période plus importante. Ces données permettront d'envisager des modélisations hydrologiques sur le bassin. Ce travail sera poursuivi dans le cadre de la thèse de M. Bureau et permettra d'aboutir à terme à une estimation quantitative des temps de résidence de l'eau pour une meilleure compréhension du fonctionnement hydrologique du bassin de la Moselle. Par ailleurs, en raison d'une forte contrainte anthropique sur bassin versant de la Moselle, la qualité des ressources en eau est potentiellement vulnérable. Les résultats obtenus sur la géochimie des eaux de la Moselle et de ses principaux affluents ont montré que les sources anthropiques d'éléments dissous pouvaient être identifiées spatialement et dans le temps. Ces résultats peuvent être étendus à d'autres compartiments hydrologiques et permettre de résoudre des cas concrets ayant trait à la préservation de la ressource en eau. A titre d'exemple, une opération, visant à une meilleure gestion des produits phytosanitaires sur le secteur de Nomexy, a été entreprise suite à une pollution diffuse par l'atrazine. Actuellement en l'absence d'une identification précise de la zone d'alimentation de la ressource en eau et donc de la zone d'intervention de l'opération, les agriculteurs concernés apparaissent peu mobilisés par l'action engagée. Les connaissances acquises sur l'origine des sulfates dissous et le temps de réponse des eaux au signal météorique sur le plateau lorrain peuvent permettre de déterminer cette aire d'alimentation de la ressource et de fournir aux acteurs de cette opération les moyens de légitimer la démarche

engagée. Outre le diagnostic de l'origine des apports anthropiques, l'approche isotopique peut permettre également un suivi temporel de l'amélioration de la qualité des eaux dans le cadre d'opérations de réduction des apports d'engrais comme par exemple les opérations Ferti-Mieux.

REFERENCES

- Carder E.A., Galy A. and Elderfield H.E. (2004). The magnesium isotopic composition of oceanic water masses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, A329.
- Carignan J., Vigier N., Millot R. and Brenot A. (2005). Li isotopic measurements : preparation and characterisation of secondary reference materials and applications to hydrochemistry and weathering. EGU General Assembly 2005, Abstract-Number : EGU05-A-07869.
- De Villiers S., Dickson, J.A.D and Ellam R.M. (2005). The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology* **216**, 133-142.

ANNEXE 1 : Lieux d'échantillonnage et Stations de mesure de débit instantané (Diren Lorraine 2005)

Nature de l'échantillon	N°*	Lieu de prélèvement	Nom
			Nom de rivière
Eaux de rivière	1	Maxomchamp	Moselle
	4	Epinal	
	5	Girmont	
	7	Portieux	
	9	Bayon	
	10	Messein	
	11	Pont St Vincent	
	21	Vosges	Le Pont Martin
	22	Vosges	Grosse pierre
	2	St Amé	Moselotte
	3	Jarmenil	Vologne
	6	Pallegney	Durbion
	8	Froville	Euron
	12	Pont St Vincent	Madon
	13	Haroué	
	14	Maroncourt	
	18	Ambacourt	
	19	Voinemont	
	20	Xeuilley	
	15	Tatignécourt	Gitte
Eaux de pluie	16	Hymont	Saule
	17	Mirecourt	Val d'Arol
Eaux de sols	P1	Vosges	
	P2	Mirecourt	
	P3	Nancy	
Eaux de source	S1	Grimonviller	
	S2	Vittel	
Eaux usées	EU	Epinal	
Lichens	L	Vosges-Route des Crêtes	
Roches et sols sur les Vosges cristallines			Formations granitiques
	R1	Col de Grosse pierre	Granite des Crêtes
	R2	Zainvillers	Granite fondamental
Roches et sols sur le plateau Lorrain			Sous-étage
	R3	Adoncourt	Muschelkalk supérieur
	R4	Girmont	Muschelkalk supérieur
	R5	Zincourt	Muschelkalk supérieur
	R6	Circourt	Keuper inférieur
	R7	Bayon	Keuper moyen et inférieur
	R8	Rozelieure	Keuper supérieur

N°*	Station de mesure de débit instantané	Nom de rivière
D1	Rupt sur Moselle	Moselle
D6	Tonnoy	
D7	Pont Saint Vincent	
D2	Zainvillers	Moselotte
D3	Chenimenil	Vologne
D4	Epinal	Moselle
D5	Froville	Euron
D8	Mirecourt	Madon
D9	Pulligny	

* Fait référence aux numéros Figure I-1-2.

Diren Lorraine (2005). Banque HYDRO. hydro.rnde.tm.fr

ANNEXE 2 : Surfaces occupées par chaque lithologie pour les 4 sous bassins versant étudiés sur la partie silicatée

Surfaces calculées à partir d'une analyse par SIG (Nédeltcheva et al., 2005) sur la base des cartes géologiques du BRGM au 1/50 000ème (BRGM, 1974, 1976, 1979a, 1979b, 1985, 1988).

Types	Lithologies	Maxonchamp (%)	Epinal (%)	Moselotte (%)	Vologne (%)
Type I*	Valtin/Brézouard		1.5	2.3	1.7
	Thiefosse/Gérardmer		2.3	4.3	1.7
	Remiremont		3.4	4.9	1.0
	Total	0	7	11	4
Type II*	Bramont	15.8	2.8	4.5	
	Ventron	2.2	1.1	4.1	
	Total	18	4	9	0
Type III*	Oderen			29.1	
	Schlucht			2.7	
	Lac vert		1.0		
	Lac blanc				
	Crêtes	1.4	6.0	13.5	0.6
	Ballons	6.5	1.0		
	Total	8	8	45	1
Autres silicates	Granite de Goldbach	5.6			0.9
	Granite fondamental	4.5	5.5	6.8	5.3
	Granite du Tholy		1.1	1.7	1.2
	Granite d Epinal				4.4
	Granite syncinématique		0.6		2.1
	Microgranite indifférencié	11.5	2.1	0.7	
	Granito-gneiss	2.5	1.3		1.5
	Gneiss			0.9	0.5
	Migmatite indifférenciée		5.2	0.6	15.8
	Total	24	16	11	32
Volcanique		14	5		
Grès	Grès Vosgien/Conglomérat principal/Grès intermédiaire/Grès à Voltzia	0	13	0	15
Dépôts quaternaires		27	34	23	30
Eboulis		0	2	0	4
Total		91	90	99	86

* Types définis par Nédeltcheva et al. (2005)

B.R.G.M. (1974). Carte géologique au 1/50.000ème de Giromagny. N° 411.

B.R.G.M. (1976). Carte géologique au 1/50.000ème de Munster. N° 377.

B.R.G.M. (1979a). Carte géologique au 1/50.000ème de Remiremont. N° 376.

B.R.G.M. (1979b). Carte géologique au 1/50.000ème de Gérardmer. N° 341.

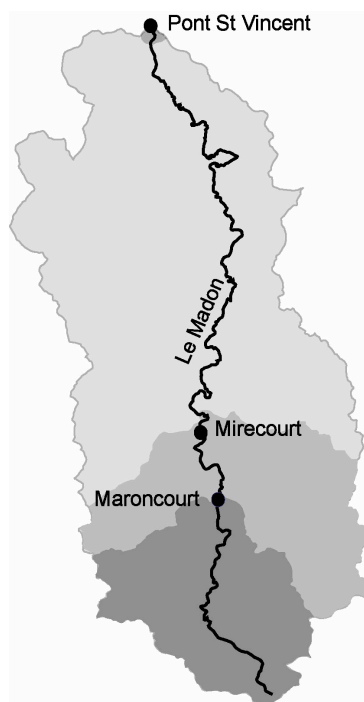
B.R.G.M. (1985). Carte géologique au 1/50.000ème de Bruyère N° 340.

B.R.G.M. (1988): Carte géologique au 1/50.000ème de Epinal. N° 339.

Nédeltcheva T., Piedallu C., Gégout J.-C., Stussi J.-M., Boudot J.-P., Angéli N. and Dambrine E. (2005). Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges mountains, North eastern France). Chemical Geology in press.

ANNEXE 3 : Surfaces en cultures (Maïs-Colza-Blé-Orges) pour 3 bassins versant étudiés sur bassin versant du Madon

Surfaces calculées par l'INRA Mirecourt (Masutti, communication personnelle) à partir de photographies aériennes (avril, mai, août 2002) traitées par SIG et les informations obtenues par la PAC (Politique Agricole Commune) de 2001 (Masutti, 2004) et suivant les méthodes reportées par Benoit et al. (1989) et Girard et al. (1990).



	Surface drainée km ²	Surfaces en culture (% par rapport à la surface du bassin versant)		
		Photos aériennes (2002)*	PAC (2001) céréales+maïs+colza	PAC (2001) céréales+maïs+colza+aures cultures
Bassin versant Maroncourt	190	32,3 à 35,9 %	26.10%	34.60%
Bassin versant Mirecourt	382	29,1 à 30,9 %	22%	28.50%
Bassin versant Pont St Vincent	940	30,1 à 30,8 %	25.90%	32.40%

* photographies aériennes (avril, mai, août 2002) traitées par SIG (Figure I-1-3)

Girard C.M., Benoit M., De Vaubernier E., Curran P.J. (1990). SPOT HRV data to discriminate grassland quality . *International Journal of Remote Sensing*. **11**, **12**, 2253-2267.

Benoit M., Girard C.M., De Vaubernier E. (1989). Utilisation de la télédétection pour reconnaître et cartographier les types de prairies permanentes. *In* : *16° Congrès International des Herbages*. Nice (FRA). 1385-1386.

Masutti F. (2004). Qualité des eaux superficielles et assolement dans le bassin versant du Madon (Lorraine). Apport de la télédétection dans la description de l'occupation du sol agricole. Application à la cartographie du risque potentiel de pollution diffuse. Mastere Spécialisé SILAT. 77 p.

**ANNEXE 4 : Incertitude et les limites de détection des mesures par ICP-AES et ICP-MS
réalisée SARM-CRPG**

Analyse des eaux naturelles et des lixiviats

Limites de détermination et incertitudes

Novembre 2005

Dosage des éléments traces

	Incertitude (%)					Limite de détermination (µg/l)
	1000 µg/l	100 µg/l	10 µg/l	1 µg/l	0.1 µg/l	
Al	<5%		<10%			0.500
Ba	<5%		<10%			0.180
Be	<5%		<10%			0.068
Bi	<5%		<10%			0.005
Cd	<5%		<10%			0.052
Ce	<5%			<10%	<20%	0.011
Co	<5%	<10%	<15%			0.008
Cr	<5%		<10%		<30%	0.282
Cs			<5%			0.003
Cu			<5%	<10%		0.224
Dy	<5%				<20%	0.006
Er					<15%	0.008
Eu					<5%	0.003
Ga	<5%				<20%	0.012
Gd	<5%			<10%	<15%	0.006
Ho	<5%				<20%	0.002
In	<5%					0.003
La	<5%			<10%		0.002
Lu	<5%			<10%		0.001
Mn	<5%			<10%		0.300
Nd	<5%			<10%	<15%	0.013
Ni		<5%		<10%		0.320
Pb		<5%	<10%			0.022
Pr			<5%	<10%		0.002
Rb				<5%	<10%	0.017
Sm	<5%			<5%	<15%	0.007
Sr	<5%		<10%	<15%		0.252
Tb	<5%				<5%	0.002
Th	<5%			<5%	<15%	0.002
Tm	<5%				<5%	0.001
U	<5%			<10%	<20%	0.001
V	<5%		<10%	<15%		0.052
Y	<5%			<5%	<10%	0.004
Yb	<5%			<5%	<10%	0.002
Zn	<5%		<10%	<20%		0.027

Dosage des éléments majeurs

	Incertitude (%)				Limite de détermination (µg/l)
	>10 µg/l	>1 µg/l	>0.5 µg/l	>0.1 µg/l	
Si	2	5		10	0.030
Al	2	10			1.000
Fe		2	5	10	0.020
Mn		2	5	10	0.020
Mg		2	5	20	0.100
Ca		2	5	20	0.600
Na		5	10	10	0.050
K		2	5	10	0.100
Ti		2	5	10	0.007
P	2	5		10	0.090

L'incertitude moyenne inclut la reproductibilité et la précision de la mesure

Analyse de roches

Limites de détermination et incertitudes

Novembre 2005

Dosage des éléments traces

	Incertitudes					*Limites détermination
	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0.1 ppm	>0.01 ppm	ppm
As	<5%	<10%	<15%	**		1
Ba	<8%	<15%	**			3.5
Be	<5%	<10%	<15%	**		0.5
Bi			<5%	<15%	**	0.2
Cd		<5%	<15%	**		0.4
Ce		<5%	<10%	**		0.09
Co	<5%	<10%	<15%	**		0.2
Cr	<5%	<15%	**			4
Cs	<5%		<10%	**		0.2
Cu	<10%	<15%	**			5
Dy			<5%	<10%	<15%	0.02
Er			<10%	<15%	**	0.01
Eu				<5%	<10%	0.01
Ga		<5%	<8%	**		0.2
Gd				<5%	<10%	0.01
Ge		<5%	<10%	<15%	**	0.06
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0.04
Ho		<5%	<10%	<15%	**	0.01
In			<5%	<20%	**	0.09
La				<8%	<15%	0.05
Lu				<5%	<10%	0.005
Mo		<5%	<10%	**		0.5
Nb			<5%	<15%	**	0.07
Nd			<5%	<10%	<20%	0.03
Ni	<10%					5
Pb		<5%	<15%	**		1.2
Pr		<5%	<10%	<15%	**	0.01
Rb	<5%	<10%	<15%	**		0.6
Sb		<5%	<10%	**		0.2
Sm			<5%	<10%	**	0.01
Sn		<5%	<10%	**		0.4
Sr	<6%	<15%	**			1.5
Ta			<6%	<10%	**	0.01
Tb				<5%	<10%	0.01
Th		<5%	<10%	<15%	**	0.02
Tm			<5%	<10%	**	0.01
U				<8%	**	0.02
V	<8%	<10%	**			1.5
W	<8%	<10%	<15%	**		0.2
Y		<5%	<10%			0.15
Yb			<5%	<15%	**	0.005
Zn	<5%	<10%	**	<10%	**	8
Zr	<8%	<15%	**			1.5

Dosage des éléments majeurs

Oxydes	Incertitudes							*Limites de détermination
%	>20%	>10%	>5%	>1%	>0.5%	>0.2%	>0.1%	%
SiO ₂	<1%			<10%	**			0.20
Al ₂ O ₃		<1%	<3%		<10%	**		0.20
Fe ₂ O ₃			<2%		<5%	**		0.10
MnO						<5%	<10%	0.03
MgO			<1%		<10%	**		0.25
CaO			<2%	<10%	**			0.10
Na ₂ O				<2%			<15%	0.15
K ₂ O						<10%	**	0.10
TiO ₂				<2%		<20%	**	0.03
P ₂ O ₅				<5%		<10%	**	0.03

Note :

*La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 50 mesures de blancs de préparation.

**L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25%) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué.

Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 4 mois (n= 100 par matériaux).

ANNEXE 5 : Principe théorique de séparation par chromatographie ionique

Le principe de séparation est basé sur la différence d'affinité des ions sur des résines. L'élution est le processus par lequel une solution aqueuse (éluant ou phase mobile) fait migrer une espèce ionique le long d'une colonne contenant de la résine. L'interaction électrostatique entre la résine (phase stationnaire) de la colonne et les ions de l'échantillon est plus ou moins forte selon les espèces, ces différences d'affinité permettent de séparer les ions les uns par rapport aux autres au cours de leur migration le long de la colonne. Chaque espèce ionique i est caractérisée par une affinité pour la résine, correspondant à un coefficient de partage D_i :

$$D_i = (\text{masse de } i \text{ sur la résine} / \text{masse de } i \text{ en solution}) * 100$$

Cette affinité dépend essentiellement du composé ionique (nature, propriétés) et de la résine (degré de polymérisation, taille des grains de résine, capacité d'échange, etc.) et de l'éluant (nature et molarité de l'acide). La connaissance des coefficients de partage permet de déterminer l'ordre et le volume d'élution des éléments, ainsi que la nature et la normalité des solutions d'élution à utiliser pour séparer des éléments donnés.

La séparation chimique sur résine échangeuse d'ions repose sur le principe des plateaux théoriques (Trémillon, 1965). Cette théorie propose de comparer le fonctionnement d'une résine échangeuse d'ions à une colonne fictive sur laquelle les ions passent sur des « plateaux » successifs le long de la colonne, où ils atteignent un équilibre. Les différents ions sont ensuite libérés des plateaux avec une vitesse différente selon l'affinité de l'ion pour la résine. Les volumes d'élution sont donc dépendantes du nombre de plateaux théoriques et en conséquence, du diamètre et de la longueur de la colonne considérée.

Trémillon B. (1965). Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars : Paris, 400pp.

ANNEXE 6 : The control of weathering process on riverine and seawater Hafnium isotope ratios.

The control of weathering process on riverine and seawater Hafnium isotope ratios

Germain Bayon^{1*}, Nathalie Vigier², Kevin W. Burton³, Agnès Brenot², Jean Carignan², Nan-Chin Chu⁴, Joël Etoubleau¹

¹ Département des Géosciences Marines, IFREMER, 29280 Plouzané, France

² Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

³ Department of Earth Sciences, The Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom

⁴ Department of Earth Sciences, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PR, United Kingdom

* To whom correspondence should be addressed

Hafnium $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotope ratio variations in marine records are thought to reflect changes in continental weathering through time, but the behaviour of Hf in rivers, and during weathering, is not well understood. Here, we present $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ data for rivers, bedrock, soils and leachate experiments for the Moselle basin, Vosges, France. These data demonstrate that the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ composition of river waters is controlled directly by preferential dissolution of mineral phases and linked to the intensity of silicate weathering. Estimates for the global isotopic composition of riverine Hf suggest that the ocean Hf budget may be dominated by river input, and variations seen in marine records can be directly related to changes in silicate weathering rates.

INTRODUCTION

Chemical weathering of silicate rocks represents an important sink for atmospheric CO_2 on geologic timescales and therefore has played a significant role in the Earth's climate (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; Raymo et al., 1988). Many attempts to reconstruct the link between climate change, crustal weathering and ocean chemistry have focused upon measurements of radiogenic isotope ratios, such as Sr and Os, in ancient seawater records (Edmond, 1992; Raymo and Ruddiman, 1992; Ravizza and Peucker-Ehrenbrink, 2003). Deconvolving the silicate weathering signal from these isotopic records is not straightforward however, mainly because the global riverine input of dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{186}\text{Os}/^{187}\text{Os}$ ratios is influenced to a great extent by weathering of non-silicate rocks, respectively carbonates and organic-rich shales. In contrast to Sr and Os, Hf is primarily hosted in crustal rocks (granites, felsic volcanics, terrigenous sediments), exhibiting very low concentrations in carbonates (see the GERM Reservoir database; <http://www.earthref.org/>). Recent investigations of deep-sea ferromanganese crusts and nodules have suggested that the Hf isotopic composition of past oceans may serve as a sensitive tracer of silicate weathering (Albarède et al., 1998; Lee et al., 1999; Piotrowski et al., 2000; van de Flierdt et al., 2002, 2004a). On a ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} plot, ferromanganese precipitates define a 'seawater' array, characterised by radiogenic (high) Hf isotope values, and which is distinct from the terrestrial array of oceanic basalts, continental crustal rocks and sediments. Recent studies (Piotrowski et

al., 2000; van de Flierdt et al., 2002, 2004a) have proposed that dissolution of the zircon-free component of continental rocks during crustal weathering releases a radiogenic fraction of dissolved Hf to rivers, thereby accounting for the high $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios in seawater. Until now, however, it has not been possible to test this hypothesis directly because of analytical difficulties in measuring $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios in low-level samples such as waters.

Here we report direct measurements of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios for river waters draining silicate rocks, which bring new information on the global link between silicate weathering, climate and ocean chemistry. Small monolithological watersheds are better suited than large rivers for studying processes and factors related solely to silicate weathering (e.g., Louvat and Allègre, 1997; Millot et al., 2002; Robinson et al., 2004). The behaviour of hafnium isotopes during silicate weathering was also investigated through laboratory experimental dissolution of granite samples, using nitric acid solutions, and analyses of natural rocks and soils.

MATERIALS AND METHODS

Five rivers (Lépage, Moselotte, Vologne, Moselle, Avières) from the Moselle River drainage basin (Eastern France) were sampled in June 2003. Details on the sampling and analytical procedures are available in Data Repository. All these rivers drain exclusively silicate rocks (granite, gneiss, sandstone) of Variscan age (~330 Ma) from the Vosges mountains, apart from the Avière River which also flows downstream on Triassic limestones and marl terranes. Major element concentrations were determined on aliquots of filtered waters by ICP-AES (Mg, Ca, Na, K, Si, Fe), ICP-MS (Al) and ion chromatography (Cl^- , SO_4^{2-} ; F^- ; NO_3^-).

A suite of four unaltered rocks from the Moselle basin was analysed: 2 granites (GP3, BV-MOS1), 1 granito-gneiss (LPG1) and 1 sandstone (GV). Four soils were also studied: 3 granitic soils (GP1, GP2 and BV-MOS2), associated with the forementioned granites, and 1 soil overlying limestones (GP7). A series of leaching experiments were conducted on GP3, LPG1 and GV, using diluted ultrapure nitric acid solutions of 3 different molarities (0.5M-, 2M and 6M- HNO_3). For leaching experiments, rock samples were hand-crushed to millimetre-size pellets. For each leaching test, 1 g of

pellets was immersed in 30 ml of acid solution, for 24 hours and at room temperature. Acid solutions were then filtered to 0.2 μm prior to separation and analysis. Non-soluble residues were rinsed in distilled water prior to digestion by alkaline fusion. Major element chemistry for rocks and non-soluble residues was determined by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry. For Hf isotope analyses of rocks, soils and non-soluble residues, 100 mg of crushed samples were digested by alkaline fusion ($\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$), using a method described previously (Taicheng et al., 2002). This method ensures the total dissolution of resistant minerals (e.g. zircons) and allows the pre-concentration of Hf and other trace elements by co-precipitation onto Fe-oxides.

Hf and Nd fractions were chemically purified using ion exchange separation techniques described elsewhere (Chu et al., 2002; Dosso et al., 1991). The chemistry blank for Hf is $\sim 10\text{-}15$ pg, accounting for less than 0.5% of the sample total. Hf isotope analyses were performed at The Open University using a Nu Instruments multicollector ICP-MS. Nd isotope ratios were measured by TIMS (Triton, Finnigan) at the University of Brest (UBO, France).

RESULTS

Results for river dissolved loads, suspended particles and leaching experiments are presented in Figure 1 and Tables 1-2. Dissolved loads of rivers in eastern France span a wide range of ϵ_{Hf} , from -13.91 to -0.63, which is more than five times that of ϵ_{Nd} for the same suite of samples (from -11.12 to -8.74; Fig. 1, Table DR1). Suspended particles from the same rivers exhibit much lower ϵ_{Hf} values, from -14.65 to -10.82. Similar findings were obtained from our dissolution experiments of Vosgian granites. Acid leachates are characterised by very radiogenic signatures (up to $\epsilon_{\text{Hf}} \sim +250$). In contrast, non-soluble residues exhibit lower ϵ_{Hf} values, from -13.10 to -10.37, that are almost identical to those of bulk rocks (-12.75 to -10.96), soils (-11.25 to -13.22), and river suspended particles (Fig. 1). The Hf isotopic homogeneity for all rocks, soils, residues and particles analysed in this study is best explained by the ubiquitous presence of minerals resistant to weathering, notably zircon, a mineral which dominates the Hf budget in granitic rocks and is highly resistant to weathering. Note that the Avière River represents an exception in this study because it flows over marl and carbonate-rich terranes, which dissolve congruently during chemical weathering. Hence,

suspended and dissolved loads in the Avière River both exhibit very similar Hf isotopic compositions.

LINKING HF ISOTOPES TO SILICATE WEATHERING PROCESSES

The Eastern France river data represent the first direct evidence that granite weathering can lead to the preferential release of radiogenic Hf in the river dissolved load. The wide range of ϵ_{Hf} values in Moselle river waters cannot be explained by changes in bulk rock compositions because all Vosgian rocks and soils analysed in this study exhibit a similar Hf isotopic signature. The presence of Al- and Fe-rich mineral colloids in the dissolved river loads, too fine to be retained by 0.2 μm membrane filters, also cannot account for ϵ_{Hf} variations because no correlation is observed between ϵ_{Hf} and Al/TZ+ or Fe/TZ+ ratios (with TZ+ being related to the total cationic charge, Table 1). Therefore, it seems most likely that the Hf isotopic variations in Moselle rivers reflect the preferential dissolution of specific mineral phases during weathering.

Evidence from partition coefficient ratios

The decoupling between Sm-Nd and Lu-Hf isotopic systems during weathering is illustrated clearly by comparing partition coefficient ratios $D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}}$ and $D_{\text{Sm}}/D_{\text{Nd}}$ for most common granite-forming minerals (Fig. 2) with a typical weathering sequence (Fig. 2A). The Hf isotopic composition of any mineral depends on the mineral age, its initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio, and its parent/daughter ratio ($^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$). Due to the radioactive decay (half-life = 3.6×10^{10} yr) of ^{176}Lu to ^{176}Hf , minerals characterised by a high $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$ ratio (i.e. high $D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}}$) acquire a radiogenic Hf isotopic signature with time (high ϵ_{Hf}). Previous studies have shown that Sm and Nd are not fractionated significantly during weathering processes (Nesbitt and Markovics, 1997; Öhlander et al., 2000; Andersson et al., 2001), explaining why dissolved and suspended loads of rivers generally exhibit similar Nd isotopic compositions (e.g. Goldstein and Jacobsen, 1987). This is because Sm and Nd have similar partition coefficients (e.g. $D_{\text{Sm}}/D_{\text{Nd}} \sim 1$) in most common granite-forming minerals (Fig. 2A). In contrast, $D_{\text{Lu}}/D_{\text{Hf}}$ ratios (and hence ϵ_{Hf} values) decrease systematically from the least resistant to the most resistant minerals (Fig. 2C; Table DR2), except for garnet, which is highly resistant to

weathering processes. These observations demonstrate the link between the Hf isotopic composition of river waters and silicate weathering intensity.

Evidence from granite leaching experiments

Experimental dissolution studies have shown that calcium-rich accessory phases (apatite, allanite, sphene) are dissolved during the initial stage of granite weathering (Fig. 2A; Harlavan and Erel, 2002; Erel et al., 2004; Aubert et al., 2004). Alteration of ferromagnesian minerals (amphiboles, biotite) occurs typically in early stages of granitoid dissolution, but biotite is often loaded with inclusions of resistant accessory minerals (e.g. sphene, zircons, allanite). For other major granite-forming minerals (plagioclase, K-feldspar), weathering generally occurs later. The same sequence of alteration has been observed during our leaching experiments. Granite leaching with the weakest acid solution (0.5M HNO₃) leads to a significant loss of Ca and P (Table 2), indicating that apatite and possibly other Ca-rich phases are dissolved preferentially. Considering that all P leached from granite samples with 0.5M HNO₃ solutions is derived from the dissolution of stoichiometric apatite [Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)], mass balance calculations suggest that dissolution of apatite with 0.5M HNO₃ solutions accounts here for ca. 90% of total leached calcium. This is confirmed by the highly radiogenic Hf signature for acid leachates ($e_{\text{Hf}} \sim +30$ for LPG1; $e_{\text{Hf}} \sim +250$ for GP3), in accord with our estimates for the Hf isotopic composition of Vosgian apatites (see Data Repository material). For each granite, the overall correlation between Ca/K ratios and e_{Hf} in bedrocks, acid leachates and residues (Fig. 3A) demonstrates that the Hf isotopic composition of acid soluble fractions is controlled by the preferential dissolution of very radiogenic accessory minerals (e.g., apatite, sphene) vs. more resistant unradiogenic minerals (plagioclase, K-feldspar). A similar relationship is also observed between Mg/K ratios and e_{Hf} , which confirms that ferromagnesian minerals (amphiboles, biotite) are also dissolved more preferentially than feldspars during leaching experiments (Fig. 3B).

Evidence from river chemistry

The major element chemistry of rivers draining silicate rocks is controlled primarily by silicate weathering reactions (e.g., White and Blum, 1995; Edmond and Yuh, 1997;

Millot et al., 2002), although dissolution of non-silicate Ca-rich minerals (e.g. trace calcite, apatite) and biological processes may also influence to a great extent river chemistry (e.g. White et al., 1999; Blum et al., 2002; Derry et al., 2005). In Figure 3B, Mg/K ratios for silicate rivers correlate positively with ϵ_{Hf} values, plotting between acid leachates and residual fractions. Certainly, our leaching experiments were designed to achieve far from equilibrium conditions (i.e. very low pH, high solution/sample weight ratios), which are not be representative of field conditions. However, the relationship between Mg/K and ϵ_{Hf} observed both in silicate rivers and during laboratory experiments does support our hypothesis that the Hf isotopic signature of rivers draining silicate rocks is directly linked to the preferential dissolution of selective minerals (apatite, sphene, ferromagnesian minerals) vs. more resistant feldspars.

Other processes such as isotopic exchange between particles and the dissolved load (Porcelli et al., 2001), and/or the presence of mineral colloids in the dissolved fractions most probably play an additional role in the transport of dissolved Hf into rivers. However, there is evidence here for a strong weathering control on riverine ϵ_{Hf} . On geological timescales, it is expected that the Hf isotopic composition of rivers varies in response to major changes in chemical weathering rates related to climate change, and this has fundamental implications for the Hf isotopic composition of seawater and its evolution through time.

IMPLICATIONS FOR THE OCEAN HF BUDGET AND THE EVOLUTION OF SEAWATER ϵ_{Hf} THROUGH TIME

To date, the ϵ_{Hf} value for seawater has been inferred from the analysis of deep-sea ferromanganese crusts and nodules, but the sources of hafnium to the ocean remain poorly constrained. Recent studies have suggested that dissolved Hf contributions from hydrothermal vents and dissolution of aeolian dust are probably negligible for the ocean, indicating that rivers may represent a major source of dissolved Hf for the ocean (van de Flierdt et al., 2004a,b). In the Atlantic Ocean, the source of Hf is thought to be derived primarily from the erosion of Proterozoic and Archean cratons in Canada, Greenland and Scandinavia. Moselle rivers have water chemistry very similar to that of other major rivers draining old silicate basins (Gaillardet et al., 1999; Millot et al., 2002). Our Hf isotopic data can be used therefore, as a first approximation, for

estimating the global riverine ϵ_{Hf} input to the Atlantic Ocean (see Data Repository material). We use the general equation of radioactive decay for the Lu-Hf system and our estimated initial $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios for Moselle granites to calculate the range of dissolved $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ released during granite weathering. Then, we can calculate that erosion of the North Atlantic silicate Province releases a fraction of dissolved Hf with an isotopic signature (ϵ_{Hf}) from ~ -3 to $+6.5$. The range of ϵ_{Hf} calculated here is very similar to that reported previously for Atlantic seawater values, from ~ -2 to $+4$. This lends support to the hypothesis that the oceanic Hf budget is dominated by riverine input and, hence, can be controlled through time by changes in silicate weathering rates.

The Hf isotopic composition of seawater has varied significantly over the last 50 Ma, and this has been attributed to major changes in ocean circulation and/or continental weathering (Albarède et al., 1998; Lee et al., 1999; Piotrowski et al., 2000; van de Flierdt et al., 2002, 2004a). In the North Atlantic and South Pacific oceans, deep-sea ferromanganese crusts have recorded marked Hf isotopic variations, towards low ϵ_{Hf} values, which have been linked to enhanced mechanical erosion following the onset of northern hemisphere and Antarctic glaciations, respectively (Piotrowski et al., 2000; van de Flierdt et al., 2002, 2004a). It has been suggested that those ϵ_{Hf} excursions towards unradiogenic values reflect enhanced breakdown of unradiogenic zircon during glacial weathering. Our new Hf isotope data show however that the contrast between accessory minerals (sphene, apatite) and feldspars during weathering has probably driven changes in the Hf isotopic composition of seawater through time.

Another noticeable feature in the Hf isotope record from North Atlantic ferromanganese crusts is the gradual increase of ϵ_{Hf} from ~ 15 to 3 Ma (from $\epsilon_{\text{Hf}} \sim +1$ to $+4$), which preceded the decrease toward modern Atlantic seawater ϵ_{Hf} values (ϵ_{Hf} ~ -2 to $+4$; Piotrowski et al., 2000; van de Flierdt et al., 2002). The change towards higher ϵ_{Hf} values at ca. 15 Ma coincides with the initiation of global cooling, which is known to have intensified throughout the Miocene until the establishment of permanent ice caps in the northern hemisphere, ~ 3 Ma ago (Shackleton et al., 1984; Miller et al., 1987; Zachos et al., 2001). It is likely that global cooling and apparition of the first ice-sheets from ~ 15 Ma (Thiede et al., 1998) have favoured mechanical disaggregation of rocks,

through freeze-thaw and grinding, thereby increasing the surface area of fresh material exposed to chemical erosion. Such a change in the weathering style of North Atlantic cratons would likely lead, at first, to the alteration of radiogenic accessory minerals (e.g., sphene, apatite), thereby explaining the trend towards higher ϵ_{Hf} values from ca. 15 to 3 Ma. Then, at ~3 Ma, intensified physical erosion associated with the establishment of permanent ice-caps would result in the weathering of more resistant minerals (e.g. biotite, feldspars), with lower $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios. The evolution of ϵ_{Hf} in Atlantic Late Cenozoic deep-waters is therefore in accord with the observations documented here. Our study shows that Hf isotopes in rivers and seawater can be very sensitive to changes in the style and intensity of silicate weathering. Future studies using Hf isotopes in marine and sedimentary records should enable to estimate present and past rates of chemical weathering and refine our understanding on the global link between climate change, continental weathering and ocean chemistry.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge C. Hémond, M. Benoit and C. Bassoullet from the Institut Universitaire Européen de la Mer (Brest, France) for the access to the Triton mass spectrometer and technical assistance. We are grateful to Anthony Cohen for assistance on the Nu Plasma at the Open University. L. Reisberg and C. France-Lanord are also thanked for advice and discussion.

REFERENCES CITED

- Albarède, F., Simonetti, A., Vervoort, J.D., Blitcher-Toft, J., and Abouchami, W., 1998, A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules: *Geophysical Research Letters*, v. 25, p. 3895-3898.
- Andersson, P.S., Dahlqvist, R., Ingri, J., and Gustafsson, Ö., 2001, The isotopic composition of Nd in a boreal river: A reflection of selective weathering and colloidal transport: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 521-527.
- Aubert, D., Probst, A., and Stille, P., 2004, Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France): *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 899-916.
- Berner, R.A., Lassaga, A.C., and Garrels, R.M., 1983, The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years: *American Journal of Science*, v. 284, p. 641-683.
- Chu, N.-C., Taylor, R.N., Chavagnac, V., Nesbitt, R.W., Boella, R.M., Milton, J.A., German, C.R., Bayon, G., and Burton, K.W., 2002, Hafnium isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, p. 1567-1574.
- Dosso, L., Hanan, B.B., Bougault, H., Schilling, J.-G., and Joron, J.-L., 1991, Sr-Nd-Pb geochemical morphology between 10° and 17°N on the Mid-Atlantic Ridge: A new MORB isotope signature: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 106, 29-47.
- Edmond, J.M., 1992, Himalayan tectonics, weathering processes and the strontium isotope record in marine limestones: *Science*, v. 258, p. 1594-1597.
- Edmond, J.M., and Yuh, Y., 1997, Chemical weathering yields from basement and orogenic terrains in hot and cold climates: *in* Ruddiman, W.F., ed., *Tectonic Uplift and Climate Change*: Plenum Press, New York, p. 329-351.
- Erel, Y., Blum, J.D., Roueff, E., and Ganor, J., 2004, Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 4649-4663.
- Goldich, S.S., 1938, A study of rock weathering: *Journal of Geology*, v. 46, 17-58.
- Goldstein, S.J., and Jacobsen, S.B., 1987, The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater: *Chemical Geology*, v. 66, p. 245-272.
- Harlavan, Y., and Erel, Y., 2002, The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 837-848.
- Lee, D.-C., Halliday, A.N., Hein, J.R., Burton, K.W., Christensen, J.N., and Gunther, D., 1999, Hafnium isotope stratigraphy of ferromanganese crusts: *Science*, v. 285, p. 1052-1054.
- Louvat, P., and Allègre, C.J., 1997, Present denudation rates at Réunion island determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 3645-3669.

- Miller, K.G., Fairbanks, R.G., and Mountain, G.S., 1987, Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion: *Paleoceanography*, v. 2, p. 1-19.
- Millot, J., Gaillardet, R., Dupré, B., and Allègre, C.J., 2002, The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 196, p. 83-98.
- Nesbitt, H.W., and Markovics, G., 1997, Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1653-1670.
- Öhlander, B., Ingri, J., Land, M., and Schöberg, H., 2000, Change of Sm–Nd composition during weathering of till: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 813-820.
- Ollier, C.D., 1984, *Weathering* (2nd edition), Longman, London, 280 p.
- Piotrowski, A. M., Lee, D.C., Christensen, J.N., Burton, K.W., Halliday, A.N., Hein, J.R., and Gunther, D., 2000: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 181, p. 315-325.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M., and Wasserburg, G.J., 2001, Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic shield watershed and the Baltic sea: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 2439-2459.
- Raymo, M.E., and Ruddiman, W.F., 1992, Tectonic forcing of Late Cenozoic climate: *Nature*, v. 359, p. 117-122.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., and Froelich, P.N., 1988, Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles: *Geology*, v. 16, p. 649-653.
- Ravizza, G., and Peucker-Ehrenbrink, B., 2003, Chemostratigraphic Evidence of Deccan Volcanism from the Marine Osmium Isotope Record: *Science*, v. 302, p. 1392-1395.
- Robinson, L.F., Henderson, G.M., Hall, L., and Matthews, I., 2004, Climatic Control of Riverine and Seawater Uranium-Isotope Ratios: *Science*, v. 305, p. 851-854.
- Shackleton, N.J., Backman, J., Zimmerman, H., Kent, D.V., Hall, M.A., Roberts, D.G., Schnitker, D., Baldauf, J.G., Desprairies, A., Homrighausen, R., Huddlestun, P., Keene, J.B., Kaltenback, A.J., Krumsiek, K.A.O., Morton, A.C., Murray, J.W., and Westberg-Smith, J., 1984, Oxygen isotope calibration of the onset of ice-rafting and history of glaciation in the North Atlantic region: *Nature*, v. 307, p. 620-623.
- Thiede, J. *et al.*, 1998, Late Cenozoic history of the Polar North Atlantic: results from ocean drilling: *Quaternary Science Review*, v. 17, p. 185-208.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.-C., and Halliday, A. N., 2002, Glacial weathering and the hafnium isotope composition of seawater: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 201, p. 639-647.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.C., Halliday, A.N., Reynolds, B.R., and Hein, J.R., 2004a, New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 3827-3843.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.-C., Halliday, A.N., Hein, J.R., Hattendorf, B., Günther, D., and Kubik, P.W., 2004b, Tracing the history of submarine hydrothermal inputs using the Pb isotope composition of ferromanganese crusts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 222, p. 259-273.

- Walker, J.C.G., Hays, P.B., and Kasting, J.F., 1981, A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature: *Journal of Geophysical Research*, v. 86, p. 9776-9782.
- White, A.F., and Blum, A.E., 1995, Effects of climate on chemical weathering in watersheds: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1729-1747.
- White, A.F., Bullen, T.D., Davison, V.V., Schulz, M., and Clow, D.W., 1999, The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 1939-1953.
- Zachos, J.C., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001, Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present: *Science*, v. 292, p. 686-693.

Figure Captions

Figure 1. Hf isotope compositions for Moselle basin rivers (dissolved loads and suspended particles), bedrocks, soils, and acid leachates and non-soluble residues. Errors reported for river waters are 2 SD (external reproducibility; 1.56 ϵ units). Errors for rocks, soils, suspended particles, non-soluble residues and acid leachates are within the size of symbols.

Figure 2. The link between Hf isotopes and silicate weathering intensity. A. Typical sequence of alteration during weathering of granitic rocks. This sequence is based on early studies (Goldich, 1938; Ollier, 1984) and more recent experimental work (Harlavan et al., 2002; Erel et al., 2004). B,C. Lu-Hf and Sm-Nd mineral-liquid partition coefficient ratios (D) for most common granite-forming minerals (compiled from <http://earthref.org/GERM>).

Figure 3. Ca/K and Mg/K ratios versus ϵ_{Hf} values of rocks, rock leachates and residues, and river waters from the Vosges mountains. Symbols are in Fig. 1.

Table 1: Major element concentrations for Moselle basin rivers

River	[Mg] ppm	[Ca] ppm	[Na] ppm	[K] ppm	[Si] ppm	[Fe] ppm	[Al] ppm	[SO ₄ ²⁻] ppm	[Cl] ppm	(Ca/Na) _M	(Mg/Na) _M	Mg/K	Ca/K	TZ+ μmol/L
Lépange	1.12	4.0	3.3	0.90	1.76	0.27	52.0	2.10	4.8	3.70	1.71	1.25	4.45	343
Moselotte	1.49	6.0	16.0	2.77	2.74	0.11	47.9	6.34	16.0	0.50	0.20	0.54	2.16	793
Vologne	2.03	12.2	15.9	2.44	3.48	0.12	62.3	8.19	17.5	1.18	0.32	0.83	5.01	1098
Moselle	1.64	9.1	11.9	2.18	2.86	0.13	52.3	7.60	14.6	1.43	0.42	0.75	4.17	803
L'Avière	2.59	15.0	6.9	3.29	1.92	0.09	13.9	n.d.	n.d.	1.25	0.36	0.79	4.56	1347

Table 2: Major element concentrations for whole rocks and non-soluble residues

Sample	Description	Fe ₂ O ₃ wt %	MnO wt %	TiO ₂ wt %	CaO wt %	K ₂ O wt %	P ₂ O ₅ wt %	SiO ₂ wt %	Al ₂ O ₃ wt %	MgO wt %	Na ₂ O wt %	Total wt %	Mg/K	Mg/K (leachates)	Ca/K	Ca/K (leachates)
LPG1	granite-gneiss	5.72	0.04	0.93	1.39	6.19	0.81	60.8	15.2	2.96	2.72	99.16	0.35	-	0.20	-
	0.5-M HNO ₃ residue	4.69	0.02	0.82	0.30	6.39	0.06	64.2	15.1	2.37	2.91	98.98	0.27	2.00	0.04	3.53
	2-M HNO ₃ residue	3.93	0.02	0.69	0.29	6.38	0.04	66.3	15.0	1.80	2.87	99.73	0.20	2.83	0.04	2.95
	6-M HNO ₃ residue	3.36	0.01	0.65	0.30	6.41	0.03	67.7	15.1	1.20	3.04	100.26	0.14	3.38	0.04	2.45
GP3	granite	4.03	0.06	0.65	2.43	6.47	0.50	64.6	13.4	3.92	2.51	99.42	0.44	-	0.33	-
	0.5-M HNO ₃ residue	3.89	0.06	0.63	1.85	7.06	0.06	64.1	14.3	3.72	2.63	99.34	0.38	2.06	0.23	3.17
	2-M HNO ₃ residue	2.99	0.05	0.46	2.06	5.80	0.04	66.4	13.0	3.08	2.70	98.66	0.39	1.38	0.31	0.65
	6-M HNO ₃ residue	1.59	0.04	0.21	1.87	5.77	0.03	69.4	13.2	1.91	3.01	99.12	0.24	2.59	0.29	0.81
GV	sandstone	0.73	0.00	0.16	0.11	1.27	0.08	92.9	3.7	< 0.20%	0.23	100.06	-	-	0.07	-
	2-M HNO ₃ residue	0.67	0.00	0.13	0.11	1.01	0.08	94.6	3.3	< 0.20%	0.24	101.03	-	-	0.10	-
	6-M HNO ₃ residue	0.70	0.00	0.17	0.09	1.09	0.07	93.0	3.7	< 0.20%	0.19	100.20	-	-	0.08	-

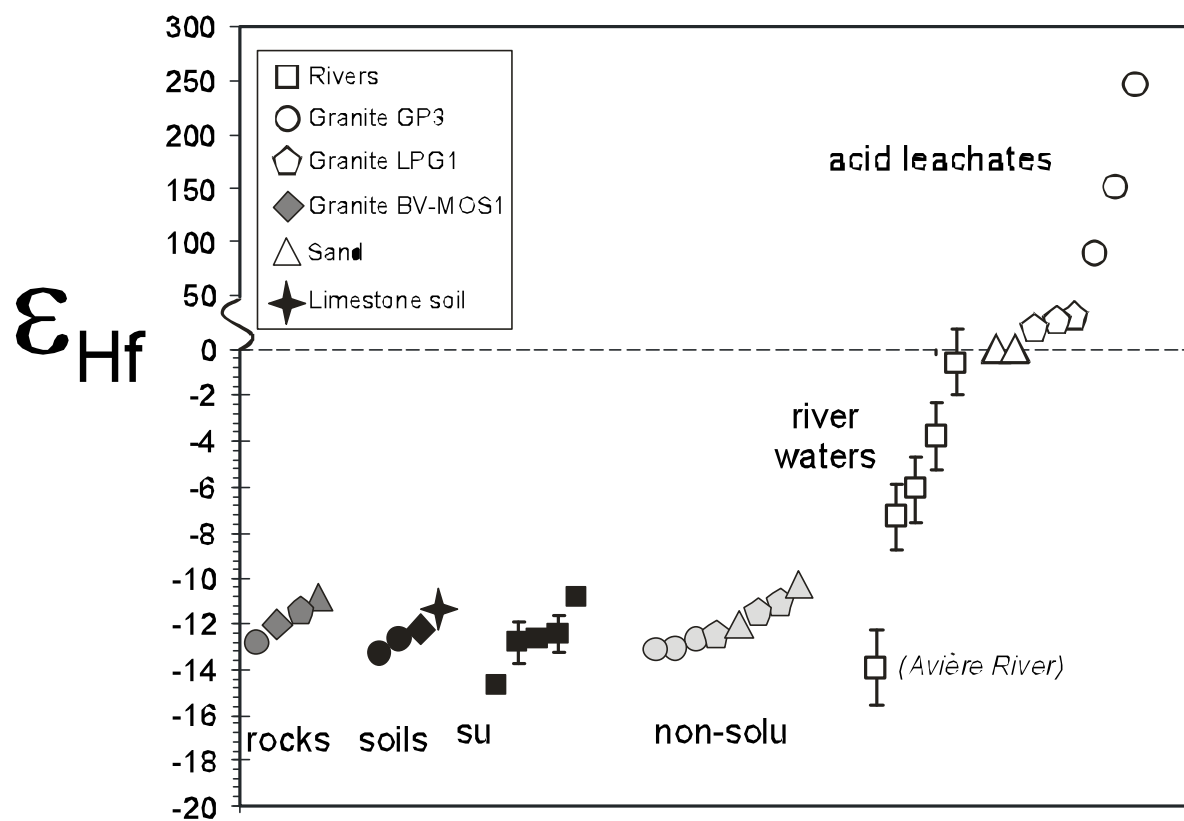


Figure 1

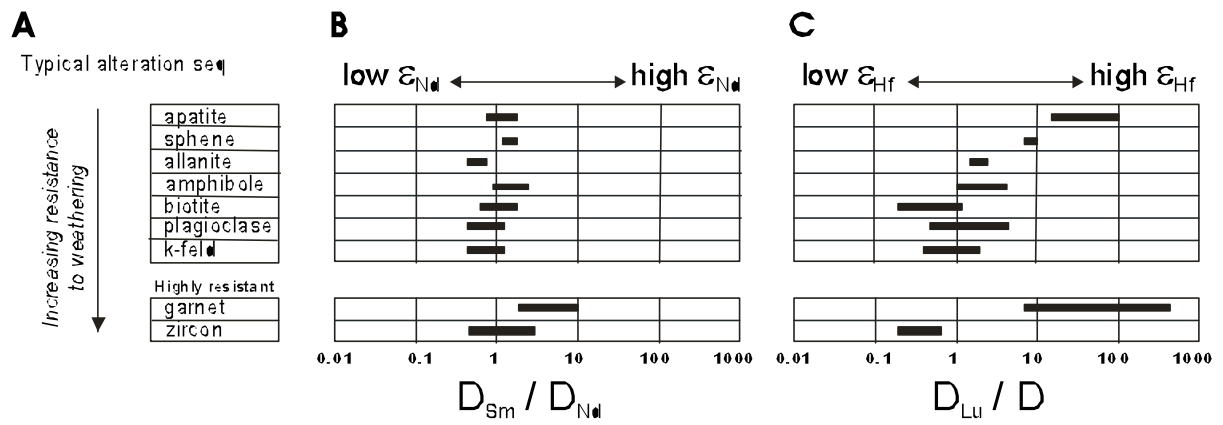


Figure 2.

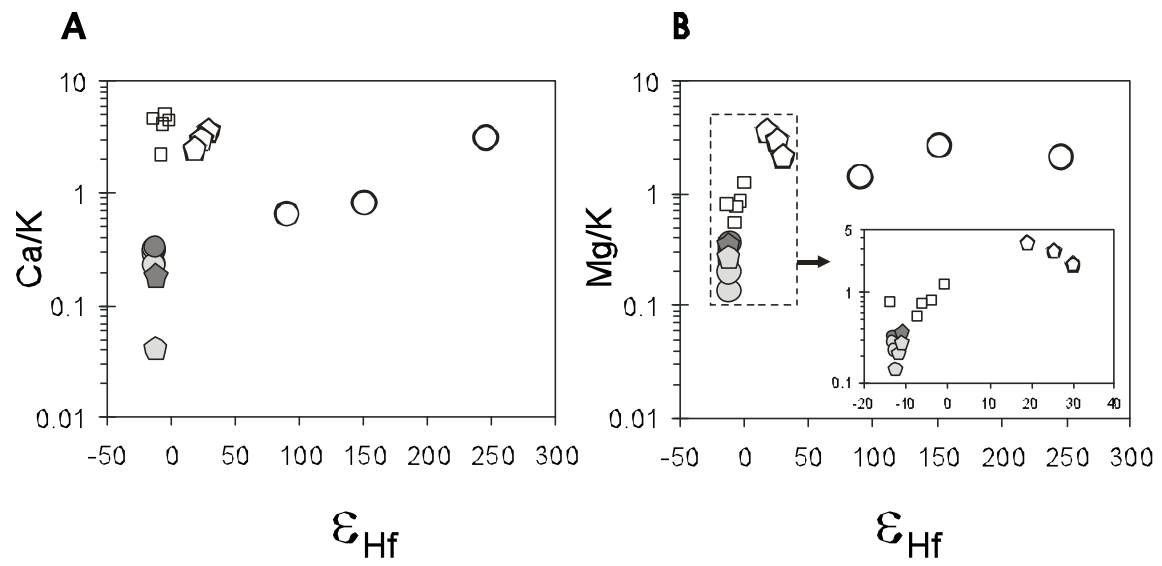


Figure 3

The control of weathering process on riverine and seawater Hafnium isotope ratios

Germain Bayon, Nathalie Vigier, Kevin W. Burton,

Agnès Brenot, Jean Carignan, Nan-Chin Chu & Joël Etoubleau

Data repository material

I - Materials and Methods

1) Sample preparation

River samples: 15-L water samples have been collected and stored in acetone- and acid-cleaned polyethylene reservoirs. All water samples have been filtered within 24 hours after sampling through 0.2 μm cellulose filters using a cross-flow Teflon filtration device, except the Lépage sample which was filtered through 0.45 μm cellulose filters. Filtered waters were then stored in acid-cleaned polyethylene reservoirs. Dissolved Hf and Nd were concentrated onto organo-metallic compounds by adding a Fe-spiked ultrapure HNO_3 solution to filtered waters, inspired by techniques developed previously for measuring Th isotopes in waters (Chen et al., 1986; Vigier et al., 2001). After 3 days, aggregates of colloids were removed from the reservoir by siphoning off and centrifuging the water. Collected colloids were then dissolved first in ultrapure 50% HNO_3 solution, then in ultrapure 6M HCl solution with a few drops of HClO_4 . Major element concentrations were determined on aliquots of filtered waters by ICP-AES (Mg, Ca, Na, K, Si, Fe) and ICP-MS (Al). Precisions are better than 2% for Mg and Ca; 5% for Na and Si; 10% for Fe, K and Al. Anions (Cl^- , SO_4^{2-}) were analysed by ion chromatography with analytical precisions (1sd) better than $\pm 10\%$. Suspended sediments collected during filtration were attacked first with ultrapure concentrated HNO_3 in Savillex Teflon vessels, before being digested in a mixed HF- HClO_4 solution at 170°C on a hotplate during 48 hours.

Rock samples and leaching experiments: GP3 is a leucocratic medium-grained granite, which is very abundant within the Moselle basin. It is composed of quartz (26%), K-feldspar (27%), plagioclase (31%), biotite (14%), actinolite (2%), apatite (0.2%), sphene (0.2%), allanite, zircon. LPG1 is a mesocratic fine-grained granite-gneiss, which outcrops within the catchment area of the Lepange River. It displays a similar mineralogy to GP3. GV is a fine-grained pink-colored Vosgian Sandstone, which may contain up to 15 % of K-feldspar. Major element concentrations in acid leachates have been calculated from conservative mass

balance equations, such as: $[Mg]_{\text{whole rock}} = [Mg]_{\text{residue}} \cdot y + [Mg]_{\text{leachate}} \cdot (1-y)$; where y , the fraction of non-soluble material is calculated from sample weights before and after each leaching experiment. Estimated errors on major element concentrations in leachates are $\sim 5\%$.

2) Mass spectrometry

Hf isotope analyses were performed at The Open University using a Nu Instruments multicollector ICP-MS. Hf isotope ratios were normalised to $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ to correct for instrumental mass fractionation. For the river water samples, hafnium fractions were dissolved in very small volumes ($\sim 100\mu\text{l}$) of ultraclean 2% HNO_3 before analysis by MC-ICP-MS. Separation of REE from Hf was incomplete during chemical purification, resulting in typical Hf/Yb ratios of $\sim 100\text{--}50000$ in final hafnium fractions. Measured $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios were therefore corrected for isobaric interferences from ^{176}Lu and ^{176}Yb by monitoring interference-free ^{175}Lu and ^{173}Yb masses (Chu et al., 2002). A series of REE-doped JMC475 Hf solutions were also run to ensure our capability of correcting interferences on $\sim 100\mu\text{l}$ solutions successfully. The external reproducibility of our analyses (2sd) was assessed by analysing small volumes (30-200 μl) of JMC475 Hf standard solution repeatedly, corresponding to the analysis of ~ 1 to 4ng Hf (Fig. DR1). The precision of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios, taken as our external reproducibility (2sd), is $\sim \pm 44$ ppm for ^{177}Hf ion beam signals $> 0.8\text{V}$. By comparison, our external reproducibility (2sd) for 'normal' standards is $\sim \pm 22$ ppm for ^{177}Hf ion beam signals $> 1\text{V}$. Nd isotope analyses were analysed by TIMS (Triton, Finnigan) at the University of Brest (UBO, France). Replications of the La Jolla Nd standard averaged 0.511850 (± 0.000007 , 2 SD external reproducibility, $n=43$).

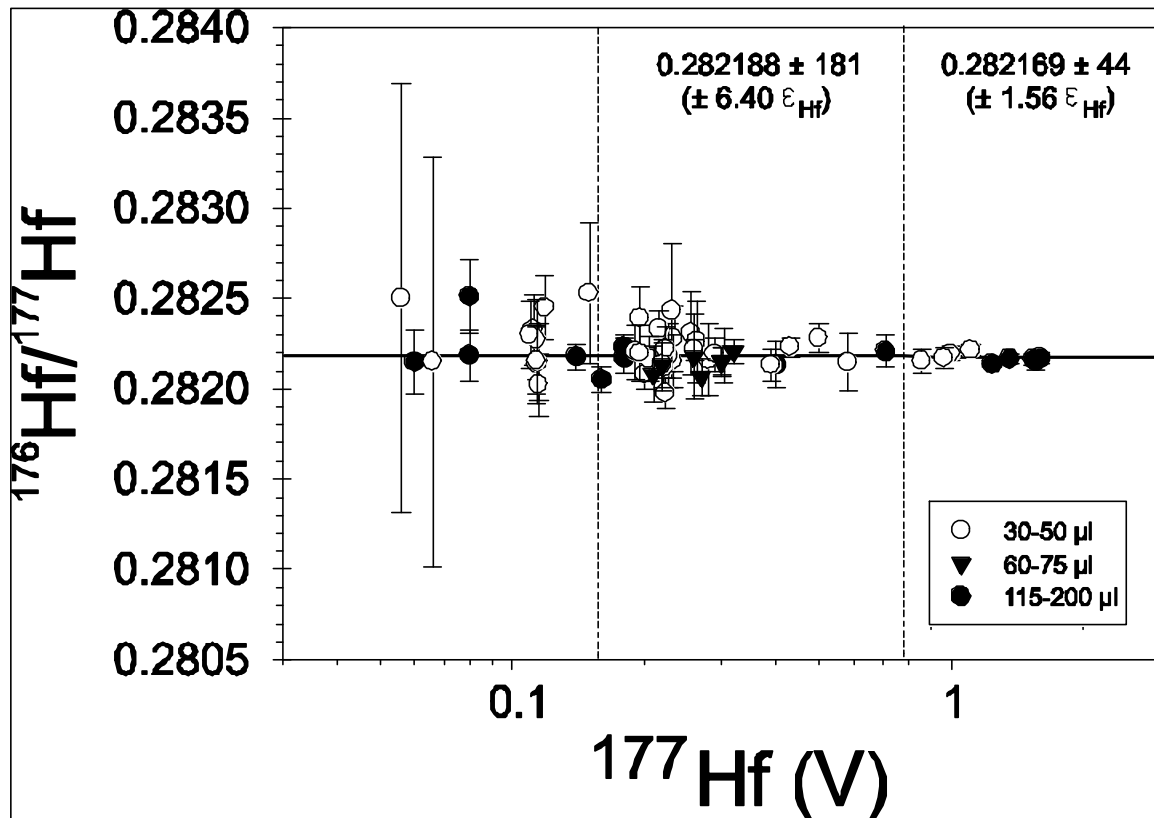


Figure DR1

$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ measurements for small volumes (30-200 µl) of JMC475 standard solutions plotted against ion beam intensity (^{177}Hf , volts). Error bars are within run 2SE on collected ratios. Hf isotope ratios were normalised to a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282160 (Nowell et al., 1998).

II- Calculation for estimating the Hf isotopic composition of Vosgian apatites

We consider the general equation of radioactive decay for the Lu-Hf system:

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{initial}} + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}) \times (e^{\lambda t} - 1)$$

where $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{sample}}$ is the present-day Hf isotopic composition of a given rock or mineral, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$ is the Hf isotopic composition of the rock/mineral when it was formed, t yr ago, and λ is the radioactive decay constant - $1.865 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ (Scherer et al., 2001).

We need first to know the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$ of Moselle granites. We estimate it for a range of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ typical of granites from the North Atlantic Province (0.002-0.010), analysed by Vervoort and Patchett (1996). The present-day Hf isotopic signature of those granites range

from $\epsilon_{\text{Hf}} \sim -70$ to -30 . Considering an age of 335 Ma for granites from the Vosges mountain, we calculate a range of $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$ for Moselle granites (0.282330 to 0.282410).

Assuming that Vosgian apatites have remained a closed system with respect to both Lu and Hf, we estimate their Hf isotopic composition using our estimated $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{initial}}$ ratios and a range of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios [1 to 5; Söderlund et al. (2004)]. Our estimates range from $\epsilon_{\text{Hf}} \sim +200$ to $+1000$, in agreement with the highly radiogenic values measured in our granite acid leachates.

III- Calculation for estimating the global riverine ϵ_{Hf} input to the Atlantic Ocean

We need first to calculate the average $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the granite fraction dissolved during weathering. Using i) the general equation of radioactive decay for the Lu-Hf system, ii) our initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios for Moselle granites [estimated from $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ values typical of Proterozoic and Archean granites from the North Atlantic Province (Vervoort and Patchett, 1996)], and iii) the ϵ_{Hf} value of the Moselle river (-6.09), we can calculate that the average $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the granite fraction dissolved during weathering ranges from ~ 0.0307 to ~ 0.0427 .

Then, to calculate the global Hf isotopic signature of the riverine input into the Atlantic Ocean, we consider this estimated range of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ for the fraction of granitic rock dissolved during weathering and assume that $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{initial}} = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR-1800Ma}}$.

With a global age of 1800 Ma for the North Atlantic Province, we can calculate that erosion of the North Atlantic silicate Province releases a fraction of dissolved Hf with an isotopic signature (ϵ_{Hf}) from ~ -3 to $+6.5$. The range of ϵ_{Hf} calculated here is very similar to that reported previously for Atlantic seawater values, from ~ -2 to $+4$.

Table DR1: Hf isotopic data for river dissolved loads and suspended particles, rocks, acid leachates and non-soluble residues

Samples	Description	ϵ_{Hf}	2se	ϵ_{Nd}	2se
Rocks and Soils					
LPG1	granito-gneiss	-11.47	0.32	-	-
GP3	granite	-12.75	0.19	-	-
GP3 repl.	'	-12.64	0.28	-	-
GP1	GP3 soil	-13.22	0.17	-	-
GP2	GP3 soil	-12.61	0.24	-	-
BV-MOS1	granite	-12.00	0.19	-	-
BV-MOS2	BV-MOS1 soil	-12.28	0.16	-	-
GV	sandstone	-10.96	0.24	-	-
GP7	limestone soil	-11.25	0.23	-	-
Acid leachates and non-soluble residues					
LPG1 0.5-M HNO ₃	residue	-11.10	0.18	-	-
	leachate	30.00	2.82	-	-
LPG1 2-M HNO ₃	residue	-11.59	0.29	-	-
	leachate	25.42	0.47	-	-
LPG1 6-M HNO ₃	residue	-12.58	0.49	-	-
	leachate	18.96	0.28	-	-
GP3 0.5-M HNO ₃	residue	-12.64	0.28	-	-
GP3 0.5-M HNO ₃ repl.	'	-12.75	0.27	-	-
	leachate	246.04	2.75	-	-
GP3 2-M HNO ₃	residue	-13.05	0.17	-	-
GP3 2-M HNO ₃ repl.	'	-12.27	0.30	-	-
	leachate	90.10	0.69	-	-
GP3 6-M HNO ₃	residue	-13.10	0.17	-	-
	leachate	151.08	0.85	-	-
GV 2-M HNO ₃	residue	-12.11	0.19	-	-
	leachate	-0.70	1.84	-	-
GV 6-M HNO ₃	residue	-10.37	0.17	-	-
	leachate	-0.59	1.16	-	-
River waters					
Lépange	Gr	-0.63	0.74	-10.16	0.10
Moselotte	Gr	-7.26	1.07	-8.74	0.12
Vologne	Gr-Gn-Ss	-3.77	0.89	-9.19	0.08
Moselle	Gr-Gn-Ss	-6.09	1.65	-9.01	0.25
L'Avière	L-M-Ss	-13.91	1.64	-11.12	0.27
River suspended particles					
Lépange	Gr	-10.82	0.52	-	-
Moselotte	Gr	-12.45	0.81	-	-
Vologne	Gr-Gn-Ss	-14.65	0.45	-	-
Moselle	Gr-Gn-Ss	-12.81	0.86	-	-
L'Avière	L-M-Ss	-12.58	0.48	-	-

Note: Sample description: Gr: granite; Gn: gneiss; Ss: sandstone; L: limestone; M: marl. Errors given are within-run 2SE. ϵ_{Hf} and ϵ_{Nd} values were calculated with $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{CHUR}(0)} = 0.282772$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(0)} = 0.512636$, respectively. The values of ϵ_{Hf} and ϵ_{Nd} represent the relative deviation of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of a sample, in parts per 10⁴, from that of the CHUR reference (CHondritic Uniform Reservoir): $[(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{sample}} / (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$. Here, ϵ_{Hf} and ϵ_{Nd} are calculated relative to $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{CHUR}} = 0.282772$ (Blichert-Toft and Albarède, 1997) and $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512636$ (Jacobsen and Wasserburg, 1980).

Table DR2: Partition coefficient D_{Sm}/D_{Nd} and D_{Lu}/D_{Hf} ratios for most common granite-forming minerals (compiled from <http://earthref.org/GERM>)

Mineral	D_{Sm}/D_{Nd}			D_{Lu}/D_{Hf}		
	minimum	maximum	<i>N</i>	minimum	maximum	<i>N</i>
apatite	0.8	1.5	7	15	100	4
sphene	1.3		1	9.1		1
allanite	0.5		2	1.6	2.2	2
amphibole	1.1	1.9	23	1.0	4.1	14
plagioclase	0.5	1	37	0.5	5.0	17
K-feldspar	0.5	1.1	14	0.4	1.7	8
biotite	0.7	1.4	10	0.2	1.4	7
garnet	1.5	7	16	7	407	9
zircon	0.5	2.4	8	0.2	0.7	5

Note: *N* - number of analyses considered

References cited

- Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1997, The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 148, p. 243-258.
- Chen, J.H., Edwards, R.L., and Wasserburg, G.J., 1986, ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 80, p. 241-251.
- Chu, N.-C., Taylor, R.N., Chavagnac, V., Nesbitt, R.W., Boella, R.M., Milton, J.A., German, C.R., Bayon, G., and Burton, K.W., 2002, Hafnium isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, p. 1567-1574.
- Jacobsen, S.B., and Wasserburg, G.J., 1980, Sm-Nd isotopic evolution of chondrites: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 50, p. 139-155.
- Nowell, G.M., Kempton, P.D., Noble, S.R., Fitton, J.G., Saunders, A.D., Mahoney, J.J., and Taylor, R.N., 1998, High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionisation mass spectrometry: insights into the depleted mantle: *Chemical Geology*, v. 149, p. 211-233.
- Scherer, E., Münker, C., Mezger, K., 2001, Calibration of the Lutetium-Hafnium Clock: *Science*, v. 293, p. 683-687.
- Söderlund, U., Patchett, P.J., Vervoort, J.D., Isachsen, C.E., 2004, The ^{176}Lu decay constant determined by Lu-Hf and U-Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 219, p. 311-324.
- Taicheng, D., Hangtin, C., Xianjin, Z., 2002, Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Fe}(\text{OH})_3$ co-precipitation preconcentration: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, p. 410-413.
- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 1996, Behavior of hafnium and neodymium isotopes in the crust: Constraints from Precambrian crustally derived granites: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 3717-3733.
- 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*, v. 193, p. 549-563.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur François CHABAUX, Professeur, C.N.R.S, Strasbourg

Monsieur Philippe NEGREL, Directeur Scientifique, BRGM, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame BRENOT Agnès

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Origine de l'eau et des éléments dissous par traçage isotopique (H, O, S, Mg, Sr) sur le
bassin amont de la Moselle"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 03 janvier 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX