Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation

Abderrahmene El Gh'Mari

▶ **To cite this version:**

Abderrahmene El Gh'Mari. Etude minéralogique, pétrophysique et géochimique de dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strengbach, Vosges, France). Mécanismes, bilans et modélisation. Géochimie. Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1995. Français. NNT : . tel-04452531

HAL Id: tel-04452531
https://hal.science/tel-04452531

Submitted on 15 Feb 2024

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

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

Centre National de la Recherche Scientifique
Centre de Géochimie de la surface
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg
France

INSTITUT
DE
GÉOLOGIE

U.F.R. DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA TERRE
INSTITUT DE GÉOLOGIE, STRASBOURG

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Mention : ***Géochimie***
Option : ***Géosciences de l'Environnement***

par

Abderrahmene EL GH'MARI

ÉTUDE MINÉRALOGIQUE, PÉTROPHYSIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE LA DYNAMIQUE D'ALTÉRATION D'UN GRANITE SOUMIS AUX DÉPÔTS ATMOSPHÉRIQUES ACIDES (BASSIN VERSANT DU STRENGBACH, VOSGES, FRANCE) : MÉCANISMES, BILANS ET MODÉLISATIONS.

Soutenance publique le 13 juillet 1995 devant la commission d'examen :

MM	Jean-Maurice CASES	Rapporteur externe
	James I. DREVER	Rapporteur externe
	Bertrand FRITZ	Directeur de thèse
	Daniel JEANNETTE	Examinateur
	Jacques LUCAS	Rapporteur interne
Mme	Anne PROBST	Directeur de thèse

À mes parents et à mes beaux parents
À ma femme et à ma fille
À mes frères et à mes soeurs
À mes beaux frères et à mes belles soeurs

Au cours de ce travail, j'ai été aidé et soutenu par de nombreuses personnes : chercheurs, ingénieurs, techniciens, collègues de travail, amis et proches. Dans ces quelques lignes, aussi modestes, j'aimerai les remercier très fort.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Anne PROBST et Bertrand FRITZ pour la totale confiance qu'ils ont bien voulu m'accorder lorsqu'ils m'ont proposé ce sujet de thèse si intéressant. J'ai sincèrement apprécié leur disponibilité de tous les jours, en même temps que l'entière liberté qu'ils m'ont laissée dans mes initiatives de recherche. La bourse de thèse qu'ils m'ont accordée m'a été très utile pour mener à bien mes travaux au cours des quatre années que j'ai passées au C.G.S. Je tiens spécialement à exprimer ma reconnaissance à Anne PROBST pour l'ambiance amicale qu'elle a su créer et pour sa disponibilité aux discussions dans toutes les circonstances.

Parce que cette thèse touche à plusieurs domaines et si aujourd'hui elle voit le jour c'est aussi grâce à des personnes qui ont voulu m'aider à mener à bien ce travail. Ainsi, je suis très reconnaissant à Monsieur D. JEANNETTE de m'avoir accueilli dans son laboratoire de Pétrographie et Pétrophysique, c'est grâce aux discussions qu'il m'a accordées et à son expérience dont il m'a fait profiter que j'ai pu réaliser dans les meilleurs conditions l'étude pétrographique et pétrophysique. Je remercie également les techniciens de son laboratoire qui m'ont beaucoup aidé. Ma reconnaissance va à G. SCHRAMM et A. ARTH.

Mes sincères remerciements vont également à P. LARQUÉ qui a accepté de collaborer dans l'étude des argiles aux RX. Je lui suis très reconnaissant pour les heures qu'on a passé ensemble dans l'obscurité devant le petit écran du microscope électronique. Durant toutes les séances on n'a pas pu trouver une seule particule d'argile dont le nom était écrit dessus; la tâche a été plus difficile que prévue!. Mes remerciements vont aussi à G. MORVAN. Je salue également J. CÉZARD et R. WENDLING. Tant que je parle des "microscopistes", je tiens à remercier Joëlle DUPLAY qui m'a facilité l'accès au microscope électronique, et P. KARCHER qui m'a aidé pendant les séances de travail au microscope électronique (les annexes de photos témoignant de son travail très soigné). J'exprime également mes sincères remerciements à F. ELSASS de l'INRA de Versailles d'avoir accepter de réaliser les inclusions d'argiles en résine et pour son hospitalité durant mon séjour à Versailles.

Je suis très honoré que Messieurs J. LUCAS, J. I. DREVER et J. M. CASES aient accepté de juger ce travail.

Je profite de cette occasion pour remercier J.M. CASES qui en Juillet 1990, alors que j'étais encore au Maroc, m'avait accordé sa confiance. Je lui suis très reconnaissant pour tout l'effort qu'il a déployé pour faciliter mon arrivée en France. La collaboration a continué durant ma thèse en me fournissant les mesures de BET sur mes échantillons effectuées par F. MICHEL qui trouve ici l'expression de ma gratitude. Je ne trouve pas les mots qui peuvent témoigner de ma grande estime pour Monsieur CASES. Je retiens toujours de ces discussions sur les propriétés de surfaces *"les riches s'enrichissent davantage et les pauvres s'appauvrissent"*. Cette même phrase (et là je ne crois pas que ça soit le hasard) m'a été répétée par B. FRITZ lors de discussions sur les évolutions des saumures. Cette phrase évoquée par ces deux directeurs de recherche, peut être extrapolée aux sciences humaines; elle définit un déséquilibre naturel qui est créé par l'Homme, pour l'éliminer c'est presque impossible et injuste, il faut au moins que les écarts ne soient pas trop grands.

Je tiens également à remercier J. L. PROBST qui m'a facilité l'accès à son laboratoire d'analyses chimiques. Je suis très reconnaissant à G. KREMPP: c'est avec lui que tous mes montages d'expérimentation ont été réalisés.

Je suis également très reconnaissant à ses collègues : Y. HARTMEIER et D. MILLION pour les analyses chimiques des solutions et spécialement D. MILLION pour sa très grande sympathie.

Un grand merci à Messieurs P. STILLE et N. CLAUER pour avoir rendu possible les analyses isotopiques. Je tiens aussi à remercier D. TISSERAND pour les analyses isotopiques de strontium et B. KIEFFEL pour les analyses de Potassium Argon.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur C. HAMMEL pour la reproduction, avec art et talent, de certaines figures de cette thèse. Encore mille fois merci Monsieur HAMMEL.

Je tiens aussi à remercier Monsieur G. BLANC pour avoir facilité la réalisation des analyses chimiques des roches, ainsi que Messieurs J. SAMUEL, R. ROUAULT et J. BALOUKA pour leur réalisation.

J'exprime également tous mes remerciements pour les chercheurs des autres équipes qui travaillent sur le bassin versant du Strengbach. Je tiens à remercier en particulier E. DAMBRINE pour sa disponibilité et sa bonne collaboration. Je remercie également J. RANGER, car à plusieurs reprises, j'ai été amené à me rendre dans son laboratoire pour des analyses et pour des discussions. Je remercie également M.P. TURPAULT pour le temps qu'elle m'a accordé et les discussions scientifiques que j'ai eu avec elle. Je lui exprime ma gratitude pour m'avoir fait partager son savoir et son expérience dans le domaine des altérations hydrothermales. Je remercie aussi mon collègue Y. FICHTER pour sa collaboration en mettant à ma disposition certains de ces résultats concernant le sol pour que je puisse avoir une vue globale et complète sur mon sujet. Mes remerciements vont aussi à D. VIVILLE du CEREG de Strasbourg.

Mes pensées vont aussi aux chercheurs de la maison qui m'ont accordé une part de leurs temps pour mes questions; par là je remercie H. PAQUET, M. BEN BACCAR, B. ULLMAN, L. RICHARD et P. PODWOJEWSKI et bien autres que j'ai peut-être j'ai oubliés. Je remercie également T WICKMANN du Royal Institute of Technology de Stockholm qui a passé 2 mois au C.G.S., c'est avec elle que j'ai amorcé mon travail sur les isotopes du strontium. Qu'elle trouve ici ma sincère gratitude.

Je suis aussi très reconnaissant à notre informaticien A. CLÉMENT pour son aide et son "secours" là où s'arrêtent les manoeuvres avec KINDIS.

Mes remerciements vont également à tous les gens que j'ai croisés durant toutes ces années et à ceux qui ont facilité mon séjour dans cette grande maison. Je citerai ici M.C. ADLOFF, J. SALOMON, B. KIEFFER, et bien d'autres.

Sans mentionner les noms (parce que trop nombreux...), je remercie tous les collègues thésards et stagiaires pour le contact humain et chaleureux et pour l'ambiance amicale pendant ces années de thèse. Une mention spéciale à mes collègues de bureau M. BEN BACCAR et N. MICHAU. Je tiens à remercier tout particulièrement M. BEN BACCAR pour l'effort qu'il a consacré au moment de la finition du manuscrit de ma thèse et pour bien d'autres gestes d'amitiés; qu'il trouve ici toute l'expression de ma reconnaissance.

Enfin, je remercie mes parents, mes frères et soeurs qui ont fait beaucoup de sacrifices pour moi, spécialement pour m'avoir poussé à continuer mes études jusqu'au bout. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments de respect et d'amour. Je remercie également mes beaux parents qui m'ont facilité la vie après le mariage en voulant bien prendre soin de ma fille, je remercie très fort ma belle-mère pour son soutien moral.

Même si je la remercie pour sa patience et ses sacrifices je ne peux jamais lui rendre le temps qui s'est écoulé en mon absence. Ainsi, aucune expression ne peut me satisfaire pour remercier ma femme pour ce qu'elle a fait afin que je puisse réaliser mon rêve: pour cela je n'en dis pas plus. Peut-être lorsque Safiya ma petite, sera grande, on lui rapportera que son père n'était pas à son premier anniversaire. Mais, elle trouvera ici une réponse :"***Mon espoir tu étais et tu resteras toujours aux yeux de papa, aucune de mes minutes ne se sont passées sans penser à toi***".

Enfin, il ne faut pas qu'ils croient que je les ai oubliés, mes très chers amis de tous les jours auxquels je suis très reconnaissant pour leur aide et leur soutien. Mille fois merci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I :PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH ET DES SITES DE PRÉLÈVEMENT 4
I)- PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 4
II- DESCRIPTION DES PROFILS D'ALTÉRATION *IN SITU* 10

CHAPITRE II : ÉTUDE PÉTROGRAPHIQUE ET PÉTROPHYSIQUE 15
I- CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE DU SUBSTRATUM DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 15
II)- CARACTÉRISATIONS PÉTROPHYSIQUES DES ROCHES DU SUBSTRATUM DU BASSIN DU STRENGBACH 34

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE, MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE 51
I)- ÉTUDE DES ÉPAISSEURS DES FORMATIONS SUPERFICIELLES 51
II)- CARACTÉRISTIQUES GÉOCHIMIQUES DE LA FRACTION FINE DE L'ARÈNE 53
III)- CARACTÉRISATION DE LA FRACTION ARGILEUSE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 71
IV)- CONCLUSIONS 94

CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE ET SON ARÈNE 96
I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MACÉRATION DES GRANITES 97
II)- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE L'ARÈNE GRANITIQUE EN MODE DE PERCOLATION 118
III)- CONCLUSION 120

CHAPITRE V : ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES PROCESSUS D'ALTÉRATION : UTILISATION DES ISOTOPES DU STRONTIUM COUPLÉ OU NON AU MODÈLE KINDIS 122
I- MODÉLISATION CINÉTIQUE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE DU BRÉZOUARD 123
II- SIMULATION DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE 134
III)- DÉTERMINATION DU CYCLE DU STRONTIUM ET DU CALCIUM 156

CHAPITRE VI : DYNAMIQUE DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 166
I)- QUANTIFICATION DE L'ALTÉRATION 167
II)- MODÉLISATION DES BILANS D'ALTÉRATION PAR LE MODÈLE PROFILE 173
III)- CONCLUSION - DISCUSSION 177

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 179

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis le début le l'ère industrielle à la fin du siècle dernier, l'émission et le dépôt de substances atmosphériques acides, notamment SO_2, NO_x et leurs dérivés, ont augmenté considérablement. La combustion d'énergie fossiles (comme le charbon et les huiles), due aux activités industrielles chimiques et aux transports, est la principale source de SO_2 et de NO_x émis dans l'atmosphère (ADAMS et al., 1980; ULRICH et al., 1980; SINGH; 1984b; BORMANN; 1985). Cette pollution touche principalement les zones à fortes activités industrielles (Europe centrale et de l'Est, Nord-Est des États Unis) où les émissions des polluants atmosphériques ont augmenté de façon exponentielle jusqu'au début des années 70. Toutefois, cette pollution atmosphérique ne s'est pas cantonnée aux régions industrialisées car les circulations atmosphériques générales transportent les polluants et les substances acides sur de longues distances. A partir du premier choc pétrolier, les pays industrialisés ont grâce aux développements technologiques et à l'utilisation de l'énergie nucléaire réduit la production surtout de SO_2. La conséquence de cette pollution transfrontière est que tout les pays de l'hémisphère Nord reçoivent à des degrés divers des dépôts de substances acides. Les eaux de surface, les sols et les forêts sont soumis à ces apports acides et l'absence d'un pouvoir tampon adéquat vis à vis de cette acidité conduit inexorablement à l'acidification des solutions de sols, des lacs, et des rivières. Ceci se traduit par une diminution du pH et de l'alcalinité et l'augmentation de la concentration en aluminium dissous dans les eaux de surface (DAVID et DRISCOLL, 1984; CORNAN et al., 1986).

Au début des années quatre-vingt, des symptômes de dépérissement des forêts ont été observés, en particulier sur les forêts de résineux (HAUHS et WRIGHT, 1986; JOHNSON et FRIEDLAND, 1986; MCLAUGHLIN et ADAMS, 1987). L'apparition de ces symptômes a été reliée à la pollution atmosphérique acide. Un effet direct des dépôts acides et des polluants de l'air peut se manifester sur le tissu foliaire mais il existe aussi un effet indirect sur les forêts via l'acidification des solutions de sols. L'effet direct des dépôts atmosphériques sur les feuillages des arbres entraîne le lessivage des cations et la destruction du tissu foliaire sous l'action des acides sulfuriques, nitriques et de l'ozone. L'effet indirect provoque une augmentation de la concentration en H^+, en Al^{3+} et en SO_4 et en NO_3 dans les solutions de sol. L'apport de dépôts atmosphériques acides contribue donc à l'acidification des sols *sensu lato* où à l'accentuation de leur acidité naturelle (REUSS et JOHNSON, 1986). La présence des protons provoque une désaturation du complexe d'échange des sols *sensu lato* et contribue ainsi au lessivage des cations basiques hors des écosystèmes. D'autre part, les rapports entre certains cations (Ca/Al, Mg/Al) sont déterminants dans les processus de toxicité des végétaux (BROWN, 1983; REUSS, 1983). L'acidification des sols *sensu lato* peut également affecter la microflore et la faune qui ont un rôle très important dans le cycle biogéochimique des éléments dans les écosystèmes.

De nombreux programmes de recherche internationaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de la pollution atmosphérique acide sur les écosystèmes terrestres et aquatiques à travers le monde. Les principaux résultats et thème d'étude sont résumé par REUSS et JOHNSON (eds., 1986), ADRIANO et Havas (eds., 1989), BINKLEY et al. (eds., 1989), JOHNSON et LINDBERG (eds., 1992), LANDMAN et BONNEAU (eds., 1995).

Ces études montrent que la neutralisation de l'acidité des eaux de surface est réalisée par les deux processus principaux : l'altération et l'échange. Ces derniers processus ont été caractérisé depuis les premières études des altérations. Les processus d'altération météorique ont été suivi dans les tous premiers travaux sur l'altération météorique (BOWEN, 1928; GOLDISH, 1938; MCCONNELL, 1951; LENEUF, 1959; PEDRO, 1966a; LOUGNAN, 1969; TARDY, 1969) de même que la caractérisation des processus d'échange, particulièrement des argiles dans les profils d'altération (JENNY et LEONARD, 1934; MARSHALL, 1935; WILLIAMS et COLEMAN, 1950; WEAR et WHITE, 1951). Ces travaux ont

énoncé les principes fondamentaux des processus d'altération et d'échange mais ils sont restés au stade de la description. Le couplage des études de terrain avec la géochimie de l'eau a été entrepris pour compléter les interprétations des phénomènes d'altération et d'échange (GARRELS et MACKENZIE, 1967; TARDY, 1969, CLEAVE et al., 1970; FRITZ, 1975 et 1981 et autres). Cette nouvelle approche originale a permis par la suite aux géochimistes de suivre indirectement, depuis le temps jusqu'à aujourd'hui, les processus d'altération et d'échange. C'est ainsi que les suivis hydrochimiques réalisés dans divers bassins versants permettent d'estimer indirectement les modifications des fonctionnements géochimiques des écosystèmes, en particulier les processus d'altération et d'échange, en relation avec les modifications générées par la pollution atmosphérique.

En France, la région du Nord-Est est particulièrement soumise à la pollution atmosphérique acide. Dans les années quatre-vingt, les symptômes de dépérissement forestier sont apparus en particulier dans les Vosges (LANDMAN, 1992; LANDMAN et BONNEAU, eds, 1995). Pour étudier ce phénomène en relation avec les dépôts atmosphériques acides un observatoire naturel a été créée en 1985 dans les Vosges par trois laboratoires : le Centre de Géochimie de la Surface (C.G.S./CNRS), le Centre de Recherches Eco-Géographiques (CEREG-ULP, URA 95 CNRS) à Strasbourg et le Centre de Recherches Forestières (CRF-INRA) à Nancy.

Les travaux de recherche ont été menés dans le cadre du programme national DEFORPA (Dépérissement des FOrêts et Pollution Atmosphérique), puis dans le cadre du programme européen STEP-ENCORE (Science and Technology for Environmental Protection / European Network of Catchment Organized for Reasearch on Ecosystems). Cet observatoire naturel est suivi actuellement par diverses études qui se complètent entre elles pour une meilleure caractérisation physique et chimique de ce site afin de mieux contrôler l'effet des précipitations atmosphériques acides sur le fonctionnement biogéochimique de cet écosystème.

L'objectif de ces recherches était de déterminer les pertes en éléments chimiques, en particulier en éléments nutritifs, à l'échelle de la station forestière et à l'échelle de tout le bassin, en relation avec la quantité des apports atmosphériques. Pour cela, il a été nécessaire de :

- quantifier les types d'apports atmosphériques et de mesurer les paramètres du climat;
- connaître le cycle de chaque élément chimique, sa contribution aux apports atmosphériques et à l'exportation à l'exutoire du bassin ;
- établir des bilans annuels "entrées-sorties" pour les éléments chimiques mobilisés hors du bassin.

Les résultats de ces études ont fait l'objet de nombreuses publications (par exemple PROBST et al., 1991, 1992a; 1995a). Les bilans hydrochimiques calculés dans ces études sur une période allant de 1986 à 1993 montrent que :

- l'acidité incidente des précipitations est principalement neutralisée dans l'arène granitique; les sols très acides participent peu à la neutralisation de cette acidité atmosphérique incidente ;
- cette neutralisation qui résulte à la fois des processus d'altération et d'échanges dans l'arène et au contact du granite s'effectue au dépend d'un lessivage relativement important de cations basiques, principalement du calcium.

Dans ces études le flux d'éléments libéré par altération et/ou par l'intermédiaire échange est estimé indirectement par les bilans hydrogéochimiques en considérant le compartiment de l'arène granitique et du sol comme une "boîte noire".

Le travail qui suit a donc pour objectif la caractérisation du fonctionnement physique et chimique de cette "boîte noire", en particulier relatif aux deux principaux processus de neutralisation de l'acidité incidente que sont l'altération et l'échange cationique au sein de l'arène granitique.
Ce étude s'est effectuée suivant quatre grands axes principaux :

- une caractérisation physique et chimique des matériaux impliqués dans les processus d'altération et d'échange dans les profils d'altération ;

- une étude expérimentale des processus d'altération et d'échange au laboratoire couplée avec des simulations géochimiques à l'aide du modèle KINDIS en utilisant en particulier le strontium comme traceur de ces processus ;

- une étude de la dynamique d'altération à l'échelle du bassin versant, par les bilans hydrochimiques et les bilans de masses estimés à partir des réactions chimiques d'altération identifiées dans ce bassin en utilisant en particulier des isotopes du strontium;

- enfin, une modélisation des processus d'échange et d'altération de l'arène et de la roche effectuée à l'aide des modèle PROFILE et KINDIS.

L'originalité de ce travail sera donc de comparer sur un même site les approches "terrain", "expérimentation" et "modélisation" des processus d'altération et d'échange.

Ainsi, dans le chapitre I, afin de caractériser *in situ* les sites de prélèvements des échantillons sur lesquels on a travaillé, on déterminera les caractéristiques géologiques, pédologiques, géomorphologiques et structurales du bassin versant du Strengbach. On effectuera également, une description des paramètres de l'environnement qui caractérisent ce bassin (climat, Végétation, hydrologie, ...) afin d'avoir une définition précise des divers paramètres physique et chimique qui contrôlent l'évolution des roches et de leurs produits d'altération dans les profils.

Dans le chapitre II, on déterminera les caractéristiques pétrographiques, pétrophysiques et chimiques de la roche et des minéraux qui la composent afin de comprendre les processus d'arénisation et les modifications géochimiques subies par la roche lors de son arénisation, qui peuvent joués un rôle fondamental dans la caractérisation des eaux de surfaces (composition chimique, temps de résidence, cheminement de l'eau).

Dans le chapitre III, on étudiera la pétrographie, la minéralogie et la géochimie de l'arène granitique. En particulier, on établira les réactions de transformation par d'altération météorique des minéraux primaires en phases secondaires. On pourra ainsi, caractériser les minéraux primaires en voie d'altération et les minéraux argileux qui se forment effectivement à l'échelle de chaque profil étudié. Le complexe d'échange de la terre fines est aussi caractérisé pour déterminer la réserve en cations basiques stockée sur les sites échangeables.

Dans le but de mieux comprendre et de cerner dans le temps et dans l'espace les processus d'altération, on réalisera dans le chapitre IV une étude expérimentale de l'altération du granite et son arène. Ainsi, le potentiel des réserves en cations basiques de la roche-mère et son arène sera déterminé par dissolution expérimentale sous différentes solutions altérantes plus ou moins acides. Ceci permettra de simuler les processus de neutralisation des eaux acides incidentes au contact du granite et de son arènes.

Afin de suivre et de simuler les processus d'altération du granite du bassin versant du Strengbach, on aura recours, dans le chapitre V, à l'utilisation du strontium comme traceur géochimique couplé ou non au modèle géochimique KINDIS (Madé et al., 1990; RICHARD, 1993). Après avoir calibré le modèle géochimique KINDIS couplé au strontium par l'étude expérimente de la dissolution du granite du Brézouard, on réalisera des simulations géochimiques de la dissolution de l'arène granitique à partir des eaux de pluie, de pluviolessivat et solution de sol, pour suivre les processus d'altération qui contrôlent les caractéristiques géochimiques des eaux de surface de ce bassin. Par la suite en utilisant les isotopes du strontium seuls, on reconstituera le cycle géochimique du strontium en quantifiant les apports atmosphériques et les flux d'altération ainsi que les rétentions sur le complexe d'échange dans le bassin. Ce cycle permettra aussi par analogie géochimique de suivre le bilan du calcium, élément nutritif important pour la végétation de cet écosystème.

Enfin, dans le chapitre VI, une approche de la dynamique d'altération du granite sera réalisé. Les bilans hydrogéochimiques seront complétés par des bilans de masse réalisés à partir des réactions géochimiques d'altération qui auront été identifiées dans le bassin versant. Pour vérifier si le bassin dans un l'état stationnaire, hypothèse de départ lors des calculs des bilans hydrochimiques, et quantifier les processus d'altération et d'échange à l'échelle du bassin, on réalisera une simulation d'altération à l'aide du modèle PROFILE (SVERDRUP et WARFVINGE, 1988). Les dynamiques d'altération déterminées par ce modèle seront alors comparées et confrontées aux bilans de masse calculés à partir des pertes en éléments le long des profils d'altération.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH ET DES SITES DE PRÉLÈVEMENT

I)- PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

A)- SITUATION GÉOGRAPHIQUE

Ce petit bassin forestier de 80 ha est situé sur le versant alsacien du massif des Vosges moyennes, près du Village d'Aubure (Haut Rhin), à 58 Km au Sud-Ouest de Strasbourg. Son altitude varie entre 883 m et 1146 m avec des contours hydrologiques bien délimités (*fig. 1*). L'axe général du bassin est Est-Ouest; les pentes des versants sont variables, elles sont plus fortes sur le versant exposé au Sud que sur le versant exposé au Nord où elles sont fortes vers l'exutoire et faibles à moyennes dans la partie haute du versant.

B)- ÉQUIPEMENT HYDROGÉOCHIMIQUE ET CLIMATOLOGIQUE DU BASSIN

Ce bassin a été équipé d'un point de vue climatologique et hydrogéochimique depuis 1985 (PROBST et al. 1988; 1990a; VIVILLE et al., 1988). Les paramètres climatiques (température, humidité, direction du vent, rayonnement global ...) sont mesurés en continu par le CEREG-ULP (Strasbourg) et le SMIRNE/METEO-France à l'aval et à l'amont du bassin. De plus, la qualité de l'air (SO_2, NO_x, O_3) est enregistrée en continue par l'ASPA (Association pour la Surveillance de la Pollution Atmosphérique)

Les apports atmosphériques hors et sous couvert forestier sont mesurés en plusieurs points du bassin; un réseau de pluviomètres permet de couvrir la totalité du bassin pour tenir compte des variations d'altitudes et d'expositions (*fig. 1*). Les précipitations hors couvert sont collectées pour analyses chimiques quotidiennement et par quinzaine par le CGS/ CNRS, Strasbourg. Les mesures et les échantillonnages des précipitations sous le couvert végétal sont réalisées dans trois parcelles du bassin par le CRF/INRA de Nancy (*fig. 1*). Les litières sont recueillies par une vingtaine de bacs au sol. Les pluviolessivats sont prélevés à l'aide de gouttières de 2 m de long et de 10 cm de large disposées en transect entre les arbres. En toute saison, ces gouttières sont complétées par des bacs chauffants de 30 cm de large et de 2 m de long.

Les solutions de sol sont recueillies par des plaques lysimétriques installées par le CRF/INRA de Nancy à différentes profondeurs dans le sol. Le potentiel hydrique du sol est mesuré à l'aide de tensiomètres et de sondes à neutron installés à -30, -60, -80, et -120 cm par le CEREG/ULP, Strasbourg.

Les sorties à l'exutoire sont mesurées en continu dans un canal jaugeur à déversoir trapézoïdal calibré de type H-Flume qui couvre une gamme de débit allant de 3 à 200 l/s, par un limnigraphe à retournement et un limnigraphe à ultrason. Les débits des sources à l'amont du bassin sont aussi mesurés toutes les semaines.

Les prélèvements dans le ruisseau et les sources en vue de l'analyse chimique sont réalisés systématiquement toutes les semaines. Lors des événements hydrologiques (crue), les prélèvements sont beaucoup plus rapprochés et assurés par deux préleveurs automatiques d'échantillons (l'un asservi au temps, l'autre à la hauteur d'eau).

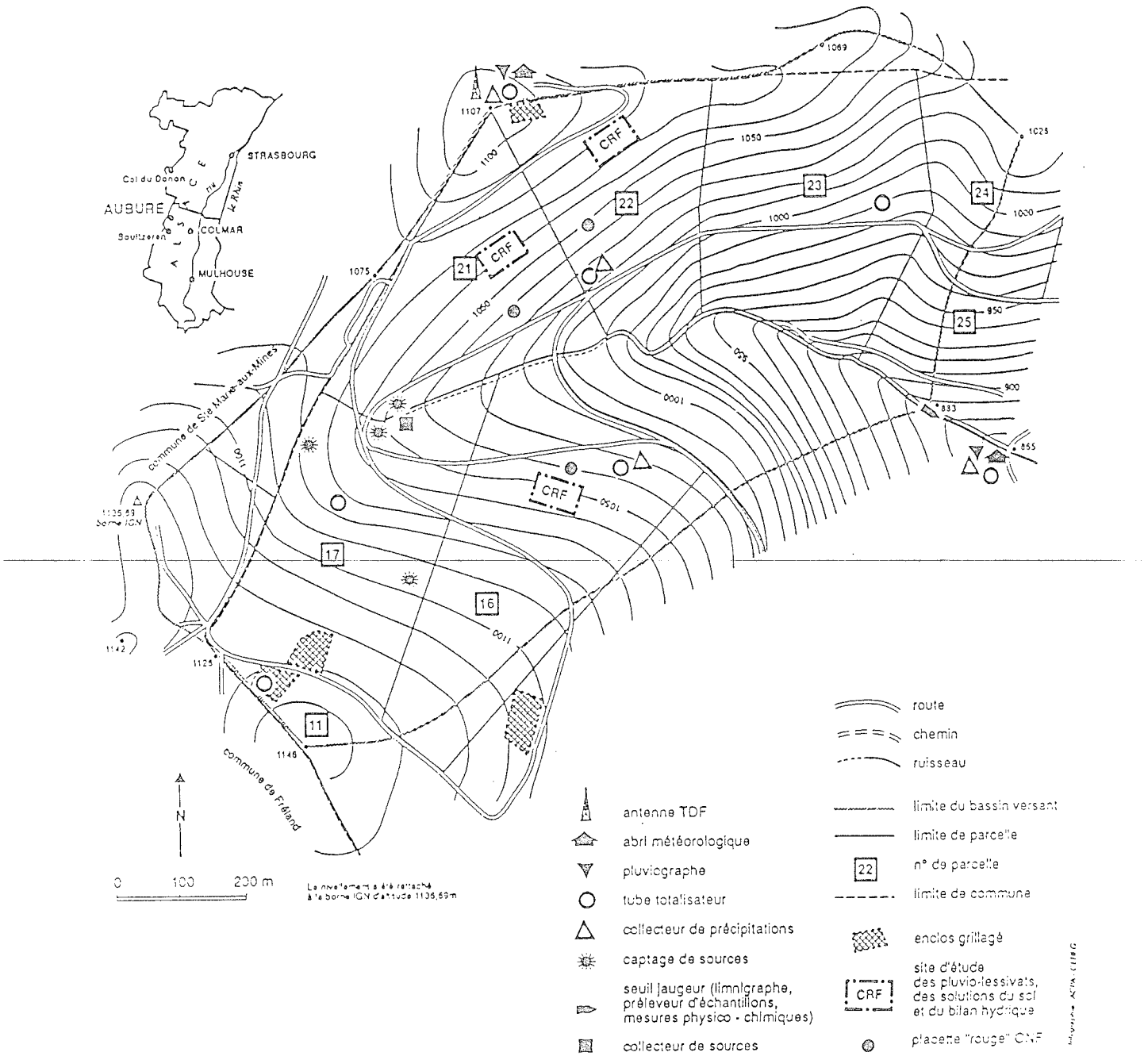


Fig. 1- Bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin),

C)- CARACTÉRISTIQUES CLIMATOLOGIQUES

Le climat du bassin est de type océanique montagnard. Le régime de vent, généralement d'Ouest apporte l'essentiel des précipitations; cependant, en hiver et au printemps, des situations de retour d'Est peuvent survenir, elles sont caractérisées par des épisodes de pollutions marqués (PROBST et al., 1990a; 1992a). Le bilan hydrologique moyen sur 7 années hydrologiques (PROBST et al., 1995b) donne une lame d'eau moyenne précipitée de 1378 mm/an. La neige représente environ 25 % des précipitations annuelles et couvre le bassin pendant une période d'environ 4 mois. De 1989 à 1991, la neige n'a pas dépassé 10 % des précipitations totales (PROBST et al., 1992a). Les pluviolessivats représentent environ 823 mm. La température moyenne annuelle est de 6°C; la température moyenne mensuelle varie de -1.2°C en Janvier à 14 °C en Août (BIRON, 1994).

D)- CARACTÉRISTIQUES HYDROLOGIQUES

Au cours des six cycles hydrologiques allant de 1986 à 1993, les bilans hydrologiques du bassin versant du Strengbach indiquent un écoulement moyen annuel de 827 mm. Durant cette période, on a noté une diminution du volume d'eau précipité et du volume écoulé, accompagnée d'une hausse de l'évapotranspiration potentielle et réelle. Le coefficient d'écoulement annuel (Q/P) passe de 0.72 en 1987 à 0.5 en 1991 (BIRON, 1994). VIVILLE et al. (1993) ont classé les deux cycles de 1989 à 1991 comme faisant partie des 5 années les plus sèches de la période allant de 1961 à 1991.

F)- COUVERT VÉGÉTAL

La forêt communale d'Aubure occupe le bassin versant du Strengbach; elle est caractérisée par des peuplements dominés par les conifères (*fig. 2*). Le couvert végétal est continu et homogène (AZAËL, 1990). Il comprend 80 % de résineux, principalement de l'épicéa, et 20 % de feuillus, essentiellement du hêtre. Ces peuplements sont repartis en parcelles d'âges variables. Les zones à découvert ne dépassent pas 3.5% : elles constituent les chemins, les routes et les zones sans végétation.

La forêt du bassin versant du Strengbach présente des symptômes de dépérissement observé depuis le début des années 80. Ce dépérissement dans le bassin versant du Strengbach est caractérisé par un jaunissement des aiguilles essentiellement visible sur les épicéas et une défoliation des épicéas mais surtout des sapins. Le taux moyen de dépérissement est compris entre 25 et 60 % (classe III de pertes d'aiguilles, notation ONF). Les études récentes (BONNEAU et al., 1991; DAMBRINE et al., 1992; PROBST et al., 1990a) ont montré que le dépérissement est dû à des carences en calcium et surtout en magnésium.

E)- FORMATIONS SUPERFICIELLES

1)- CARACTÉRISTIQUES DES SOLS

De nombreuses études, menées dans les Vosges, montrent que le processus de pédogenèse dominant dans cette région est la podzolisation en étage montagnard (DUCHAUFOUR et SOUCHIER, 1968; GAC, 1968; TARDY, 1969; MÉILLAC et TARDY, 1970). Dans le bassin du Strengbach, les sols appartiennent à la série des sols bruns acides aux sols ocres podzoliques. La carte des sols établie par LEFÈVRE (1988) montre une nette différenciation des sols en fonction de la topographie des versants du bassin (*fig. 3*). Ainsi sur le versant Sud (exposé au Sud), les sols bruns acides sont dominants alors que le versant Nord présente plutôt des sols podzoliques. Le stade le plus évolué tend vers des sols podzoliques sur le versant Nord qui est à mettre en relation avec des pentes plus faibles et à des précipitations relativement plus abondantes sur ce versant (PROBST et al., 1990a).

Les sols acides et en particulier les sols podzoliques sont issus de processus d'acidification naturelle. Le processus de podzolisation implique (DUCHAUFOUR, 1964) :

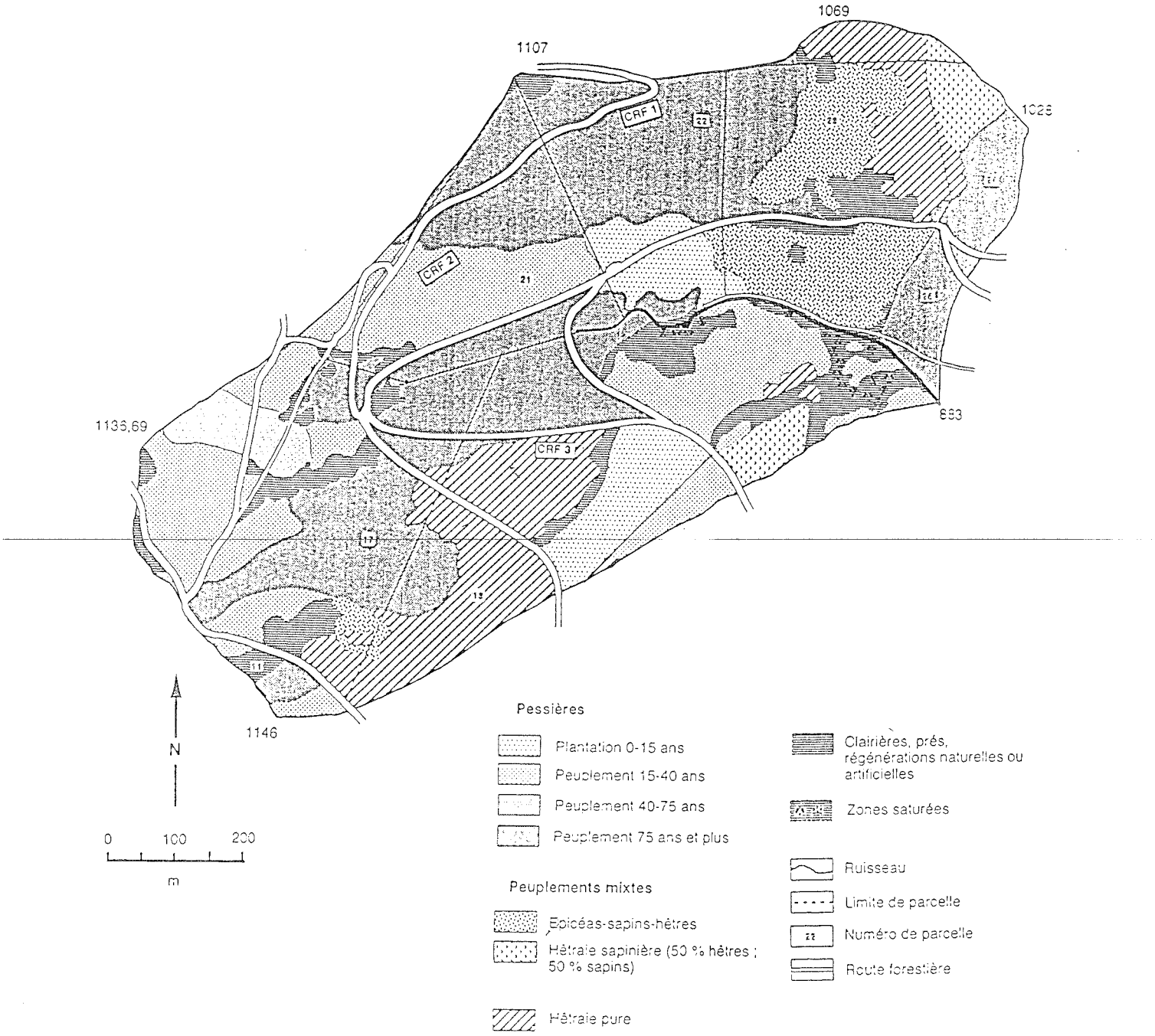


Fig. 2- Carte des peuplements du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut Rhin).
(Réalisation P. BIRON , (1994) d'après S. AZAËL, 1990)

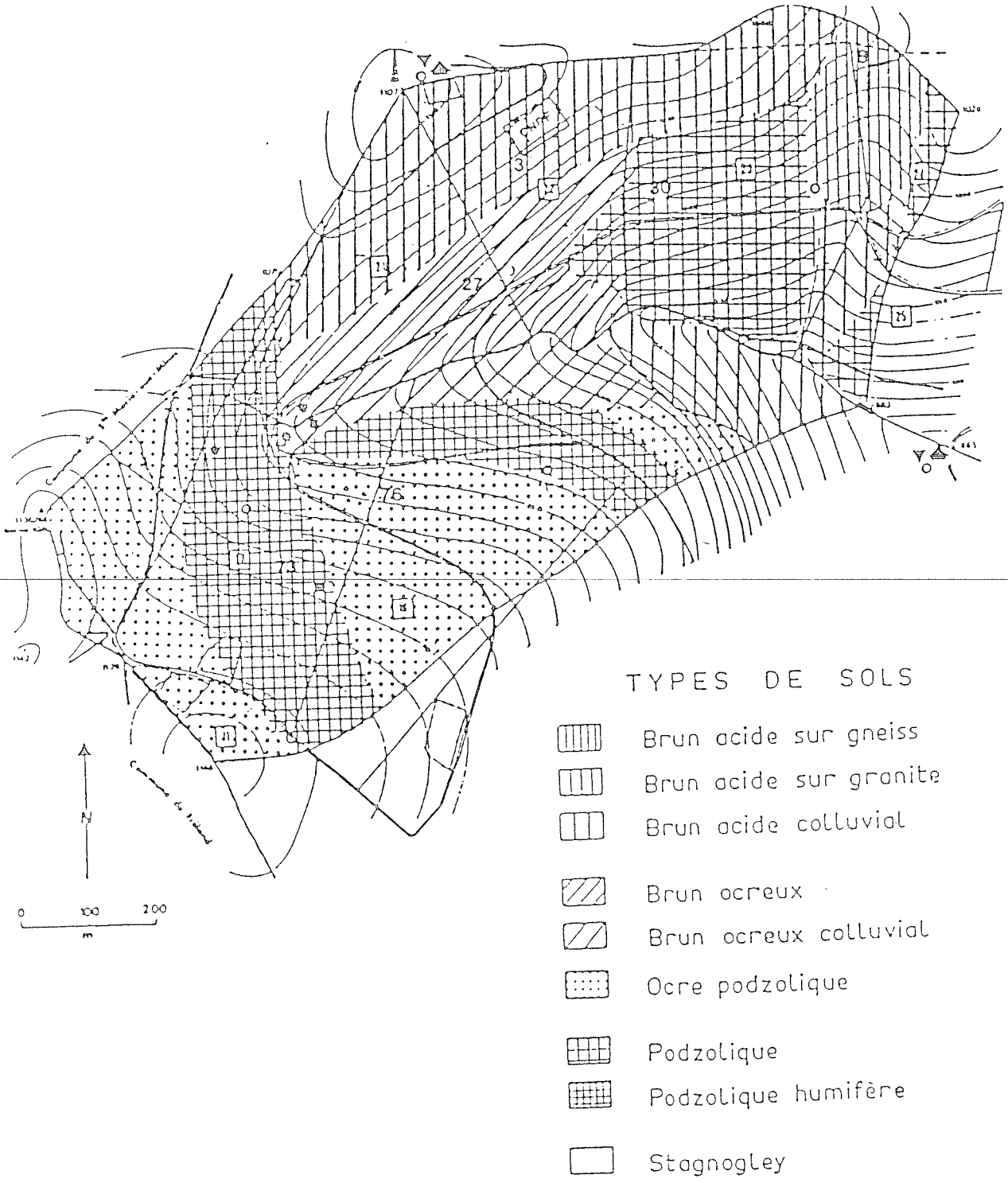


Fig. 3- Carte des sols du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin).
(Réalisation LEFÈVRE, 1988)

- un processus d'acido-complexolyse, défini comme une attaque de minéraux primaires par des solutions contenant des composés organiques acides et complexants. Cette attaque a pour effet de lixivier l'aluminium, le fer et aussi des cations basiques (Ca, Mg, Na, K).

- un processus de migration et d'immobilisation de ces complexes organo-métalliques d'aluminium et de fer le long des profils d'altération. Ces processus aboutissent à l'individualisation d'un horizon albique (Ea) cendreux elluvial et d'un horizon BP illuvial caractéristiques des sols podzoliques les plus évolués.

L'acidification des sols du bassin du Strengbach est à l'origine le résultat d'une acidification naturelle liée au processus de podzolisation qui s'est accentuée aujourd'hui avec l'introduction des dépôts atmosphériques acides

2)- CARACTÉRISTIQUES DE L'ARÈNE GRANITIQUE

Ce compartiment est peu connu jusqu'ici; nos investigations seront donc focalisées sur les propriétés physico-chimiques, minéralogiques et géochimiques de l'arène granitique du bassin (Cf. chapitre III).

G)- SUBSTRATUM GÉOLOGIQUE DU BASSIN

Le bassin versant repose sur le granite du Brézouard, à exception d'un affleurement gneissique au sommet du bassin (PROBST et al., 1988; VIVILLE et al., 1988). La carte géologique détaillée du bassin et les caractéristiques pétrographique, chimique et minéralogique du granite et du gneiss font l'objet du travail qui suit.

H)- CARACTÉRISTIQUES HYDROGÉOCHIMIQUES

Depuis 1985, de nombreux travaux ont été réalisés dans le bassin du Strengbach. Les recherches menées dans le cadre du programme national DEFORPA (Dépérissement des FOrêts et Pollution Atmosphérique) ont permis de caractériser la composition chimique des eaux de surface du bassin et de calculer les bilans hydrochimiques des éléments majeurs (PROBST et al., 1990a; 1991, 1992a, 1995a et b). Les résultats présentés ici constituent donc un point de départ de la présente étude.

1)- CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE DU BASSIN (PROBST et al., 1990a ; 1991; 1994; 1992a; 1995a et b)

Les compositions chimiques des eaux des pluies, des pluviolessivats et du ruisseau (*Tab. 1*) montrent que :

Tableau 1- Composition chimique moyenne (1986-1989) des eaux de surface du bassin du Strengbach d'après PROBST et al. (1992a).

	pH	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Alk	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H_4SiO_4
PA	4.5	30.3	26.5	12.5	2.9	3	16.7	<1	2.6	13.9	29.2	43.0	<1
PL	4.1	86.7	34.3	41.8	49.3	18.0	63.0	8.8	1.2	57.3	70.4	155.5	2.8
RS	6.1	0.8	1	83.5	23.2	60.3	186.2	<1	44.5	54.8	36.0	211.8	119.6

PA : Précipitation à découvert; PL : Pluviolessivat; RS : Eaux de ruisseau (tous les éléments sont en μeq/l à l'exception de la silice qui est en μmoles/l).

- Les pluies à découvert ont un pH moyen de 4.5; le total des sels dissous est de 4.8 mg/l; les cations majeurs sont les protons et l'ammonium alors que les anions dominants sont les sulfates, les nitrates et les chlorures.

- Les pluviolessivats sous épicéas ont des pH relativement plus acides, en moyenne d'environ 4.1; cette acidité supplémentaire est liée à l'apport de composés acides par dépôts secs à la surface des feuillage, entre deux pluies. Ces dépôts sont lessivés lors du passage de la pluie à travers le couvert végétal et apportés au sol.

- Les eaux du Strengbach sont neutres (pH d'environ 6.1). Le pH descend à 5.5 au moment de la fonte des neiges. Les cations dominants dans les eaux du ruisseau sont : Calcium > Sodium > Magnésium > Potassium.

- Le sulfate est l'anion dominant dans le Strengbach. L'alcalinité est très faible, sa valeur moyenne est de 44.5 μeq/l. L'alcalinité devient la plus faible au moment de la fonte des neiges en relation avec la baisse du pH. L'ammonium et l'aluminium sont à l'état de traces dans le Strengbach. Le total des sels dissous du Strengbach est 7 fois plus important que celui des eaux de pluies.

2)- BILANS HYDROCHIMIQUES DU BASSIN

Les bilans hydrochimiques calculés sur une période allant de 1986 à 1993 (PROBST et al., 1990a et b; 1991a, 1992a; 1994; 1995a et b; PROBST et FRITZ, 1994) montrent que :

- l'acidité incidente est principalement neutralisée dans l'arène granitique; les sols très acides participent peu à la neutralisation de l'acidité atmosphérique incidente ;

- cette neutralisation qui résulte à la fois des processus d'altération et d'échanges dans l'arène et au contact du granite s'effectue au dépends d'un lessivage relativement important de cations basiques, principalement du calcium.

Pour compléter les résultats obtenus par les études hydrochimiques (PROBST et al., 1990a et b, 1992; 1995a, et c), il est apparu fondamental de mener une étude des processus d'altération et d'échange et de quantifier leurs implication dans les mécanismes de neutralisation des dépôts atmosphériques acides. Pour cela, une campagne d'échantillonnage a été menée dans plusieurs profils d'altération du bassin, en vue de l'étude minéralogique, géochimique et pétrographique du granite et de son arène.

II- DESCRIPTION DES PROFILS D'ALTÉRATION *IN SITU*

Les échantillons de roches et d'arènes qui ont servi à cette étude ont été prélevés au cours d'une campagne de prélèvements effectuée dans le bassin versant du Strengbach en octobre 1991. Avant de décrire les études menées sur ces échantillons, on a procédé à une caractérisation des sites d'échantillonnages et des propriétés structurales et pédologiques de ces profils d'altération. Ces descriptions, bien que qualitatives, sont indispensables à la compréhension des résultats ultérieurs.

Les sites de prélèvements ont été choisis selon des critères géomorphologiques, biologiques, pédologiques et géochimiques (type de végétation, pente de versant, proximité des sources ...). Les six fosses ont été réalisées par une pelle mécanique, la profondeur moyenne atteinte est d'environ 3 m. Dans l'arène, l'échantillonnage de la matrice et des blocs de granite associés a été effectué systématiquement tout les dix centimètres sur une hauteur de 10 cm le long des profils d'altération. Dans des cas particuliers, des tapissages sablo-limoneux à la surface des blocs ont été également échantillonnés. Ces échantillons sont complétés par des prélèvements sur des chaos de blocs de granite métriques qui affleurent en surface et sur le granite dans les collecteurs de sources. Cette campagne d'échantillonnage regroupe une série complète d'échantillons de différents profils dont la localisation est donnée sur la carte du bassin *(fig. 4)*. Les caractéristiques pédologiques de chaque profil d'altération sont déterminées en utilisant la carte des sols (LEFÈVRE, 1988) et les cartes des peuplements végétaux (AZAËL, 1990) du bassin versant du Strengbach.

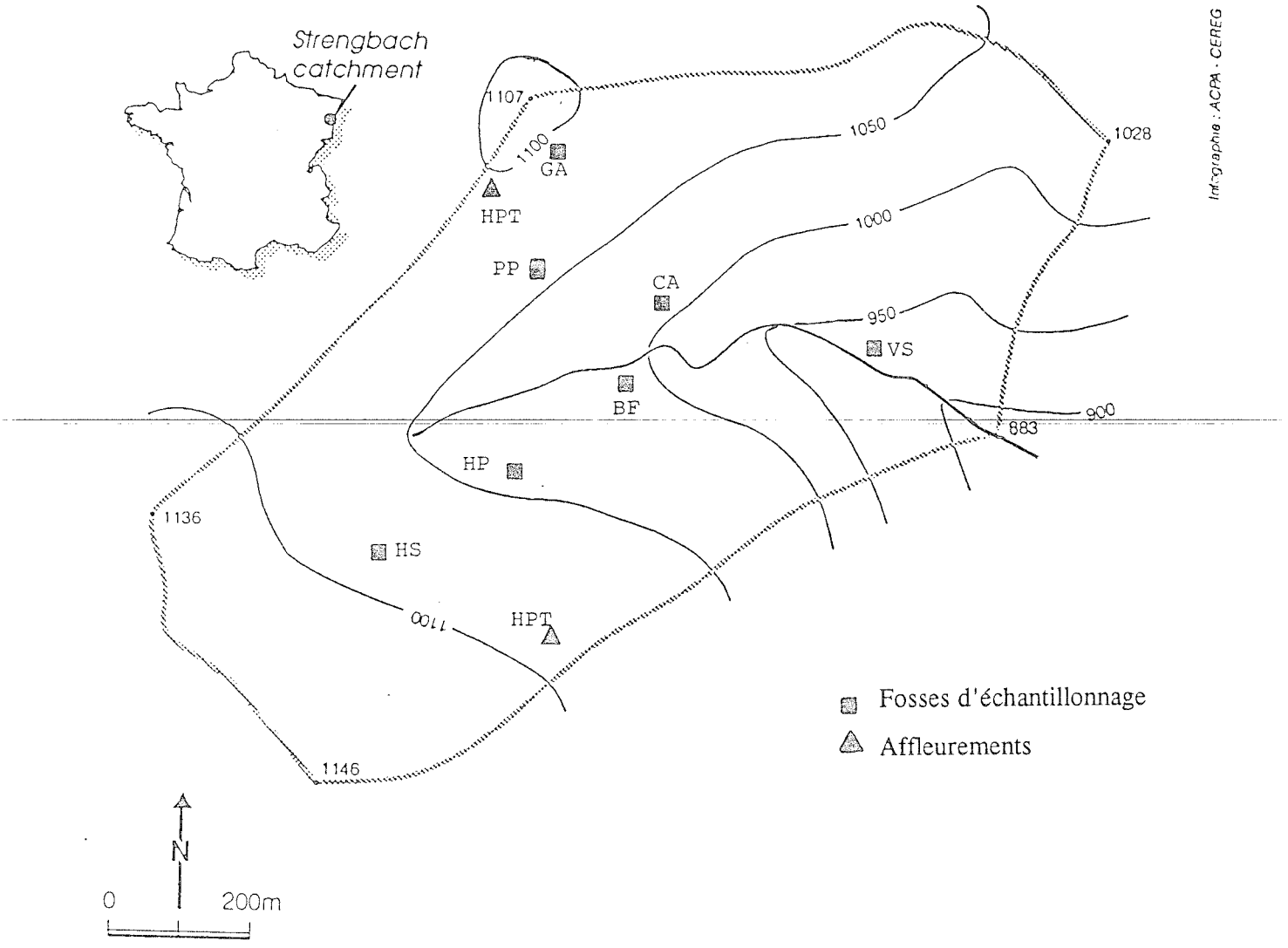


Fig. 4- Carte de localisation des profils d'échantillonnages et des affleurements dans le bassin versant du Strengbach

A)- PROFIL DE LA "VALLÉE SEUIL" (VS)

SOL PODZOLIQUE

Topographie : pente moyenne, altitude 910 m.
Roche mère : granite peu hydrothermalisé associé à une arène peu profonde.
Végétation : épicéa et sapin (80 ans et plus).

Ce profil, épais de 3 m, est constitué d'un horizon A humifère et quartzeux de couleur grise; son épaisseur est d'environ 15 cm. Sa limite très nette avec l'horizon (B) est marquée par un brutal changement de couleur gris clair à rose sombre. L'horizon (B) est sablo-limoneux, son épaisseur est très faible (30 cm); vers la base de cet horizon, les sables deviennent relativement grossiers; la limite avec l'horizon C est diffuse. Ce dernier est constitué d'une arène graveleuse mêlée à des blocs décimétriques de granite. La couche d'arène, de couleur rose clair, a environ 1 m d'épaisseur. Elle repose directement sur des blocs métriques de granite en place.

B)- PROFIL DE LA "HÊTRAIE PLACETTE" (HP)

SOL OCRE PODZOLIQUE

Topographie : pente moyenne, altitude de 1050 m;
Roche mère : granite peu hydrothermalisé associé à des arènes très profondes (8m);
Végétation : hêtres de plus de 100 ans.

Ce profil présente la même organisation que celui de la "vallée seuil" (VS), mais les épaisseurs des différents horizons sont relativement plus importantes. L'horizon A, humifère, de 15 cm d'épaisseur, repose directement sur un niveau cendreux lessivé épais de 10 cm. L'horizon (B), limono-sableux, de couleur brun ocre a une épaisseur de 40 cm. Il est associé à un système racinaire très dense. La transition vers l'arène est progressive; celle ci est constituée d'une fraction meuble de sables et de graviers associée à des blocs décimétriques de granite délimités par des fractures. Lorsque ces fractures sont au contact de l'arène granitique, elles sont tapissées d'un matériau limono-sableux de couleur jaunâtre. Cependant, lorsque ces fractures séparent deux blocs, ces tapissages sont remplacés par une pigmentation noire d'oxydes de manganèse.

C)- PROFIL DE LA "HÊTRAIE SOURCE" (HS)

SOL PODZOLIQUE HUMIFERE

Topographie : pente moyenne, altitude 1100 m;
Roche mère : granite cataclasé associé a une arène peu profonde;
Végétation : épicéa de plus de 80 ans.

Cette fosse diffère de la précédente par l'hétérogénéité observée entre les trois profils dégagés. Par convention, les profils porteront le nom de l'orientation de leurs faces. Les horizons A et B sont les mêmes pour les trois profils décrits ci-dessous. Ils comportent un horizon A gris d'une épaisseur de 15 cm, et un horizon (B) ocre sablo-limoneux. Cependant, le broyage tectonique s'exprime différemment dans les trois arènes de ces profils.

1)- DESCRIPTION DE L'ARÈNE DES PROFILS NORD ET EST

L'arène granitique de couleur rose clair est constituée d'une fraction sablo-limoneuse associée à des blocs de granite de formes géométriques et de tailles très variables (5 à 40 cm de large). Ils sont délimités par les différentes familles de fractures avec prédominance des familles F1, F2 et F3. A certains endroits, il existent de petites micropoches d'arène meuble (20 à 30 cm de diamètre). Aucune évolution de taille et de forme des blocs n'a été observée en fonction de la profondeur de ces profils.

Les granites sont débités en blocs limités par des fractures que l'on peut regrouper en familles qui appartiennent toutes aux grands systèmes de fractures observées le long de la vallée du Rhin (SCHNEIDER, 1984).

Les fractures F1 (75, 70 SE) et F2 (85, 55 N) constituent des familles de fractures conjuguées qui déterminent les faces de dièdres allongés Est-Ouest. Leur périodicité est le plus souvent d'ordre décimétrique; lorsque leur densité est plus grande, le granite est réduit à l'état de granules. Les plans de ces fractures sont tapissés par des argiles et sont souvent encore actuellement des plans de cheminement des eaux.

Les familles F3 (175, 70W) et F4 (57, 80 N) sont caractéristiques de l'orientation des grands décrochements observés le long de la vallée du Rhin (DAHIRE, 1988). A l'échelle des affleurements, elles limitent l'extension des dièdres bordés par des fractures conjuguées F1 et F2. Souvent les plans d'écailles de ces fractures déterminent une cataclase des granites. Comme les autres familles de fractures, celles-ci sont tapissées d'argile et ont servi de drain à la circulation d'eau.

2)- DESCRIPTION DE L'ARÈNE DU PROFIL SUD

La couche d'arène de ce profil est d'une organisation nettement différente des deux premiers profils Nord et Est. Elle est caractérisée d'une part, par l'absence de blocs, cailloux et graviers et d'autre part, par sa couleur claire typique qui témoigne d'un lessivage très intense. Les minéraux ont perdu toute cohésion; la roche est désagrégée et se casse facilement sous la pression des doigts. Au sein de cette masse d'arène qui s'étale sur une épaisseur d'environ deux mètres, les fractures subméridiennes F3 s'observent aisément. Soulignées par un revêtement argileux rouge intense, elles sont à l'origine de la forte cataclase des granites le long de ce profil.

D)- PROFIL "DU BAS FOND" (BF)

SOL BRUN OCREUX COLLUVIAL

Topographie : pente très faible, altitude 1020 m;
Roche mère : moraine granitique très profonde;
Végétation : épicéa de 80 ans et plus.

L'horizon A, épais de 20 cm et de couleur noire cendreux, se différencie des autres horizons. L'horizon (B), d'épaisseur très réduite (15 cm), est caractérisé par des tâches rouges au sein d'une teinte jaune verdâtre, qui témoigne d'une hydromorphie temporaire. Ces deux horizons occupent le premier mètre du profil. Le reste du profil est très homogène et se présente sous forme d'arène de couleur jaune ocre. On rencontre, par endroits dans cette matrice, des graviers et des cailloux (moins de 2%); ces derniers ne présentent pas de signe d'altération *in situ*.

E) PROFIL DE LA "CARRIÈRE"(CA)

SOL BRUN OCREUX COLLUVIAL

Topographie : pente moyenne, altitude de 1020 m;
Roche mère : granite hydrothermalisé associé à une arène peu profonde;
Végétation : épicéa de moins de 30 ans.

L'organisation de ce profil rappelle celle du profil du Bas Fond (BF) mis à part une proportion de blocs relativement importante (20%). L'horizon A épais de 15 cm se distingue de tout le reste du profil par sa couleur noire de l'humus. En dessous, le profil (B) est également peu développé, son épaisseur est de 20 cm. Il est suivi d'une couche de deux mètres d'épaisseur constituée de blocs de taille centimétrique et d'arène associée à une matrice très fine argilo-limoneuse. Les blocs de granite dans cette couche ont des dispositions caractéristiques des cryoturbations dues au activités glacières. Ces couches reposent sur un chaos de blocs de taille métrique séparés par des espaces vides sans plaquage argileux, ce qui témoigne d'un bon drainage du profil ou d'un apport allochtone des blocs.

F) PROFIL DU "GNEISS DE L'ANTENNE" (GA)

SOL BRUN ACIDE SUR GNEISS

Topographie : pente moyenne, altitude 1100 m;
Roche mère : gneiss ;
Végétation : épicéa de 80 ans et plus.

Au sommet de ce profil, les horizons (A) et (B) occupent les premiers 50 cm. Plus bas, on a un faciès de transition cryoturbé constitué d'une matrice d'argile rouge, associée à de petits cailloux sans orientations préférentielles. Le reste du profil est formé de gneiss très fracturé. A ce débit tectonique, s'ajoute le débit intrinsèque de la roche suivant les plans de foliation. Il en résulte un débit en plaquettes parallélèpipédiques centimétriques des gneiss. La présence des poches d'arène finement altérés correspond à des zones de fracturation intense. Par contre, aux endroits les moins fracturés, les gneiss ont gardé toute leur structure originelle. Le long de ce profil, on a distingué deux familles de fractures F5 et F6.

La famille de fractures F5 orientées (90, 80N) est sécante par rapport aux plans de foliation des gneiss orientés (150, 50E). Cette famille de fractures est caractérisée par une périodicité décimétrique. Ces plans de fractures ne présentent pas de tapissage argileux. L'autre famille F6 (150, 50E) de fractures parallèles aux plans de foliation des gneiss est la conjuguée de la première famille F5. Ces plans de fractures par contre, présentent des tapissages argileux millimétriques.

G)- CONCLUSION

Les observations sur le terrain des différents profils d'altération permettent de montrer que leur organisation est essentiellement affectée par l'histoire de la roche mère et des formations superficielles sur lesquelles ils se sont développés. En effet, le broyage tectonique a surtout marqué le profil (HS) sur granite et le profil (GA) sur gneiss. Les fractures ont servi de drains préférentiels pour les eaux de surface. Ce lessivage intense a donné naissance à l'individualisation de microsystèmes en poches d'arènes où les roches sont à un stade d'altération météorique plus avancé.

Toutefois, les structurations glaciaires sont bien marquées dans les profils BF, HP et CA. En effet, la présence glaciaire a affecté les distributions des blocs au sein des arènes granitiques en fonction de la position des profils dans le paysage. Des chaos de blocs affleurent en surface au sommet des versants (tore) (*fig. 4*). Le profil situé à mi-pente (profil CA) s'est développée sur des blocs métriques de taille relativement moins importante que les blocs décrits ci-dessus. Quant au profil (BF) situé en rupture de pente sur le verrou glaciaire, il est essentiellement constitué d'un matériel très fin. Enfin le profil VS, localisé à l'aval du bassin, est relativement moins affecté par la cataclase tectonique et par la présence des glaciers par rapport aux autres profils. Ce dernier servira de profil référence dans notre étude.

CHAPITRE II

ÉTUDE PÉTROGRAPHIQUE ET PÉTROPHYSIQUE DES ROCHES DU SUBSTRATUM DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

INTRODUCTION

La nature et la structure de la roche mère cristalline sont des facteurs déterminants dans les phénomènes d'altérations supergènes (DEJOU et al., 1977). Par sa composition chimique et minéralogique, et son histoire antérieure, la roche mère contrôle et guide les mécanismes d'altération météorique. Ainsi, la présence ou non des phases secondaires produites au cours des transformations hydrothermales influencent profondément les processus d'altération supergène (MEUNIER, 1980; JEANNETTE et MERTZ, 1987; AROCENA et al., 1993; MAY, 1994). Dernièrement, MAST et DREVER (1990) et VELBEL (1992) ont montré que ces phases secondaires perturbent profondément les signatures géochimiques des eaux d'altération.

Il nous est apparu indispensable, avant d'entamer l'étude des altérations météoriques et des effets des dépôts acides sur le cycle biogéochimique dans le bassin versant du Strengbach, de caractériser les structures pétrographiques et chimiques des différents faciès géochimiques des roches du substratum.

I- CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE DU SUBSTRATUM DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

A)- DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DE LA ROCHE MÈRE

1)- LES ROCHES PRÉLEVÉES DANS LES FOSSES D'ÉCHANTILLONNAGE

Les différents échantillons de granite (blocs décimétriques), prélevés dans les profils, ou dans les affleurements sont caractérisés à l'oeil nu. Cette description comparative permet une identification des différentes textures des roches du bassin.

Dans le profil HS, les blocs issus de profondeurs différentes ne montrent pas à l'oeil nu de variation notable de structure. La roche mère est un granite grenu constitué de quartz, de feldspaths potassiques, de plagioclases et de grandes lames muscovite. Les cristaux de feldspath de taille centimétrique présentent tous une forte fracturation millimétrique. Tous les blocs ont une couleur jaune ocre due à une forte rubéfaction qui leur confère. Plusieurs filons d'hématite d'épaisseurs variables parcourent la roche; on note aussi l'existence de filons de quartz moins abondants. Les granites sont affectés par une fracturation très intense; ainsi, certains filons, en particulier d'hématite, montrent des décrochements centimétriques bien marqués. Les blocs de granite du profil HP présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques et texturales que le granite du profil HS; cependant, ce dernier ne contient ni fracture ni filon de quartz ou d'hématite.

Les blocs de granite du site VS se distinguent de ceux des sites HS ET HP par leur coloration rose clair, due à la présence d'hématite placée dans les plans de fractures. Ce granite présente la même composition minéralogique que les granites ci-dessus, mais il a en plus des paillettes de biotites associées à des oxydes.

Dans le profil CA, les blocs de granite ont un aspect très différent des granites précédents; on ne distingue que des cristaux de quartz dispersés dans un fond micacée vert. Des filons millimétriques à

centimétriques d'hématite et de quartz sillonnent toute la roche. Les filons d'hématite sont parfois diffus ce qui confère au granite une teinte rose clair en petites plages au sein de la coloration verdâtre dominante.

Enfin, les gneiss sont formés d'une alternance de bandes micacées sombres irrégulières et de bandes claires quartzo-feldspathiques. Certains échantillons de gneiss présentent de fins filons d'hématite qui suivent la foliation des gneiss.

2)- DESCRIPTION DU GRANITE ISSU DES AFFLEUREMENTS DE SURFACE

Outre l'échantillonnage issu des fosses pédologiques (*fig. 4*), d'autres échantillons de granite ont été prélevés sur des affleurements situés sur ce bassin versant ou sur des affleurements proches de celui-ci. Il s'agit d'une part d'échantillons de granite provenant des "tores" (Sites HPT) situés sur les deux versants (*fig. 4*), d'autre part de granite grenu et de microgranite échantillonnés dans le captage de la source proche de la fosse HS, ou encore d'échantillons de granite prélevés dans des sites hors du bassin.

Le granite des tores (HPT) montre à l'oeil nu une composition minéralogique constituée de quartz, d'orthoses centimétriques, de plagioclases, de biotites, de muscovites parfois en grandes cristaux, et de cordiérites. Cette dernière est en cristaux noirs et globuleux de taille centimétrique. On distingue aisément des auréoles millimétriques développés autours des cristaux de plagioclases. Ce granite sans filons d'hématite ou de quartz est parcouru, par contre, par des filons d'aplite centimétriques; le passage entre le l'aplite et le granite encaissant est progressif et diffus. A l'échelle des blocs métriques, on distingue des plans de fractures nets le long desquels le granite n'est pas fragilisé. L'absence de signes d'altération météorique sur ces blocs, nous a permis de considérer ce granite comme la roche la plus saine qui servira de référence au cours de cette étude. L'existence de tels affleurements en chaos de blocs métriques est discutée au chapitre III.

Le microgranite échantillonné dans le captage de la source est plus clair que le granite encaissant. Il est constitué de phénocristaux de feldspaths et de quartz millimétriques et d'une mésostase micacée dans laquelle on ne distingue pas les minéraux. Certains échantillons sont traversés par des filons millimétriques d'hématite.

Dans le captage de la source, on a aussi échantillonné un granite grenu porphyrique qui présente des variations structurelles à l'échelle métrique de cet affleurement. En effet, les broyages tectoniques associés au filon d'hématite rappellent le granite du site HS. Par contre, dans les zones épargnées du broyage tectonique les structures sont identiques à celles du granite des tores (HPT).

Grâce à cet affleurement bien qu'il soit réduit (2 m) on a pu confirmer que les différents faciès (HS, HP, CA, et VS) de granite grenu observés sur le bassin versant correspondent à un même faciès de granite. En effet, les différences de structures sont dues à des évolutions post-magmatiques qui ont affecté ce granite. Les broyages tectoniques associés ou non à l'altération hydrothermale ont modifié profondément les structures originelles du granite. Ces transformations ont aussi affecté les gneiss. Par rapport aux faciès distingués sur le massif du Brézouard par DAHIRE (1988), ce granite correspond aux faciès du leucogranite à cordiérite qui sera désigner ici sous le nom de granite à cordiérite.

B) CARTE GÉOLOGIQUE DU BASSIN DU STRENGBACH

Avant de commencer l'étude microscopique des caractéristiques pétrographiques du substratum du bassin du Strengbach, il est nécessaire d'identifier les contours géologiques et l'étendu des différents faciès rencontrés. Le substratum de ce bassin est constitué essentiellement par le granite du Brézouard (carte géologique à 1/50000 de Colmar Artolsheim et de Gérardmer). Cependant, cette carte à grande échelle est imprécise. Il nous est vite apparu nécessaire d'établir une carte géologique plus précise. Pour cela, le support topographique du bassin à l'échelle de 1/10000 nous a servi de support pour lever des limites géologiques des différents faciès. L'identification des faciès et leur extension ont été fondées sur la nature des roches identifiées dans les six fosses d'échantillonnages, sur les affleurements de surface (tores, chemins, vallées, arbres déracinées, pierres volantes, ...). En dépit de la couverture forestière complète du bassin, on a pu suivre les limites des trois unités géologiques principales qui constituent le bassin (*fig. 5*).

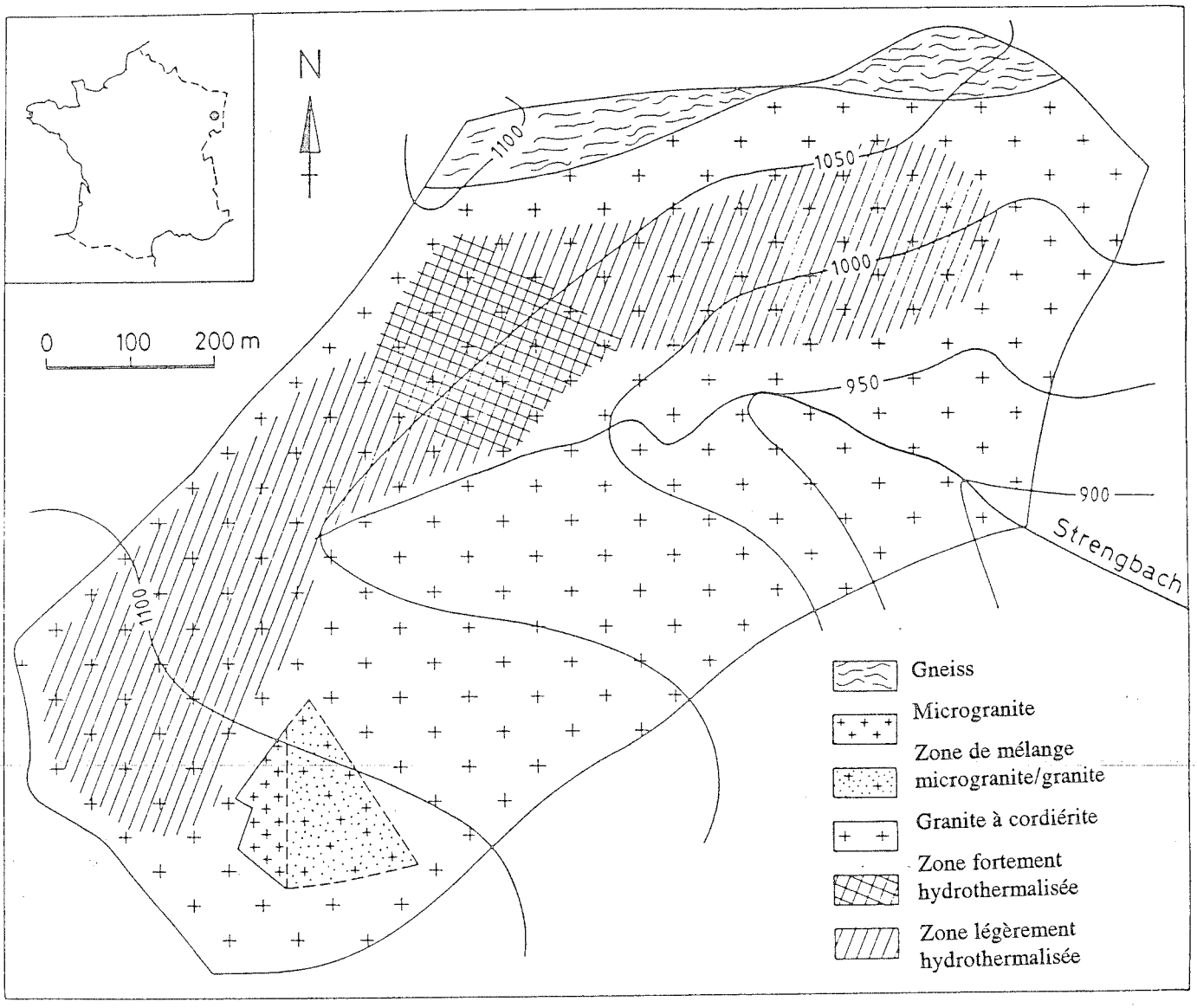


Fig. 5 - Carte géologique du bassin versant du Strengbach.

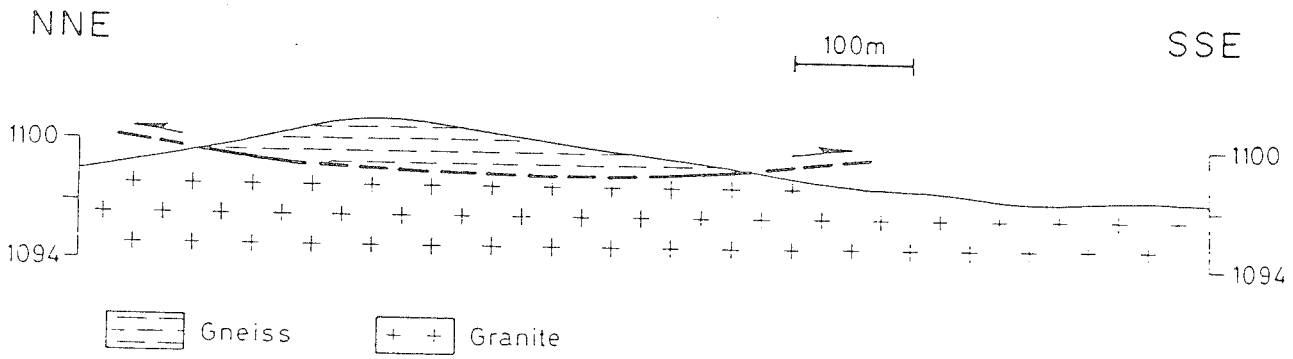


Fig. 6- Coupe NNE-SSW de la partie sommitale du bassin du Strengbach.

1)- GRANITE À CORDIÉRITE

C'est le faciès principal du bassin. L'hydrothermalisme qui l'a affecté conduit à la différenciation de deux sous faciès granitiques distincts en fonction de leur degré de transformation. La délimitation de ces sous unités est imprécise car l'altération hydrothermale n'est pas homogène. Sur le versant sud, l'étendue des faciès granitiques hydrothermalisés est plus importante que sur le versant nord. En effet, des couloirs de broyage tectonique (site HS) ou d'hydrothermalisme intense (site CA) sont identifiés sur ce bassin.

2)- GNEISS À SILLIMANITE

Ils sont localisés sur la crête nord du bassin. Ce lambeau d'une épaisseur d'environ 4 m représente à peu près 2 % de la surface du bassin. Dans la zone de contact avec le granite, ces gneiss ont perdu leur foliation métamorphique sur une épaisseur d'environ 1 mètre de large. Une coupe réalisée au sommet du bassin (*fig. 6*) montre que les gneiss ne constitue qu'un lambeau isolé sur le substratum granitique plus étanche. C'est pour cette raison qu'au contact granite-gneiss dans la partie basse jaillit une source dénommée "source-gneiss" (SA), dans la partie sommitale du versant sud.

3)- MICROGRANITE ET APLITE

Sa surface d'affleurement est très réduite. On l'observe dans le captage d'une source sur le versant nord. Il s'agit d'une intrusion aplitique peu étendue sur une dizaine de mètres dont la limite avec le granite encaissant n'est observable qu'en quelques points isolés (*cf., fig. 5*).

C) ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES ROCHES DU SUBSTRATUM

1)- CARACTÉRISATION DU GRANITE DE RÉFÉRENCE (SITE HPT)

Ce granite, représentant le pôle le moins hydrothermalisé, est composé de 36% de quartz, de 33% de plagioclases, de 22% de feldspaths potassiques, 6% de biotite et 3% de muscovite. La composition minéralogique est obtenue par comptage de points. Les minéraux accessoires sont l'apatite, la cordiérite, l'andalousite, les oxydes de titane et les zircons.

La biotite, dispersées dans la mésostase microgrenue, se présente en lattes brunes et très pléocroïques de taille moyenne de 1 mm. Lorsqu'elle est assemblée en nids, associées ou non à des muscovites, elle se présente en tailles relativement importantes d'environ 3 mm (*pl. 1; photo A*). Ces biotites fréquemment chloritisées ont des teintes claires verdâtres et présentent des dépôts d'oxydes le long des clivages. La biotite renferme en inclusion essentiellement de l'apatite, du zircon et des oxydes ferro-titanés.

Les plagioclases forment des plages complexes de 10 mm en macles polysynthétiques caractérisés par l'emboîtement d'auréoles qui diffèrent par leurs aspects et leur compositions. Dans la partie centrale des plagioclases, parsemée d'oxydes de fer ainsi que de paillettes de séricites, de muscovites et de biotites, les teneurs de en anorthite sont comprises entre 25 et 28%. Les auréoles périphériques plus limpides, correspondent à des albites tardives (5 % An). Ces albites syncristallisent avec les feldspaths potassiques et forment des pseudopodes qui envahissent souvent le coeur des plagioclases et des orthoses.

Les inclusions dans les plagioclases se composent de petits cristaux de quartz, de plagioclases automorphes de première génération, de biotites et d'apatites.

L'orthose se manifeste par deux types de cristaux : d'une part, les cristaux automorphes de première génération d'une taille moyenne de 0.5 mm qui sont répartis dans la mésostase, et d'autre part, les phénocristaux centimétriques (20 à 30 mm). Certains phénocristaux présentent une albitisation nette en plages discontinues (*pl. 1; photo B*). Tous ces cristaux ont des macles Carlsbad associés à des perthites en veines. Les minéraux en inclusion sont dispersés dans les cristaux d'orthose; ils se composent de petits

cristaux de quartz, de plagioclases et d'orthoses de première génération, de biotites et d'apatites. Les transformations en fines séricites et en muscovites sont rares.

Le quartz est en gros cristaux globuleux (3 mm) légèrement fracturés à extinction onduleuse peu marquée. Il est en association symplectitique avec les phénocristaux d'orthose. On le rencontre aussi en petits cristaux automorphes (0.2 mm) de cristallisation précoce en inclusion dans les orthoses. Le quartz renferme en inclusion des microcristaux de muscovite, de biotite et de zircon.

La muscovite se présente soit en cristaux automorphes (0.6 mm) isolés issues de la cristallisation primaire, soit en cristaux de forme et de taille variables (2.5 à 0.6 mm) issus des cristallisations secondaires. La muscovite de transformation est plus abondante, elle se présente en plages poecilitique issues de la transformation des plagioclases et des cordiérites. Les cristaux de muscovite sont souvent en plages enchevêtrées à clivages sécants ou parallèles. L'association des muscovites et des biotites sont variables, on distingue des associations en cristallisations parallèles montrant alors une continuité optique et cristallographique (*pl. 1; photo D*), ou bien des associations quelconques en cristaux discontinus à clivages parallèles ou sécants.

L'apatite est en cristaux globuleux d'une taille qui atteint 0.5 mm (*pl. 1; photo A*). Ce minéral est en inclusion dans tous les minéraux du granite, mais surtout dans les biotites. Certains cristaux isolés d'apatite sont disséminés dans la mésostase. La teneur en apatite a été estimée à partir de l'analyse chimique du granite, elle est d'environ 0.5 %. L'apatite contient en inclusion des cristaux de zircon et d'illménite.

La cordiérite est rare dans la roche. On la trouve en gros cristaux globuleux de 15 mm de diamètre. Elle est reconnaissable par ses produits d'altération qui l'ont rendue isotrope à la lumière polarisée et analysée (*pl. 1; photo C*). Tous les cristaux sont complètement pseudomorphosés en pinnites associées aux fines baguettes de muscovites et aux microcristaux de quartz.

L'andalousite se présente en cristaux automorphes, mais elle est rarement rencontrée dans la roche. Elle est reconnaissable par la couronne de phyllites qui l'entoure et qui est issue de sa déstabilisation.

Le zircon et *le titane* sont en fins cristaux disséminés dans les roches. Le zircon est souvent en cristaux automorphes, alors que le titane est en cristaux globuleux (*pl. 4; photo D*). Ce dernier peut aussi être en inclusion dans les biotites (*pl. 1; photo A*).

2)- ÉTUDE MICROSCOPIQUE DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE DU SUBSTRATUM DU BASSIN DU STRENGBACH

a)- Granite

Dans le granite du site HPT (*fig. 4*), on observe une généralisation de l'altération des biotites dont les anciens clivages sont soulignés par des oxy-hydroxydes de fer. Entre ces traînées d'oxydes, les biotites sont transformées en lamelles de chlorites associées à des amas de séricites de tailles variables. Sur certains emplacements de biotites, se développent des paillettes irrégulières de muscovites poecilitique. Parallèlement à ces altérations des biotites en chlorites, les plagioclases sont essentiellement transformés en séricites et par endroits en fines muscovites. Les transformations en séricites se localisent dans les coeurs des plagioclases aux emplacements des plagioclases relativement plus basiques de première génération (*pl. 2; photo A*). Toutefois, les transformations en fines muscovites se localisent dans les zones de bordure des plagioclases associées aux nourrissages d'albite tardive limpide.

Les minéraux hydrothermaux, sont eux même parcourus par des fractures soulignées par des remplissages de séricites, de quartz et parfois d'albite (*pl. 2; photo B*). Ces circulations hydrothermales ont également provoqué une corrosion des orthoses et muscovites sur leurs bordures, le long des fractures et des clivages où se produisent des cristallisations de fins cristaux de quartz et de muscovites. Ce granite représente de faciès de moins transformé par l'altération hydrothermale.

Dans le granite du site CA, tous les cristaux de biotite et de cordiérite sont tellement transformés que leurs contours sont difficilement reconnaissables (*pl. 2; photo C*). Les plagioclases sont totalement sériciticés et leurs contours ne sont plus identifiables. Au sein de cette matrice micacée, on retrouve des reliques millimétriques d'orthoses qui ont échappé à la sériciticisation. Ces reliques d'orthoses sont souvent associées à de fins cristaux de muscovites provenant de leur déstabilisation. Les muscovites réputées par leur résistance aux transformations hydrothermales sont aussi partiellement transformées en fines séricites. Les séricites dans le granites sont de taille millimétrique, parfois elles forment de petites paillettes très fines de muscovites issues de la coalescence des séricites (*pl. 2; photo C*). Ces témoignent d'une transformation hydrothermale secondaire très importante.

Dans les faciès où l'hydrothermalisme est accompagné par une forte tectonique (*site HS*), les plages de séricites se développent sur l'emplacement des anciens plagioclases. Ces derniers sont morcelés par des fractures remplies de quartz et de séricites. Ces fractures découpent aussi bien les orthoses que les quartz en petits morceaux de forme polyédrique. Les cristaux de quartz sont traversés par des fractures transminérales, au sein desquelles des cristaux de quartz ont précipité (*pl. 2; photo C*). La sériciticisation des orthoses dans ces faciès est très réduite et se développe essentiellement suivant les plans de clivages contrairement à la sériciticisation centrifuge et massive des plagioclases. Les séricites des filons sont souvent associées à des cristaux de quartz et d'albite d'une centaine de microns. Ces derniers sont généralement orientés perpendiculairement aux épontes des fractures. Il en résulte un granite cataclasé où les grands cristaux de muscovites parsemés de quartz sont tordus.

Les fractures soulignées de séricites et de quartz ont servi de chemins préférentiels de circulation des eaux météoriques. C'est pourquoi ces faciès cataclasés ont souvent des colorations jaunes ocres.

L'évolution au cours de l'altération hydrothermale des minéraux en traces du granite a porté essentiellement sur le suivi de l'apatite. Ce dernier minéral, étant donné l'état d'altération des plagioclases, constitue la réserve principale en calcium interne au bassin versant. En effet, dans le granite peu hydrothermalisé de l'arène du site *HP*, l'apatite se présente en cristaux globuleux à surfaces limpides légèrement fracturés (*pl. 3 ; photo A*). En revanche, dans les granites fortement hydrothermalisés où les biotites et les feldspaths sont complètement détruits, les cristaux d'apatite observés au microscope électronique présentent des figures de dissolution (*pl. 3; photo B*) et des fracturations très fines (*pl. 3; photos C et D*). Dans les granites hydrothermalisés et tectonisés les apatites sont intensément broyées (*pl. 3; photo E*). Ces observations montrent que l'apatite est relativement plus marquée par l'altération hydrothermale et le broyage tectonique que par les transformations météoriques.

b)- Cortège filonien des granites

L'altération hydrothermale s'accompagne d'un cortège filonien composé de filons d'hématite, de quartz, et de séricite. L'importance du fer dans les processus pédologiques nous a amené à étudier de très près la formation de ces filons d'hématite, leur ordre d'apparition par rapport aux autres filons, et les phénomènes majeurs d'altération hydrothermale qui les ont affectés. SCHNEIDER (1984), dans une étude structurale du massif des Vosges, a précisé que ces filons d'hématite ont été formés pendant une explosion tardive de la chambre magmatique. Cette hypothèse nous apparaît la plus probable car les observations microscopiques montrent que ces filons d'hématite tronquent les cristaux d'orthoses et de muscovites sans développement d'épontes de transformations hydrothermales. De plus, les filons d'hématite de taille centimétrique sont repris au cours de la phase de sériciticisation. La mobilisation de l'hématite est partielle mais parfois totale, seules les bordures des filons d'hématite sont épargnées.

L'hématite d'origine magmatique s'est donc individualisée en filons d'hématite tardi-magmatique. La remobilisation antérieure de cette hématite au cours de l'altération hydrothermale et météorique a provoqué la reprécipitation de l'hématite dans les fissures de granite et des gneiss et dans les espaces inter et intracristallins.

Les filons de quartz composés essentiellement de gros cristaux associés à de rares muscovites et séricites, sont par contre, contemporains à la phase de sériciticisation hydrothermale. Ces filons de quartz centimétriques (30 à 50 mm) sont différents de ceux que l'on peut observer dans les granites fortement cataclasés (*site HS*). Ces derniers, de taille millimétrique sont formés uniquement de petits cristaux de quartz imbriqués et allongés suivant les épantes des filons. Ces filons de quartz sont, par contre,

postérieurs à la séricitisation. Ces observations permettent de conclure que le broyage tectonique est postérieur à la séricitisation.

c)- Gneiss à sillimanite

La foliation irrégulière des gneiss est soulignée par l'alternance de bandes sombres et claires. Les bandes sombres sont constituées de fins cristaux de quartz associés à des biotites chloritisées, à des muscovites tordues et à des séricites provenant de l'altération hydrothermale des feldspaths et des muscovites (*pl. 2; photo D*). Les bandes claires sont essentiellement constituées de quartz associé à de rares reliques d'albite. La cordiérite est en gros cristaux globuleux étirés suivant les plans de foliations ; elle est complètement pinnitisée. L'apatite est en grains disséminés dans la roche; par endroits elle est également broyée et étirée parallèlement aux plans de foliation. La sillimanite est rare; elle est associée en nids de petites aiguilles d'orientation quelconque.

La composition minéralogique du gneiss, déterminée par comptage de points, montre que celui-ci est composé de 40% de quartz, 22% de biotites chloritisées, 32% de séricites, et de 6% de muscovite. Les autres minéraux secondaires ont des teneurs qui ne peuvent pas être évaluées par le comptage de points. L'intérêt que présente l'apatite nous a poussé à estimer sa teneur à partir de l'analyse chimique totale du granite; elle est de l'ordre de 0.3%.

Sur les gneiss, il est très difficile de distinguer l'effet des altérations hydrothermales. On constate un développement des séricites aux dépens des biotites et des chlorites qui pourraient correspondre aux mêmes types de transformations observées sur les granites. De plus, l'existence de reliques d'orthoses et d'albites associées aux séricites permet de confirmer la ressemblance de cette phase d'altération hydrothermale entre les gneiss et les granites.

3)- CONCLUSION

Les observations microscopiques du granite du Brézouard du bassin versant du Strengbach montrent que les variations dans les faciès géochimiques détectées à l'échelle macroscopique correspondent à d'importants changements minéralogiques. Les transformations tardi-magmatiques, l'altération hydrothermale et les broyages tectoniques du granite du Brézouard ont conduit à la formation d'un faciès granitique constitué essentiellement de quartz et de séricites.

Les études microscopiques écartent la formation de la calcite ou de l'épidote au cours des altérations hydrothermales des plagioclases du granite du Brézouard, contrairement à ce qui est décrit dans les études des altérations des granites des crêtes (FRITZ, 1981; FRITZ et al., 1982) et autres granites (GRIFFAULT, 1987; JEANNETTE et MERTZ., 1987; PARNEIX, 1987). Ces phases minérales secondaires (calcite et épidote) si elles existent, jouent un rôle très important dans le contrôle des compositions géochimiques des eaux de surfaces (MAST et DREVER, 1990; VELBEL, 1992). Il nous est donc apparu nécessaire de suivre les réactions chimiques qui ont eu lieu au cours de ces transformations hydrothermales.

D)- ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE

D'après les études pétrographiques au microscope optique, les transformations majeures décrites, liées à l'altération hydrothermale, sont d'une part, la transformation des biotites en chlorites ou bien en muscovites observée dans les roches peu hydrothermalisées, et d'autre part, une séricitisation globale affectant tous les minéraux à l'exception du quartz observée dans les roches fortement hydrothermalisées.

Afin de suivre les modifications géochimiques provoquées par l'altération hydrothermale de ces roches, on a mené une étude géochimique basée sur une caractérisation chimique des roches et de leurs minéraux. En effet, les transformations à l'échelle des roches sont observées à l'aide des analyses chimiques totales. En revanche, les compositions chimiques des minéraux primaires dans les granites et les gneiss ainsi que leurs produits d'altération déterminés par des analyses chimiques ponctuelles quantitatives à la microsonde électronique, permettent de suivre les transformations survenues à l'échelle de chaque minéral. Ces analyses chimiques ont été complétées par des observations au microscope électronique à balayage appuyées par des analyses chimiques ponctuelles semi-quantitatives.

Enfin, une tentative de modélisation de l'altération hydrothermale des plagioclases, dans ce contexte d'altération hydrothermale, a été réalisée à l'aide du modèle KINDIS (MADÉ et al., 1990) pour déterminer les paramètres géochimiques qui contrôlent la réaction de transformation des plagioclases en calcite. Ces résultats seront confrontés aux études pétrographiques afin de tester la cohérence des schémas réactionnels proposés.

1)- COMPOSITIONS CHIMIQUES DES MINÉRAUX DES ROCHES DU BASSIN

a)- Les feldspaths

Les compositions chimiques des plagioclases dans les différents sites sont données en *annexe 1a* et *1b*; celles des orthoses en *annexe 2*. Le rapport Ca/Ca+Na dans les plagioclases varie entre 0 et 6%. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de mesures de la teneur en anorthite au microscope optique de la deuxième génération de plagioclases. Dans les sites hydrothermalisés (site CA), les plagioclases sont davantage lessivés en calcium. Quant aux orthoses, le rapport Na/(Na+K) varie entre 1 et 10 %, alors que le rapport Ca/(Ca+K) est nul. Les orthoses et les plagioclases sont actuellement plus riches en sodium qu'en calcium. Les formules structurales moyennes respectives des plagioclases et des orthoses sont:

- *plagioclases*

$Si_{2.92}Al_{1.10}O_8K_{0.02}Na_{0.87}Ca_{0.06}$.

- *orthoses*

$Si_{2.99}Al_{1.01}O_8K_{0.83}Na_{0.10}$.

b)- Les biotites

- *Dans les granites*

Les compositions chimiques et les formules structurales correspondantes des biotites sont portées en *annexe 3*. Les analyses chimiques montrent que sur les 58 points analysés dans les différents faciès granitiques, il n'y a que 18 analyses qui correspondent parfaitement à la composition chimique des biotites. La formule structurale moyenne est la suivante :

$$[Si_{2.77}Al_{1.23}]_T[Al_{0.66}Fe_{1.39}Mg_{0.53}Ti_{0.11}Mn_{0.03}]_{Oct}O_{10}(OH)_2\ K_{0.87}Na_{0.04}$$

Toutes les autres analyses présentent des pertes très importantes en fer et en magnésium (*fig. 7*). Afin de mettre en évidence les paragenèses minéralogiques des transformations des minéraux primaires, on a adopté la représentation par les triangles définis par MEUNIER et VELDE (1989). Les pourcentages d'oxydes dans les analyses chimiques sont convertis en pourcentages d'atomes. Ensuite, les paramètres de structure MR^3,$2R^3$ et $3R^2$ sont déterminés pour chaque analyse chimique.

Ces paramètres sont définis ainsi :

$M^+ = Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+}$

$4Si = Si_T/4$

$2R^+ = Mg^{2+} + Fe^{2+}$

Les analyses de biotites figurées dans un diagramme ternaire ($M+-4Si-2R^+$), (*fig. 8a*) montrent que la majorité des analyses se trouvent dans le champ de mica-montmorillonite de hautes charges. D'autres analyses se distribuent entre le pôle mica-montmorillonite et les kaolinites en passant dans le champ des montmorillonites de basses charges. Enfin, un nombre très réduit d'analyses se distribuent entre la biotite et la chlorite. Dans le granite du Brézouard autre leur de la chloritisation les biotites sont altérées en un mélange de micas et de montmorillonites. Ces transformations d'origine hydrothermale sont en contradiction avec les résultats de diffraction RX des argiles extraites des blocs de granite (Cf. chapitre III). Ces produits d'altération ne présentent pas de minéraux gonflants bien que leur composition chimique indique la possibilité d'une présence de smectites.

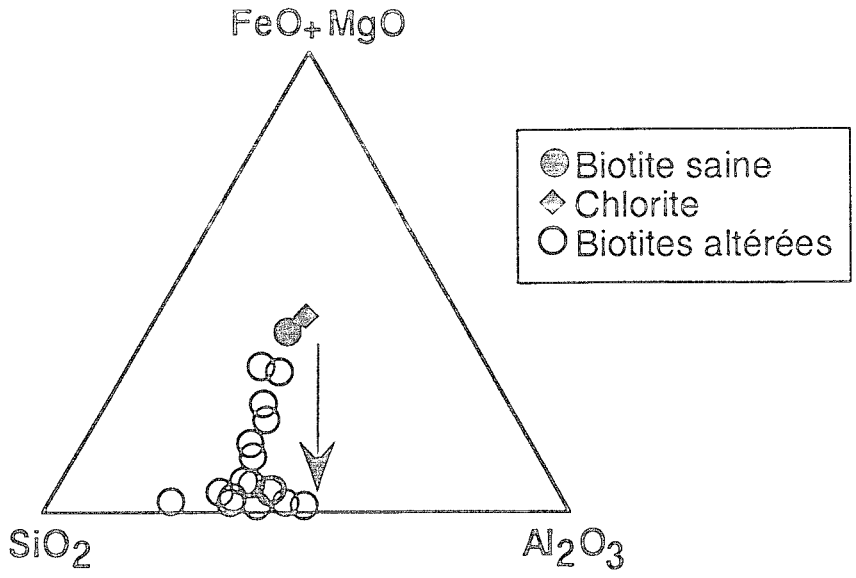


Fig. 7- Variations des compositions chimiques des biotites altérées du granite du Brézouard dans un triangle ($FeO+MgO$-SiO_2-Al_2O_3).

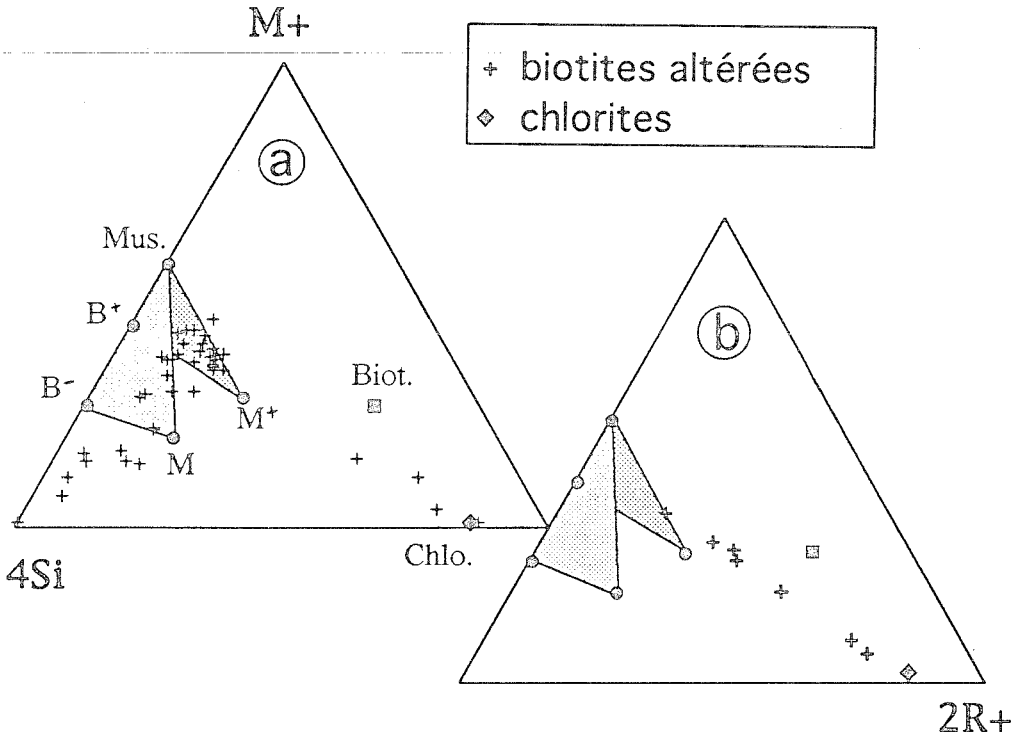


Fig. 8- Projection des compositions chimiques des biotites dans un triangle de MEUNIER et VELDE (1989).

a- Biotites du granite;

b- Biotites des gneiss.

(Mus. = muscovite, biot. = biotite et Chl. = chlorite) minéraux du granite du Brézouard; M+, M- et $B.^+$, $B.^-$ sont respectivement les montmorillonites hautes et basses charges et les beidellites de hautes et basses charges de MEUNIER et VELDE, 1989).

Les analyses proches des kaolinites sont effectuées sur des individus traversés par des fractures. Ceci laisse penser que cette kaolinite pourrait être formée par altération météorique des biotites et non par altération hydrothermale.

-Dans les gneiss

Les analyses effectuées sur les gneiss sont reportées en *annexe 3*. Contrairement à ce qui a été observé sur le granite, aucune analyse chimique effectuée sur les biotites des gneiss ne tombe dans le champ des biotites saines. Dans le même triangle (M^+-4Si-$2R^+$), les analyses des biotites traduisent la chloritisation généralisée des biotites observée au microscope optique (*fig. 8b*). De même contrairement au granite, l'évolution chimique des chlorites est continue entre le pôle chlorite et un pôle mica-smectite. Cette évolution peut être réalisée à partir des chlorites ou des biotites partiellement transformées en illites. L'absence de la voie de transformation des biotites vers les kaolinites observée sur le granite pourrait être due à la chloritisation complète de la biotite. Ainsi, la formation de la kaolinite à partir des chlorites est relativement plus lente qu'à partir des biotites.

c)- La chlorite

Les compositions chimiques et les formules structurales correspondantes des chlorites des gneiss et des granites sont donnés en *annexe 4*. Ces compositions chimiques sont très homogènes, on a retenu la formule structurale moyenne suivante:

$$[Si_{2.80}Al_{1.20}]_T[Al_{1.55}Fe_{2.11}Mg_{2.01}Ti_{0.02}Mn_{0.09}]_{Oct}O_{10}(OH)_4\ K_{0.05}$$

Les chlorites se trouvent à la fois dans les gneiss et dans le granite peu hydrothermalisé (*site HPT; fig. 4*). Elles sont issues de la transformation des biotites par un enrichissement relatif en magnésium, le rapport Mg/Fe+Mg des chlorites est d'environ 0.34 alors que celui des biotites est de l'ordre de 0.17. Cet enrichissement en magnésium s'accompagne d'une perte en fer; le rapport Fe/Fe+Mg est de l'ordre de 0.82 alors que celui des chlorites n'est que d'environ 0.65. Ces mobilisations de fer et de magnésium s'accompagnent d'une perte de potassium, de sodium et de silice.

d)- Les muscovites

Les compositions chimiques et les formules structurales des muscovites sont données en *annexes 5a, 5b, 5c et 5d*. Les muscovites primaires et les muscovites de transformation des différents minéraux dans le granite et dans les gneiss ont des compositions identiques. On a retenu dans notre étude la formule structurale moyenne suivante:

$$[Si_{3.10}Al_{0.90}]_T[Al_{1.86}Fe_{0.08}Mg_{0.07}Ti_{0.02}Mn_{0.01}]_{Oct}O_{10}(OH)_2\ K_{0.90}Na_{0.07}$$

Les muscovites primaires se différentient des séricites par leurs teneurs plus importantes en sodium, la substitution en paragonite des muscovites est de l'ordre de 10 %. Dans le diagramme de MILLET et al. (1981), toutes les compositions chimiques des muscovites sont dans le champ des muscovites primaires alors que celles des séricites sont dans celui des muscovites secondaires (*fig. 9*). Dans un diagramme ternaire (M^+-4Si-$2R^+$), les compositions chimiques des muscovites du granite (*fig. 10a*) et celles des gneiss (*fig. 10b*) sont homogènes et très proches de la composition de la muscovite idéale de MEUNIER et VELDE (1989). Les muscovites du granite ou des gneiss ne présentent ni substitution illitique ni phengitique.

Les compositions de certaines muscovites altérées sur granite rappellent l'évolution rencontrée pour les biotites des granites. Étant donné leur état d'altération, les analyses de ces muscovites ont montré qu'elles pourraient être issues de la transformation des biotites.

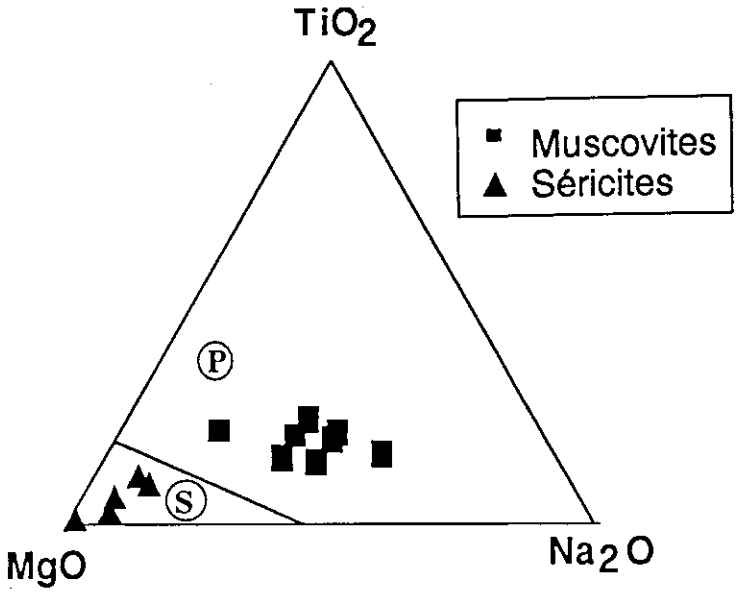


Fig. 9- Projection des compositions chimiques des séricites et des muscovites du granite du Brézouard dans un diagramme de MILLET et al. (1981).
(P = Champ des micas primaires, S = Champ des micas secondaires) .

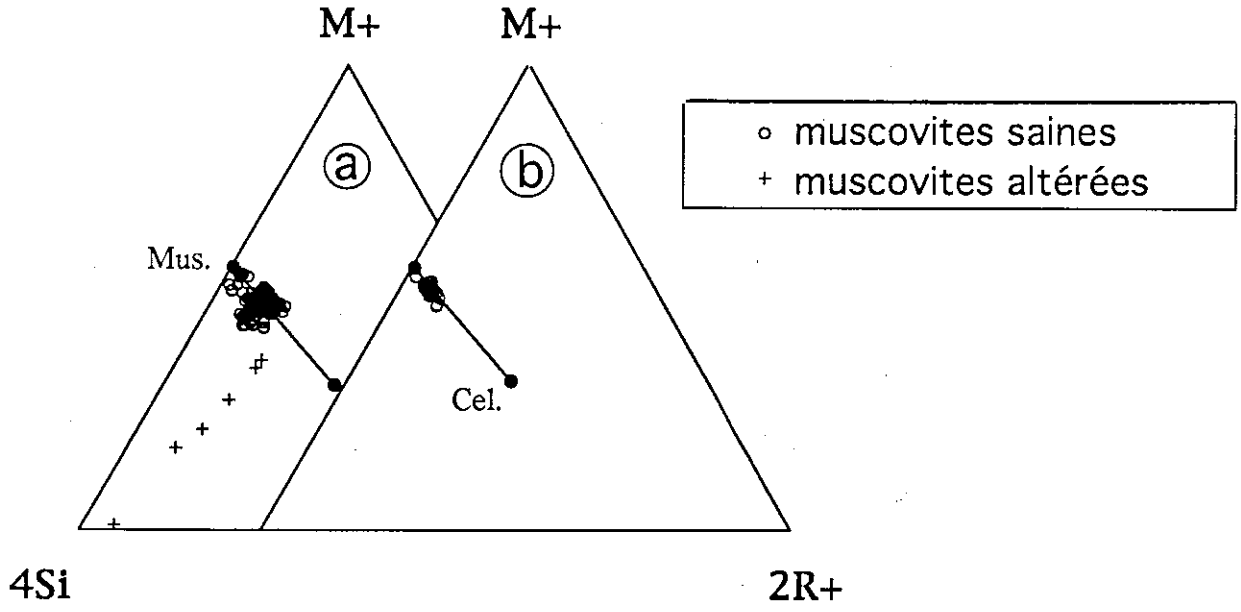


Fig. 10- Projection des compositions chimiques des muscovites du granite du Brézouard dans un diagramme de MEUNIER et VELDE (1989).
a- Muscovites du granite;
b- Muscovite des gneiss.
(Cel. = Celadonite de Chypre (DUPLAY, 1989)

e)- Les séricites

Les compositions chimiques et les formules structurales des séricites sont données en *annexes 6a et 6b*. Les compositions chimiques des séricites des veines et de celles issues de l'altération des différents minéraux sont homogènes. Dans le triangle (M^+-4Si-$2R^+$), elles sont parfaitement regroupées (*fig. 11a et b*). Aucune tendance de substitution phengitique ou illitique ne se dégage au sein de ces séricites. Cependant, le remplissage octaédrique en fer ou en magnésium est variable suivant le stade d'altération hydrothermale. Les séricites des veines développées dans le granite du site VS (*fig. 4*), très peu hydrothermalisé, sont plus magnésiennes, alors que dans le granite très hydrothermalisé (*site CA*), les séricites sont relativement moins magnésiennes (*fig. 12b*). Les séricites sont représentées par les deux formules structurales suivantes:

$[Si_{3.39}Al_{0.61}]_T[Al_{1.80}Fe_{0.07}Mg_{0.16}]_{oct}O_{10}(OH)_2\ K_{0.75}$;
$[Si_{3.02}Al_{0.77}]_T[Al_{1.86}Fe_{0.07}Mg_{0.07}]_{oct}O_{10}(OH)_2\ K_{0.87}Na_{0.01}$.

L'altération hydrothermale qui a affecté le granite du Brézouard est caractérisée par une paragenèse identique constituée de quartz et de séricite. L'évolution différente des biotites du gneiss et du granite est liée à leurs histoires antérieures. En effet, dans le granite peu hydrothermalisé, la biotite a été transformée très tôt en muscovite. Après l'événement hydrothermal, les individus qui par contre ont échappé à cette transformation en muscovite ont évolué normalement en chlorites et en phases mixtes de micas et de smectites. Dans les gneiss, la situation est différente, toutes les biotites sont chloritisées. Après l'altération hydrothermale, les chlorites ont évolué vers la séricite.

2)- VARIATION DE COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES DIFFÉRENTS FACIÈS DU GRANITE DANS LE BASSIN DU STRENGBACH

Tableau 2- Composition minéralogique des faciès granitique sur le bassin du Strengbach

	Sites de prélèvement				
	HPT	VS	HP	HS	CA
Quartz	36	32	32	37	46
Orthose	22	29	31	33	5
Albite	33	21	19	2	0
Muscovite	3	15	12	7	12
Biotite	6	0	0	0	0
Séricite	0	3	6	21	37
Apatite*	0.5	0.6	0.6	0.3	0.3

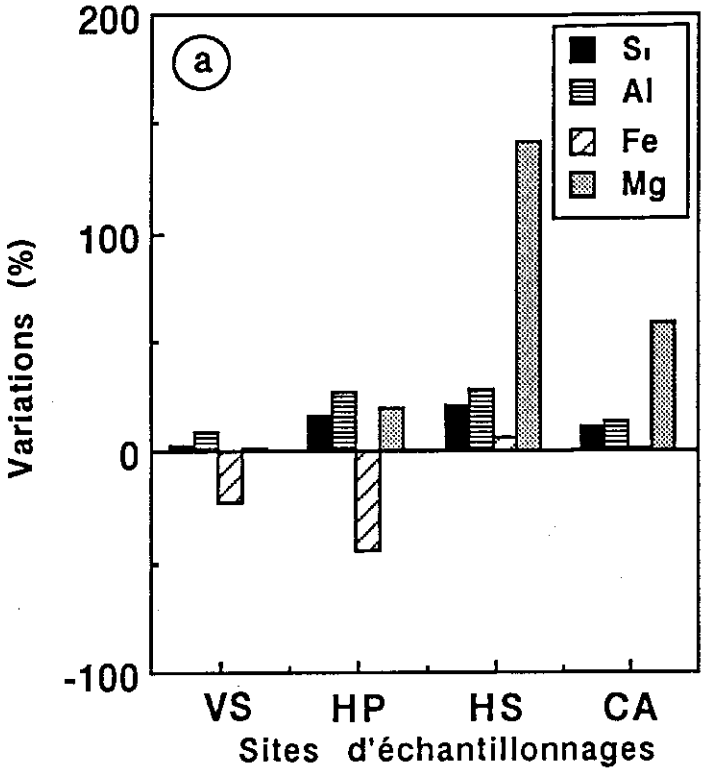
* estimée à partir de l'analyse chimique de roche totale.

La composition minéralogique de chaque faciès granitique et du gneiss est déterminée par comptage de points au microscope optique; les résultats sont résumés dans le Tableau 2.

L'altération hydrothermale se manifeste par une diminution de la teneur en albite qui est remplacée par la séricite et par la disparition de la biotite qui est remplacée par la muscovite. Le "granite" très hydrothermalisé est constitué en fait essentiellement de séricite et de quartz.

3)- VARIATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ROCHES DANS LE BASSIN

Afin de mettre en évidence les variations de compositions chimiques dues aux transformations du granite du bassin, les analyses chimiques ont été effectuées sur des échantillons prélevés au coeur et à la bordure des blocs (*annexe 7*). On constate que le long d'un même profil, les variations de compositions chimiques sont non significatives. Dans les profils développés sur granites hydrothermalisés (CA et HS), certaines variations sont occasionnées par les hétérogénéités de l'intensité de l'altération hydrothermale.



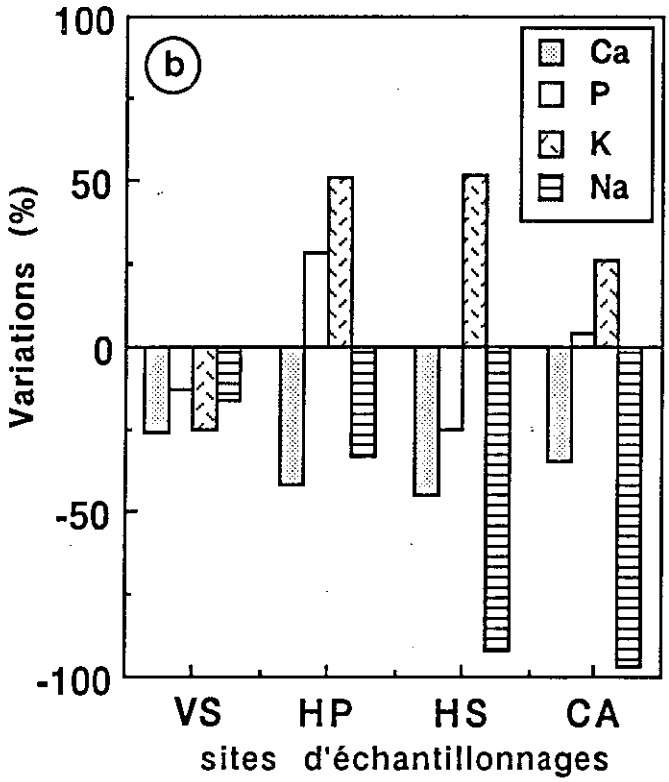


Fig. 13- Bilans isotitanes du granite des différents profils d'altération du granite du Brézouard.
a- Bilan de Si (silice), Al (aluminium), Fe (fer) et Mg (magnésium):
b- Bilan de Ca (calcium), P (phosphore), K (potassium) et Na (sodium).

E)- MODÉLISATION DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE DES PLAGIOCLASES

Les transformations hydrothermales des granites ont fait l'objet de nombreuses études pétrographiques et géochimiques, (voir par exemple les références citées dans VELDE (1985)). Ces études sont menées à des fins économiques (gisements métallifères, eaux thermales ...) ou, écologiques (après 1970, stockage des déchets nucléaires). L'effet thermique naturel ou artificiel est la cause principale de la déstabilisation des minéraux primaires et de leur transformation en phases secondaires. Dans les Vosges, la mise en évidence de l'altération hydrothermale se retrouve dans toutes les études pétrographiques réalisées dans les différents massifs granitiques (GRIFFAUT, 1987; JEANNETTE et MERTZ, 1987; DAHIRE, 1988). Le problème fondamental dans l'étude des transformations hydrothermales est le manque de données concernant la composition chimique du fluide initial. Ce problème est généralement contourné par l'étude des produits secondaires d'altération.

En particulier, la présence de la calcite parmi les minéraux secondaires de la roche mère peut contribuer d'une manière primordiale à la neutralisation actuelles des eaux acides dans certains bassins versants (MAST et DREVER, 1990). Cette calcite est sensée se former à la suite de l'altération hydrothermale des minéraux calciques (FRITZ et al, 1982). Dans notre cas, les plagioclases sont les seuls minéraux calciques capables de s'altérer en calcite. On se propose ici de simuler à l'aide du modèle KINDIS (MADÉ et al. 1990; 1994) cette transformation afin de mettre en évidence les conditions de formation éventuelle de la calcite à partir des plagioclases.

1)- MODÉLISATION CINÉTIQUE

La modélisation cinétique de la transformation des plagioclases en calcite entre 150°C et 300°C et à différentes pressions partielles de gaz carbonique (P_{CO2}) a été réalisée a l'aide du modèle KINDIS (MADÉ et al. , 1990; BEN BACCAR et al., 1993). Ces simulations ont été effectuées en système fermé.

2)- DONNÉES INITIALES

La composition chimique initiale en éléments majeurs de la solution réactante est celle d'une eau provenant d'une source hydrothermale sur granite dans les Vosges (FRITZ, 1981). On a utilisé une composition fictive de départ avec 95% d'albite et 5% d'anorthite (représentation simplifiée du pôle calcique des plagioclases). Cette teneur en anorthite correspond à une teneur en calcium égale à celle décrite pour le granite dans le bassin. La même surface spécifique a été considérée pour les trois minéraux ci-dessus afin de mettre en évidence l'effet sur les vitesses d'altération des autres paramètres, à savoir les constantes cinétiques de dissolution et l'état de saturation de la solution par rapport aux minéraux. A défaut de données fiables de vitesses de précipitation des minéraux, on considérera dans cette étude que ces derniers précipitent à l'équilibre.

3)- RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION

A 150°C et à une pression partielle du gaz carbonique équivalente à la pression atmosphérique ($\log P_{CO2}$=-3.5), la calcite n'arrive pas à précipiter. La concentration en calcium dans la solution altérante augmente proportionnellement à la dissolution de l'anorthite. Bien que l'augmentation de la température ait accentué la dissolution de l'anorthite, à cette faible pression partielle de CO_2, la calcite n'arrive toujours pas à précipiter (*fig. 14*). Mais à partir de $\log P_{CO2}$= -2.5, l'anorthite se dissout complètement au profit essentiellement de la précipitation de calcite et de kaolinite. Ceci se traduit dans la solution réactante par une augmentation de la concentration en Ca jusqu'à un seuil à partir duquel la calcite commence à précipiter et par conséquent la concentration en Ca commence à chuter. A forte température (200°C dans notre simulation), cette chute s'atténue vers la fin de la simulation et se maintient à un niveau plus haut que la concentration initiale (*fig. 14*). Le même scénario est

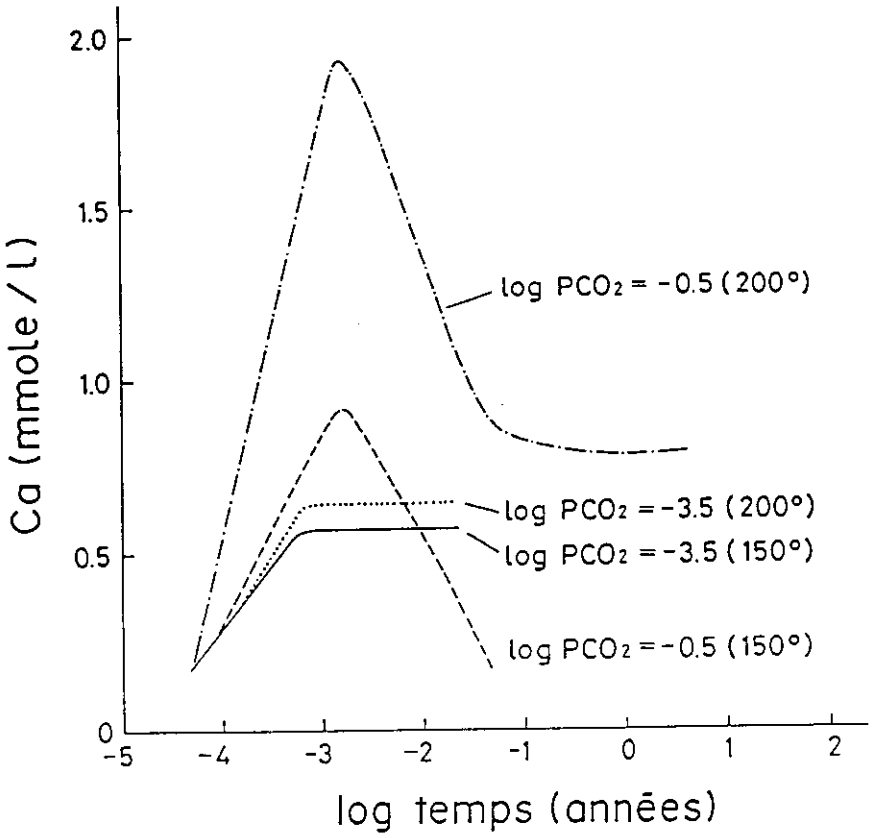


Fig. 14- Évolution de la concentration en calcium dans la solution altérante à différents températures et P_{CO2}.

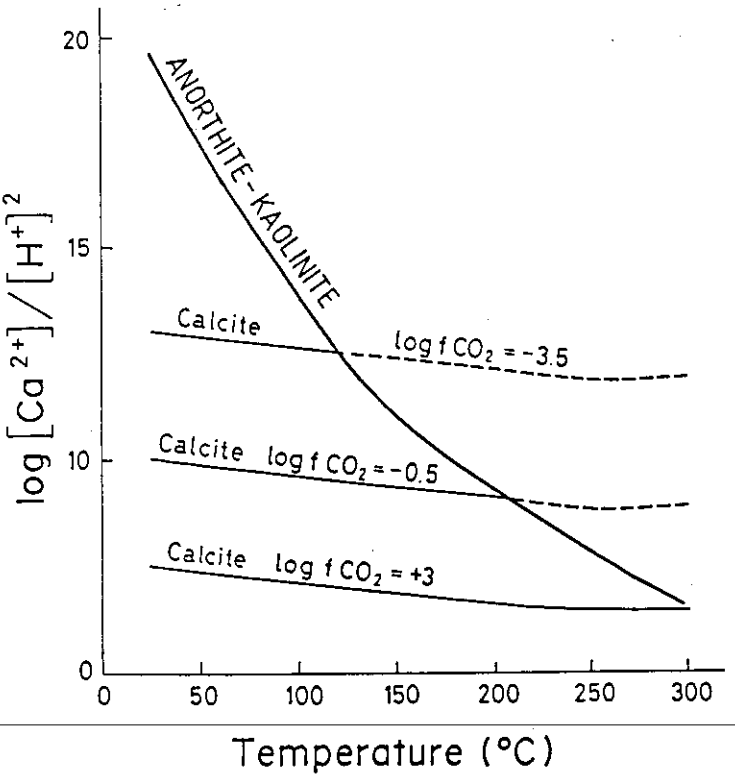


Fig. 15- Diagramme de stabilité pour la réaction de transformation de l'anorthite en calcite+kaolinite.

constaté pour une température de 250°C, mais la précipitation de la calcite est notée à une P_{CO2} plus importante ($\log P_{CO2}=0.5$). Par contre à 300°C, quelque soit la P_{CO2} appliquée au système (de $\log P_{CO2}$= -3.5 à 400 bar), la calcite ne précipite pas.

Dans cette étude, l'effet couplé de la température et de la P_{CO2} sur la transformation des plagioclases en calcite met en évidence des conditions très particulières. En effet, l'augmentation de P_{CO2} et de la température sont favorables à la dissolution de l'anorthite et par conséquent à l'augmentation du calcium en solution. Toutefois, la précipitation de la calcite est contrôlée par la température; ainsi, à haute température (300°C pour notre cas) même à des concentrations en Ca importantes dans la solution, la calcite n'arrive pas à précipiter quelque soit la P_{CO2} appliquée. La réaction de transformation de l'anorthite en calcite plus kaolinite à différents températures et P_{CO2} (*fig. 15*) montre qu'à haute température, l'anorthite devient plus stable que la calcite et surtout pour des P_{CO2} relativement basses, alors qu'à faible température la tendance est inversée: c'est plutôt la calcite qui devient plus stable. Ces résultats de modélisations sont en accord avec les résultats de l'étude de STOFFERS et BOTZ (1994), qui ont montré que la précipitation de la calcite par altération hydrothermale a lieu à des températures entre 17 et 37 °C et à des pressions partielles de CO_2 voisines de celles de l'atmosphère.

F)- DÉTERMINATION DE L'ÂGE DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE

Après la mise en place du granite du Brézouard au Carbonifère supérieur à 320 Ma (SCHNEIDER, 1984), les phases structurales majeures ont affecté ce granite. Au cours de l'orogenèse alpine et avec l'ouverture du fossé rhénan, les failles héritées de l'orogenèse hercynienne ont rejoué pendant ces dernières phases alpines (JEANNETTE, communication orale). La faille d'Aubure témoigne de la forte activité tectonique enregistrée dans le massif du Brézouard. De plus, la fracturation du granite peut être observée sur les affleurements. Cette fracturation est accompagnée d'une altération hydrothermale plus au moins intense suivant les sites du bassin.

Ainsi, il est apparu nécessaire de connaître l'âge de la phase hydrothermale et sa relation avec l'évolution structurale majeure du granite du Brézouard. La datation au K/Ar est effectuée sur des séricites séparées du granite hydrothermalisé. La teneur en potassium est déterminée par absorption atomique, l'erreur analytique est de 1%. L'extraction de l'argon est effectuée suivant la méthode décrite par BONHOMME et al. (1975).

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que les séricites ont des morphologies différentes. On distingue, d'une part les formes de petites lattes en écailles associées à des grains de quartz (*pl. 7; photos A et B*) : cette morphologie est caractéristique des séricites issues de la transformation des feldspaths (*pl. 7; photo C*). Il existe, d'autre part, des formes en baguettes fines (*pl. 7; photos D et F*). Les plages de séricites sont parsemées de fins cristaux de quartz qui ont précipité simultanément (*pl. 7 ; photo E*).

Cette différence de morphologie, est-elle liée à des processus de formation contemporains différents ou bien est elle due à une succession de processus différents dans le temps ?

La réponse à cette question ne peut être apportée que par l'analyse de ces différentes fractions, cette séparation étant très difficile voir impossible. Les séricites utilisées dans cette étude sont récupérées par grattage de microfilons de séricites du granite du site (CA).

L'âge déterminé pour ces séricites est de 183.9±4 Ma, ce qui les rattache au Lias du Jurassique inférieur. Cette phase est intermédiaire entre les orogenèses hercynienne et alpine. Pour confirmer cet âge on a utilisé la méthode Rb/Sr sur des plagioclases et des orthoses séparés sur le granite du site (*HPT, fig. 4*) (les méthodes de séparation seront développées dans le chapitre IV). L'âge calculé pour les feldspaths est de 188 Ma, alors que l'âge du granite du Brézouard, déterminé par Rb/Sr sur les minéraux ou sur la roche totale par BONHOMME (1967), et au K/Ar sur la roche totale SCHNEIDER (1984) et MONTIGNY et al. (1983), est de 320 Ma. Ceci montre clairement que le système Rb/Sr des feldspaths a été ouvert pendant cette phase hydrothermale. Comme à la température d'environ 150°C, estimée pour cette phase hydrothermale dans le bassin de Paris par MOSSMAN et al. (1992), "l'ouverture" des feldspaths enregistrée sur les granites du Brézouard suggère une température

beaucoup plus importante (environ 350°C). Une étude récente de l'activité hydrothermale entre le Carbonifère et le Trias dans le Nord de la suisse par SCHALTEGGER et al. (*sous presse*) donne un âge de 180 Ma déterminé par la méthode K/Ar sur des argiles sédimentaires. Cette phase est enregistrée à l'échelle du bassin méditerranéen, du Nord de l'Allemagne au centre du Maroc (référence cités dans SCHALTEGGER et al., *sous presse*). Elle coïncide avec l'ouverture de l'Atlantique central. Ainsi, les réchauffements accompagnant cette ouverture de l'Atlantique ont provoqué une séricitisation globale de l'Afrique du Nord jusqu'à l'Europe centrale. Les stades de transformation sont légèrement variables. Dans le granite du Brézouard la température à été relativement plus élevée que celle enregistrée au Nord de la Suisse (SCHALTEGGER et al., *sous presse*). Ceci se traduit par la présence de la séricite seule associée à des quartz dans le Brézouard alors que dans l'autre cas, avec les séricites, on note la présence d'interstratifiés illite-smectite.

G)- CONCLUSION

Le substratum du bassin versant du Strengbach est constitué en majeur partie d'un granite rendu acide et pauvre en bases par les altérations hydrothermales accompagnées ou non par une cataclase tectonique qui a affecté le granite initial. L'altération hydrothermale se traduit sur le plan chimique par un appauvrissement à la fois en sodium et en calcium et un enrichissement en potassium et en magnésium. Cependant, le broyage tectonique conduit à l'individualisation de "couloirs" de granite très fissuré. Ces transformations hydrothermales peuvent être classées comme suit :

- la dégradation des plagioclases anciens;
- le développement d'albites tardives et de grandes muscovites poecilitiques et chloritisation des biotites ;
- l'altération hydrothermale liasique qui a conduit à la transformation de tous les minéraux du granite en séricite et quartz associé aussi à une chloritisation des biotites;
- la fracturation au tertiaire lors de la formation du fossé Rhénan.

L'étude plus détaillé de la phase hydrothermale liasique a montré que cette altération hydrothermale est de type phyllitique comme est montré par MEYER et HEMLEY (1967), LOWELL et GUILBERT (1970) cité par VELDE (1985) sur d'autres altérations hydrothermales. Dans notre étude cette phase d'altération s'est produite à une température d'environ 350°C. Cette température est en accord avec les résultats de la modélisation qui ne prévoient pas la formation de la calcite à de telle température. Ceci est également vérifié par les observations au microscope électronique en électrons rétrodiffusés où on a noté l'absence de la calcite dans le granite. Cette phase hydrothermale d'âge 183.9 ± 4 Ma est généralisée dans le bassin méditerranéen.

Les circulations hydrothermales provoquent une transformation minéralogique en minéraux plus hydratés (chlorites, muscovite, ...) et plus pauvres en calcium.

La séricitisation des plagioclases a provoqué la création d'un réseau microporeux associé localement à des fracturations tectoniques. C'est sur ces plagioclases microporeux que se développe l'altération météorique. Les caractéristiques pétrophysiques des granites feront l'objet du chapitre suivant.

II)- CARACTÉRISATIONS PÉTROPHYSIQUES DES ROCHES DU SUBSTRATUM DU BASSIN DU STRENGBACH

A)- VISUALISATION DU MILIEU POREUX

1) TECHNIQUES

Les préparations de lames minces colorées aux résines permettent des observations directes du réseau poreux. Les méthodes de colorations sont décrites par ZINSNER et MEYNOT (1981). On emploie des résines synthétiques «époxy» type (CY192) auxquelles s'ajoutent un durcisseur (HY918) et un colorant organol. Le caractère mouillant de ces résines permet la réalisation des colorations par imbibitions capillaires. Le mode opératoire et les propriétés de ces résines sont décrits en détail par MERTZ (1991). Selon le régime d'imbibition des résines, deux sortes de coloration sont étudiées.

a)- Coloration rouge

Ces préparations mettent en évidence la structure de la porosité totale. Le granite est imbibé de résine en régime monophasique sous un vide de 2.10^{-2} atm; ce sont les mêmes conditions opératoires que la mesure de la porosité totale. En effet, les échantillons découpés en petits parallélépipèdes sont lavés et séchés puis placés dans une enceinte thermostatée à une température de 70°C pour imbibition de la résine rouge. Cette température correspond à la fluidité maximale de la résine. Le temps d'imbibition ne doit pas dépasser 10 heures, intervalle de temps pendant lequel la résine reste fluide. Par la suite les échantillons sont soumis à une température de 110°C pendant 48 heures pour la polymérisation complète de la résine.

b)- Coloration double: rouge et bleu

Ces colorations permettent de distinguer la porosité libre de la porosité piégée. Dans un premier temps, les échantillons taillés et séchés dans les mêmes conditions que pour la coloration rouge (cf. paragraphe précédent) sont imbibés de résine rouge en présence d'air à pression atmosphérique, ainsi seul la porosité libre est imbibée de résine rouge. Après la polymérisation de cette résine, les faces des "sucres" sont sciées et polies. Ensuite, ces surfaces préparées sont badigeonnées superficiellement par de la résine bleu qui occupera les pores restés piégés au cour l'imbibition. A partir de ces surfaces, on réalise des lames minces pétrographiques où la porosité libre apparaît colorée en rouge alors que la porosité piégée apparaît en bleu.

2)- DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DU MILIEU POREUX

Les transformations hydrothermales de ces granites se traduisent par l'altération et par une fracturation des minéraux. Ces phénomènes qui résultent de la percolation des fluides aboutissent à la création d'un réseau poreux; c'est pourquoi les mesures de porosité (*Cf. paragraphe suivant*) mettent en évidence l'existence de porosités anormales dans ces granites.

a)- Le granite de référence (site HPT)

Dans ce granite du tore, peu hydrothermalisé, il existe des plages microporeuses associées aux concentrations de séricites dans la partie centrale des plagioclases (*pl. 6; photo A*), tandis que les orthoses à auréoles albitique et parsemés de quartz et d'albite secondaires ne présentent pas de microporosité. Cependant, en plus de la microporosité des coeurs des plagioclases, on relève l'existence de fins capillaires de l'ordre du micron (1 à 5 μm) qui serpentent à la limite entre les minéraux (*pl. 4; photo A*), le long des clivages des biotites chloritisées, un peu le long des muscovites

et des plans de macles des orthoses (*pl. 4; photo B*). D'autre part, les réseaux de fractures, même peu développées, sont soulignés par les résines rouges; il en résulte que dans ce faciès granitique peu hydrothermalisé, le réseau poreux est bimodal:

- les plages microporeuses associées aux fins capillaires constituent la trame microporeuse du réseau
- les fractures rectilignes plus longues relient les plages microporeuses précédentes et assurent une bonne connectivité du réseau.

Par ailleurs, le long des fractures on relève la présence de pores plus grands atteignant jusqu'à 180 μm. Ces derniers correspondent aux dissolutions décrites précédemment qui se forment à la périphérie des feldspaths.

Dans les lames à double coloration rouge et bleu, où la porosité piégée est colorée en bleu, les pores les plus grands sont piégés; ils correspondant aux dissolutions en bordures et dans les orthoses et à tous les élargissements le long des fractures, (*pl. 6; photo B*). Le rôle différent des pores par rapport à l'imbibition capillaire accentue la complexité des circulations des fluides et témoigne d'une évolution dans le temps et aussi de la diversité du comportement du réseau poreux par rapport aux phénomènes géochimiques de précipitation et de dissolution.

b)- Le granite peu hydrothermalisé de l'arène peu profonde (site VS)

Ce granite peu hydrothermalisé, contrairement à tous les faciès de granite décrits ci-dessus, présente une évolution nette de la structure et la nature de la porosité vers le haut du profil. En effet les blocs de granite à la base de l'arène présentent une porosité qui rappelle celle du granite du site HPT. Cependant, les fissures sont relativement plus écartées et les pores de dissolution au bord des plagioclases et des biotites sont plus larges et plus fréquents (*pl. 4; photo C*). Par ailleurs, les blocs de granite au sommet de l'arène présentent une structure de porosité qui est comparable à celle du granite du site HP, mais les fissures et les plages microporeuses sont moins larges. Le passage du bas vers le haut de l'arène correspond à une augmentation de la densité et de la largeur des fissures (de 5 à 20 μm), et à un développement des plages de microporosité dans les plagioclases qui se trouvent au contact direct avec ces fissures. La porosité totale des blocs de granite augmente vers le haut de l'arène alors que la porosité piégée diminue au fur et à mesure que la dissolution est plus importante. Les pores isolés et les microplages de porosité sont interconnectés par l'augmentation de la fissuration du granite essentiellement localisée dans les plagioclases et dans les biotites chloritisées.

c)- Le granite très hydrothermalisé (site CA)

Dans ce granite très hydrothermalisé sans être fracturé de façon importante, la microporosité associée aux plages de séricites des plagioclases est encore plus développée. Les capillaires à la bordure des minéraux et les fractures existent également (*pl. 4; photo D*). Dans les lames rouges et bleues de ce faciès tous les élargissements de pores le long des fractures à la bordure ou dans les minéraux constituent la porosité piégée. Cependant, les espaces poreux formés lors de la séricitisation des plagioclases et de toutes autres dissolutions ont favorisé la circulation des eaux météoriques. Le cheminement des fluides chargés en hydroxydes de fer est actuellement marqué par la précipitation des oxy-hydroxydes de fer dans les évasements des fractures et des capillaires et surtout dans les plages microporeuses associées aux séricites. La présence de ces oxy-hydroxydes de fer a beaucoup modifié l'importance et la nature du réseau poreux.

d)- Le granite fracturé de l'arène peu profonde (site HS)

Dans ce granite particulièrement fracturé et hydrothermalisé, les plages de séricites microporeuses associées aux plagioclases sont complètements envahies par la résine rouge (*pl. 5; photo A*). Ces plages microporeuses sont connectées à un réseau de fractures très dense qui parcourt

tous les autres minéraux. Ce réseau de fractures de tailles variables est constitué de fractures maîtresses (30 μm) transminérales reliées à un réseau très dense de fines fissures (5 μm) qui se développent particulièrement dans les orthoses et dans les clivages des muscovites. Le long des fractures maîtresses, et dans certaines plages microporeuses des dépôts d'oxy-hydroxydes de fer sont aussi présents dans ce faciès. L'observation au fort grossissement des plagioclases altérés montrent que leur dissolution s'effectuent suivant les plans de clivages soulignés par des séricites (*pl. 5; photo B*). Les reliques de plagioclases en petits rectangles présentent des bords corrodés.

Dans les lames bicolores, la porosité piégée concerne tous les macropores et les intersections des fractures relativement larges (*pl. 6; photo C*).

e)- Le granite de l'arène profonde (site HP)

Ce granite hydrothermalisé est relativement moins fracturé par rapport au granite du site HS. Ceci se traduit par une différence fondamentale de la structure du réseau poreux et surtout au niveau du système fissural. Ce dernier est relativement moins large et moins dense; la fracturation de l'orthose est limitée (*pl. 5; photo C*). En effet, on note par contre un enrichissement de la porosité capillaire qui est constituée de longues et fines fractures et des joints entre les minéraux. Ce réseau capillaire assure la connectivité entre les fissures relativement plus larges et les plages microporeuses de séricites des plagioclases. Lorsque la taille des fissures est plus importante (30 μm), les circulations actuelles des eaux météoriques imprègnent les fissures de dépôts d'oxy-hydroxydes.

La porosité piégée est relativement développée par rapport au granite tectonisé du site HS (*pl. 6; photo D*). En plus de l'existence des macropores piégés, la présence d'importants dépôts d'oxy-hydroxydes dans le système fissural ont provoqué le piégeage d'une partie non négligeable du système fissural sur des longueurs de 0.3 mm. Les observations au microscope électronique à balayage montrent que ces oxy-hydroxydes de manganèse et de fer, d'une épaisseur de 3 μm, sont bien développés. On note aussi l'existence de minéraux argileux de la famille de la kaolinite qui arrivent dans certains endroits à boucher la fissuration (*pl. 5; photo D*).

f)- les gneiss

Les gneiss sont profondément hydrothermalisés, tous les cristaux de plagioclases sont transformés en séricites. L'essentiel de la porosité des gneiss est constituée par ces plages microporeuses qui sont connectées par une fissuration capillaire dans les quartz accompagnée d'une fissuration plus importante le long des clivages des biotites chloritisées. Sur des lames perpendiculaires à la foliation, des pores de 150 μm correspondant aux emplacements des biotites fissurées sont observés. Ces pores sont généralement connectés entres eux. La porosité est essentiellement localisée dans les bandes sombres; la connexion entre ces bandes est assurée par de fines fissures qui traversent les cristaux de quartz des bandes claires. La porosité piégée est constituée par les macropores comme ce qui est observé dans le faciès de granite; lorsque les biotites fissurées se trouvent isolées au sein des bandes de quartz leur porosité est également piégée.

B)- POROSITÉS ET PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DES FACIÈS DE GRANITE DU BASSIN

Les modifications pétrographiques subies par les granites lors de l'altération hydrothermale puis lors de l'altération météorique se traduisent par des modifications de certains minéraux (plagioclases séricitisés, biotites chloritisées) et par le développement d'autres minéraux: albite et muscovite. Dans les phases minérales anciennes se développent des réseaux de porosité qui traduisent la perte de matière sous l'influence des circulations hydrothermales et météoriques associées à une fracturation du granite. C'est pourquoi la porosité et la forme du réseaux poreux sont de bons indicateurs des transformations hydrothermales et météoriques de ces granites (GONI et al, 1968; MEUNIER et al.,

1987; FISCHER, 1993). Par la suite, les circulations des fluides météoriques se font à travers ce réseau poreux qui contrôle donc l'intensité de l'altération supergène.

Les réseaux poreux déterminés par la circulation des fluides se définissent par la taille et la forme des pores, par leur influence sur les propriétés de transport des fluides, par leur importance et par leur connectivité (JEANNETTE, 1981; MERTZ, 1991; DAVID et al., 1993; HAMMECKER, 1993). Suivant la variabilité de ces paramètres et l'intensité du réseau les modifications météoriques auront des importances inégales entraînant des formes d'arénisations plus ou moins intenses.

Il apparaît aussi que dans le bassin du Strengbach chaque site est caractérisé par une évolution particulière du granite qui se traduit par des porosités différentes pour chaque bloc granitique prélevé au sein des arènes granitiques sur toutes les épaisseurs des profils. Pour un même profil, les porosités ont été présentées sous forme de moyennes (*Tab. 4*).

Les mesures de ces paramètres pétrophysiques sont effectuées au laboratoire sur des carottes de 40 mm de diamètre et une longueur qui ne dépasse pas 60 mm. Ces carottes sont confectionnées à partir des blocs de granite par une foreuse à tête diamantée.

1)- POROSITÉ

a)- Méthodes

La porosité représente le rapport du volume de vide au volume de roche totale d'un échantillon. Elle est exprimée en pour cent.

- Porosité totale (Nt)

Selon les normes RILEM, la porosité totale est déterminée par imbibition des éprouvettes en régime monophasique. Sur des carottes séchées à l'étuve, on réalise une imbibition sous vide avec l'eau préalablement dégazée à la trompe à eau. L'expression du calcul de la porosité totale est:

$$Nt(\%) = \frac{W2 - Ws}{W2 - W1} 100$$

avec:

WS : poids sec;
W1 : poids de la carotte dans l'eau;
W2 : poids de carotte saturée d'eau.

La différence de poids entre W2 et W1 correspond au volume totale (Vt) de la carotte.

- Porosité à 48 heures (N48)

La porosité à 48 heures (N48) représente la porosité librement accessible à l'eau dans les conditions naturelles d'imbibition capillaire. Selon les normes RILEM, l'échantillon subit une imbibition pendant 24 heures à la pression atmosphérique puis reste immergé pendant 24 heures. La porosité N48 est calculée par:

$$N48(\%) = \frac{W48 - Ws}{Vt} 100$$

avec:

W48 : poids de l'éprouvette après 48 h d'imbibition à pression atmosphérique;
Vt : volume de l'éprouvette.

Le rapport entre la porosité dite à 48 heures et la porosité totale rend compte de la possibilité de saturer l'échantillon à la pression atmosphérique. Ce rapport est communément appelé le coefficient d'HIRSCHWALD (S48). La différence entre la porosité 48 heures et la porosité totale permet d'évaluer la porosité piégée (Np). La porosité piégée (Np=Nt-N48) correspond au volume des pores

qui restent occupés par le fluide le moins mouillant (ici l'air) lors d'une imbibition par un fluide mouillant, l'eau (MERTZ, 1991; FISCHER, 1993).

b)- Résultats

- Porosité moyenne des granites du bassin

Tableau 4- Porosité moyenne et densité des différents faciès granitiques du bassin du Strengbach, classés par ordre croissant d'altération hydrothermale.

	Nt (%)	N48 (%)	Np= Nt-N48	S48 = N48/Nt	densité apparente
HPT	3.01	2.41	0.60	0.80	2.56
VS	5.02	4.53	0.49	0.90	2.53
HP	8.04	6.91	1.13	0.77	2.44
HS	10.44	9.51	0.93	0.91	2.38
CA	6.80	6.25	0.55	0.91	2.25
CAH	2.64	2.33	0.31	0.86	2.52

La variation importante de ces valeurs par rapport au granite peu hydrothermalisé (HPT) indique que cette porosité ne peut pas être due aux seuls effets de l'altération météorique actuelle peu favorable dans les conditions climatiques tempérées.

Le granite (VS) peu hydrothermalisé est associé à une arène peu profonde et présente une porosité relativement faible par rapport à celle du granite très hydrothermalisé (CA); ce dernier à une porosité variable suivant l'existence ou non d'hématite qui réduit le volume poreux (CAH). Le granite (HS) très tectonisé présente les porosités les plus élevées du bassin bien que la profondeur de l'arène ne soit pas la plus importante. Le granite peu hydrothermalisé (HP) associé à une arène très profonde (7 à 9 m) a des porosités relativement importantes.

Ces observations montrent que la porosité résulte d'une histoire complexe du granite:

- l'altération l'hydrothermalisme;
- la fracturation tectonique;
- l'altération météorique ancienne et actuelle.

Dans le site HP, la profondeur anormale de l'arène, peut être liée à une altération ancienne tertiaire et/ou périglaciaire (Cf. Chapitre III). Ces granites ont des porosités nettement supérieures à celles des granites d'arènes peu profondes qui ont évolué dans le système d'altération actuel.

Les porosités à 48 heures (N48) ne suivent pas les mêmes variations que la porosité totale (Nt). Ceci résulte de la difficulté de réaliser une imbibition capillaire totale du réseau. La porosité N48 assimilable à la porosité librement interconnectée est d'autant plus élevée que le réseau poreux est géométriquement homogène. Lorsque la porosité à 48 heures (N48) est faible par rapport à la porosité totale (Nt), le rapport S48 (S48=N48/Nt) est également faible indiquant une augmentation de la porosité piégée (Np). La complexité du réseau poreux, la juxtaposition des macropores et des plages microporeuses favorise une forte porosité piégée (MERTZ, 1991). Il en résulte que la porosité piégée est d'autant plus importante que le réseau poreux est hétérogène et que le rapport entre le rayon des évasements et celui des interconnections est grand. C'est ce que traduisent des coefficient S48 faibles. Ainsi, un réseau poreux unimodal ayant toute la porosité formée de fractures de même écartement n'aura pas de porosité piégée. Au contraire, un réseau:

- où de grands pores sont interconnectés par de fins capillaires,
- où des plages microporeuses sont reliées par des plans de fractures largement écartés,

présentera une forte porosité piégée. Cette dernière traduit donc l'homogénéité ou l'hétérogénéité du réseau poreux. Ces notions sont très importantes car elles permettent d'expliquer les transferts de solution dans les roches non saturées et la localisation de certaines dissolutions et précipitations au sein du granite.

Dans le granite (HPT), la juxtaposition de grands pores résultant de la dissolution et de plages microporeuses sur l'emplacement des plagioclases corrodés interconnectées par un réseau de fines fractures, justifie un faible coefficient S48 de ce granite, car tous les grands pores sont piégés. Au contraire pour le granite VS où la porosité résulte de la dissolution des minéraux par une accentuation de l'arénisation, la porosité totale augmente. Cependant il existe une meilleure connectivité du réseau poreux qui est assuré par l'écartement des joints de grains qui permettent une diminution de la porosité piégée. De même entre les faciès HP et HS, on relève une augmentation de la porosité totale et une diminution de la porosité piégée. Ceci résulte du fait que dans le granite hydrothermalisé ayant subi une altération météorique, la connectivité du système poral est assurée par un intense réseau de fractures largement et régulièrement interconnectées dans HS. Tandis que dans le site HP, ces fractures sont moins bien interconnectées et l'hétérogénéité est accentuée par la présence de dépôts d'oxy-hydroxydes de fer, de manganèse et d'argiles. La situation est différente dans le site CA, où les variations de porosités sont justifiées par des différences de pétrographie et de structuration de roche. Dans l'échantillon CA, les circulations hydrothermales ont formé un réseau de fins capillaires répartis dans les reliques de plagioclases et à la périphérie des minéraux, alors que les évasements susceptibles de former des pores piégés sont peu nombreux. Les circulations météoriques qui ont entraîné les précipitations des oxy-hydroxydes de fer ont permis le colmatage partiel du réseau poreux (CAH). La présence de ces oxy-hydoxydes de fer n'a pas seulement réduit le volume poreux mais a accentué l'hétérogénéité du réseau poreux entraînant une réduction de S48.

- Évolution de la porosité le long des profils d'altération

Les porosités des blocs de granite inclus dans l'arène permettent de suivre l'évolution de l'arénisation du bas vers le haut de chaque profil. Trois profils ont été suivis lors de cette étude; ils présentent des évolutions très nettes de leur porosité (*Tab. 5*).

Tableau 5- Évolution de la porosité totale des différents faciès de granite le long des profils du bassin du Strengbach.

	Porosité totale (%)		
	VS	HS	HP
Profondeur (cm)			
120	nd	nd	7.26
150	5.49	10.76	5.80
200	nd	nd	7.29 - 8.95*
250	5.04	10.16	nd
300	3.67 - 4.52*	10.48	8.46
Référence HPT		3.01	

* valeur de porosité suivant une direction perpendiculaire à celle correspondant à la première valeur

Dans l'arène peu profonde (site VS), les échantillons montrent une augmentation nette et continue de la porosité vers le sommet du profil, tandis que les échantillons dans l'arène très profonde (site HP), présentent une évolution très variable. Enfin, le granite de l'arène tectonisée (site HS) peu profonde présente une porosité importante et constante le long de ce profil.

Il apparaît ainsi, que l'évolution de la porosité n'est vraiment influencée par l'altération météorique actuelle que dans le cas du profil VS. Dans les autres profils, c'est l'altération hydrothermale et météorique ancienne et la fracturation tectonique du granite qui contrôlent la porosité.

La couche d'arène du bassin versant du Strengbach à Aubure ne correspond donc pas au seul phénomène d'altération météorique actuelle: son histoire hydrothermale, le broyage tectonique, l'altération météorique ancienne influencent également les processus d'arénisation actuelle.

2)- IMBIBITION CAPILLAIRE

Après avoir caractériser la géométrie et la structure du réseau poreux du granite, les propriétés de transport de ce réseau sont déterminées par des mesures pétrophysiques; il s'agit de l'étude de la migration des fluides à travers le système poral du granite en présence ou non de contraintes extérieures.

La cinétique d'imbibition de l'eau à pression atmosphérique et la perméabilité à l'azote sont deux méthodes physiques employées dans cette étude pour déterminer les propriétés intrinsèques du milieu poreux.

a)- Méthodes

Cette technique consiste en l'étude de la cinétique de la saturation du milieu poreux, sans pression fluide appliquée. Le moteur de l'imbibition est la pression capillaire. Lorsqu'une roche se trouve en contact avec un fluide, ce dernier envahit le réseau poreux sous l'effet des forces capillaires. Cette migration dépendra à la fois des caractéristiques du fluide et des propriétés géométriques du réseau poreux ainsi que des phases minérales en présence.

- Loi de Jurin

Elle donne la valeur de la pression capillaire dans le tube envahi par un liquide. En assimilant le réseau poreux d'une roche à une somme de capillaires de rayons circulaires, cette loi macroscopique permet de prévoir la longueur des transferts du fluide en fonction des rayons capillaires.

$$hc = \frac{2\sigma\cos\theta}{\xi g R}$$

Avec:

- hc : hauteur d'ascension maximale (m);
- σ : tension interfaciale eau-air ($0.072 Nm^{-1}$ à 20°C);
- θ : angle de contact entre l paroi du capillaire et la tangente du ménisque du liquide (θ eau = 0°);
- ξ : masse volumique du liquide ($\xi_{eau} = 10^3\ kgm^{-3}$);
- g : accélération de la pesanteur ($9.81\ ms^{-1}$);
- R : rayon du capillaire (m).

Cette relation témoigne de la complexité du phénomène qui apparaît simple dans sa description macroscopique. En effet, la montée capillaire dépend de la tension interfaciale qui rend compte des propriétés physico-chimiques et énergétiques de la surface de la paroi du capillaire, du rayon de ce dernier et de l'angle de contact qui est lui même fonction à la fois de la mouillabilité du liquide et de la tension de surface des minéraux.

- Loi de Hagen-Poisseuille

Si on s'intéresse à l'écoulement d'un fluide dans un tube cylindrique, la relation de Poisseuille donne le débit instantané comme une puissance quatrième du rayon du cylindre.

$$Q = \frac{\pi R^4 dP}{8\eta l}$$

avec:

Q : débit instantané;
R : rayon du cylindre;
η : viscosité dynamique du fluide;
l : longueur du cylindre;
dP : gradient de pression.

Les lois de Poisseuille et de Jurin s'expriment de façon opposée vis à vis du rayon du capillaire; plus le tube est fin plus la pression capillaire est grande mais moins le débit est fort.

- Loi de Washburn (1921)

La combinaison des relations de Jurin et de Poisseuille donne une équation différentielle de premier degré exprimée en fonction de la distance parcourue par le fluide et le volume de ce dernier. Le détail de la démonstration est développé dans MERTZ (1991). La solution de l'équation est:

$$l = Bt^{1/2}$$

$$V = At^{1/2}$$

avec:

$$B = R^{1/2}\sqrt{\frac{\sigma\cos\theta}{2\eta}}$$

$$A = \pi R^{5/2}\sqrt{\frac{\sigma\cos\theta}{2\eta}}$$

Ces deux équations expriment la relation de proportionnalité entre le volume du fluide (V) et la migration de la frange capillaire (l) en fonction de la racine carrée du temps (t).

b)- Étude expérimentale de l'imbibition capillaire

Les coefficients de proportionnalité A et B des deux équations ci-dessus sont déterminées expérimentalement. Les valeurs de ces paramètres permettent de comparer les vitesses d'imbibitions de l'eau dans les différents faciès du granite dans le bassin du Strengbach.

- Dispositif expérimental

Les carottes qui ont servi aux mesures de porosités vont être utilisées pour les mesures des cinétiques d'imbibitions. Ces carottes sont séchées à une température de 60°C jusqu'à un poids constant, puis placées verticalement dans un cristallisoir sur une grille légèrement immergée dans l'eau. L'hygrométrie au sein du cristallisoir est maintenue constante proche de 100 % pour éviter la superposition des phénomènes d'évaporation sur le transfert capillaire. L'alimentation continue en eau distillée est contrôlée en permanence pour garder une hauteur constante de la lame d'eau (2 mm) tout le long de l'imbibition.

La hauteur atteinte par la frange capillaire et le poids des carottes sont relevés à des intervalles de temps croissants. L'opération est répétée jusqu'à la saturation de l'échantillon. Ces données sont ensuite traitées et visualisées sur des courbes : la prise de poids et la hauteur de la frange capillaire sont portées en fonction de la racine carrée du temps conformément à la relation de WASHBURN. Les constantes A et B sont déterminées graphiquement (*fig. 16*).

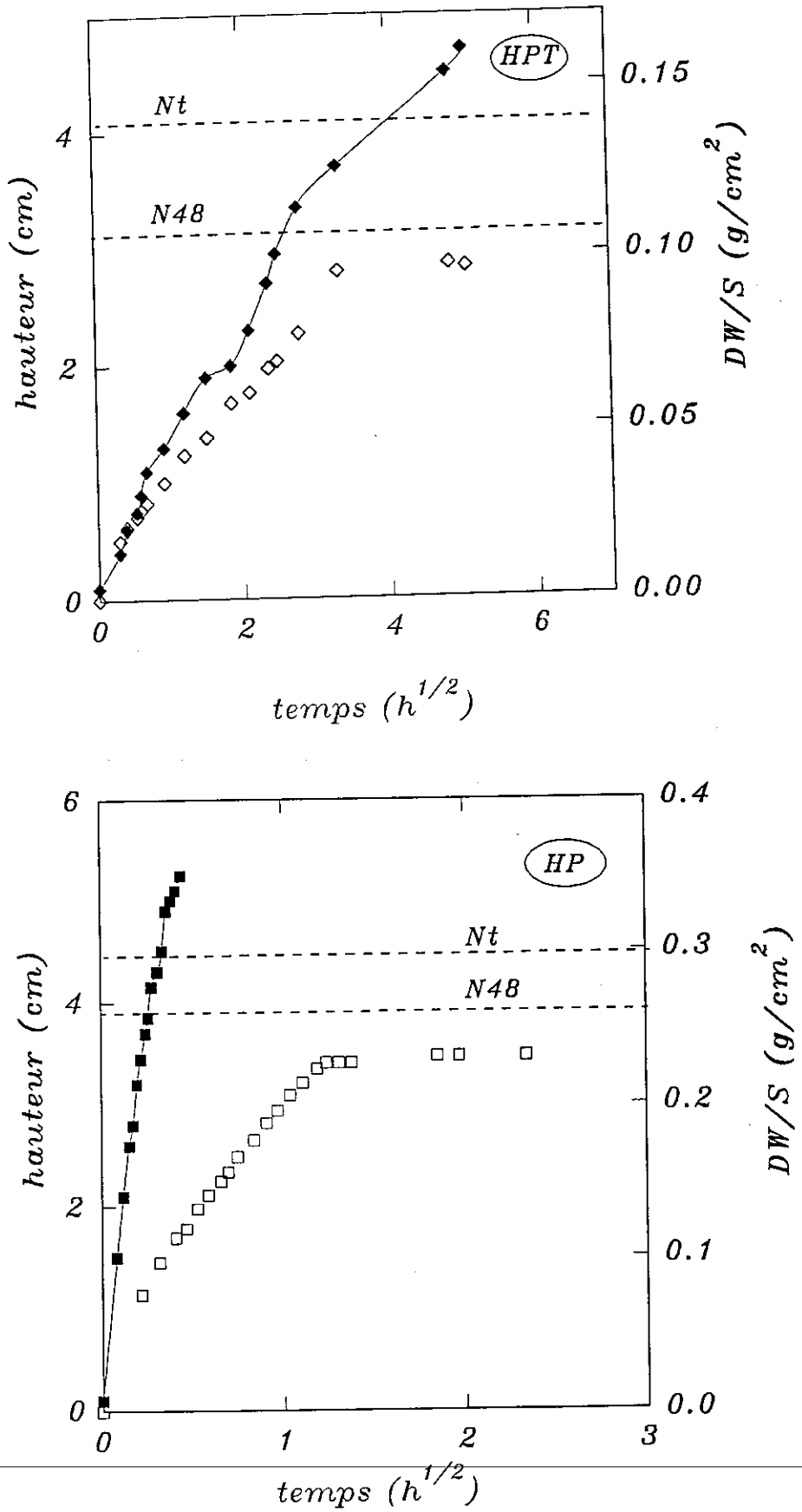


Fig. 16- Cinétique de prise de poids en eau (carrés vides) et de la migration de la frange capillaire (carrés Pleins) du granite du tore (HPT) et du granite d'arène très profonde (HP).

- Interprétation des graphes

i)- Courbe de la prise de poids en eau

La prise de poids en eau cumulée en fonction du temps est représentée en fonction de la racine carrée du temps écoulé (*fig. 16, figurés vides*). Les valeurs de la porosité totale (Nt) et 48 Heures (N48) -rapportées en poids par unité de surface - sont aussi représentées afin d'avoir une référence de l'évolution de la saturation en eau de l'échantillon (*fig. 16, droites horizontales discontinues*).

Conformément aux observations de MERTZ (1991) pour les grès des Vosges, cette évolution, se fait en deux temps:

- au début de l'imbibition, la courbe est linéaire, sa pente correspond au coefficient de proportionnalité A. L'équation de la droite est :

$$\frac{dW}{S} = A\sqrt{t} + Wo$$

avec:

dW/S : prise en poids de la carotte rapportée à la surface d'exposition de la carotte (g/cm^2);

A : coefficient de proportionnalité de la prise de poids en eau ($g/cm.h^{1/2}$);

Wo : poids initial introduit lors de l'immersion de la carotte au début de l'opération.

- après la rupture de pente, l'évolution reste linéaire mais de pente relativement faible (A').

La première phase de prise de poids en eau tend à être égale à N48; elle correspond au remplissage de la porosité librement interconnectée. La valeur de la pente (A) correspond au rapport de la prise de poids en eau sur la racine du temps. La deuxième portion de la droite correspond à une cinétique de saturation plus lente; elle représente le remplissage des macropores piégés par au fur et à mesure de la diffusion de l'air dans l'eau (HAMMECKER et al., 1993).

ii)- Courbe de migration de la frange capillaire

La courbe de migration de la frange capillaire est représentée en fonction de la racine carrée du temps (*fig. 16 figurés pleins*). Elle est sous forme linéaire; la pente de la droite correspond au coefficient B. L'équation est la suivante:

$$l = B\sqrt{t} + lo$$

avec:

L : hauteur de la frange capillaire;

B : coefficient de proportionnalité de la migration de la frange capillaire ($cm/h^{1/2}$);

t : temps en heures;

lo : hauteur introduite au début de la mesure.

b)- Résultats

- Comparaison des cinétiques d'imbibitions

Les courbes de prise de poids sont en général linéaires. La rupture de pente survient avant d'atteindre la droite N48; elle correspond à l'arrivée de la frange capillaire au sommet de la carotte. La rupture rapide de courbe de prise de poids témoigne de la rapidité de l'imbibition qui varie de 1 à 16 heures. L'effet de la gravité sur l'ascension n'est pas à prendre en compte car les carottes utilisées ne dépassent pas 4 cm en moyenne (MERTZ, 1991).

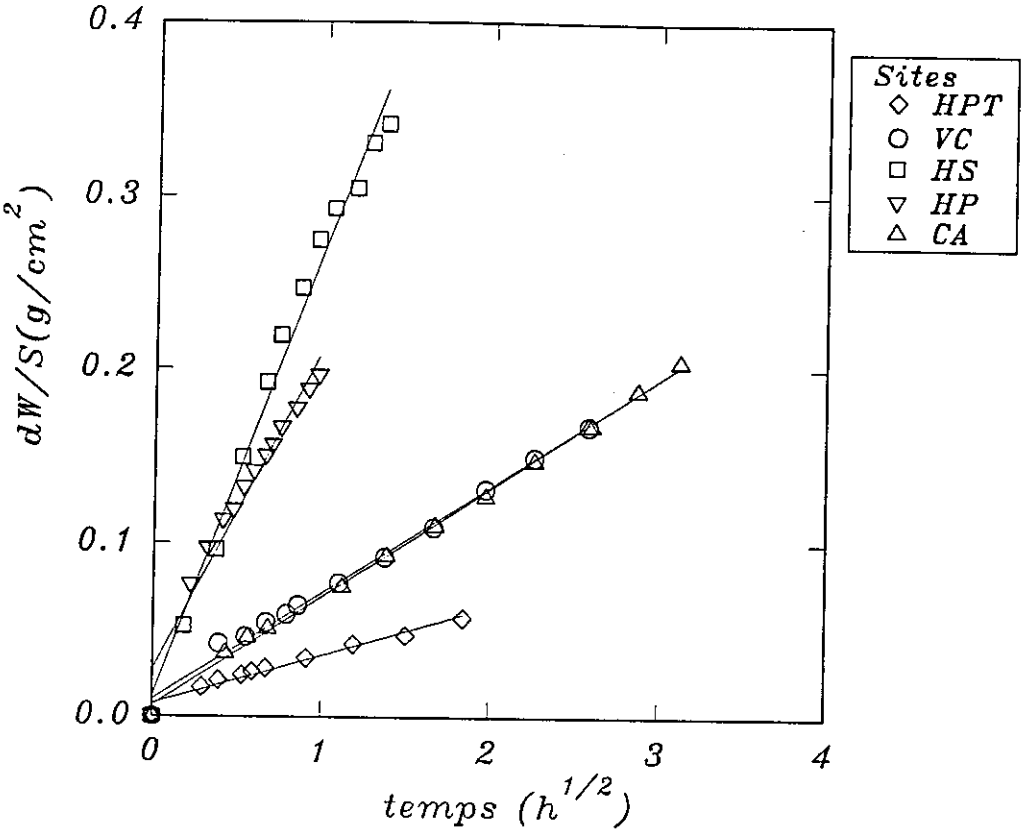


Fig. 17- Comparaison des cinétiques de prise de poids en eau des différents faciès granitiques du bassin versant du Strengbach.

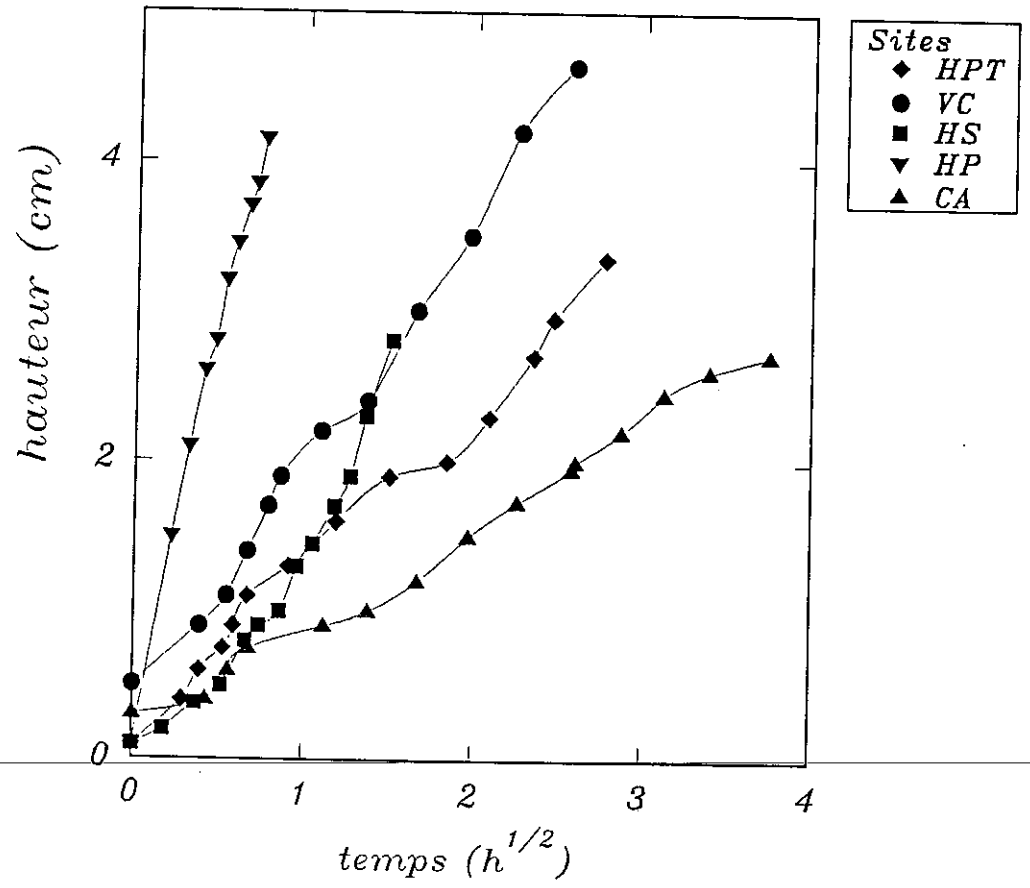


Fig. 18- Comparaison des cinétiques de migrations de la frange capillaire des différents faciès granitiques du bassin versant du Strengbach.

La linéarité des courbes de prise de poids (*fig. 17*) témoigne d'une imbibition progressive tout au long de l'échantillon et donc d'un réseau poreux sensiblement homogène au sein d'un échantillon. L'irrégularité des courbes de migration des franges capillaires (*fig. 18*) résulte de l'imprécision des mesures due à la difficulté de suivre la progression de la frange humide sur ces granites.

La comparaison des vitesses de prise de poids des différents faciès de granite (*fig. 17*) montre que le granite de référence (HPT) présente la cinétique la plus faible. Les granites issus de l'arène peu profonde broyée (HS) et profonde (HP) ont des cinétiques rapides et semblables, cependant le granite fortement hydrothermalisé (CA) et le granite de l'arène peu profonde non broyée (VS) ont des cinétiques relativement lentes.

Les vitesses de migrations de la frange capillaire varient de 0.5 à 4 ($cm/h^{1/2}$). Les courbes expérimentales présentent de légères ruptures correspondant à des familles de pores peu différentes. La comparaison des vitesses de migration de la frange capillaire des différents types de granite (*fig. 18*) montre que la cinétique de migration suit la cinétique de prise de poids sauf pour le granite fortement hydrothermalisé (CA) qui présente une cinétique plus lente que le granite de référence.

- Relation entre le coefficient A, B et la porosité

L'évolution des coefficients A et B en fonction de la porosité librement interconnectée est portée respectivement sur les *figures 19a* et *19b*. Aucune relation n'est observable entre la cinétique de migration de la frange capillaire et la porosité. Cela veut dire que la migration de l'eau par succion capillaire est indépendante du volume total de la porosité; mais elle dépend essentiellement des interconnexions et des rayons d'accès du réseau poreux. Dans le cas présent, la variabilité de la vitesse de migration de la frange capillaire est liée aux structures propres de chaque type de granite. Par contre une nette corrélation positive entre la porosité et le coefficient de prise de poids est observée; cette corrélation est une expression graphique du paramètre D'HIRSCHWALD.

Tableau 6- Relation entre la porosité et les paramètres A et B de la cinétique d'imbibition des différents faciès de granite classés par ordre croissant des porosité.

	CAH	HPT	VS	CA	HP	HS
Nt (%)	2.64	3.01	5.02	6.80	8.04	10.44
N48 (%)	2.33	2.41	2.53	6.25	6.91	9.51
A ($g/cm.\ h^{1/2}$)	0.04	0.05	0.08	0.05	0.19	0.24
B ($cm/h^{1/2}$)	1.28	1.14	2.03	1.16	3.38	2.13

De plus, le classement des échantillons en fonction de leur porosité croissante montre que les valeurs des coefficients A et B ne suivent pas la même progression (*Tab. 6*). Cependant il existe une assez bonne corrélation entre les coefficients A (prise de poids) et les porosités libres (à 48 heures) qui assurent normalement l'imbibition de la roche. Il n'existe cependant pas de corrélation évidente entre le coefficient B (migration de frange capillaire) et N48 à cause des difficultés de mesures et surtout parce que l'hétérogénéité de la valeur N48 contrôle la valeur de B. Le granite HPT bien que n'ayant pas la plus faible porosité a cependant les coefficients A et B les plus bas ce qui témoigne d'une connection de faibles rayons et plus irrégulière. Cette mauvaise connection et l'irrégularité de réseau poreux sont encore plus nettes pour le granite CA qui malgré la forte porosité a des coefficients A et B anormalement faibles. Le granite HP se mouille rapidement par son réseau de fins capillaires répartis dans la roche, mais sa prise de poids par imbibition reste faible car il a une forte porosité piégée. La répartition homogène d'un réseau microporeux doit assurer à cet échantillon une forte perméabilité pour des pressions confinantes élevées. Le phénomène inverse se reproduit avec le granite HS dont la connectivité est assurée par des fractures larges d'où une migration limitée de la frange capillaire mais au contraire une prise de poids assez élevée.

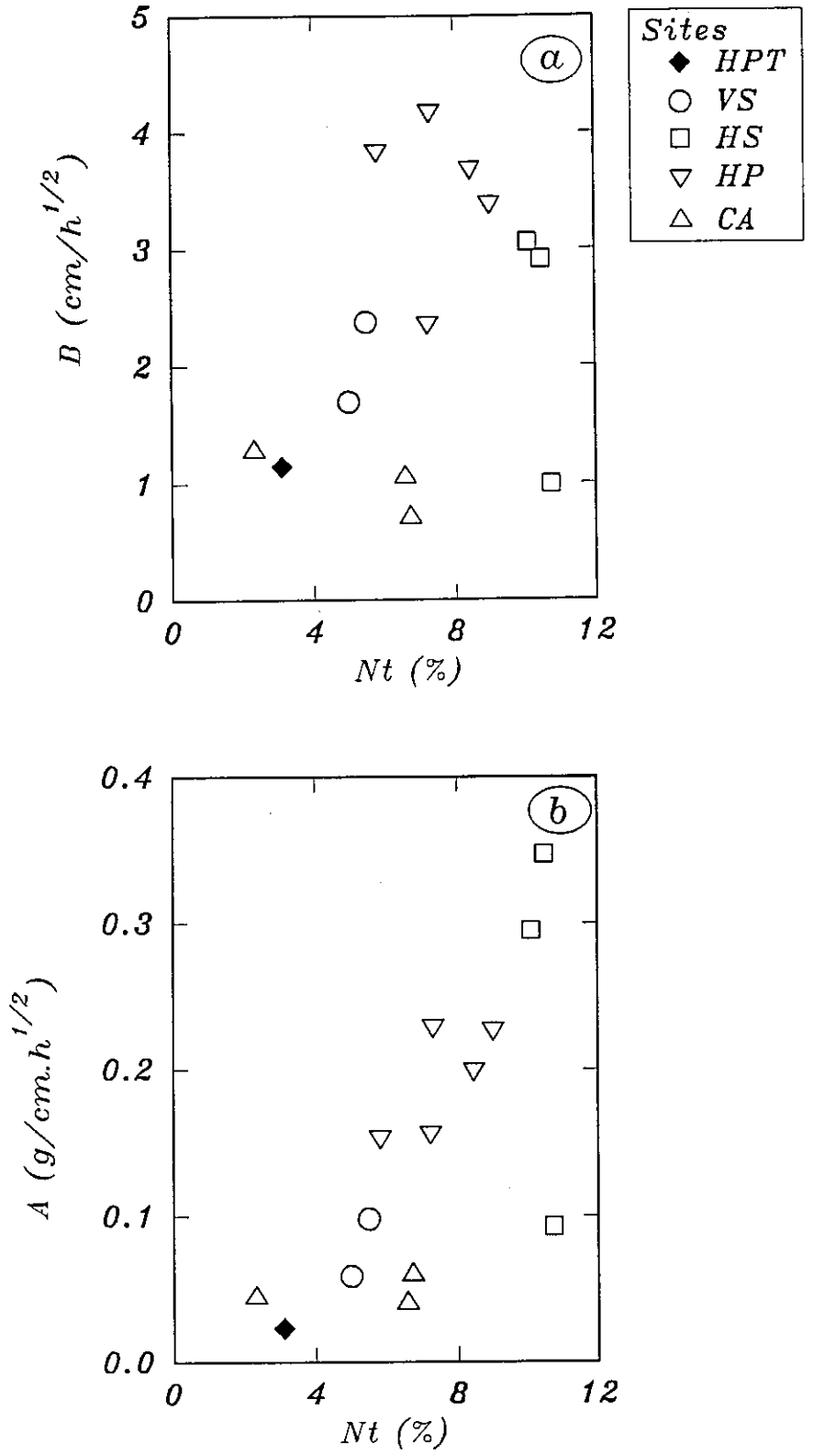


Fig. 19- Corrélation entre les coefficients A et B et la porosité (Nt) des différents faciès granitiques du bassin versant du Strengbach.

3)-PERMÉABILITÉ

La perméabilité est une caractéristique intrinsèque du milieu poreux. Elle contrôle le débit des fluides circulant sous pression à travers des pores et leurs interconnexions.

a)- Méthodes

- Définition

La perméabilité est le coefficient de proportionnalité qui lie le gradient de pression d'un fluide et son débit à travers un milieu poreux. Dans le cas particulier de l'eau, la loi de Darcy s'écrit:

$$Q = \frac{K}{\eta} S \frac{dP}{dl}$$

avec:

Q : débit du fluide à travers le corps poreux de surface (S) et de longueur (dl), soumis à une différence de pression (dP);
η : viscosité dynamique du fluide utilisé;
K : perméabilité monophasique du milieu.

Cette loi ne s'applique que dans le cas des écoulements laminaires; le calcul du nombre de Reynolds (Re) permet de contrôler la nature de ces écoulements. Lorsqu'il est inférieur à 2000 les écoulements sont laminaires; dans les milieux naturels Re est maintenu à une valeur inférieur à 1 (YALE, 1984).

- Mesure de la perméabilité monophasique sur granite

i)- Dispositif expérimental

Le perméamètre utilisé dans cette étude est un perméamètre dit à charge constante. Les carottes sont logées dans une cellule de type HASSLER à travers laquelle circule un flux d'azote sous une pression fluide Pf. Le manchon élastique dans lequel est placé l'échantillon est soumis à une pression confinante Pc afin d'éviter les écoulements latéraux. Les deux circuits assurant la pression fluide et confinante sont indépendants. Les carottes de taille adéquate (4 cm de diamètre et 6 cm de longueur) sont soumises à des couples de pressions fluides (Pf) et pressions confinantes (Pc). La différence entre la pression confinante et fluide varie de 0.2 bar -pression suffisante pour éviter l'écoulement latéral et la pression maximale que supporte l'échantillon sans se fracturer. La différence de pression (Pc-Pf) maintenue dans le cas présent varie de 0.2 à 4 bar. Les pressions amont et aval d'azote sont relevées par une série de manomètres de sensibilités différentes balayant toutes les gammes de pressions supportées par le montage actuel, elle varie de 0.05 à 20 bar. Le débit d'azote est mesuré à la sortie par un débitmètre à bille. Lorsque le débit est important, une pression se développe à l'aval du débitmètre dont on tiendra compte lors des calculs de débit.

ii)- Calcul de perméabilité

La formule de Darcy n'est valable que pour des fluides non compressibles. Dans le cas de l'azote, pour respecter cette condition, la différence entre les pressions aval et amont de l'échantillon est maintenue faible. L'expression de la perméabilité est la suivante :

$$K = \frac{dlV\eta}{tdPS}$$

avec:

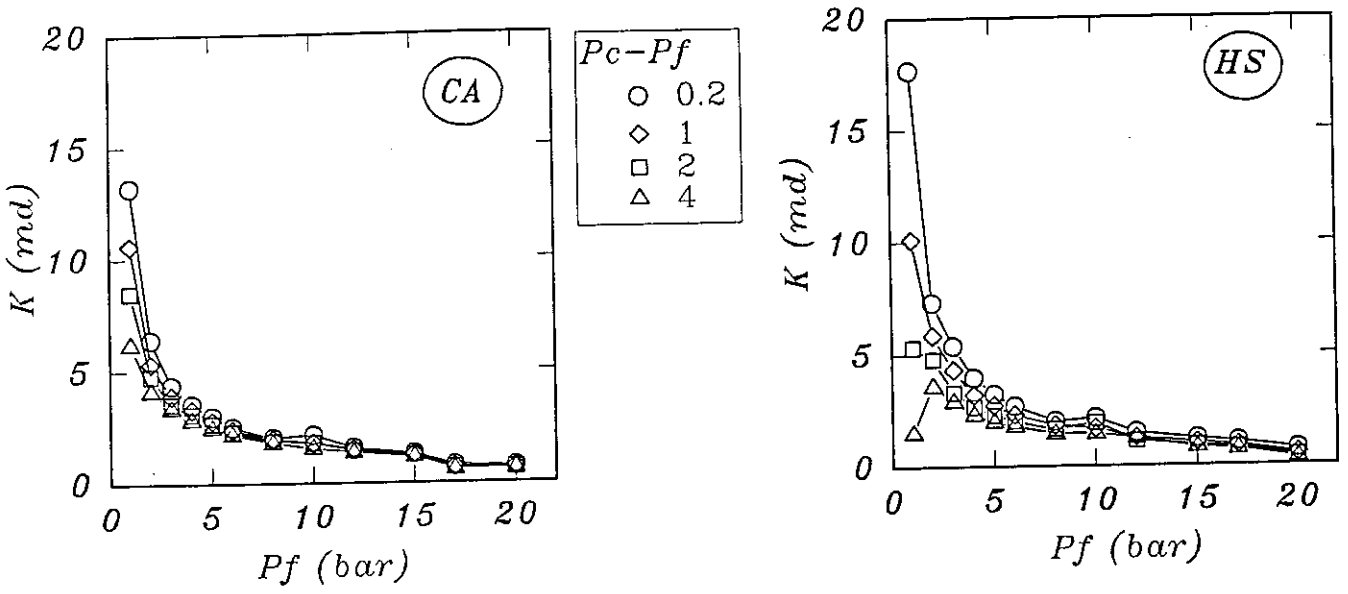


Fig. 20- Évolution de la perméabilité (K) en fonction de l'augmentation des couples pression fluide (Pf) et pression confinante (Pc) dans le granite très hydrothermalisé (CA) et le granite cataclasé (HS).

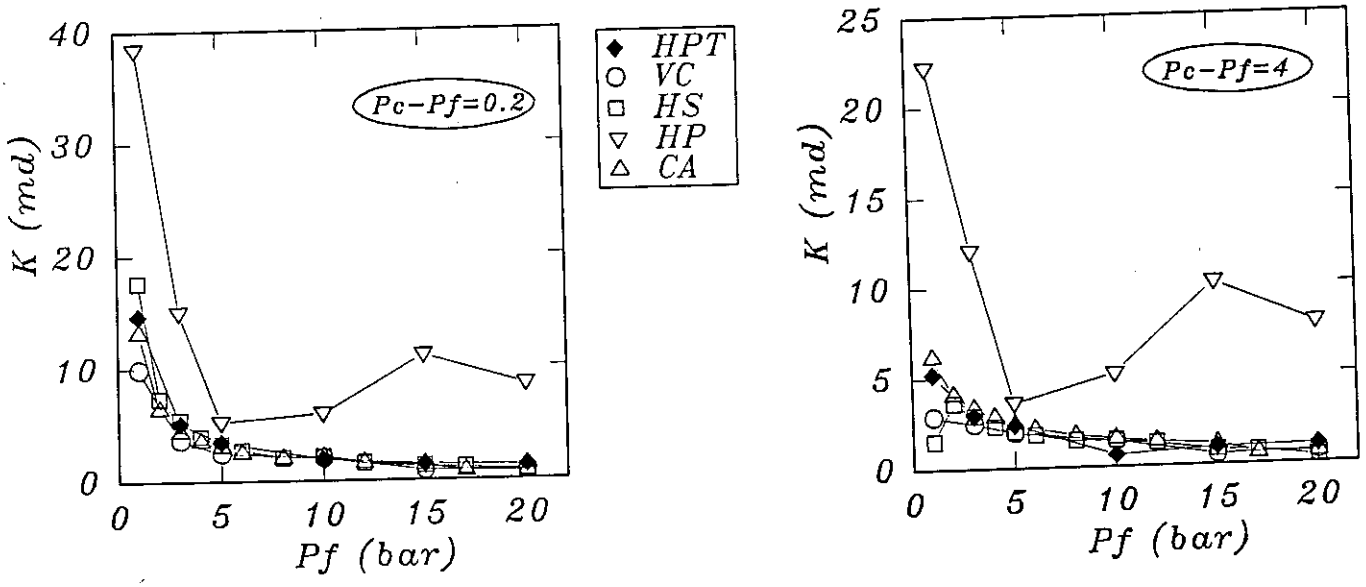


Fig. 21- Comparaison des perméabilités des différents faciès granitiques dans le bassin versant du Strengbach à 0.2 et 4 bar de différence entre la pression confinante (PC) et la pression fluide (Pf).

K : perméabilité monophasique (mD), 1mD = 10^{-15} m^2;
V : Volume d'azote mesuré (cm^3)pendant le temps t (s);
S : section (cm^2) de la carotte;
dP : gradient de pression (atm) appliqué sur la carotte de longueur dl (cm);
η : viscosité dynamique de l'azote 176.10^{-4} cP.

b)- Résultats

Tout les travaux sur grès (DAVID et al., 1990; MERTZ, 1991; HAMMEKER et al., 1993) montrent que la perméabilité ne dépend pas seulement des pressions fluides mais du couple de pression fluide et pression confinante. L'augmentation de la pression confinante induit une diminution hyperbolique du débit. Les mesures effectuées sur granite hydrothermalisé (CA) et sur granite broyé (HS) d'arène peu profonde (*fig. 20*) montrent que l'allure hyperbolique des courbes correspond à celles citées par MERTZ (1991) pour des grès. En effet, la perméabilité diminue parallèlement à l'augmentation de l'écart Pc-Pf qui varie de 0.2 à 4 bar. Cependant, à partir d'une certaine valeur de pression confinante:

*Pc=9 pour CA
*Pc=4 pour HS

la perméabilité reste sensiblement constante lorsque Pc croît, mais elle tend cependant vers zéro pour les fortes valeurs de Pc.

Dans un deuxième temps, les perméabilités des différents faciès de granite sont comparées entre elles en respectant un même écart Pc-Pf de 0.2 et 4 bar (*fig. 21*). Les résultats montrent que les granites des différents sites présentent des évolutions de perméabilités identiques jusqu'à Pf=5 bar, associées à une pression confinante de 5.2 bar (*fig. 21a*) et 9 bar (*fig. 21b*). Juste après, on observe une augmentation de la perméabilité du granite du site HP, alors que la perméabilité des autres granites décroît normalement sous l'effet de l'augmentation de la Pc. Le granite du site HP a gardé la même valeur de perméabilité pour des pressions confinantes variant de 15.2 à 25 bar.

La réponse de tous ces granites à l'augmentation de la pression confinante prouve que la connectivité qui contrôle la perméabilité est assurée par le même type de pores dans tous ces cas considérés. L'essentiel de la connectivité est assuré par des fractures qui relient entre elles des plages microporeuses (plagioclases altérés) et des macropores résultant de la dissolution. C'est la fermeture progressive de ces fractures sous l'effet d'une pression confinante croissante qui réduit et même annule la perméabilité lorsque la pression confinante dépasse 5 bar et surtout 10 bar. Seul le granite du site HP subit une croissance irrégulière de sa perméabilité lorsque la pression confinante croît, car il est parcouru par des fractures irrégulières et moins bien développées. De plus, l'altération météorique a conduit à la formation d'une fine microporosité au sein des plagioclases peu déformés par des Pc élevées; cependant, l'augmentation de la perméabilité à partir de 5 bar de pression fluide reste inexpliquée.

C)- CONCLUSION

Le réseau poreux du granite du Brézouard est homogène est bien interconnecté malgré la variation de l'origine de cette porosité dans chaque faciès granitique. Ainsi, les valeurs de porosités et des cinétiques d'imbibition montrent que la fracturation d'origine tectonique est plus importante en volume que celle produite par altération météorique, mais elle est moins efficace dans la saturation du granite par capillarité par rapport à la fracturation météorique. La perméabilité à l'azote montre que le réseau poreux est formé au moins de deux familles de pores: les fissures plus au moins larges qui se ferment à des pressions confinantes relativement basses et des plages microporeuses essentiellement localisées dans les plagioclases qui sont plus résistants à l'augmentation de la pression confinante. La porosité fissurale est plus développée que la microposité sauf dans le granite du site HP.

Les plagioclases par leur grandes vulnérabilité jouent un rôle déterminant dans la fragilisation du granite; ils détiennent l'essentiel de la microporosité. Cependant, l'altération hydrothermale a contribué différemment au rôle des plagioclases suivant son intensité d'altération: à faible intensité la séricitisation partielle des plagioclases a facilité la formation des plages microporeuses alors qu'à forte intensité la transformation complète des plagioclases et des orthoses en séricite empêche la formation de ces plages microporeuses. La fracturation tectonique en plus de la fragilisation du granite, a favorisé le développement d'un réseau fissural qui domine largement les plages microporeuses.

Les blocs de granites dans les blocs d'altération au vu de leurs porosités importantes et de leurs cinétiques d'imbibitions très rapides peuvent contribuer à la composition géochimique des eaux de surface du bassin du Strengbach. Dans les études actuelles des altérations dans les bassins versants, ces blocs se sont ni caractérisés ni étudiés. Pourtant, on montre dans cette étude qu'ils peuvent contribuer aux bilans globaux d'altération dans les bassins versants.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE, MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE

INTRODUCTION

L'arène est la couche de transition entre la roche mère est le sol. Elle est communément appelée "altérite" car elle résulte de l'altération météorique qui en est le mécanisme de transformation dominant. Le passage de la roche mère granitique en arène est essentiellement due à la fragmentation. Mais les réactions chimiques accompagnent et sont le point de départ de cette dégradation physique.

L'arénisation des roches cristallines a fait l'objet de nombreuses études dans les années soixante. Plus tard, DEJOU et al. (1977) ont fait la synthèse des résultats acquis jusque là sur les modalités et les mécanismes d'arénisation des roches cristallines, en particulier des granites. Récemment, BRAGUA et al. (1989) ont considéré que l'arénisation ne correspond pas simplement aux premiers stades de désagrégation des roches cristallines, mais plutôt à un mécanisme d'altération qui leur est propre. Ce mécanisme se démarque des mécanismes d'altération classiques définis par PÉDRO (1966a).

Dans le bassin versant du Strengbach, l'acidité introduite par les précipitations atmosphériques est actuellement neutralisée dans la partie arénisée du granite au dessous du sol *sensu-stricto* (PROBST et al., 1992a). Lorsque ces formations superficielles sont peu développées, cas des formations superficielles de Suède ou de Norvège, l'acidité apportée par les dépôts atmosphériques se retrouve dans les eaux de surface (sources, ruisseaux et lacs) (SVERDRUP, 1990; ERIKSON, 1992). Les deux principaux mécanismes responsables de la neutralisation de l'acidité atmosphérique le long des profils d'altération, en particuliers au sein de l'arène granitique sont les processus d'altération des minéraux primaires et secondaires et les échanges cationiques (PACES; 1983; 1986; REUSS et JOHNSON, 1986; ÅBERG et al., 1989; PROBST et al., 1990a; 1992a; FROGNER, 1990; CLAYTON et al., 1991a; MILLER et al., 1993).

Le but de notre travail a donc été de suivre ces deux processus dans le bassin versant du Strengbach. Pour cela, on a mené une étude pétrographique, minéralogique et géochimique de l'arène granitique du bassin versant du Strengbach.

I)- ÉTUDE DES ÉPAISSEURS DES FORMATIONS SUPERFICIELLES

L'épaisseur des formations superficielles est un paramètre très important qui peut agir sur les propriétés géochimiques des arènes. Elle rend compte de la vitesse des réactions de transformations des minéraux primaires, en tenant compte des paramètres climatologiques (température, pluviométrie) et des propriétés physiques et chimiques de la roche mère. Toutefois, dans certains cas, l'arène granitique n'est pas seulement le résultat de la désagrégation de la roche par altération météorique, mais l'épaisseur de la couche d'arène est d'autant plus élevée que la granite a subi une cataclase tectonique (EVANS et BOTHNER, 1993).

Une première campagne de sondages géo-électriques a été réalisée, à la demande du CEREG (Strasbourg), dans le bassin du Strengbach (SGAL-BRGM, 1986) afin de déterminer les épaisseurs des formations superficielles. Ces sondages montrent que la couverture pédologique est formée de deux couches géo-électriques distinctes qui reposent sur le substratum du bassin. Une couche superficielle d'une épaisseur d'environ 1 m relativement constante, qui repose sur une deuxième couche d'épaisseur très variable de 1 à 9 m.

Les observations que nous avons effectuées dans les fosses d'altération, creusées dans le bassin montrent que la première couche correspond au sol *sensu-stricto*. En revanche, la deuxième couche est

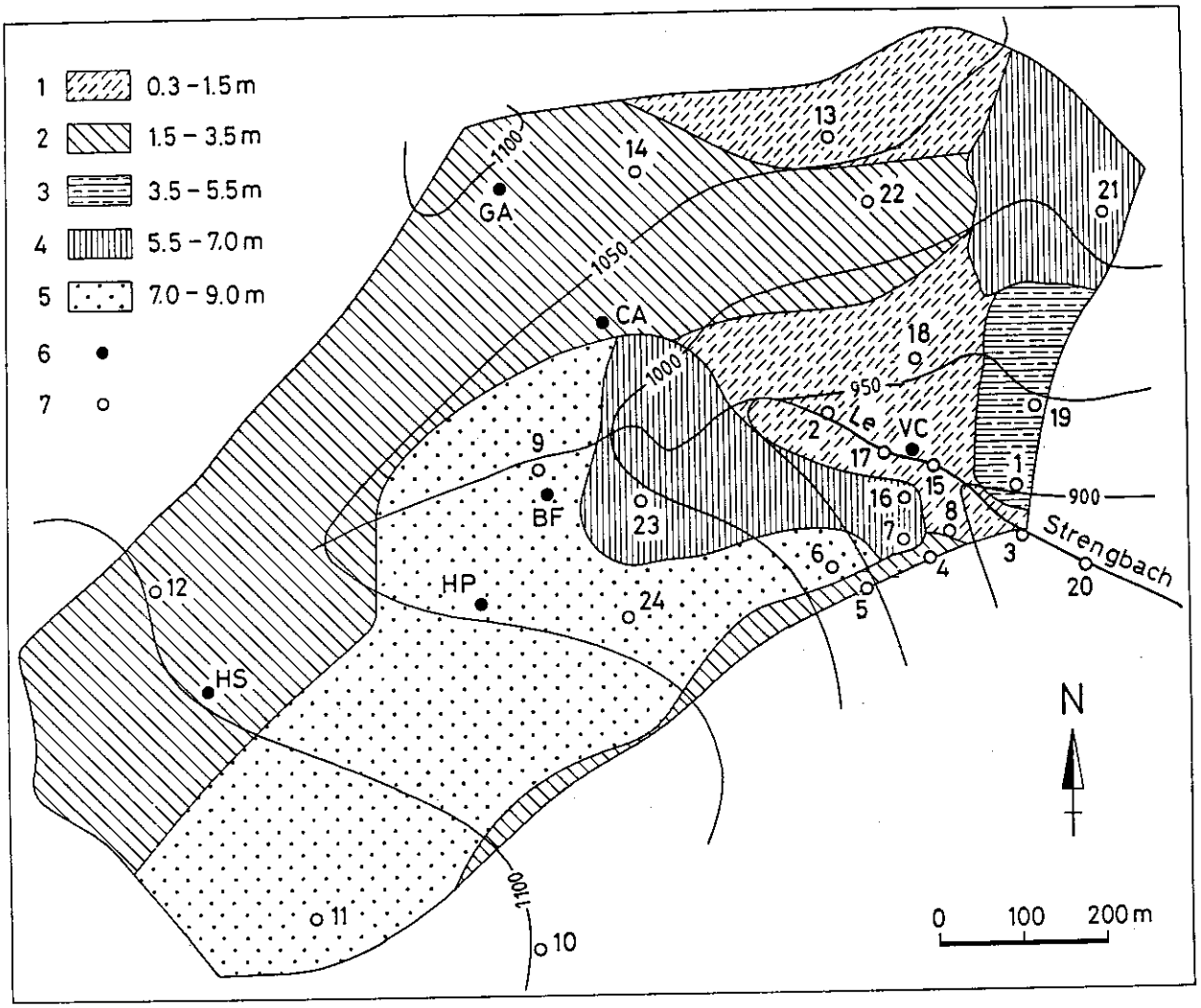


Fig. 22- Carte de distribution des profondeurs de la couche de transition entre le sol et le substratum dans le bassin versant du Strengbach (d'après les donnés du SGAL du BRGM, 1986).

1 à 5=épaisseurs de la couche de transition;

6=fosses d'échantillonnages, 7=localisation des sondages géo-électriques

difficile à caractériser car les profondeurs des fosses que nous avons réalisées sont limitées aux deux premiers mètres. Dans les fosses observées, ces deux mètres correspondent bien à l'arène granitique. Pour suivre l'étendue de cette couche de transition entre le sol et le substratum, on a établi à partir des données de ces sondages géo-électriques, une carte de distribution de son épaisseur au sein du bassin versant du Strengbach (*fig. 22*). On constate que sur le versant sud, l'épaisseur des arènes est relativement faible (0.3 à 1.5 m), alors que les plus fortes épaisseurs sont plutôt situées sur le versant nord (7 à 9 m). Les variations des épaisseurs dans le bassin semblent être brutales et indépendantes de la topographie du substratum du bassin. En revanche, l'imprécision de cette carte est due au manque de sondages vers l'amont du bassin.

Les épaisseurs des arènes développées sur roches granitiques qui sont reportées dans la littérature peuvent être très variables. En effet, DEJOU et al. (1977) précisent que les épaisseurs moyennes des arènes observées dans les régions tempérées sont de l'ordre de 3 à 4 m. RIGHI et MEUNIER (1991) donnent le même ordre de grandeur pour le Massif Central. TARDY (1969) mentionne une épaisseur de 10 à 15 mètres pour l'arène du bassin d'Alrance. Cette diversité des épaisseurs des formations superficielles sur granite peut être expliquée à la fois par les conditions climatiques et par les caractères pétrographiques des granites sous-jacents (BRAGUA et al., 1989).

Après la mise en place des granites hercyniens et la surrection de la chaîne hercynienne, cette dernière a subi une abrasion. En suite, cette pénéplaine est recouverte par les sédiments jurassiques et permo-triasiques. Au tertiaire, en contre coup de l'orogenèse alpine, la chaîne vosgienne subi une surrection qui permet l'érosion de la couverture sédimentaire. Pendant cette époque sur l'emplacement de la voûte des vosges-forêt noire s'installe le grabben Rhénan qui est bordé par un système de failles orientées NNE-SSW. Enfin, l'altération a la fin du tertiaire puis lors des glaciations du quaternaire a conduit à la formation de couvertures pédologiques plus au moins épaisses dans le massif vosgien (MEINILLET, 1984; 1988). Les glaciations du quaternaire enregistrées à l'échelle de la chaîne vosgienne (FLUCK, 1984a; SERET et al., 1990) ont joué un rôle très important dans la restructuration et le lessivage de ces formations superficielles antérieures. Les chaos de blocs métriques, communément appelés "tores", témoignent du lessivage très intense des profils d'altération d'âge tertiaire, pendant les glaciations quaternaires. Ces tores se rencontrent dans les Vosges (FLUCK, 1984b) et plus particulièrement en partie sommitale du bassin du Strengbach. LATRON (1986) a montré que les structures morphologiques actuelles de ce bassin ont été édifiées au cours des dernières glaciations. Ainsi, les deux versants ont évolué différemment au cours des dernières glaciations, le versant sud a été raboté par les glaciers non persistants, alors que le versant nord a été protégé par la neige; il a donc ainsi pu conserver une épaisseur plus conséquente. Dans le fond du vallon du Strengbach, un verrou morainique comportant des blocs de granite ferme la vallée du Strengbach et constitue une zone de résurgence des eaux du ruisseau.

La couche de transition entre le sol et la roche mère correspond donc, jusqu'à une profondeur de 3 m, à une couche d'arène issue de l'altération météorique actuelle; ceci est confirmé par les études pétrographique et pétrophysique (Cf. chapitre II). La couche d'arène du bassin peut-être soit directement le résultat de l'arénisation du substratum granitique en place, soit le résultat de l'évolution à partir des dépôts morainiques des dernières glaciations. La distinction entre ces deux origines reste difficile car la moraine granitique possède les mêmes propriétés géo-électriques que l'arène granitique.

Les conséquences de telles organisations de la couverture superficielle influencera les caractéristiques hydrodynamiques de l'eau de percolation (LATRON 1986); le temps de résidence ne sera pas le même au sein des deux versants. Ainsi, ces moraines devraient jouer un rôle déterminant dans le contrôle de la composition chimique des eaux de surface. D'autre part, ces colluvions morainiques peuvent abriter des saupoudrages de loess calci-magnésien qui ont affecté le fond des vallées vosgiennes (PARTY et al., 1993), particulièrement sur le versant alsacien.

II)- CARACTÉRISTIQUES GÉOCHIMIQUES DE LA FRACTION FINE DE L'ARÈNE

Nous avons considéré, dans les études qui suivent, la fraction d'arène inférieure à 2 mm. Cette fraction est habituellement utilisée conventionnellement par souci de comparaison et parce qu'elle est

considérée comme la fraction représentative des évolutions géochimiques et minéralogiques dues aux phénomènes d'altération et d'échange.

Dans les profils d'altérations du bassin versant du Strengbach, cette fraction (<2mm) représente en moyenne 26.5 % contre 38 % pour les éléments grossiers (> 2 cm). La fraction de terre fine dans le cas des altérations ménagées des zones froides est constituée essentiellement d'éléments squelettiques. Ainsi, les traitements physico-chimiques que l'on peut prodiguer, n'auront pas d'effets importants sur les changements de texture de l'arène sableuse (BAISE, 1980).

A)- GRANULOMÉTRIE DE LA TERRE FINE

L'intensité de la désagrégation physique des granites peut être suivie à l'aide des analyses granulométriques le long des profils d'altération. La microdivision par désagrégation et la dissolution sont les deux mécanismes principaux qui contrôlent les évolutions de la granulométrie des arènes (LEGROS, 1983).

La granulométrie de la terre fine (< 2 mm) de chaque horizon, le long des profils d'altération étudiés, a été déterminée au laboratoire de l'INRA à Arras. Les fractions de sables grossiers et fins ainsi que des limons grossiers ont été déterminées par tamisage sous l'eau. Les limons fins et la fraction argileuse ont été extraits par sédimentation. Les déterminations granulométriques ont été effectuées sur les échantillons traités à l'eau oxygénée pour détruire la matière organique; les particules étaient maintenues en suspension par ajout de $BaCl_2$.

La figure 23 représente l'évolution des différentes fractions granulométriques de 0 à 2000 µm (des argiles aux sables grossiers). A titre comparatif, à tous ces profils, nous avons reporté des horizons de sol. La granulométrie des sols est étudiée en détail par FICHTER (thèse à apparaître; INRA de Nancy).

La terre fine des arènes sur granite est dominée par les sables grossiers; elle représente en moyenne plus de 50 % dans les profils étudiés. Leur teneur a tendance à diminuer le long de tous ces profils à l'exception du profil BF et du profil HP (*fig. 23*). En effet, si dans ce dernier, la teneur des sables grossiers est restée globalement constante, en revanche, dans le profil BF sur moraine granitique, la teneur en sable grossier a augmenté légèrement vers la surface du profil. Les sables fins ont des teneurs pratiquement constantes dans tous les profils à l'exception du profil HP où leurs teneurs diminuent vers le sommet de ce profil. Les teneurs en limons grossiers sont également restées approximativement constantes dans tous les profils à l'exception du profil BF où les teneurs diminuent vers la surface du profil. En revanche, les limons fins et les argiles voient leurs teneurs doublées en haut de tous les profils à l'exception du profil BF où les limons ont une évolution inverse.

La même tendance granulométrique est observée dans le profil sur gneiss (GA), avec une diminution très nette de la teneur en sables grossiers et une augmentation de celle des limons fins et des argiles au sommet du profil. La teneur en argiles du profil sur gneiss est relativement plus importante que celle des profils sur granite.

Les évolutions granulométriques à l'intérieur des profils montrent que les fractions d'argiles et de limons fins augmentent généralement vers la surface aux dépens de la teneur en sables fins dans le profil (HP), ou aux dépens de la teneur en sables grossiers dans les autres profils y compris dans celui des gneiss. Les teneurs des autres fractions sont globalement restées constantes. Cette tendance est caractéristique d'une évolution granulométrique par microdivision. Les horizons profonds ont vieilli tout en accumulant les effets de la microdivision qui tendent à réduire la taille des grains dans les horizons de surface. Ces profils sont donc enrichis en argiles et limons fins qui représentent les termes ultimes de la fragmentation.

Deux types d'évolutions granulométriques sont donc identifiées dans le bassin du Strengbach :

- une première évolution granulométrique caractérisée par une augmentation vers la surface des fractions granulométriques fines (limons et argiles) aux dépens des sables grossiers, cette évolution se rencontre dans les profils sur arène peu profonde (VS, HS et GA).
- une deuxième tendance correspondant à une réorganisation des fractions granulométriques aux dépens du sable fin, c'est le cas dans les profils sur l'arène très profonde (HP).

Le profil BF sur moraine granitique, du fait de la forte hétérogénéité du matériel primaire, ne s'aligne pas avec ces tendances d'évolutions granulométriques.

Cette analyse granulométrique renforce l'hypothèse de l'évolution des profils sur arène profonde (HP et BF) à partir d'un matériel ancien qui est déjà à un stade d'altération météorique plus avancé que

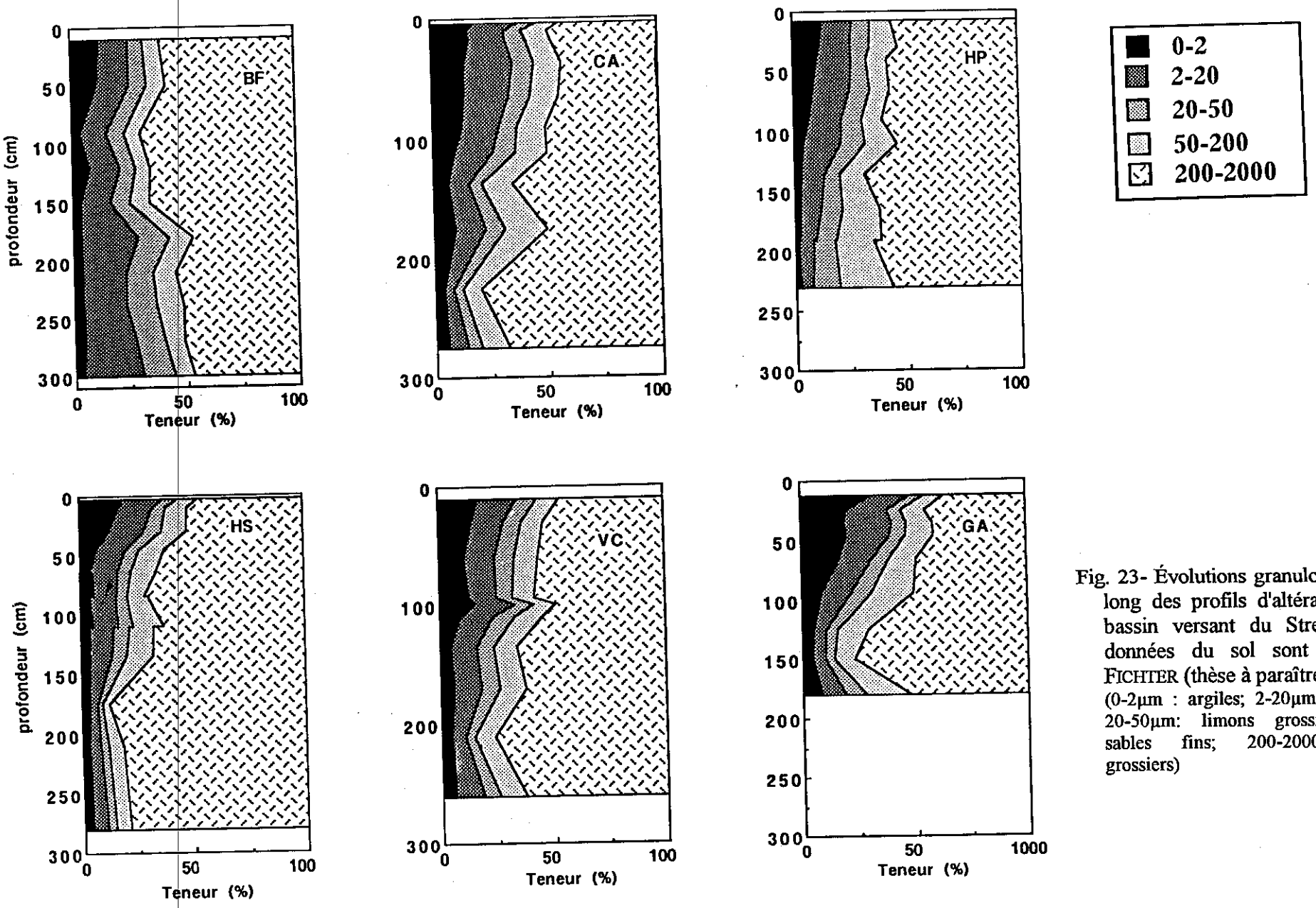


Fig. 23- Évolutions granulométriques le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach; les données du sol sont fournit par FICHTER (thèse à paraître).
(0-2µm : argiles; 2-20µm: limons fins; 20-50µm: limons grossiers; 50-200: sables fins; 200-2000µm: sables grossiers)

dans les autres profils. On constate également que la fragmentation des gneiss est relativement plus rapide que celle des granites.

B)- CALCUL DES BILANS ISOTITANES

Les pertes et les gains d'éléments chimiques au cours de l'altération supergène ont toujours été difficiles à quantifier; diverses méthodes ont été utilisées pour surmonter cette difficulté. En effet, les premières estimations ont été effectuées par des bilans iso-éléments établis par HARISSON (1933) et LENEUF (1955). Les éléments chimiques majeurs, la silice et l'aluminium ont été considérés comme invariants. Par la suite, MILLOT et BONIFAST (1955) et GRESENS (1976) ont utilisé des bilans isovolumiques appliqués dans les systèmes d'altération où les volumes des roches originelles sont obligatoirement conservés. Dans le cas des altérations podzoliques en milieux montagnards (cas du bassin du Strengbach), l'utilisation du titane comme élément invariant est le mieux adapté pour analyser l'évolution des éléments chimiques et pour calculer des bilans d'altération (BRIMHALL et DIETRICH, 1987; LAW et al., 1991).

1)- MÉTHODE DE CALCUL DES BILANS ISOTITANES

Le choix du titane comme élément invariant est justifié par sa résistance à l'altération météorique. Les oxydes de titanes sont insolubles même dans des solutions acides (BRIMHALL et DIETRICH, 1987). Le titane est donc préféré au zircon car ce dernier peut subir des dissolutions importantes dans des conditions acides et complexantes (COLIN et al., 1993). Or, ces conditions sont prépondérantes dans les processus de podzolisation. Le titane se rencontre dans le granite du Brézouard sous forme d'oxydes, en petits cristaux en inclusion dans les minéraux du granite (*pl. 3; photo D*), essentiellement dans les biotites. Les observations au MEB ont montré que l'effet de l'altération hydrothermale sur la mobilité du titane est minime; en effet, les oxydes de titane en inclusion dans les biotites se concentrent en granules lors de sa chloritisation (*pl. 14; photo B*). De plus les biotites, connues pour leurs transformations météoriques relativement rapides (GARRELS et MACKENZIE, 1967; NESBITT et YOUNG, 1984; VELBEL, 1984; 1985; ACKER and BRICKER, 1992) permettent la libération des oxydes de titane dès les premiers stades de leur altération. Ces oxydes se concentrent donc dans la fraction fine des profils d'altération.

Les pourcentages de pertes et de gains de chaque élément sont estimés par comparaison des pertes entre les blocs de granite non altérés et la terre fine le long des profils d'altération. En tenant compte de la variabilité chimique de la roche mère dans le bassin versant du Strengbach (Cf. chapitre II), les bilans isotitanes sont effectués dans chaque profil par rapport à l'analyse moyenne de la terre fine et de la roche mère associée.

L'équation du calcul du pourcentage de perte ou de gain est la suivante (NESBITT, 1979):

$$Variation(\%) = \frac{Rs - Rp}{Rp} 100$$

avec:

Rs : rapport (en poids d'oxyde) de l'élément chimique au Ti dans la terre fine ;
Rp : même rapport que Rs dans la référence (blocs de granite associés).

2)- ÉVOLUTION DES BILANS ISOTITANES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

De façon générale, dans le bassin versant du Strengbach, on remarque que la perte en éléments chimiques est plus importante au niveau du sol *sensu-stricto* que dans l'arène de presque tous les profils d'altération. Seul le profil (BF) sur moraine granitique présente une tendance inversée (*fig. 24* et *fig. 25*). Cette augmentation de la perte en éléments chimiques vers la surface des profils traduit l'effet cumulatif d'altération, depuis la roche mère vers le sommet du sol qui est le stade le plus évolué du profil d'altération. Les bilans isotitanes montrent des pertes pour tous les éléments chimiques dans le sol (*fig. 24 et fig. 25*) par rapport à la roche mère, à l'exception du phosphore et du fer qui s'enrichissent dans les profils HP et GA et du sodium qui s'enrichit dans les profils (GA, CA et HS) (*fig. 24 et 25*).

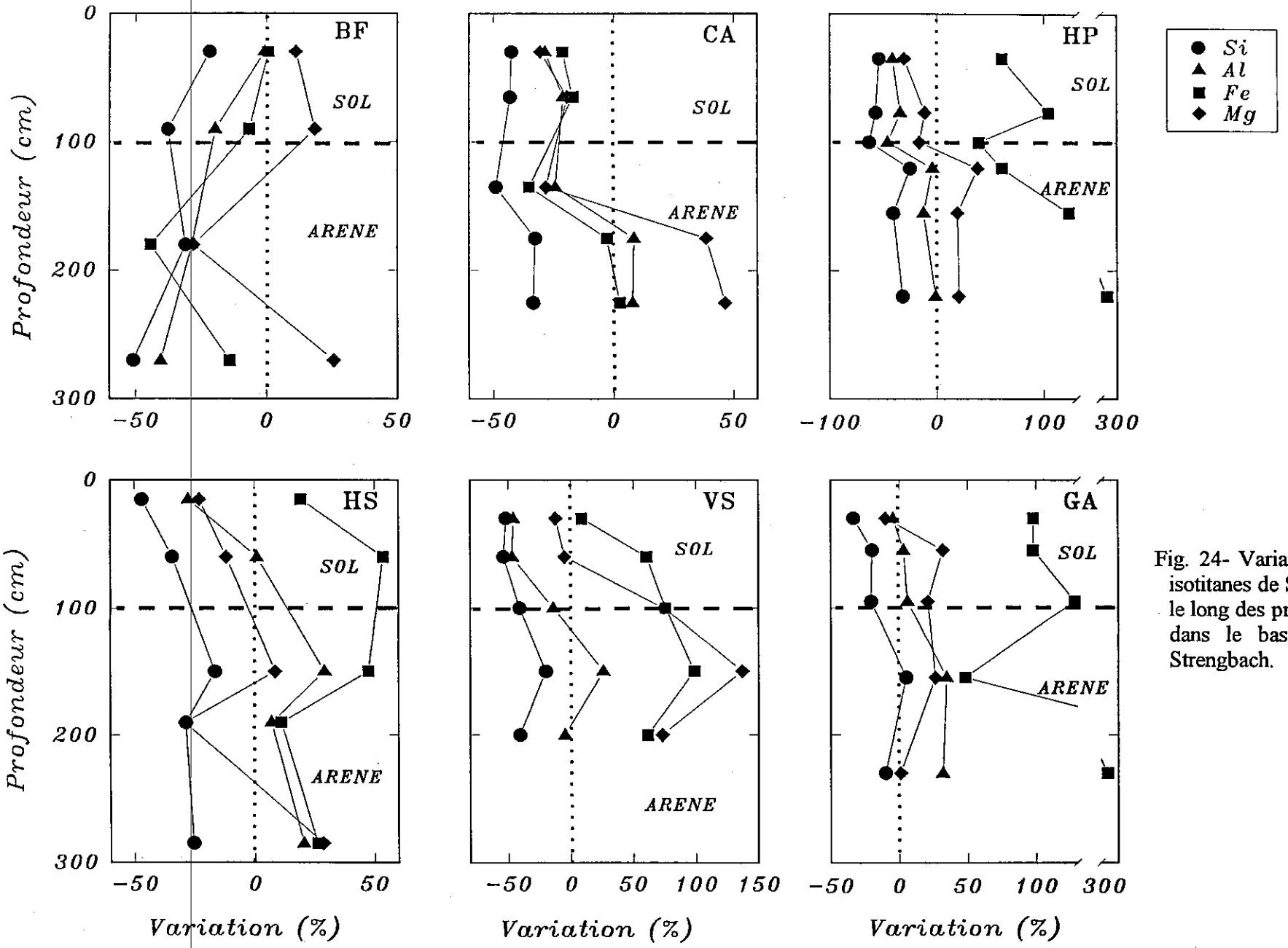


Fig. 24- Variations des bilans isotitanes de Si, Al, Fe et Mg le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach.

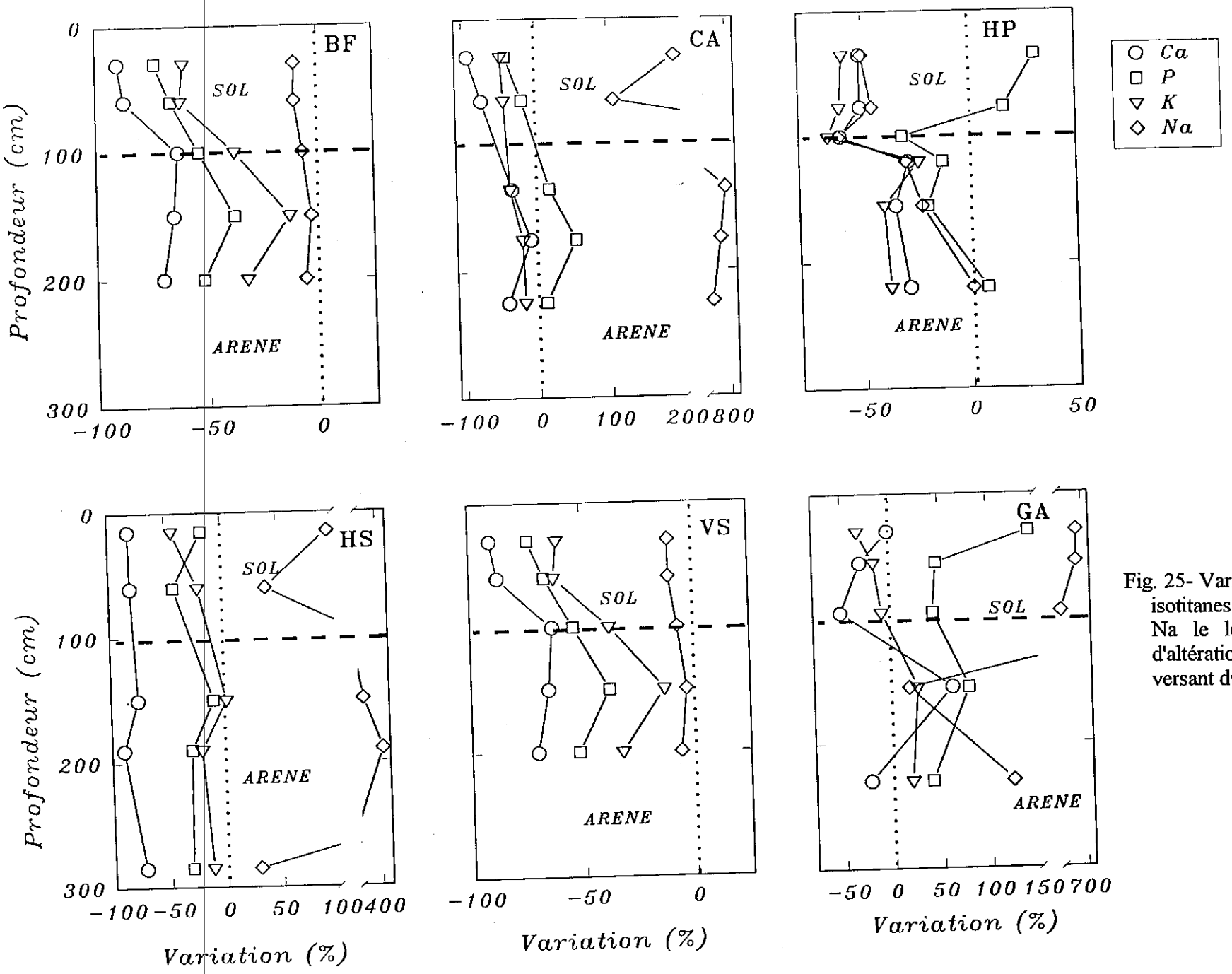


Fig. 25- Variations des bilans isotitanes de Ca, P, K et Na le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach.

Dans l'arène, les bilans montrent que le calcium, le potassium, le sodium ainsi que la silice sont généralement lessivés. En revanche, le magnésium, l'aluminium et le fer sont généralement enrichis. Ces accumulations pourraient être le résultat d'une lixiviation de ces éléments sous forme de complexes, mais ceci nous parait peu probable car les accumulations de sesquioxydes se localisent essentiellement au niveau de l'horizon B des sols podzoliques (LAW et al., 1990). L'enrichissement en magnésium est essentiellement du à la formation des minéraux argileux smectite-chlorite qui concentrent le magnésium (Cf. paragraphe des argiles). Certains enrichissements exagérés en fer dans les profils GA et HP, sont dus à la présence de filons d'hématite qui se répartissent de manière irrégulière au sein des profils d'altération. En revanche, les enrichissements importants en sodium sont dus à l'altération hydrothermale des plagioclases le long de certains profils. Cet effet est bien illustré dans les profils CA et HS (*fig. 25*), tous deux sur granites hydrothermalisés où les plagioclases sont fortement transformés en séricites (Cf. chapitre II).

Les lessivages des éléments chimiques de la base vers le sommet des profils d'altération montre une évolution :

- progressive dans les profils VS, et GA, alors qu'elle est moins évidente dans le profil HS ;
- brutale pour tous les éléments chimiques dans le profil HP et pour le magnésium, le fer et l'aluminium dans le profil CA.

Ces discontinuités brutales correspondent soit à des changements importants de la dynamique d'altération soit à une hétérogénéité des matériaux le long des profils. Toutefois, cette limite géochimique est située aux alentours d'un mètre qui représente la limite entre les deux couches d'altération déterminées par les sondages géo-électriques (*droites horizontales et discontinues sur les figures 24 et 25*).

La complexité et l'importance de la dynamique géochimique du calcium lors de l'altération météorique nous a poussé à suivre en particulier son évolution le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach. En effet, dans ce bassin, le calcium de la roche mère est localisé à la fois dans les plagioclases (à des teneurs actuelles très faibles) et dans l'apatite. La réserve calcique est réduite à moins de 0.2 g pour 100 g de terre fine. Cependant, dans les arènes granitiques la teneur en calcium corrigée des apports calciques de l'apatite est négative (annexe 8); elle est inférieure à la teneur théorique associée à celle du phosphore supposée totalement localisée dans les apatites.

L'évolution des bilans de calcium et de phosphore sont parallèles dans toutes les arènes du bassin. En revanche dans les sols, ce parallélisme est conservé dans certains profils (CA, VS, HS et BF) alors que dans d'autres profils (HP et GA), le phosphore est enrichi dans les horizons de surface des profils. Or, si on suppose une altération congruente de l'apatite, le parallélisme entre le calcium et le phosphore doit être respecté le long de tous les profils d'altération. Cependant, dans les conditions de surface, le phosphore peut être retenu préférentiellement en formant des minéraux de phosphate d'alumine (LUCAS, communication orale). Ces complexes sont très stables en surface. L'absence de ces complexes dans les profils CA, HS et VS pourrait être due à la positions de ces profils sur des pentes relativement fortes, qui rend la dynamique des circulations assez rapide en lessivant l'aluminium et le phosphore. On remarque que tous ces profils où le phosphore est lessivé se trouvent sous des épicéas alors que l'enrichissement du phosphore est associé à des peuplements de hêtre. Cette coïncidence reste pour nous sans explication.

3)- MOBILITÉS RELATIVES

Lorsque l'on aborde le problème de la mobilité relative des ions, ceci revient à discuter les vitesses d'altération des phases primaires qui libèrent ces ions, et le sort des phases secondaires qui les retiennent dans les profils d'altération (WILLIAMS et al., 1986). L'ordre de mobilité des éléments dans les sols et dans les arènes des profils d'altération du bassin versant du Strengbach a été établi à partir de la comparaison des bilans isotitanes moyens (*Tab. 7*). Cet ordre, basé sur l'évolution des compositions chimiques de la terre fine, est confronté à celui déterminé par les études hydrochimiques (PROBST et al., 1992a; 1995a).

Le long des profils d'altération, le calcium est l'élément le plus lessivé suivi de la silice et du phosphore et ce dans tous les profils. En effet, le lessivage du calcium permet de confirmer la rapidité d'altération des plagioclases qui libèrent une partie du Ca, mais également de l'apatite dans les endroits où les plagioclases ont été complètement transformés en séricites lors de l'altération hydrothermale (profil CA).

On constate que les ordres de mobilité des bases du sol sont relativement plus proches que ceux des arènes de l'ordre des éléments évacués par le ruisseau établi par PROBST et al. (1990a).

Tableau 7- Ordre de mobilité éléments chimiques sur le bassin du Strengbach.

		lessivage croissant	accumulation décroissante
VS	Sol	Ca>P>K>Si>Al>Na	Mg<Fe<Mn
	arène	Ca>P>Si>K>Na	Al<Mg<Fe<Mn
HP	Sol	K>Ca>Si>Na>Al>Mg	P<Mn<Fe
	arène	K>Ca>Si>P>Na>Al	Mg<Fe<Mn
HS	Sol	Ca>Si>P>K>Mg	Al<Fe<Mn<Na
	arène	Ca>P>Si>K	Mg<Al<Fe<Na<Mn
CA	Sol	Ca>Si>K>Mg>Al>Fe>P	Mn<Na Fe<Al<P<Mg<Mn<Na
	arène	Si>Ca>K	
BF	Sol	Ca>Na>Si>P>Al>Fe	K<Mg<Mn
	arène	Ca>Na>P>Si>K>Al>Fe>Mg	Mn
GA	Sol	Si>K>Ca	Al<Mg<P<Fe<Mn<Na
	arène	Si	Mg<K<Ca<Al<P<Na<Fe<Mn
Ruisseau (PROBST et al ., (1992a)		Si>Ca>Na>K>Mg	

C)- ÉVOLUTION DE LA PROPORTION DES MINÉRAUX DANS LA TERRE FINE

Dans le paragraphe précédent, l'évolution des éléments chimiques a été suivie le long des profils sans faire appel aux phases minérales qui les contiennent. La proportion des différents minéraux a été calculée à partir des analyses chimiques totales des terres fines et des roches mères correspondantes dans l'arène (annexe7 et 8). Un à deux horizons ont été choisis dans le sol comme référence par rapport aux évolutions de l'arène.
La proportion du pôle sodique des plagioclases a été estimée à partir de la teneur totale en sodium, celle du pôle calcique a été recalculée à partir de la teneur en calcium totale après correction de l'apport calcique de l'apatite. Ce mode de calcul ne permet qu'une estimation qualitative car l'hypothèse de départ selon laquelle les éléments chimiques sont inclus dans des phases cristallines n'est pas évidente. En effet, des complexes amorphes peuvent être présents, ceci est surtout vrai pour le sol. Dans la partie arénisée du profil d'altération, on peut penser que les phases cristallines sont dominantes. Cependant, ce mode de calcul est moins précis qu'une estimation quantitative à partir des dosages au RX; mais des problèmes techniques relatifs à cette méthode ne nous ont pas permis la réalisation de ses dosages.

Les compositions minéralogiques le long des profils (*Tab. 8*) sont différentes d'un profil à l'autre. En particulier, les teneurs en micas et en albites varient selon le degré d'altération hydrothermale. En général, dans les profils sur granites hydrothermalisés (CA et HS), les proportions d'albite sont très faibles (<10 % en moyenne). Par contre, dans les profils sur granite peu hydrothermalisé la teneur en albite de la terre fine diminue de 10 à 5 % en moyenne et elle l'est très nettement vers la surface (profil VS). Les orthoses ne présentent aucune diminution notable dans les différents profils. En revanche, le quartz est enrichi vers les horizons de surface par rapport à la roche mère. Les micas sont généralement enrichis dans les arènes par rapport aux roches mères. Toutefois, la difficulté de séparer les biotites chloritisées des autres micas rend plus difficile l'interprétation de certaines diminutions des teneurs des micas dans les sols. Les proportions d'apatites dans la terre fine, calculées à partir des teneurs en phosphore, peuvent difficilement nous renseigner sur l'altérabilité des apatites le long de ces profils compte tenu du recyclage intense de cet

élément par la végétation et de sa complexation essentiellement avec l'aluminium. Le pourcentage du pôle calcique des plagioclases est souvent nul dans les arènes de tous les profils. Dans le profil sur gneiss, la proportion des chlorites est constante, les albites quant à elles ne figurent qu'en traces.

Les évolutions des proportions des minéraux le long des profils d'altération sur le bassin versant du Strengbach montrent que, conformément aux études de l'altérabilité relative des différents minéraux (GOLDICH, 1938; VELBEL, 1985; SCHNOOR, 1990; CLAYTON et al., 1991a; HYMAN, 1993; EL GH'MARI et al., 1994), le quartz et la muscovite (minéraux résistants) s'enrichissent dans les horizons de surface. Seules les albites, dans les profils peu influencés par les transformations hydrothermales, apparaissent comme les plus altérables. Leurs proportions diminuent nettement vers le sommet des profils d'altération.

Tableau 8- Évolution de la teneur des minéraux dans la terre fine le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach.

	Prof. (cm)	Ab	An	Qz	Mica	Ap	Fk	Hem	Chl
Profil BF	30	15	0	46	10	0.5	27	1	n.d.
	90	18	0	38	13	0.8	28	2	n.d.
	180	19	0	40	17	0.6	21	2	n.d.
	270	17	0.2	44	24	0.6	12	3	n.d.
	Granite	23	0.1	44	9	0.6	30	1	n.d.
Profil VS	30	11	0.3	52	17	0.4	16	3	n.d.
	60	10	0	52	19	0.5	14	4	n.d.
	100	18	0	37	26	0.5	14	4	n.d.
	150	22	0	34	26	0.5	15	3	n.d.
	200	21	0	33	25	0.5	18	3	n.d.
	Granite	23	0.1	36	9	0.6	30	1	n.d.
Profil HP	35	18	0	41	14	1.8	23	3	n.d.
	77	20	0	37	19	1.7	18	4	n.d.
	100	17	0	41	21	1.2	17	3	n.d.
	120	16	0	40	17	0.7	25	2	n.d.
	155	21	0	35	18	0.8	22	3	n.d.
	220	24	0	35	16	1	21	4	n.d.
	Granite	17	0	40	9	0.6	32	1	n.d.
Profil HS	15	7	0	45	27	0.6	17	3	n.d.
	60	4	0.4	44	25	0.3	24	2	n.d.
	150	8	0.2	40	24	0.4	26	3	n.d.
	190	14	0.3	39	32	0.4	11	3	n.d.
	285	4	0.4	46	19	0.3	28	2	n.d.
	Granite	2	0.1	51	29	0.4	15	2	n.d.
Profil CA	30	4	0	57	17	0.6	19	2	n.d.
	65	3	0	56	20	0.8	18	2	n.d.
	135	12	0	40	18	1.3	27	2	n.d.
	175	9	0	44	27	1.3	16	2	n.d.
	225	9	0	43	29	0.9	16	2	n.d.
	Granite	1	0	53	13	0.5	23	10	n.d.
Profil GA	30	4	0	52	26	1.2	0	7	10
	55	3	0	49	28	0.6	0	5	14
	95	2	0	51	27	0.6	0	6	13
	155	0	0	59	26	0.6	0	4	11
	230	1	0	56	25	0.6	0	8	9
	Gneiss	1	0	54	27	0.5	0	3	14

n.d.= non déterminé Ab= albite, An= anorthite, Qz= quartz, Mica=muscovite+séricite, Ap=apatite, Fk=orthose, Hem=hematite, Chl=chlorite, Prof : profondeur.

D)- ESTIMATION DES BILANS ISOVOLUMIQUES

La mobilité des éléments chimiques discutée précédemment ne donne pas la quantité d'éléments libérés au cours de l'altération des minéraux primaires car elle ne fait pas appel aux stocks de chaque élément dans la roche. Or, il est important de relier la mobilité de chaque élément chimique aux réserves de la roche. Cette notion de disponibilité des réserves minérales et du potentiel de mobilisation est la clef de la compréhension de la dynamique de chaque élément chimique au cours de l'altération supergène. Ainsi, par exemple même si dans le cas du bassin du Strengbach, le calcium est lessivé à 100 %, le fait que sa teneur dans le granite soit très faible (0.4 g d'oxyde CaO pour 100g de roche totale) limite la quantité libérable par altération chimique.

Les bilans chimiques d'altération sont ainsi calculés à partir des variations des réserves en éléments chimiques des terres fines le long des profils d'altération en tenant compte de leurs épaisseurs et de leurs âges. D'après les études des formations superficielles (Cf. paragraphe ci-dessus), on a retenu que les profils d'altération sont d'âge quaternaire et que la couverture pédologique *sensu-lato* (sols et arènes) à une épaisseur d'environ 3 m en moyenne en utilisant les bilans annuels de silice calculés par PROBST et al. (1992a), et en supposant que la dynamique d'altération est restée la même, en particulier pour la silice. Ainsi, connaissant les quantités de pertes à des profondeurs connues, on a pu déterminer l'âge des profils. Ce mode de calcul nous a permis de déterminer un âge de 10000 ans. Cette âge nous est apparu vraisemblable car RIGHI et MEUNIER (1991) ont estimé un âge de l'ordre de 15000 ans pour un sol montagnard similaire dans le Massif Central.

Ainsi, connaissant l'âge et les quantités de pertes en chaque élément, on a pu calculer des bilans d'altération des éléments chimiques (*Tab. 9*).

Tableau 9- Bilans d'altération moyens en $Kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans le sol et dans l'arène des profils du bassin versant du Strengbach.

	Si	Al	Mg	Fe	Mn	Na	K	P	Ca
Sol									
BF	-30. 2	-4.2	0	-0.4	0	-1.6	-1.6	0	-0.3
VS	-30.2	-4.4	0	+0.3	0	-1.5	-2.6	-0.1	-0.2
HP	-32.1	-4.2	-0.4	+0.4	0	-0.8	-2.7	0	-0.1
HS	-31.2	-3.7	-0.1	0	0	0	-2.4	0	0
CA	-30.3	-4.2	-0.1	-0.3		0	-2.5	0	-0.2
GA	-32.7	-7.9	-0.4	-0.2	0	0	-2.8	0	0
Arène									
BF	-23.5	-3.6	0	-0.3	0	-1.6	-1.4	0	-0.2
VS	-26.4	-1.5	0	+0.3	0	-1	-1.8	-0.1	-0.2
HP	-25.2	-4.2	0	+0.6	0	0	-1.2	0	0
HS	-25.4	-1.7	0	-0.1	0	-0.2	-1.9	0	0
CA	-26.3	-1.7	0	-0.2	0	+0.4	-1.5	0	0
GA	-27.5	-6.6	-0.4	+0.4	0	0	-2.2	0	0
Bilan*	34	n.d.	6.6	n.d	n.d.	9.9	8.4	n.d.	32.2

* Bilan hydrochimique à l'échelle du bassin versant (PROBST et al., 1992a); n.d, non déterminé

Ces bilans d'altération calculés à partir des pertes et gains en éléments déduits des analyses chimiques sont très différents de ceux calculés par les bilans hydrochimiques entrées-sorties à l'échelle du bassin versant (PROBST et al., 1992a), à l'exception de la silice. En effet, celle-ci présente sensiblement les mêmes bilans d'altération calculés par les deux approches. En revanche, tous les cations basiques (calcium, sodium, magnésium et potassium) présentent des bilans d'altération calculés très faibles dans ces profils par rapport à ceux déterminés par PROBST et al. (1992a). Cette incohérence entre les évaluations des bilans de la silice et celles des autres éléments chimiques, évaluations données par les deux approches précédemment exposées, montre clairement que si la silice est essentiellement d'origine lithique les autres éléments (calcium, magnésium et potassium) sont fortement impliqués dans les cycles

biogéochimiques de ce bassin. Les bilans d'altération du sodium que nous avons calculés sont très faibles, si l'on considère que l'altération de l'albite est la principale source de silice et de sodium dans le bassin. Les bilans d'aluminium montrent des pertes allant de 1 à 7 $Kg.ha^{-1}.an^{-1}$; pourtant ce dernier n'est trouvé en solution qu'en traces dans le ruisseau. Toutefois, l'aluminium peut être exporté hors du bassin sous forme particulaire (illites).

Cette méthode de calcul des bilans d'altération sera comparée à d'autres méthodes de calcul développées dans le chapitre VI.

E)- ÉTUDE DU COMPLEXE D'ÉCHANGE DE LA TERRE FINE DE L'ARÈNE

Les dépôts atmosphériques acides apportés aux écosystèmes forestiers affectent l'altération des minéraux et l'état de saturation du complexe d'échange dans les sols et les arènes (REUSS et JOHNSON, 1986; SVERDRUP, 1990; JOHNSON et LINDBERG, 1992). Les horizons de surface, riches en matière organique, tamponnent une partie importante de l'acidité, mais ils sont incapables de retenir les anions d'acides forts (SO_4^{2-}et NO_3^-) (JAMES et RHIA 1986). Ces anions seront également retenus par le complexe d'échange au même degré que les acides Al^{3+} et H^+. L'augmentation du lessivage des cations des sites échangeables des sols *sensu-lato* par apport de protons atmosphériques associés à de faibles taux de saturation et à des vitesses de libération des cations par altération très limitées, entraîne une augmentation de l'acidité du complexe d'échange et une baisse du flux de cations nutritifs (JOHNSON et al., 1981; REUSS et al., 1987). Connaître les propriétés du complexe d'échange permet ainsi d'évaluer les quantités de nutriments disponibles dans l'écosystème. On peut aussi, remontrer aux propriétés hydrodynamiques des profils d'altération connaissant les caractéristiques du complexe d'échange (MANSELL et al., 1986; PACHEPSKY, 1989; SCHULIN et al., 1989; EVANGELOU et al., 1994).

1)- CARACTÉRISTIQUES DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE

La capacité d'échange correspond à la quantité totale de cations qu'un sol ou un milieu peut adsorber et échanger dans des conditions de pH bien définis, on l'exprime en meq par 100g (LOZET et MATHIEU, 1990). Ces sites échangeables sont essentiellement liés à la présence de charges négatives permanentes à la surface de certains minéraux argileux ou à des charges variables de la matière organique (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1977).

Si la définition de la capacité d'échange est relativement simple, la description théorique des réactions d'échanges est d'une complexité qui dépend à la fois de celle du matériel naturel étudié (sol et arène) et de celle des réactions qui prennent place. Ces réactions hétérogènes sont encore à caractères empiriques déduites des isothermes d'adsorption sur colonnes (BOLAN et al., 1993). Les coefficients d'échanges théoriques sont trop simples et idéaux car la sélectivité d'échange ne dépend pas seulement des éléments mis en jeux dans l'échange, mais aussi de la présence ou non des autres espèces aqueuses dans les solutions et des caractéristiques physico-chimiques de ces solutions (VERBURG et BAVEYE, 1994).

Particulièrement, dans les sols forestiers soumis aux dépôts atmosphériques acides, l'introduction des acides forts en quantités importantes dans le système naturel entraînera des perturbations des phénomènes d'échanges. JOHNSON et al. (1986) ont montré que la pollution atmosphérique acide entraîne une augmentation de la force ionique des eaux des précipitations. Cette augmentation importante de la force ionique est considérée comme responsable de la désaturation du complexe d'échange (COSBY et al., 1985; PACES, 1986; REUSS et JOHNSON, 1986, REUSS et al., 1987; FROGNER, 1990, SVERDRUP et WARFVINGE, 1993; DAMBRINE et al., 1995). Par ailleurs, l'acidité introduite dans le système entraîne des modifications profondes de la chimie des solutions de sol qui deviennent particulièrement riches en cations acides (H^+ et Al^{3+}). Ces cations acides rentrent alors en compétition avec les bases échangeables présentes sur le complexe échange de la terre fine.

Les mécanismes concernant les réactions d'échange sont très complexes et les réflexions sur les dynamiques et les processus réels d'échanges dans les conditions naturelles demeurent encore mal connus.

Dans notre cas d'étude, l'acidité des solutions de sol est très marquée (DAMBRINE et al., 1995) en particulier en relation avec des apports atmosphériques importants (PROBST et al., 1991). Le complexe d'échange des sols *sensu-stricto* est très désaturé. Dans ce contexte, il nous est paru important de suivre les caractéristiques du complexe d'échange dans l'arène où l'acidité incidente est principalement neutralisée. On suivra particulièrement les variations du complexe d'échange dans l'arène, celles des sols sont étudiés par FICHTER (thèse en préparation, INRA de Nancy). On a pris quelques points comme référence du sol.

2)- VARIATION DES CHARGES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

La fixation des cations basiques dans la terre fine dépend de l'existence des charges négatives en présence. Ces charges peuvent être évaluées en comparant le pH de terre fine dans l'eau (pH_{eau}) et dans du KCl normal (pH_{KCl}). Ainsi, lorsque cette différence entre le pH_{eau} et le pH_{KCl} est négative, ce sont les charges négatives des argiles et de la matière organique qui sont prépondérantes sur les charges positives des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium (BARTOLI et al., 1986).

Dans le bassin du Strengbach, tous les profils montrent une prédominance des charges négatives. L'importance de ces dernières suit la carte des sols du bassin. En effet, le sol podzolique (VS), le sol brun ocreux colluvial (CA et BF) et le sol brun acide sur gneiss montrent une augmentation des charges négatives, particulièrement dans l'horizon B. Par contre, le sol podzolique humifère (HP) et le sol ocre podzolique (GA) présentent des charges négatives constantes. Dans les arènes, la présence des argiles dans les horizons profonds détiennent l'essentiel des charges négatives. En revanche, malgré l'augmentation de la proportion d'argiles dans les horizons de surfaces du sol, les charges négatives libres sont relativement faibles. Ce blocage est peut-être dû à une saturation du complexe d'échange par l'aluminium et les protons. Cette simple mesure de pH nous donne une indication de l'état de blocage des argiles par les oxydes de fer et d'aluminium. On remarque ainsi que le complexe d'échange des arènes des profils VS et CA développe relativement plus de charges négatives que celui des arènes des profils BF, HP, et HS. Pour compléter ces observations, une étude minéralogique et géochimique des argiles de ces profils d'altération est réalisée au paragraphe ci-dessous.

3)- MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE

La capacité d'échange sur le bassin versant du Strengbach a été déterminée suivant la méthode d'ESPIAU et PEYRONNEL (1976) modifiée. Une prise de 5 g de terre fine (<2 mm) séchée à 30 °C est dispersée dans 50 ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1N; après agitation rotative pendant une heure, le surnageant est récupéré par centrifugation. Le culot est à nouveau dispersé dans 50 ml de solution d'acétate d'ammonium. Dans les 100 ml de la solution récupérée, on dose les cations Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+} et K^{+} ainsi que Al^{3+} et H^{+}. On précise que cette détermination rend compte de la réserve en base potentiellement libérable pour le rapport eau-terre fine et pour la force ionique de la solution d'échange que l'on a choisi dans cette étude; ces conditions sont pratiquement irréalisables dans les milieux naturels.

4)- VARIATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DANS LES PROFILS D'ALTÉRATION

Dans le bassin du Strengbach, l'évolution de la somme des bases échangeables ($S = Na^{+}+Ca^{2+}+Mg^{2+}+K^{+}$) est pratiquement constante le long de tous les profils (*fig. 26*); elle est très faible par rapport à l'acidité échangeable (Al^{3+} et H^{+}), dominée par Al^{3+} qui occupe l'essentiel des sites échangeables (*fig. 26*). Dans les profils HS et CA, la teneur en Al^{3+} échangeable est relativement plus importante (# 10 meq/100g), et augmente dans l'arène de ces profils. En revanche,

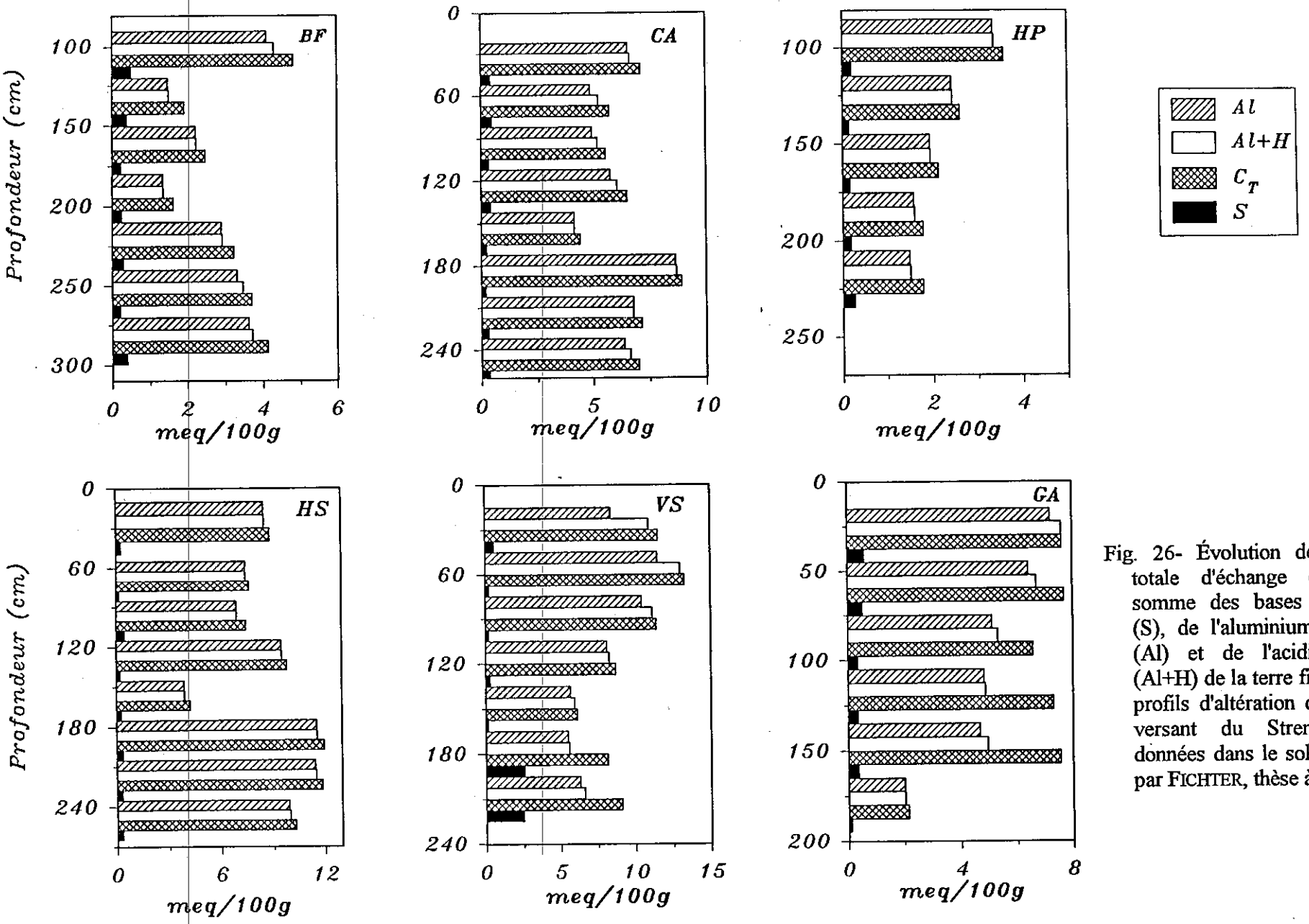


Fig. 26- Évolution de la capacité totale d'échange (C_T), de la somme des bases échangeables (S), de l'aluminium échangeable (Al) et de l'acidité d'échange (Al+H) de la terre fine le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach. (Les données dans le sol sont fournies par FICHTER, thèse à paraître).

les profils VS, GA, et HP présentent des teneurs en Al^{3+} et H^+ relativement plus faibles (# 4 meq/100g) et qui diminuent dans l'arène granitique. La localisation dans le profil de la quantité maximale d'aluminium échangeable varie dans les différents profils. En effet dans le profil VS, l'Al^{3+} échangeable est maximum dans l'horizon B (50 cm), alors que dans les profils CA et HS cette augmentation est déplacée dans l'arène profonde (# 180 cm). Avant de se pencher sur les causes de l'augmentation de l'aluminium dans les arènes des profils (CA et HS), on suivra le taux de saturation et les bases échangeables qui accompagnent cette évolution de l'aluminium sur le complexe d'échange.

5)- ÉVOLUTION DU TAUX DE SATURATION

Le taux de saturation (T) permet d'estimer le pourcentage de saturation en bases (S) par rapport à la capacité d'échange totale (C_T) de la terre fine. Il est défini ainsi :

$$T(\%) = \frac{S}{C_T} \times 100$$

avec :

S = *Somme des bases échangeables;*

C_T = *Capacité d'échange totale.*

Dans le bassin du Strengbach, les taux de saturation sont variables d'un profil à l'autre (*fig. 27*). Ainsi, le taux de saturation augmente en profondeur dans l'arène de manière régulière de 6 à 16 % dans le profil HP, ou d'une façon spectaculaire de 5 à 30 % dans le profil VS. En revanche, dans les autres profils y compris pour celui développé sur les gneiss, les taux de saturation sont relativement constants avec des variations parfois brutales dans certains horizons le long de ces profils (*fig. 27*).

En effet, le long du profil HS, le taux de saturation est très bas (3 %) et constant, à l'exception de deux zones qui ont des taux de saturation relativement forts de 7 à 8 %. De même, le profil CA présente un taux de saturation constant mais légèrement supérieur aux précédents variant autour de 6 %. Toutefois, deux niveaux présentent des taux de saturation qui oscillent de part et d'autre de cette valeur moyenne. Ces variations sont significatives et sont nettement supérieures aux erreurs analytiques. Enfin, dans le profil BF, le taux de saturation est légèrement supérieur aux précédents et oscille autour d'une valeur de 10 %; deux niveaux font exception dans le profil avec un taux de saturation nettement plus important de 15 et 20 %.

Ces résultats montrent que la saturation croissante du haut vers le bas n'est évidente que dans le cas des profils HP et VS; le front de désaturation est localisée vers 150 cm. Les autres profils présentent des évolutions constantes autour d'une valeur approximativement fixe du taux de saturation avec dans quelques horizons un taux de saturation qui diffère de la valeur moyenne de chaque profil parfois avec un écart de 10 % (cas du profil BF).

Dans le cas du profil HS complètement désaturé, les niveaux où le taux de saturation est relativement plus fort, correspondent à des zones épargnées de fortes circulations d'eau (Cf. caractéristiques du profil au chapitre I). Le profil BF en revanche, situé en bas de pente (verrou morainique), possède des taux de saturation relativement plus importants. D'après les études des propriétés hydrodynamiques de deux profils d'altération (BRENDLE, 1992; BIRON, 1994), les fortes circulations hydrodynamiques sont observées sur le profil HS présentant un taux de saturation très faibles. Les observations *in situ* dans ce profil confirment ce lessivage très intense par rapport au profil BF, ayant un taux de saturation assez élevés, l'engorgement en eau a provoqué et a favorisé des conditions réductrices aidant à la formation de taches de rouille du fer (Cf. chapitre I).

Ces variations importantes et brutales des taux de saturation ont été difficiles à interpréter car dans les travaux actuels, on ne s'intéresse pas au suivi de ces variations. Dans la majorité des travaux

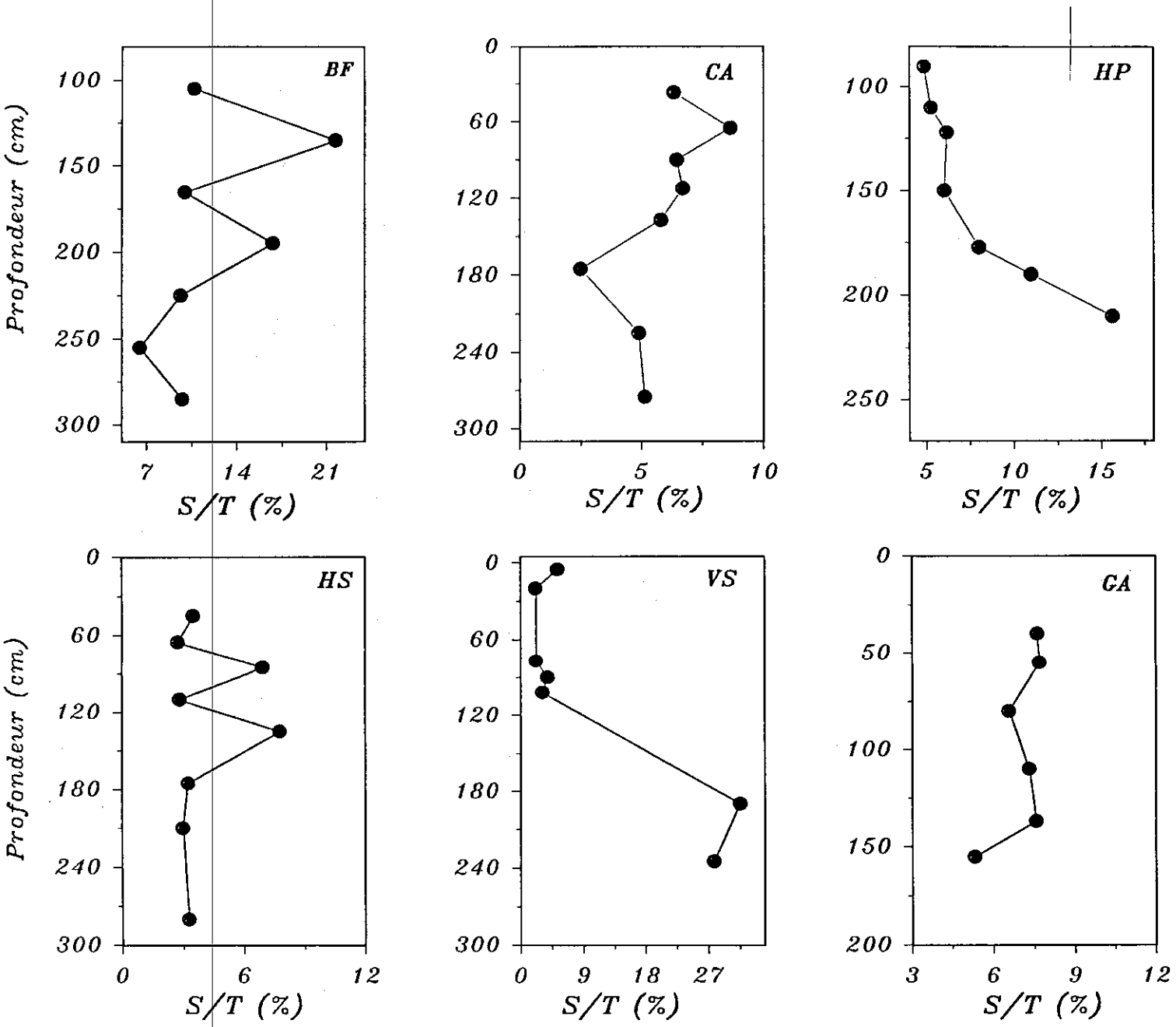


Fig. 27- Évolution du taux de saturation (T) de la terre fine le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach. (Les données du sol sont fournies par FICHTER, thèse à paraître).

on se contente de signaler l'état de saturation. A notre connaissance, seuls, MANSELL et al. (1986) et SCHULIN et al. (1989) ont mentionné la dépendance entre le taux de saturation des sites échangeables et les circulations hydrodynamiques; c'est ce qu'ils ont exprimé par le concept de *l'eau mobile-eau immobile*. Ainsi, les variations des taux de saturation le long des profils d'altération seront étroitement liées aux propriétés hydrodynamiques au sein de ces profils d'altérations. Les sites échangeables seront désaturés lorsqu'ils seront soumis à de fortes circulations des solutions du sol. Ces dernières sont particulièrement acides et riches en aluminium dissous (DAMBRINE et al., 1995). Les taux de saturation de la terre fine sont ainsi une sorte d'estimation indirecte des structures de porosité. Ils indiquent en particulier le rapport des proportions de surfaces entre les micropores et macropores.

Ce concept de *l'eau mobile-eau immobile* semble bien se vérifier dans le bassin du Strengbach, car les conductivités hydrodynamiques déterminées par BRENDLE (1992) et BIRON (1994) sont rapides dans tout le bassin versant, notamment dans les profils HS, et CA qui présentent des complexes d'échange très désaturés.

Dans cette étude, l'absence de neutralisation des solutions de surface dans le sols est liée à des taux de saturation très bas en relation avec une roche-mère très pauvre en bases. La dominance des macropores au sein de la terre fine des profils d'altération favorise les fortes circulations d'eau qui contribuent à maintenir un état de désaturation important. Il est intéressant de suivre l'évolution du comportement géochimique des cations basiques (Na, K, Ca, Mg) et de l'acidité d'échange (Al^{3+} et H^+) sous ces conditions hydrodynamiques différentes.

6)- SPÉCIATION DES BASES ÉCHANGEABLES

Le rôle le plus important joué par le complexe d'échange est la rétention de cations basiques qui constituent l'essentiel des éléments nutritifs utilisés par les plantes. Or, l'affinité des différentes bases pour les sites échangeables dépend de plusieurs facteurs; ainsi, le rayon ionique, la valence, la sphère d'hydratation et la force ionique sont les principaux paramètres qui contrôlent l'adsorption différentielle et compétitive de ces cations basiques (SHOTYK et STEINMANN, 1994). Les réactions d'échanges influencent la distribution des espèces aqueuses entre les solutions du sol et les phases adsorbantes; en conséquence, la mobilité des espèces sera plus au moins liée au complexe d'échange dans les profils d'altération (GASTON et SELIM, 1990).

Dans le bassin versant du Strengbach, l'analyse des différentes espèces de cations du complexe d'échange de la terre fine dans tous les profils d'altération (*fig. 28*) montre que la quantité de chaque base échangeable est très faible; elles ne dépassent pas 0.2 à 0.3 meq/100g de terre fine dans tous les profils à l'exception du profil VS. Ce dernier présente une augmentation nette du calcium et du magnésium qui atteignent des valeurs de 1.5 à 2 meq/100g à la base du profil (<180 cm). Rappelons ici que c'est le seul profil où l'on ait atteint le substratum granitique lors des prélèvements. Le potassium domine généralement les bases échangeables le long des profils d'altération. En effet, dans ces sols micacés (>50% d'illites; Cf. paragraphe des argiles) une partie du potassium de structures peut être extraite par échange (NOMMIK and VAHTRS, 1982, BOUABID et al., 1991).

L'évolution des bases le long des profils d'altération est très variable. Le long des profils CA et BF et dans l'arène du profil HP, le potassium domine les bases échangeables, suivi du calcium qui se trouve en quantités légèrement plus importantes dans les horizons de surface. Le sodium domine les bases échangeables entre 100 et 200 cm dans le profil BF alors que dans le profil VS, il atteint des valeurs échangeables très importantes de 0.5 à 1 meq/100g (valeur la plus forte de sodium échangeable enregistrée sur le bassin).

Ensuite, nous avons suivi l'évolution de ces bases échangeables en relation avec l'acidité des solutions, représentée ici par l'aluminium échangeable. Ainsi, dans le profil VS, l'augmentation du calcium et du magnésium correspond à l'accroissement brutal du taux de saturation que nous avons observé (*fig. 27*), l'aluminium échangeable quant à lui est resté constant. Ce n'est pas le cas du profil

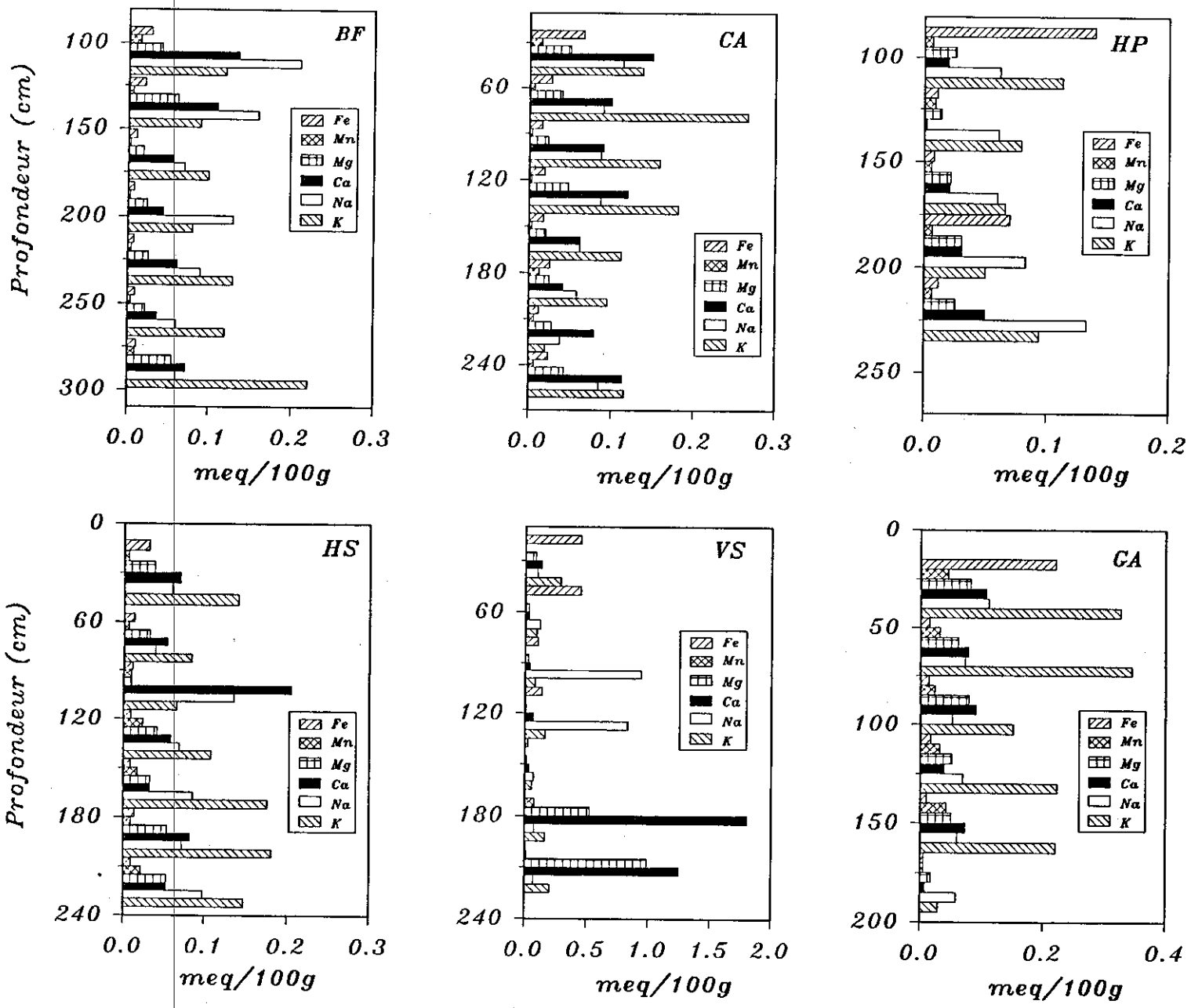


Fig. 28- Évolutions des teneurs bases échangeables de la terre fine le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach. (Les données du sol sont fournies par FICHTER, thèse à paraître).

HP où l'augmentation régulière du taux de saturation correspond à une diminution régulière de l'aluminium qui passe de 3.7 à 1.6 meq/100g, alors que les bases échangeables sont restées constantes. Le profil HS, qui est le plus désaturé, est caractérisé par la teneur la plus élevée en aluminium échangeable; en effet les deux niveaux d'augmentation du taux de saturation observés (*fig. 27*) correspondent à une chute importante de la teneur en aluminium échangeable et à un enrichissement relatif en bases échangeables, essentiellement en calcium. Dans le profil CA, le niveau de diminution du taux de saturation correspond aussi à une augmentation de l'aluminium échangeable.

Ces observations confirment notre interprétation des fluctuations du complexe d'échange par les variations hydrodynamiques car les zones désaturées correspondent bien à une augmentation de l'aluminium échangeable. Ce dernier est apporté par les solutions acides, et fixé de préférence sur le complexe d'échange dont la quantité de bases échangeables est indifférente de la quantité d'aluminium fixée. On note essentiellement une augmentation du sodium et du calcium dans les horizons de surfaces (< 100 cm). Ensuite entre 100 et 200 cm, le calcium échangeable diminue et en même temps le sodium est maintenu. Enfin, dans les horizons profonds (> 200 cm) le sodium continue à diminuer à l'exception du profil HP où il a augmenté, alors que le calcium échangeable augmente vers le bas de tous les profils.

L'évolution des caractéristiques géochimiques du complexe d'échange le long des profils d'altération dépend essentiellement des types d'échantillonnages et de leurs structures de porosité qui déterminent des régimes d'écoulements hydrodynamiques distincts.

De plus, l'échange entre les cations basiques et les protons et l'aluminium n'est pas aussi évident comme bien suggéré dans de nombreuses études des phénomènes d'acidifications. La régénération du complexe d'échange en cations est bien nette dans les horizons de surface par les apports atmosphériques principalement Ca et Na. En revanche, en profondeur, c'est l'altération des minéraux primaires qui fournit ces cations basiques. Ainsi, le calcium et le magnésium sont les principaux cations apportés par altération. L'augmentation de l'aluminium échangeable dans les arènes des profils CA et HS est directement liée aux propriétés hydrodynamiques de ces profils où les circulations des solutions de sols acides atteignent les arènes profondes.

7)- ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES SULFATES

Les études des phénomènes d'échanges dans les profils d'altération s'intéressent essentiellement à l'adsorption des cations basiques sur les charges négatives. En effet, la neutralisation de l'acidité des apports atmosphériques par échange est principalement liée à la fixation de l'acidité sur le complexe d'échange. Toutefois, la rétention des anions d'acides forts associés se produit parfois de façon non négligeable. Cette rétention d'anions, particulièrement de sulfates, constitue un puits important des protons et d'aluminium (SINGH, 1984a; FULLER et al., 1985). L'adsorption des sulfates est essentiellement due à la présence des charges positives des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium et aussi de la matière organique. Au niveau du bassin versant du Strengbach, la rétention des anions d'acides forts correspond à 0.12 $Kmoles.ha^{-1}.an^{-1}$ de protons retenus dans le bassin, alors que l'altération et l'échange de cations représente 2.8 $Kmoles.ha^{-1}.an^{-1}$ (PROBST et al., 1995a).

Dans le bassin versant du Strengbach, les sulfates sont uniquement d'origine atmosphérique (PROBST et al., 1990a; 1992a). Le granite du substratum ne contient pas de sulfures et la teneur en sulfates dans la terre fine est faible; elle ne dépasse pas 1g de SO_4^{2-} pour 100 g de terre fine. Ces teneurs en sulfates ne peuvent pas expliquer les quantités de SO_4^{2-} exportées calculées pour les bilans hydrogéochimiques (PROBST et al., 1992a) qui sont de l'ordre de 10 $Kg.an^{-1}.ha^{-1}$.

Cette exportation de sulfates atmosphériques hors du bassin versant sur ce type de substratum n'est pas une règle générale. Elle suppose une rétention momentanée dans ce bassin et des exportations ou stockages successifs qui semblent liés aux conditions hydrodynamiques et aux variations des apports atmosphériques (PROBST et al., 1995a). LELONG et al. (1989) rapportent en effet que les sulfates sont stockés dans le bassin versant du Mont Lozère qui est du même type que le bassin versant du Strengbach. Les sulfates peuvent être retenus suite à la formation des minéraux alumino-sulfatés : la basalunite ($Al_4(OH)_{10}SO_4$, l'alunite ($KAl_3(OH)_6SO_4$) ou la jurbanite ($Al(OH)SO_4$

$5H_2O$) (REUSS et JOHNSON, 1986) ou encore du gypse (VANCE et DAVID, 1991). Or, les solutions des sols sont souvent en sous-saturation par rapport à ces minéraux. Notons aussi que les liguants organiques, compétitifs avec les ions $SO4^{2-}$ sur les sites d'adsorption, peuvent entraîner un lessivage des sulfates.

Dans le bassin versant du Strengbach, les teneurs en matière organique dans les profils d'altération sont très faibles; elles sont comprises entre 5 et 10% dans le sol (BRENDLE, 1992) et inférieur à 2% dans les arènes. Malgré ces teneurs très faibles en matière organique, le sulfate semble jusqu'ici exporté hors du bassin, particulièrement lors des années les plus humides. D'autre part, PROBST et al. (1988) montrent qu'il existe une corrélation positive entre l'exportation du sulfate et du calcium, ce qui permet de penser que la mobilisation du calcium pourrait être contrôlée par un processus d'échange et non par l'altération.

III)- CARACTÉRISATION DE LA FRACTION ARGILEUSE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

L'étude et la caractérisation des minéraux argileux a occupé une place très importante dès les tous premiers travaux de l'étude de l'altération météorique (LELONG et MILLOT, 1966; MILLOT, 1964; JACKSON, 1965; PÉDRO, 1966b). Les premières études de ces phyllosilicates ont commencé par leur identification à l'aide de la diffraction par les rayons X (DRX) (BROWN, 1953; GRIM R.E. (1953); LUCAS et al., 1959; BROWN, 1961; LUCAS et JEHL, 1961; LUCAS (1962); CAILLÈRE S et HÉNIN S. (1963); BRINDLEY et BROWN, 1980; CAILLÈRE et al., 1982). Aujourd'hui, les études s'intéressent à ces minéraux complexes en vue de retracer leurs modes de formation et de définir les paramètres physico-chimiques qui contrôlent leur stabilité.

Depuis longtemps, les couvertures pédologiques constituent pour les géochimistes des modèles naturels de la dégradation des minéraux primaires en minéraux secondaires argileux (MILLOT, 1964; TARDY, 1969; PAQUET, 1970; DEJOU et al., 1977; DOUGLAS, 1982; TETTENHORST et al., 1990; BOURGEON, 1991; EGACHIRA, 1992; KITAGAWA et MATSUDA, 1992; AOUDJIT, 1993; EL GH'MARI et al., 1994). L'analyse des minéraux argileux, dans les arènes et les sols renseigne sur les processus globaux des transformations des minéraux primaires en phases secondaires. La formation des minéraux argileux conditionnée par les paramètres physico-chimiques du milieu où elle se produit (drainage, pluviosité, température, ...), peut avoir lieu au sein des minéraux (TARDY, 1969; TARDY et al., 1969; MEUNIER, 1980; BANFIELD et EGGLETON, 1988 et 1990) ou bien dans les structures de porosité (EISENKOPF, 1983). Toutefois, ces microsystèmes d'altération sont très difficiles à caractériser.

A)- GENÈSE DES MINÉRAUX ARGILEUX

La formation des minéraux argileux dans les profils d'altération est gouvernée par deux processus majeurs :

- la ***néoformation*** qui est la genèse des minéraux argileux à partir des ions en solutions;
- la ***transformation*** qui consiste en une dégradation des minéraux primaires phylliteux et une organisation des minéraux phylliteux secondaires, accompagnée par une restructuration du réseau silicaté.

La première de ces voies de formation des argiles est très étudiée actuellement; l'analyse des processus de néoformation ayant évolué de ce fait parallèlement aux progrès réalisés dans les domaines thermodynamiques (par exemple HELGESON et al, 1970; FRITZ, 1975; 1981; WOLERY, 1979; WARREN et RANSOM, 1992; RANSOM et HELGESON, 1992). La formation des argiles par transformation des phyllosilicates est aussi l'objet d'études à la fois dans le milieu naturel (HATTON et al., 1987; RANGER et al., 1991; EGACHIRA, 1992; EGACHIRA et MATSUDA, 1992; RAMPAZO et BLUM, 1992) et au laboratoire (GARBU et al., 1987; ACKER et BRICKER, 1992; TURPAULT et TROTTIGNON, 1994) mais leur étude n'a pas bénéficié jusqu'à présent des progrès des modélisations thermodynamiques, car les théories descriptives de ces phénomènes de transformation restent très complexes à mettre en équations.

La compréhension des processus de transformation et de néoformation des minéraux argileux nécessite au départ une bonne caractérisation chimique et cristallographique de chaque type d'argile. Or aujourd'hui, on sait que les compositions chimiques d'une même famille d'argile sont très variables (LARQUÉ, 1972; DUPLAY, 1989). C'est ainsi qu'il est apparu important de proposer une précision des critères de définition de chaque type d'argiles (VALI et al., 1994).

B)- CRITÈRES DE DÉFINITION DES MINÉRAUX ARGILEUX

La modélisation des réactions géochimiques des transformations des minéraux primaires en phases secondaires à l'aide des modèles géochimiques est confrontée au problème de la détermination des constantes thermodynamiques de ces phases secondaires. En effet, ces coefficients thermodynamiques sont directement calculés à partir des compositions chimiques des phases argileuses. Du fait de la complexité de la chimie des minéraux argileux, FRITZ (1981 et 1985), TARDY et FRITZ (1981) et TARDY et al., (1981 et 1987) ont traité ces composés comme des solutions solides de 4 à 36 pôles minéralogiques purs pour introduire cette diversité dans les compositions chimiques.

Cette théorie qui traite les argiles comme des solutions solides est confrontée aux analyses chimiques réelles des minéraux argileux déterminées par des analyses ponctuelles semi-quantitatives au microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (STEM). Or, les variations observées sur ces analyses nécessitent la définition des domaines distincts de stabilité pour chaque type d'argile. YODER et EUGSTER (1955) ont introduit des diagrammes de charges; en utilisant ce même type de représentation, LARQUÉ (1972) a constaté que les analyses moyennes des argiles citées dans la littérature, regroupées par type d'argile, présentent des variations très importantes. D'autres auteurs comme WEAVER et POLLARD (1975), BAILEY et al. (1984 et 1986) et KÖSTER (1986) ont amélioré la délimitation des champs des différents types d'argiles dans ces triangles de charges; mais cette délimitation est loin d'être satisfaisante car une étude plus récente de DUPLAY (1989) montre que les limites des champs des différents types d'argile dépassent souvent les limites proposées par ces auteurs. On est donc confronté à un problème crucial à propos de la définition exacte des compositions chimiques des minéraux argileux et de celles des gammes de variations tolérées pour chaque type d'argile analysée.

De plus, à côté de ces phases monominérales, on connaît des édifices mixtes à deux pôles minéralogiques purs. Par exemple, des édifices de type 'illite-vermiculite' et 'chlorite-smectite' (LUCAS; 1962; BALTTER et al., 1973; CHEVALIER et BECH, 1990), 'illite-smectite' (WEAVER, 1956; MATSUDA et HENMI, 1983; MATSUDA, 1984) ou 'kaolinite-smectite' (WIEWIORA et JACKSON, 1955; LUCAS et al., 1975) sont observés. Ces minéraux complexes sont interprétés comme des phases transitoires entre les deux pôles minéralogiques qui les constituent; ils sont communément appelés 'des interstratifiés'. Les observations au microscope électronique à transmission (STEM) ont contribué de façon très importante à la compréhension de la nature de ces associations minéralogiques. Sur des coupes ultraminces, on a mis en évidence des discontinuités cristallographiques qui correspondent à des feuillets d'espèces argileuses différentes (BANFIELD et EGGLETON, 1990; SRODON et al., 1990; AMONRIC et OLIVES, 1991; BARONNET, 1992).

Les interstratifiés constituent donc une réalité minéralogique confortée par les observations au STEM, en particulier les interstratifiés illite-smectite. Les études menées sur ces interstratifiés révèlent une incompatibilité entre les analyses chimiques (SRODON et al., 1992) et les calculs thermodynamiques (RANSOM et HELGESON, 1992). Cette incompatibilité remet en question la réalité des interstratifiés comme phases minéralogiques. Certains auteurs (MACKINNON, 1987; PEACOR, 1992; WARREN et RANSOM, 1992; VALI et al., 1993) indiquent que la présence d'impuretés associées aux argiles limite la précision des analyses chimiques. NADEAU et al. (1984) et SRODON et al., (1992) proposent que la caractérisation des interstratifiés soit basée essentiellement sur la diffraction (RX) et sur les mesures des épaisseurs des feuillets au STEM; alors que RANSOM et HELGESON (1989) proposent que la définition des phases argileuses soit basée à la fois sur les critères minéralogiques et chimiques.

Ainsi, est-il permis de se demander si les variations des compositions chimiques des phases argileuses reflètent bien des variations des paramètres physico-chimiques des microsystèmes de formation ou si elles sont simplement représentatives de variations statistiques des analyses chimiques?

Enfin, les analyses chimiques et cristallographiques des minéraux argileux ne doivent pas être dissociées des caractéristiques physico-chimiques de leurs milieux de formation, surtout lorsqu'il s'agit de microsystèmes différents (TARDY, 1969; MEUNIER, 1980). En effet, les compositions chimiques des minéraux argileux, en particulier les remplissages octaédriques, dépendent des paramètres physico-chimiques de leurs milieux de formation (PAQUET et al., 1983; DUPLAY, 1989), mais également de la disponibilité des éléments chimiques dans ces milieux de formation de ces argiles.

Cette esquisse permet de se rendre compte des difficultés de la définition et de la caractérisation chimique et thermodynamique des minéraux argileux .

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des minéraux argileux rencontrés sur le bassin versant du Strengbach. En effet, l'étude des minéraux argileux nous est apparue indispensable pour caractériser les processus d'altération en cours dans ce milieu où circulent des solutions acides. De cette manière, la caractérisation précise des minéraux argileux présents dans les profils d'altération devrait nous permettre par la suite d'écrire les réactions chimiques de transformation des différents minéraux primaires en phases secondaires. Ces réactions sont à la base des déterminations des bilans d'altération (VELBEL, 1985). Or, dans la plupart des études actuelles, ces réactions d'altération sont définies suivant des cas théoriques de transformations des minéraux primaires en phases secondaires, souvent sans préjuger précisément des types d'argile réellement présents dans les profils d'altération.

D'après les études des bilans hydrochimiques réalisés par PROBST et al., (1990a et 1992a), il est apparu qu'une part importante de cations basiques (surtout Ca) était exportée en solution hors du bassin du Strengbach. Cette exportation a été mise en relation avec la neutralisation des protons atmosphériques incidents par des processus d'altération et d'échanges, surtout efficaces dans l'arène granitique.

Dans ce contexte, il était fondamental après avoir étudié les caractéristiques pétrographiques et pétrophysiques du substratum de ce bassin, de nous intéresser à la caractérisation des phases secondaires présentes en particulier dans l'arène granitique. C'est donc principalement cette partie que nous étudierons ici, les argiles de la partie du sol *sensu stricto* étant étudiées par FICHTER (thèse en préparation, INRA de Nancy).

l'étude des minéraux argileux du bassin versant du Strengbach est présentée de la façon suivante: Dans un premier temps, les minéraux argileux sont caractérisés par diffraction aux rayons X, puis par type morphologique sous le microscope électronique à transmission (MET); les compositions chimiques de ces phases argileuses sont déterminées par des analyses ponctuelles au STEM. Puis, l'estimation de la composition semi-quantitative des minéraux argileux, ainsi que la caractérisation des types minéralogiques d'argiles notamment les interstratifiés sont réalisées à l'aide du modèle NEWMOD de REYNOLDS (1985). Enfin, les domaines de stabilité de ces phases argileuses sont précisés grâce à des diagrammes de stabilité thermodynamique.

C)- ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

1)- MÉTHODOLOGIE

Le diffractomètre utilisé est équipé d'un tube à anode de cuivre. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés soit sur une table traçante XY, soit sur un ordinateur PDPXI faisant appel à un logiciel de traitement (APD 1730). Chaque échantillon a donné lieu à quatre types d'enregistrements classiques:

- Normal (N), les lames d'argiles sont séchées à température ambiante à l'air libre sans traitement ;
- Chauffage (Ch), les lames d'argiles sont chauffées pendant 4 heures à 490°C; cette température entraîne la destruction de la kaolinite et la fermeture de la vermiculite en respectant la chlorite (LUCAS et JEHL, 1961).
- Glycol (G), les lames d'argiles sont placées une nuit dans un dessicateur en atmosphère d'éthylène glycol; ce traitement est spécifique pour faire "gonfler" les minéraux argileux de la famille des smectites.
- Hydrazine (H), spécifique de la détermination de la kaolinite (WADA et WAMADA, 1968). Les lames d'agiles sont placées une nuit dans un dessicateur en atmosphère d'hydrazine-monohydrate.

Dans certains cas, des traitements spécifiques dont nous parlerons en temps utile, ont été appliqués aux argiles avant la confection des lames d'argiles orientées. Les procédures et les modalités de ces

prétraitements sont détaillées dans la note technique (LARQUÉ et WEBER, 1978) du Centre de Géochimie de la Surface.

2)- MINÉRAUX ARGILEUX DE LA TERRE FINE DES PROFILS D'ALTÉRATION

La DRX est réalisée sur des lames de pâtes orientées de la fraction granulométrique inférieure à 2 µm. Cette fraction est extraite des échantillons de sols et d'arènes dispersés dans de l'eau distillée par sédimentation. On précise que chaque échantillon de terre fine prélevé couvre un rayon de 10 cm. Les études de DRX ont été effectuées systématiquement le long des arènes des différents profils, avec des échantillons de référence dans le sol.

Dans l'étude qui suit, les diagrammes de DRX sont choisis à partir de séries d'analyses des échantillons représentatifs pour illustration.

Dans un premier temps, seule la matière organique des argiles est détruite par H_2O_2. Il faut noter que la qualité des diffractogrammes RX est variable d'un profil à l'autre dans le bassin. Le long de tous les profils, on distingue l'illite (10 Å), et des traces de kaolinite (10.5 Å à l'hydrazine) et de chlorite (14 Å au chauffage). Les minéraux gonflants (16-17Å au glycol) sont identifiés dans les profils VS, CA et HS, alors que dans les profils BF et HP, ils n'apparaissent pas (*fig. 29 a, b et c*).

En 1969, HETIER et TARDY avaient signalé la présence, dans des sols vosgiens, d'intergrades alumineux dans la vermiculite, la smectite et la chlorite. Pour mettre en évidence la présence éventuelle de ces phases, un traitement au citrate de sodium (TAMURA, 1957) a été appliqué à la fraction argileuse. Ce traitement spécifique consiste à évacuer les hydroxydes d'aluminium et de fer en position interfoliaire qui bloquent les feuillets des argiles rendant inefficace les traitements classiques de la détermination des argiles. Il consiste en une attaque au citrate de sodium à 80 °C pendant une heure. Outre le but recherché, extraction des hydroxydes de fer et d'aluminium des espaces interfoliaires, ce traitement provoque leur saturation en sodium de sorte que pour faciliter la détermination des smectites aux DRX, on a réalisé un échange $CaCl_2$. On désignera, par la suite, le traitement au citrate de sodium suivi par l'échange au calcium par : 'Citrate+Ca'.

De fait, nous avons constaté que suite à ce traitement 'Citrate+Ca', les argiles traitées, bloquées auparavant par les hydroxydes en positions interfoliaires, passent à 17 Å après glycolage : la fraction argileuse contient donc des minéraux argileux gonflants (*fig. 30a, b et c*). On retrouve le même cortège minéralogique dans tous les profils sur granite mais pas dans le profil sur gneiss. La fraction argileuse dans les profils sur granite est composée des minéraux suivants :

- la kaolinite en trace dans tous ces profils étudiés; elle est caractérisée par un pic à environ 7,15Å. au normal qui passe à 10.5 Å après traitement à l'hydrazine ;
- la chlorite également en trace, est caractérisée par un pic à environ 7.05 et surtout un pic à 14Å qui ne disparaît pas après chauffage à 490°C.
- l'illite en proportion importante, est caractérisée par un pic à 10 Å inchangé à tous les traitements ;
- les argiles "gonflantes" en proportion aussi importante que les illites, sont caractérisées par un déplacement de leur pic vers 17Å après traitement à l'éthylène glycol.

En fait dans ces profils, ce dernier traitement est inefficace car nous avons affaire à des intergrades. Cependant, un traitement préalable au citrate de sodium permet à ces argiles de réagir à l'éthylène glycol. Dans cette catégorie sont regroupés différents minéraux : smectite ou différents interstratifiés à feuillets smectitiques qui sont étudiés de façon spécifique dans un paragraphe suivant. Il faut noter que la présence de tels minéraux "gonflants" est inhabituelle si on se réfère aux travaux de BAIN et al. (1990 et 1993) BAIN et FRASER (1994), et CALVO et MACIAS (1993) menés sur des profils d'altération dans les mêmes conditions acides.

Le profil sur gneiss ne renferme pas de minéraux "gonflants". La kaolinite n'est présente qu'en très faibles proportions, la chlorite est un peu plus abondante. L'illite est le minéral argileux essentiel dans la terre fine de ce profil.

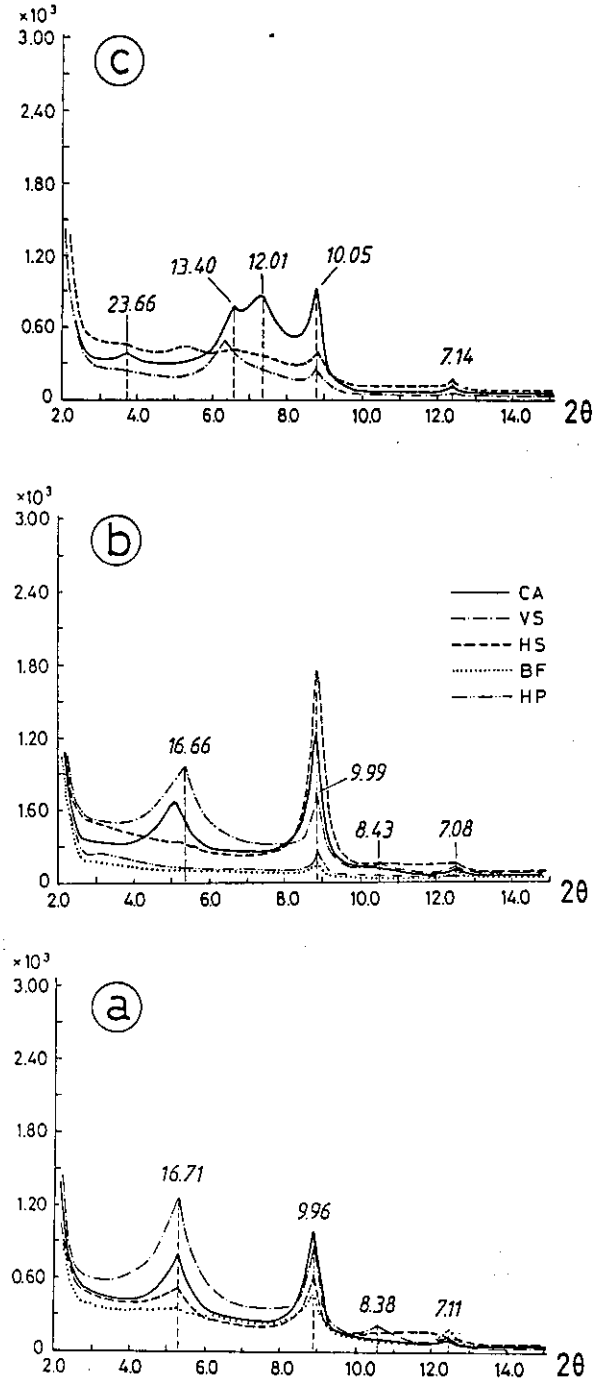


Fig. 29- Diffractogrammes RX -préparation glycolée- des argiles non traitées des arènes (a, b) et à titre comparatif dans le sol (c).
c- 15 cm
b- 150 cm
a- 250 cm

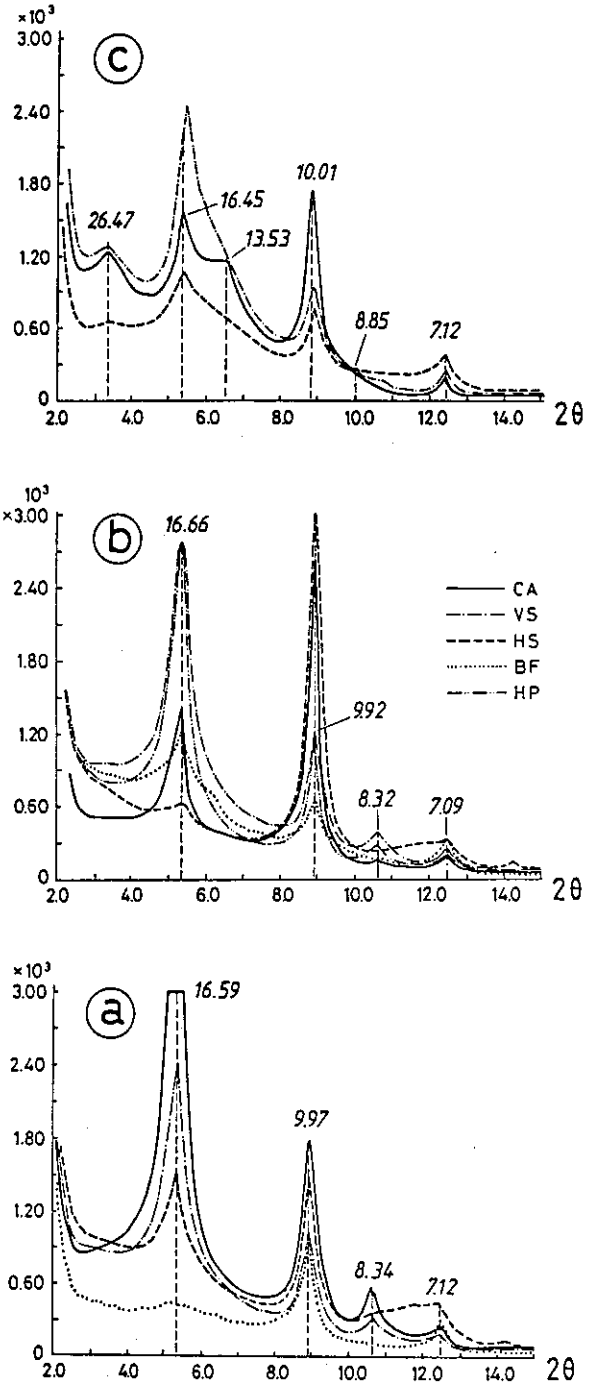


Fig. 30- Diffractogrammes RX - préparation glycolée- des argiles traitées 'Citrate+Ca'.
c- 15 cm
b- 150 cm
a- 250 cm

3)- CARACTÉRISATION DES ARGILES À INTERGRADES PAR LE CITRATE DE SODIUM

Dans l'étude minéralogique des argiles des profils d'altération du bassin versant du Strengbach, l'utilisation du traitement au citrate de sodium s'est révélée déterminante pour la détermination de l'existence des minéraux à feuillets smectitiques donc pour leur identification. Une étude de la fiabilité de ce traitement a donc semblé nécessaire. Pour suivre les modifications introduites par ce traitement, et la détermination des types de ces intergrades, une succession de lavages au citrate est effectuée sur une fraction argileuse < 2µm. Les argiles extraites de l'arène du profil HP, sont soumises à trois cycles de lavages au citrate de sodium et à deux cycles de lavages à l'eau distillée. Le dosage de l'aluminium, du fer et de la silice dans les eaux de lavage des argiles montrent que l'aluminium est extrait en quantité plus importante que le fer et la silice. De plus, ces quantités d'aluminium sont extraites dès les deux premiers cycles de lavage (*fig. 31*). Les intergrades identifiés dans la fraction argileuse sont donc des intergrades alumineux. Les quantités d'aluminium, de fer et de silice, cumulées et normalisées à 100 g d'argile, sont respectivement de 6.16 et 0.45 meq /100 g pour l'aluminium et le fer, la silice par contre est de 0.35 mmoles/100g d'argiles.

Ce traitement nous a donc permis d'enlever tous les oxy-hydroxydes alumineux en positions interfoliaires des minéraux argileux gonflants. La structure de ces argiles est respectée car les extractions de silice sont très faibles même après trois cycles d'attaque (en routine deux cycles sont pratiqués).

On peut donc conclure que :

- les structures des argiles ne sont pas dégradées par le traitement au citrate de sodium.
- les minéraux "gonflants" identifiés dans les profils d'altération sur granite sont des intergrades alumineux.

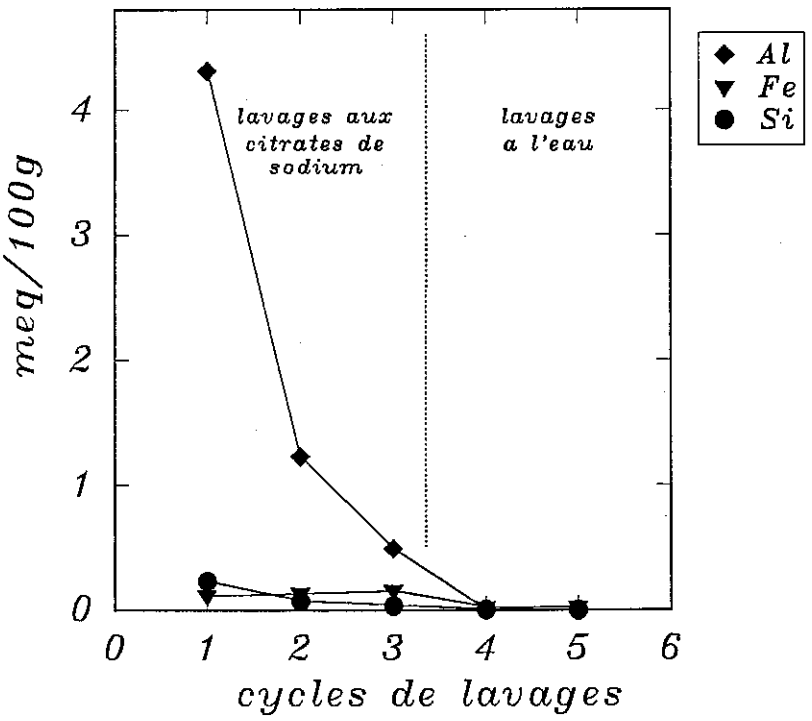


Fig. 31- Évolutions des teneurs en aluminium, fer et silice dans l'eau des lavages successifs des argiles par le citrate du sodium.

4)- CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX ARGILEUX DES BLOCS DE GRANITE

Dans cette étude des terres fines, on ne peut pas réellement juger de l'importance relative de l'altération hydrothermale et de l'altération météorique, en particulier quant à la formation des minéraux gonflants. C'est pourquoi nous avons étudié la composition minéralogique des blocs de granite des arènes. Les blocs concassés, dans de l'eau distillée, sont soumis aux ultrasons afin d'extraire les minéraux argileux par désagrégation plus complète.

La fraction argileuse des granites et des gneiss hydrothermalisés est essentiellement constituée d'illite et de très peu de kaolinite. Les blocs de roches non hydrothermalisées, apparemment peu atteints par l'altération météorique, renferment le même cortège de minéraux argileux. Les argiles gonflantes apparaissent lorsque ces roches granitiques en sont à des stades d'altération météorique plus avancés. De plus, on remarque que la présence des minéraux argileux gonflants est étroitement liée à la présence de la biotite dans la roche-mère. En effet, le microgranite à muscovite et les gneiss à chlorite pour le même stade d'altération météorique que le granite qui contient de la biotite, ne présentent pas de minéraux gonflants.

Ces observations montrent que les minéraux argileux gonflants rencontrés dans les profils d'altération du bassin versant du Strengbach n'ont pas une origine hydrothermale. Ils semblent bien produits par l'altération météorique des biotites.

5)- ÉVOLUTION DES MINÉRAUX ARGILEUX DANS LES ARÈNES DES PROFILS D'ALTÉRATION

Après avoir mis en évidence la formation des argiles gonflantes au cours de l'altération météorique, on suivra dans cette étude l'évolution des différents minéraux argileux identifiés ci-dessus et en particulier celle de ces argiles gonflantes le long des profils d'altération. L'analyse des évolutions des minéraux argileux le long des six profils d'altération du bassin versant du Strengbach nous a permis de distinguer trois types d'évolutions différentes sur granite et une évolution sur gneiss. En effet, les profils sur granite VS, HP et CA présentent un même type d'évolution, alors que le profil BF, sur moraine granitique, et le profil HS, sur granite tectonisé, présentent tous les deux des évolutions différentes.

a)- Profils non perturbés (VS, CA et HP)

L'évolution des argiles le long des profils non perturbés est décrite pour le profil VS qui en est caractéristique *(fig. 32)*. De la surface jusqu'à une profondeur de 150 cm (Sol *sensu stricto* et une partie de l'arène), c'est seulement par la comparaison des diffractogrammes RX traités 'Citrate+Ca' que l'on peut établir la présence d'intergrades alumineux dans la terre fine. Plus bas, même sans traitement 'Citrate+Ca', la présence de minéraux "gonflants" est décelable, mais leur détermination est beaucoup plus aisée après traitement *(fig. 32a et b)*.

Après le traitement 'Citrate+Ca', le suivi d'évolution du pic principal vers 17Å des argiles gonflantes montre que ces minéraux diminuent du bas vers le sommet de la couche d'arène, entre 250 et 100 cm de profondeur, pour réaugmenter dans le sol à une profondeur de 30 cm *(fig. 32b)*.

Dans l'arène, les minéraux "gonflants" sont caractérisés par un pic vers 16.66Å au glycol associé à un pic de deuxième réflexion à 8.32 Å *(fig. 32b)*. Par contre, les minéraux gonflants du sol sont caractérisés par un pic à 26.45 Å associé à un épaulement vers 13.68 Å (pas de pic à 8.32) *(fig. 32b)*. Or, ces raies de réflexion ne correspondent pas à des spectres de diffractions de smectites, mais correspondent plutôt à des interstratifiés à feuillets smectitiques. Les interstratifiés dans le sol sont des smectite-illite réguliers (présence des "surstructures" à 24.45 Å). Par contre, dans l'arène, les minéraux gonflants ne correspondent pas à des interstratifiés smectite-illite car la raie de deuxième ordre (8.32 Å) des diffractogrammes est en deçà de 8.5Å qui est la limite inférieure de ce pic pour la smectite ou les interstratifiés smectite-illite. Deux types d'interstratifiés peuvent être alors envisagés : un interstratifié smectite-chlorite ou un interstratifié smectite-kaolinite.

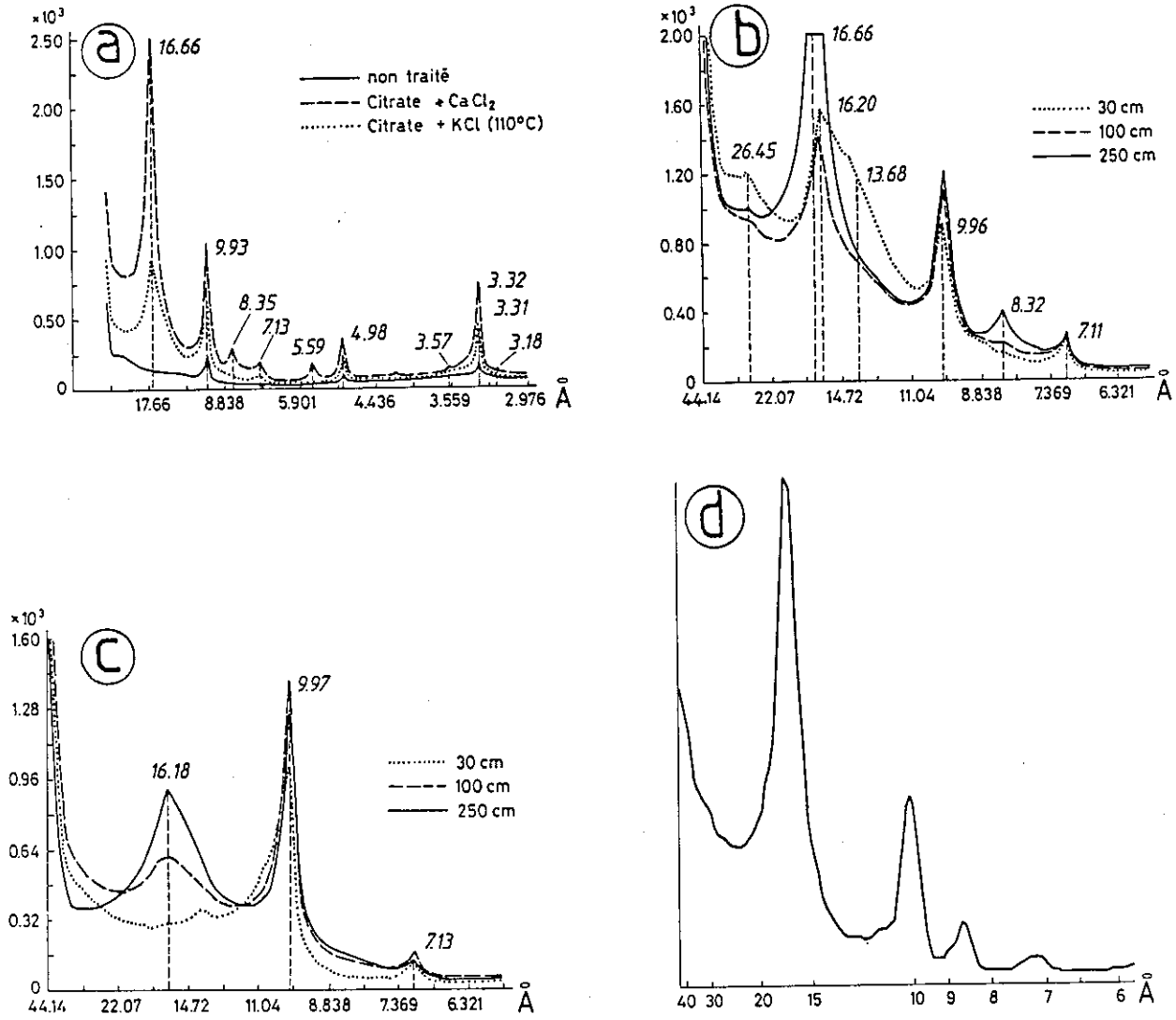


Fig. 32- Diffractogrammes RX des argiles dans le profils (VS) :

a- Diffractogrammes des argiles d'arène à 150 cm ;

b- Diffractogrammes des argiles, traités 'Citrate+Ca' à différents horizons du profil VS ;

c- Diffractogrammes des argiles, traités 'Citrate+K110°C', à différents horizons du profil VS ;

d- Diffractogramme simulé des argiles de l'arène à une profondeur de 250 cm.

i)- Smectites de hautes charges et smectites de basses charges

Selon (ROBERT et BARCHAD, 1972) les smectites de hautes charges sont issues de la transformation des minéraux phylliteux, les smectites de basses charges sont par contre des argiles néoformées à partir des ions en solution. Auquel de ces deux types d'argiles appartiennent les feuillets smectitiques des argiles "gonflantes" des arènes étudiées ici. Suite à ce traitement au KCl suivi d'un chauffage à 110°C, le pic (001) des différentes smectite se trouve à 10Å après glycolage, ce pic passe à 17Å pour les smectites de basses charges mais reste à 10Å pour les smectites de hautes charges. Notons que, avant de faire ce traitement, dans le cas des argiles à intergrades, il est nécessaire de chasser les hydroxydes (d'aluminium et/ou de fer) qui sont en position interfoliaire, donc de faire un traitement au citrate de sodium. L'ensemble ce ces traitements citrate de sodium suivi du KCl sera désigné ici : 'Citrate+K 110°C'.

ii)- Résultats

Le traitement 'citrate+K110°C' de la fraction argileuse des profils étudiés (*fig. 32 a*) montre que la proportion de smectites de hautes charges est relativement plus élevée que celle de la smectite de basses charges dans les arènes. Cette smectite diminue du bas vers le haut de l'arène granitique et disparaît dans le sol (*fig. 32c*). Seule la smectite de hautes charges est présente dans les horizons de surface.

La plupart des feuillets smectitiques proviennent donc de la transformation partielle des micas, à l'exception d'une faible fraction qui est néoformée à la base de l'arène granitique.

iii)- Modélisation des interstratifiés

Pour mieux caractériser ces interstratifiés, une simulation théorique des interstratifiés smectite-illite et smectite-chlorite a été effectuée à l'aide du modèle NEWMOD (REYNOLDS, 1985). Au cours de ces simulations les caractéristiques chimiques des smectites et des illites sont tirées des analyses chimiques réalisées au microscope électronique à transmission (STEM). Le caractère ferrifère a été établi par diffraction RX sur des biotites chloritisées séparées à partir de la roche mère.

Si on compare le diffractogramme de l'arène du profil VS à 250 cm et les diagrammes simulés (*fig. 33 a, b et c*), on remarque que les interstratifiés des arènes granitiques s'apparentent à des interstratifiés smectite-chlorite désordonnés à 85 % de smectite. En revanche, les interstratifiés dans le sol correspondent plutôt à des interstratifiés illite-smectite réguliers à 50 % de smectite. Les argiles "gonflantes" de ces profils se répartissent entre les interstratifiés smectite-chlorite dans l'arène et les interstartifiés smectite-illite dans le sol.

Outre la modélisation des diagrammes RX des interstratifiés, le logiciel NEWMOD permet de simuler des spectres RX de différents minéraux pris en proportions choisis. La comparaison entre diffractogramme RX d'échantillons naturels et les diagrammes RX simulés, permet de déduire la composition minéralogique de chaque échantillon naturel.

Le diffractogramme simulé des argiles de l'arène du profil VS à 250 cm est donné à titre d'exemple (*fig. 32d*). La composition minéralogique des argiles dans l'arène est de 2% de chlorite, 3% de kaolinite, 50% d'illite et 45% d'interstratifiés smectite-chlorite. Vers la surface, dans le sol la composition est de 2% de chlorites, 3% de kaolinites, 55% d'illite, 17% d'interstratifiés smectite-chlorite et de 23% d'interstratifiés smectite-illite.

b)- Profil sur granite cataclasé (HS)

Dans ce profil, les diffractogrammes des argiles de l'arène sont très différents de ceux des profils décrits précédemment. Contrairement aux profils précédents, la proportion de kaolinite est relativement plus importante dans la fraction argileuse au sein de l'arène de ce profil. On note aussi la présence d'un palier entre 9 et 7 Å (*fig. 34a*). Ce palier ne peut pas être expliqué uniquement par une association d'interstratifiés smectite-chlorite et/ou smectite-illite. Aucune combinaison entre tous ces cas théoriques d'interstratifiés smectite-chlorite ou smectite-illite ne permet la reconstitution de ce palier. L'existence des pics décalés vers les grands angles entre 8.32 Å et 7.11 Å suggère l'existence d'interstratifiés smectite-kaolinite.

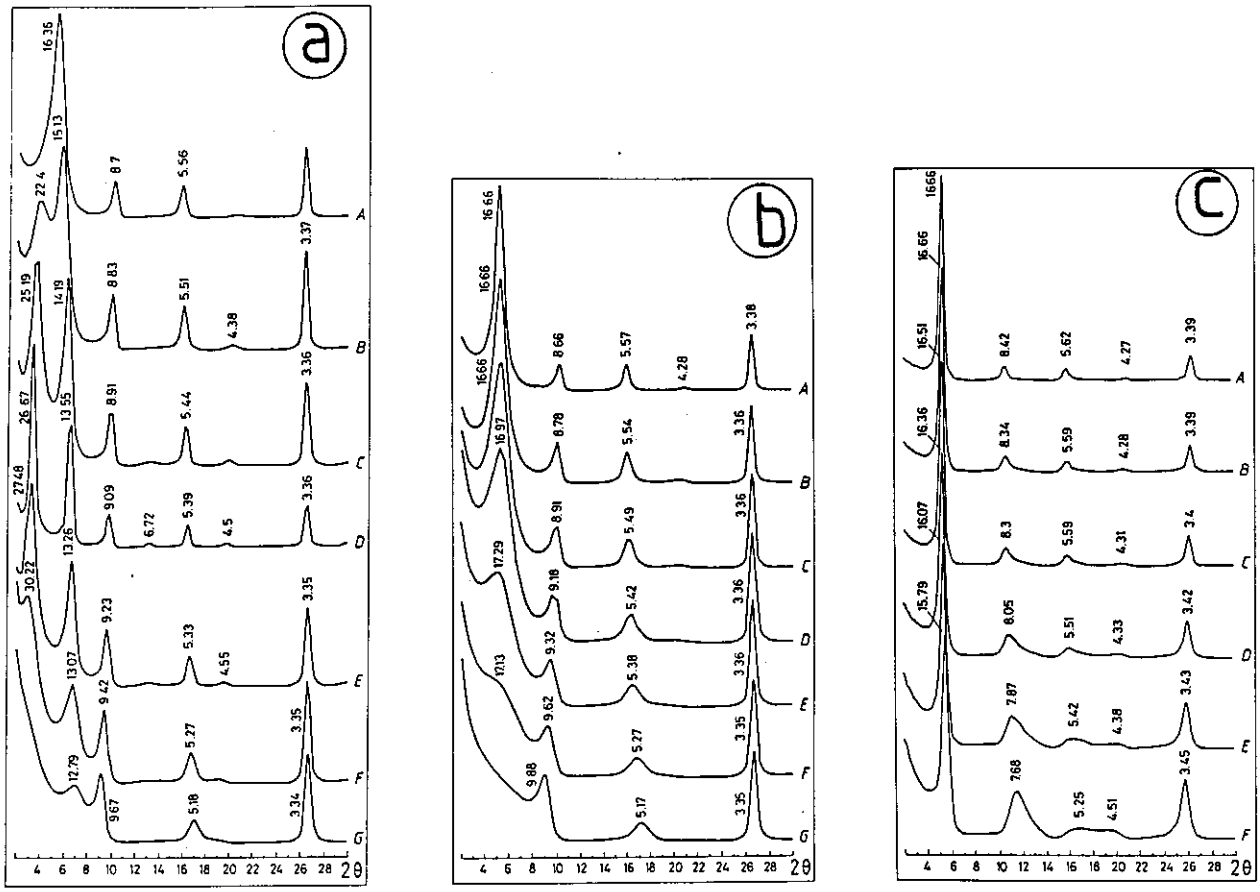


Fig. 33- Diffractogrammes RX simulés des interstratifiés smectite-illite et smectite-chlorite :
a et b- Interstratifiés smectite-illite respectivement réguliers et irréguliers, avec :
(A= 80 % sm, B= 70 % sm, C= 60 % sm, D= 50 % sm, E= 40 % sm, F= 30 % sm, et G= 20 % sm).
c- Interstratifiés smectite-chlorite irréguliers, avec :
(A= 90 % sm, B= 85 % sm, C= 80 % Sm, D= 70 % sm, E= 60 % sm, F= 50 % sm)

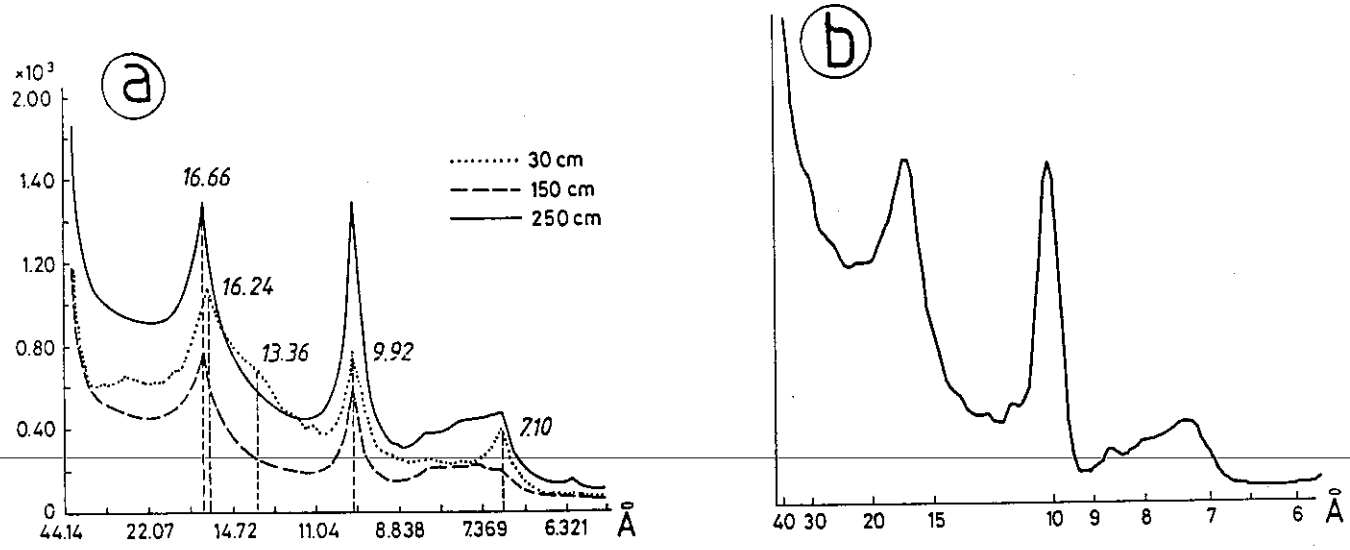


Fig. 34- Diffractogrammes RX du profil (HS) sur granite cataclasé.
a- Évolution des minéraux argileux, traités 'Citrate+Ca', le long du profil HS;
b- Diffractogramme RX simulé des argiles (250 cm) des arènes de ce profil.

Les simulations par le modèle NEWMOD confirme effectivement la présence d'interstratifié smectite-kaolinite désordonné à 50 % de smectite.

La composition minéralogique semi-quantitative de la fraction argileuse dans l'arène de ce profil déduite du spectre RX simulé (*fig. 34b*) est de 7.5 % de kaolinite, 58 % d'illite, 14 % d'interstratifiés smectite-chlorite et 20 % d'interstratifiés smectite-kaolinite.

L'évolution de ce cortège minéralogique vers le sol est marquée par la disparition d'interstratifié smectite-kaolinite, la diminution de la proportion de la kaolinite et l'apparition d'un interstratifié smectite-illite comparable à celui rencontré dans les sols des profils précédents. La composition minéralogique de la fraction argileuse du sol est alors de 5 % de chlorite, 5 % de kaolinite, 30 % d'illite, de 30 % d'interstratifiés smectite-chlorite et 30 % d'interstratifiés smectite-illite.

On remarque que la fraction argileuse dans ce profil est caractérisée par une diminution de la kaolinite vers le haut du profil accompagnée par la disparition de l'interstratifié smectite-kaolinite. Ceci pourrait être du à la variation du régime hydrodynamique le long du profil. TARDY et al. (1973) ont montré que la distribution de la kaolinite dans les sols vosgiens est étroitement liée au régime hydrodynamique au sein des profils d'altération. La kaolinite se forme généralement dans les zones à fortes circulations d'eau. De plus, la cataclase tectonique relativement plus marquée du granite dans ce profil (Cf. chapitre I), a conduit à l'individualisation de drains préférentiels suivant la fracturation. Ces circulations rapides ont abouti à l'individualisation des zones fortement lessivées riches en kaolinite au niveau de l'arène granitique.

L'augmentation de la proportion de la kaolinite dans l'arène de ce profil est due à l'individualisation des conditions locales caractérisées par de fortes circulations d'eau.

c)- Profil sur moraine glaciaire (BF)

Dans ce profil, les intergrades alumineux se trouvent jusqu'à une profondeur plus importante que dans les profils précédemment étudiés (*fig. 35a*). Les argiles gonflantes sont bloquées par des hydroxydes d'aluminium et le traitement "Citrate+Ca" permet de mettre en évidence l'existence des minéraux smectitiques. Au glycol, ces argiles présentent un pic à 17Å mais n'ont pas la raie (002) entre 9 et 7 Å (*fig. 35b*). A la base du sol (90 cm), on remarque aussi, l'absence des pics de surstructure vers 26 Å et de l'épaulement vers 14 Å qui apparaissent à la même profondeur dans les autres profils.

Le traitement 'Citrate+K 110°C' montre que les minéraux gonflants de ce profil sont tous des feuillets smectitiques de hautes charges (*fig. 35c*).

Les modélisations des diffractogrammes de ces interstratifiés montrent qu'il s'agit d'interstratifiés smectite-illite désordonnés à 50% de smectite.

La composition minéralogique de la fraction argileuse dans l'arène déduite également par modélisation est de 5% de chlorite, 3% de kaolinite, 35% d'illite et de 57% d'interstratifiés smectite-illite. Dans le sol, cette composition reste sensiblement la même; on note seulement une diminution de l'intensité des pics des différents minéraux.

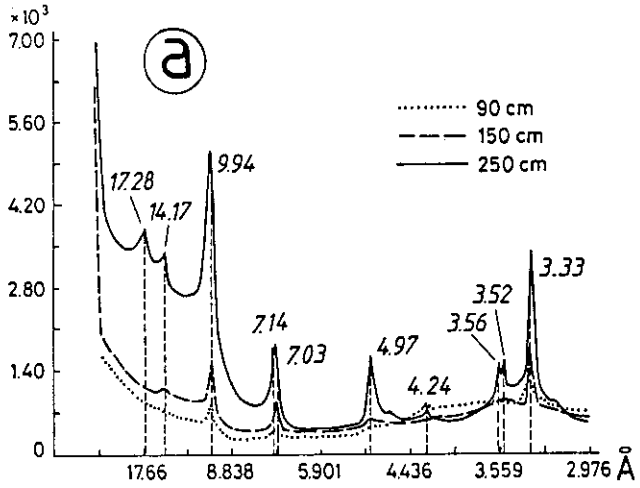
d)- Profil sur gneiss (GA)

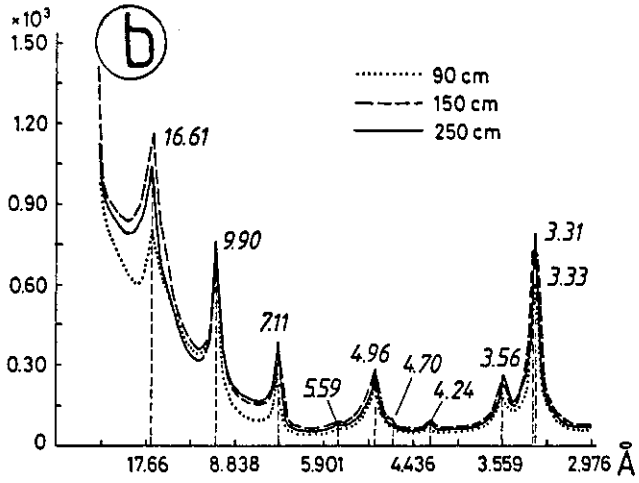
Les diffractogrammes RX des minéraux argileux ne montrent pas d'évolution importante tout au long de ce profil. La fraction argileuse sera ici représentée par les DRX de l'arène à 150 cm de profondeur. Celle-ci ne renferme pas d'argiles gonflantes; on distingue aisément l'illite et des traces de kaolinite et de chlorite (*fig. 36*).

La composition minéralogique semi-quantitative de la fraction argileuse comprend : 7 % de chlorite, 3 % de kaolinite, et 90 % d'illite. L'absence des minéraux argileux gonflants des profils sur gneiss pourrait être due à l'absence de la biotite.

e)- Conclusion

Les argiles présentes dans les arènes granitiques du bassin versant du Strengbach sont constituées d'environ 50 % d'illite et de 40 % des minéraux "gonflants" qui sont essentiellement des interstratifiés smectite-chlorite. Ces derniers, une fois mis dans des conditions particulières de drainage, sont remplacés





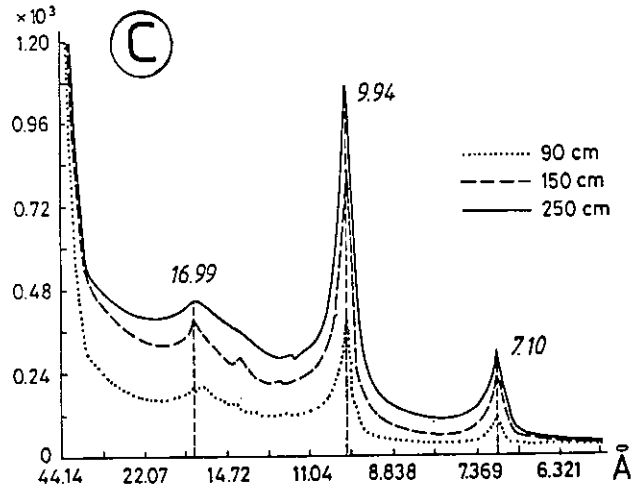


Fig. 35- Diffractogrammes RX du profil (BF) sur moraine glaciaire.
a- Sans traitement;
b- Traités 'Citrate+Ca';
c- Traités 'Citrate+K 110°C'.

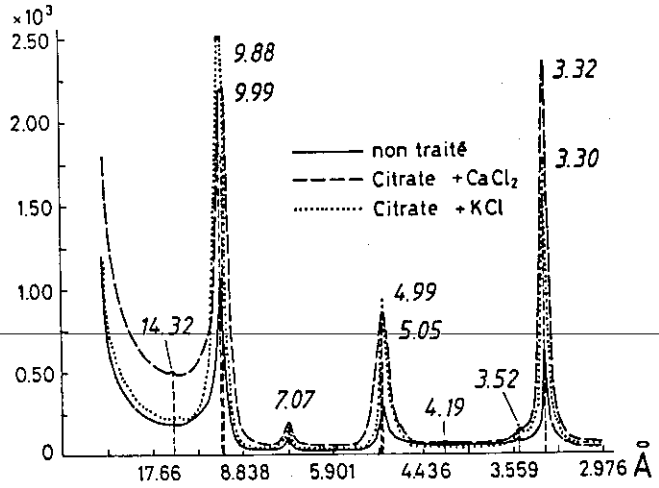


Fig. 36- Diffractogrammes RX des argiles du profil sur gneiss à une profondeur de 150 cm.

par des interstratifiés smectite-kaolinite (HS). Le cortège argileux est profondément modifié lors du passage dans le sol; en effet, les interstratifiés smectite-chlorite sont partiellement détruits et remplacés par des interstratifiés smectite-illite réguliers. Ces derniers sont présents dans tous les profils d'altération du bassin sauf, dans le profil sur moraine granitique. La proportion de ces minéraux argileux dans les profils d'altération du bassin du Strengbach est donnée dans le tableau 10. Les smectites sont essentiellement dérivées de la transformation des micas, de ce fait elles sont toutes de haute charge à l'exception d'une faible fraction qui se trouve à la base des arènes.

Tableau 10- Composition minéralogique moyenne de la fraction argileuse dans l'arène et le sol dans le bassin du Strengbach.

	ill.	kao.	chl.	sm/chl R=0	sm/ill R=1	sm/ill R=0	sm/kao R=0
				Arène			
VS	50	3	2	45	0	0	
HS	58	8	<1	14	0	0	20
BF	35	3	5	0	0	57	0
GA	90	3	7	0	0	0	0
				Sol			
VS	55	3	2	17	23	0	0
HS	30	5	5	30	30	0	0
BF	30	10	3	0	0	57	0
GA	90	3	7	0	0	0	0

ill.=illite, kao.=kaolinite, chl.=chlorite, sm/chl=interstratifié smectite-chlorite
sm/ill=interstratifié smectite-illite, sm/kao=interstratifié smectite-kaolinite
R=0 interstratifié désordonné, R=1 interstratifié ordonné.

6)- ORIGINE DES MINÉRAUX ARGILEUX DANS LE BASSIN DU STRENGBACH

La caractérisation des séquences des minéraux argileux des arènes et de la roche dans le bassin versant du Strengbach étant établie, c'est l'origine de chaque minéral qui doit être discuté.

a)- La chlorite

Ce minéral est hérité de la roche mère, il est formé suite à la déstabilisation lors des altérations hydrothermales (LELONG et MILLOT, 1966) des minéraux primaires ferromagnésiens. Dans le bassin du Strengbach, les biotites des gneiss et du granite sont altérées en chlorites au cours de l'altération hydrothermale (Cf. Chapitre II). La teneur en chlorite de la fraction argileuse est très faible. Ce minéral est généralement instable dans les conditions de surface (TARDY, 1969; RHIGI et al., 1993); cependant, il peut aussi subsister dans certains endroits mal drainés (ROLFE et JEFFRIES, 1953; GAC, 1968; TARDY et GAC, 1968).

b)- L'illite

Ce pôle micacé dont la chimie est relativement simple, pose jusqu'à présent des problèmes de définition exacte en raison des difficultés d'analyses et d'observations. A côté de l'illite, on évoque les séricites dont le nom est employé surtout dans le domaine de la pétrologie des roches ignées. Dans ce travail, on a retenu la définition de MILLOT (1964) qui a utilisé le terme d'illite pour désigner les minéraux bâtis sur le type micas, présents dans la fraction fine des sols et des sédiments; cette définition est reprise et complétée par TARDY (1969). Ainsi, le mot "illite" désignera, dans les profils d'altération, l'ensemble des micas hérités des roches mères (biotites, muscovites et séricites). Dans notre cas d'étude, sous climat tempéré de montagne, l'illitisation correspond à une dégradation physique des biotites, muscovites et séricites.

c)- Les minéraux gonflants: la smectite et les interstratifiés à smectites

i)- La smectite

Les voies de formations de la smectite ont été évoquées par TARDY et al. (1969) :
- les smectites issues des micas;
- les smectites issues des feldspaths;
- les smectites néoformées à partir des ions en solutions des sols.

La première et la troisième voie de formation sont connues et bien établies dans la littérature alors que la deuxième est plus discutable du fait de la présence quasi générale des séricites à l'intérieur des feldspaths. TARDY et al. (1969) avaient écarté la formation des smectites à partir des séricites. En revanche, récemment AROCENA et al. (1993) ont montré que la séricite des feldspaths peut être à l'origine des argiles gonflantes dans les altérations supergènes. D'autre part, les observations au STEM confirment que la néoformation de ces phyllosilicates à partir d'autre silicates, à réseau non phylliteux, est possible (EGGLETON et BUSECK, 1984; BANFIELD et BARKER, 1994). Comme les feldspaths sont souvent associés à des séricites, il reste donc très difficile de faire la part entre les néoformations directes à partir des feldspaths ou à partir des séricites. De plus, dans les conditions physico-chimiques des sols étudiés, qui sont soumis à des précipitations importantes et à une acidité marquée des solutions de sol, la néoformation des smectites qui nécessite un confinement des solutions est peu probable dans ces conditions (PAQUET, 1970).

La formation de smectite de transformation dans ces conditions est obtenue par soustraction d'aluminium des phyllosilicates accompagnée d'un apport de silice (BURMAN et al., 1976; DOUGLAS, 1982; WILSON, 1987; FORDHAN, 1990; RIGHI et MEUNIER, 1991; EGACHIRA et IWASHITA, 1992b; HYMAN, 1993). C'est le cas dans les profils étudiés ici où le milieu, très acide facilite le lessivage de l'aluminium et accélère la dissolution des minéraux en libérant la silice. Mais la transformation des phyllosilicates est incomplète, et les minéraux gonflants n'atteignent pas le stade de smectites vraies et on reste au stade des interstratifiés smectitiques dans le sol et dans l'arène.

ii)- Les interstratifiés à feuillets de type smectite

Le but de notre étude n'a pas été d'effectuer une étude détaillée des mécanismes de formation de ces interstratifiés mais plutôt de caractériser les types d'interstratifiés rencontrés et de discuter nos observations par rapport aux hypothèses énoncées actuellement dans la littérature.

Pour analyser en détail la transformation des micas en interstratifiés à feuillets smectitiques, l'évolution de la fraction argileuse le long du profil a été étudiée dans le profil CA. Des prélèvements très rapprochés (tous les 10 cm) ont été réalisés afin d'avoir un profil complet nécessaire pour comprendre les mécanismes et établir un schéma global de l'évolution des interstratifiés dans cette altération supergène. L'étude de l'évolution des argiles dans les sols des autres profils d'altération du bassin sera effectuée en détail par FICHTER (thèse à paraître, INRA de Nancy).

Les diffractions aux RX des argiles sans traitement chimiques préalables (*fig. 37a*) montrent que par rapport aux argiles des arènes, les minéraux gonflants du sol sont bloqués par des hydroxydes d'aluminium jusqu'à la surface. Seules les illites, les kaolinites et les chlorites sont identifiables. On note la présence d'un pic à 12.05 Å, accompagné d'un pic probablement de surstructure à 23.65 Å et d'un pic à 13.55 Å dont l'intensité croît vers la surface. L'interprétation de ces diagrammes est très délicate, car les taux de remplissage interfoliaire de ces argiles en hydroxydes d'aluminium sont inconnus et aléatoires.

Après le traitement 'Citrate + Ca', cet aluminium interfoliaire est éliminé et remplacé par le calcium, les minéraux argileux retrouvent leurs propriétés de gonflement à l'éthylène glycol (*fig. 37b*). Les pics à 23.67, 13.55 et 12.05 Å passent respectivement à 27.12, 16.81 et 13.46Å. Les pics 27.12 et 13.46Å correspondent à un interstratifié ordonné smectite-illite. Le pic à 13.46 Å (*fig. 37a*), qui pourrait être confondu à celui de la vermiculite, passe après traitement et glycol à 16.8Å, il s'agit bien d'un interstratifié smectite-illite irrégulier.

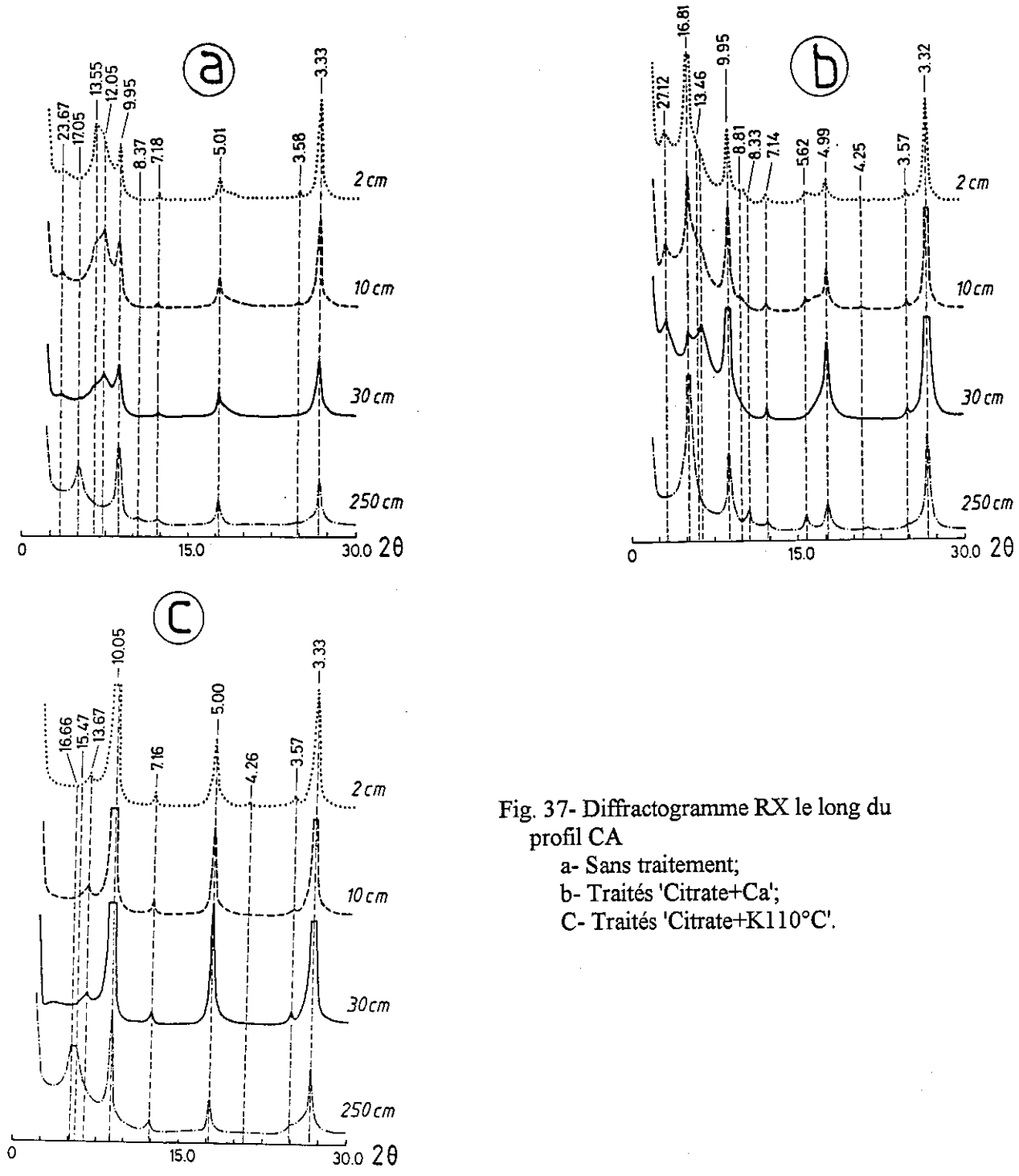


Fig. 37- Diffractogramme RX le long du profil CA
a- Sans traitement;
b- Traités 'Citrate+Ca';
C- Traités 'Citrate+K110°C'.

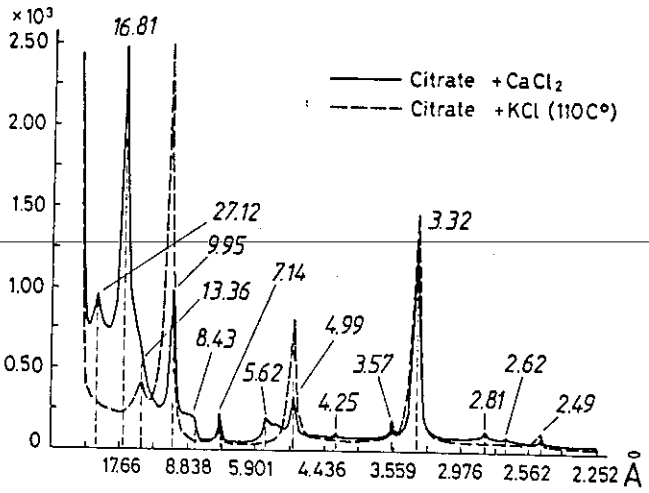


Fig. 38- Comparaison des diffractogrammes RX des argiles à -2 cm dans le profil CA., après traitement par du 'Cirate+Ca' et du 'Citrate+K110°C'.

Les minéraux argileux gonflants sont tous des intergrades alumineux, en particulier, l'interstratifié smectite-illite irrégulier qui se développe vers la surface (*fig. 37b*). Ce dernier peut être facilement confondu avec la vermiculite si l'on n'effectue pas le traitement 'Citrate+Ca' aux argiles du sol.

De plus, le traitement 'Citrate+K110°C' montre que tous les feuillets de smectites des interstratifiés smectite-illite dans le sol sont également de haute charge (*fig. 37c*). La fermeture à 10 Å du pic principal à 16.81Å au traitement 'Citrate+K110°C', permet l'apparition d'un pic à 13.67Å (*fig. 38*). Ce pic correspond à la chlorite car il persiste au chauffage à 490°C.

L'évolution des différents types d'interstratifiés dans le profil CA est résumée dans le tableau 11. Les interstratifiés smectite-chlorite dominent la fraction argileuse dans la partie basse des arènes. Leur teneur diminue brusquement à partir d'une profondeur de 150 cm, toutefois ils subsistent jusqu'à une profondeur d'environ 80 cm où ils sont remplacés par des interstratifiés smectite-illite ordonnés. Ces derniers ont des teneurs plus importantes à partir de 15 cm dans les horizons de surface. Les interstratifiés smectite-illite désordonnés qui n'apparaissent qu'à la profondeur de 30 cm augmentent régulièrement pour atteindre un maximum au sommet du profil (2 cm).

Tableau 11: Évolution des interstratifiés le long du profil CA

	évolution des argiles gonflantes		
	Sm/Chl (R=0)	Sm/Ill (R=1)	Sm/IlI (R=0)
Profondeur(cm)			
2	-	++	+++
4	-	++	++
10	-	++	++
15	-	++	+
30	-	+	+
50	-	+	-
80	+	+	-
100	+	-	-
150	+	-	-
250	+++	-	-

Sm/Chl = smectite-chlorite; Sm/Ill = smectite illite.

Les smectites, dans les interstratifiés irréguliers smectite-chlorite, pourraient être dues à une transformation des biotites ou bien à une transformation partielle des chlorites. Cette dernière voie de transformation est peu probable du fait de l'absence d'argiles gonflantes dans le profil sur gneiss, où la chlorite est également représentée. Il nous semble donc que les interstratifiés smectite-chlorite soient plutôt le résultat d'une transformation partielle des feuillets de biotites en smectites dans les biotites partiellement chloritisées. Dans le sol, les illites et séricites se transforment en interstratifiés smectite-illite réguliers (50 % de smectite), qui évoluent vers la surface en interstratifiés smectite-illite irréguliers (80 %).

Par ailleurs, on peut noter que les interstratifiés smectite-kaolinite ne sont rencontrés que dans des endroits particuliers du bassin. La kaolinisation des interstratifiés smectite-chlorite est favorisée par de fortes circulations d'eau dans l'arène du profil tectonisé (HS). Il en résulte des lessivages très intenses favorisant la formation de la kaolinite qui est accompagnée d'un enrichissement relatif en illite résiduelle.

7)- DISCUSSIONS - CONCLUSIONS

Si globalement la composition minéralogique des altérations des granites vosgiens est connue depuis longtemps (TARDY et GAC, 1968; GAC, 1968; TARDY, 1969; HETIER et TARDY, 1969; TARDY et MEILLAC, 1970 a et b; TARDY et al., 1973), la détermination des différents types d'interstratifiés existants qui fait l'objet d'une part importante de ce travail et est déterminante pour expliquer les mécanismes de l'altération supergène, n'avait pas été suffisamment détaillée.

Dans les arènes, on peut considérer que les interstratifiés désordonnés smectite-chlorite sont formés dans des conditions plus basiques que les interstratifiés smectite-illite à smectite de haute charge et que la

transformation des illites en smectites est la seule voie de formation liée à l'acidité du milieu. La présence de ces interstratifiés smectite-illite de haute charge est bien liée à l'acidification des eaux de surface (RAMPAZZO et BLUM, 1992). Dans le bassin versant du Strengbach, on a pu montrer que la distribution de cet interstratifié est en étroite corrélation avec celle de l'acidité des eaux de surface. Cette corrélation est également vérifiée verticalement le long des profils d'altération : l'acidité des arènes augmente vers la surface, de même que la proportion de l'interstratifié smectite-illite.

En conclusion, dans le bassin versant du Strengbach la fraction argileuse est constituée d'argiles héritées de la roche mère (l'illite et la chlorite), de minéraux issus de la transformation des micas (interstratifiés smectite-chlorite et smectite-illite). Dans certaines situations où la circulation d'eau est particulièrement importante, de la kaolinite et des interstratifiés smectite-kaolinite peuvent exceptionnellement se former.

D)- ÉTUDE DES MINÉRAUX ARGILEUX AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE (MET ET STEM)

L'étude des argiles par diffraction aux rayons X reste le moyen le plus performant pour l'identification les différents types d'argiles. Cependant, cette méthode reste qualitative et l'écriture des réactions chimiques nécessite une caractérisation chimique des différents types de minéraux argileux. La détermination de la composition chimique précise de chaque phase minérale argileuse se heurte aux problèmes de la séparation de phases monominérales pures. Les séparations granulométriques (LAIRD et NATER, 1993) ou la séparation sous des champs magnétiques (RIGHI et JADAULT, 1988) ne peuvent pas isoler des phases pures d'argiles. Devant l'impossibilité d'obtenir des phases monominérales, on a eu recours à une méthode d'analyse ponctuelle au STEM. Cette méthode est la plus adaptée actuellement pour l'étude chimique de la fraction argileuse, car elle permet de réaliser des analyses chimiques ponctuelles de particules individuelles dans une population de minéraux argileux (TIXIER, 1979; CHAMPNESS et al., 1982; DUPLAY, 1982; DUPLAY, 1989; TESSIER, 1984; WILLIAMS, 1984; EL GH'MARI, 1992; AOUDJIT, 1993).

En première phase, l'étude microscopique est réalisée sous microscope électronique à transmission (MET) afin de caractériser la morphologie des particules argileuses. En seconde phase, le microscope électronique à transmission avec unité de balayage (STEM) munie d'une sonde électronique a été utilisé pour effectuer des analyses chimiques ponctuelles des argiles. De plus, on a mené une étude cristallographique des particules argileuses au STEM sur coupes ultraminces, essentiellement pour la caractérisation des interstratifiés.

Une brève description des rappels des principes physiques du fonctionnement du MET et du STEM ainsi que les modalités des analyses ponctuelles est donnée par DUPLAY (1989). Toutefois, avant de décrire les résultats de nos observations, nous donnerons le mode de préparation des échantillons ayant servi à la caractérisation morphologique et chimique des argiles dans notre étude.

1)- PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

L'étude microscopique est réalisée seulement sur la fraction argileuse (fraction <2µm). Les argiles sont extraites par sédimentation et préparées sur grilles en cuivre carbonées. Ensuite, du fait de la présence d'intergrades alumineux, une étude comparative sur des échantillons avant et après traitement 'Citrate+Ca' a été réalisée. Cette étude est effectuée sur des coupes ultraminces des particules argileuses.

L'observation et la caractérisation des organisations des argiles à l'état de gonflement a toujours été un problème difficile à traiter (TESSIER, 1984; AOUDJIT, 1993). En effet, la réalisation de coupes ultraminces nécessite une consolidation préalable des particules argileuses par imprégnation de résines. Lorsque ces imprégnations sont réalisées sous vide les échantillons subissent une déshydratation; les feuillets de smectite ou de vermiculite se ferment à 10 Å et ne se distinguent plus des feuillets d'illites ou des micas en général. Une méthode a été mise au point à l'INRA de Versailles qui s'inspire de celle développée par SPURR (1969); cette procédure est appliquée avec succès aux particules argileuses. C'est cette méthode que nous avons suivi ici. Les imprégnations de résine ont été réalisées au laboratoire d'analyses microscopique à l'INRA de Versailles.

Dans le but de préserver les échantillons d'argiles des contraintes physiques qui pourraient les affecter durant la procédure d'imprégnation, nous les avons enrobées d'agar-agar qui après polymérisation

constitue un squelette protecteur. Cette gélose, qui est microporeuse ne bloque pas les transports de fluides à l'intérieur des échantillons. Ces derniers sont, ainsi, maintenus à un même potentiel aqueux (pF=1.5) pendant vingt-quatre heures. Les échantillons sont donc dans un état de gonflement maximal avant d'être soumis à l'imprégnation à la résine.

A cause de l'immiscibilité entre la résine et l'eau, le remplacement direct de l'une de ces phases par l'autre est très difficile. On utilise donc l'acétone comme intermédiaire de remplacement entre l'eau et la résine. En effet, l'eau des échantillons est remplacée progressivement par l'acétone, qui à son tour est remplacée par la résine. Ces remplacements se font sans modifications de la structure d'organisation des argiles. Après polymérisation de la résine, les échantillons sont coupés a l'ultramicrotome à l'aide d'un couteau en diamant. Les coupes inférieures à 50 µm sont récupérées sur des grilles en cuivre carbonées pour observation et analyse.

2)- CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DES ARGILES

Cette caractérisation est réalisée à l'aide du MET. Les différentes argiles ont été classées dans un premier temps par type morphologique. Les critères de classement microscopique sont inspirés des descriptions des argiles dans la littérature; on citera ici essentiellement les travaux de SUDO et al., (1981) et de LANSON et CHAMPION (1991).

Les argiles des différents profils sur granite présentent des morphologies identiques. Cependant, de la base vers le sommet des profils, la taille des argiles diminue (*pl. 8; photos A, B et C*). Cette diminution est due à la microdivision des minéraux argileux vers les horizons de surface des profils. Les argiles du profil sur gneiss ont par contre des morphologies différentes (*pl. 8; photo D*) de celles des argiles dans les profils sur granite.

L'illite se présente sous deux types morphologiques suivant son origine; ainsi, les illites en lattes plus ou moins épaisses sont le résultat de la dégradation des biotites et muscovites (*pl. 9; photo A*). Les formes trapues polyédriques correspondent aux séricites des feldspaths. La chlorite se distingue difficilement des illites même dans le profil sur gneiss : elle présente la même morphologie que les illites trapues et polyédriques (*pl. 9; photo B*). Les kaolinites, petites et mal cristallisées, sont très rares; elles sont reconnaissables d'après leurs microdéchirures dues à l'effet du faisceau d'électrons (*pl. 9; photo C*).

Malgré la morphologie typique des smectites, la reconnaissance des différents types d'interstratifiés est très délicate. Ainsi, les smectites-chlorites apparaissent sous forme de baguettes diffuses et de particules floconneuses à bords plissés (*pl. 9 et 10*). Cependant, les interstratifiés smectite-illite se présentent sous forme de baguettes à bords plissés en rouleaux (*pl. 10; photos A et B*). Les clichés de diffraction de ces interstratifiés montrent que les coeurs de ces particules sont encore micacés alors que les bords tendent vers des organisations turbostratiques. Les interstratifiés en baguettes diffuses ont des caractères turbostratiques relativement plus marqués. Ces morphologies d'interstratifiés sont aussi décrites par KITAGAWA et MATSUDA (1994). Enfin, les interstratifiés smectite-kaolinite sont facilement reconnaissables par leurs parties kaoliniques (*pl. 9; photo D et pl. 10; photo C*).

Les observations des coupes ultraminces permettent de distinguer facilement les illites des interstratifiés smectite-illite. En effet, les illites se présentent sous formes de 10 à 12 feuillets compacts de 10 Å d'épaisseur (*pl. 11; photos A et B*). En revanche, les interstratifiés smectite-illite sont en feuillets plissés (*pl. 11; photo C*). Dans les interstratifiés à smectite, les feuillets de smectite sont toujours en bordure des particules (*pl. 11; photo D*). Cette morphologie correspond aux interstratifiés smectite-illite en baguettes à bords plissés décrites ci-dessus. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser de clichés exploitables d'interstratifiés smectite-chlorite et smectite-kaolinite.

3)- ANALYSES CHIMIQUES PONCTUELLES AU STEM

Les analyses chimiques ponctuelles sont effectuées, dans un premier temps, sur des particules entières non traitées; le choix des particules a été réalisé suivant les types morphologiques définis au MET. Ensuite, dans un deuxième temps, les analyses sont effectuées sur des coupes ultraminces de particules argileuses. Le choix des particules dans ce cas est basé sur les caractéristiques de structures.

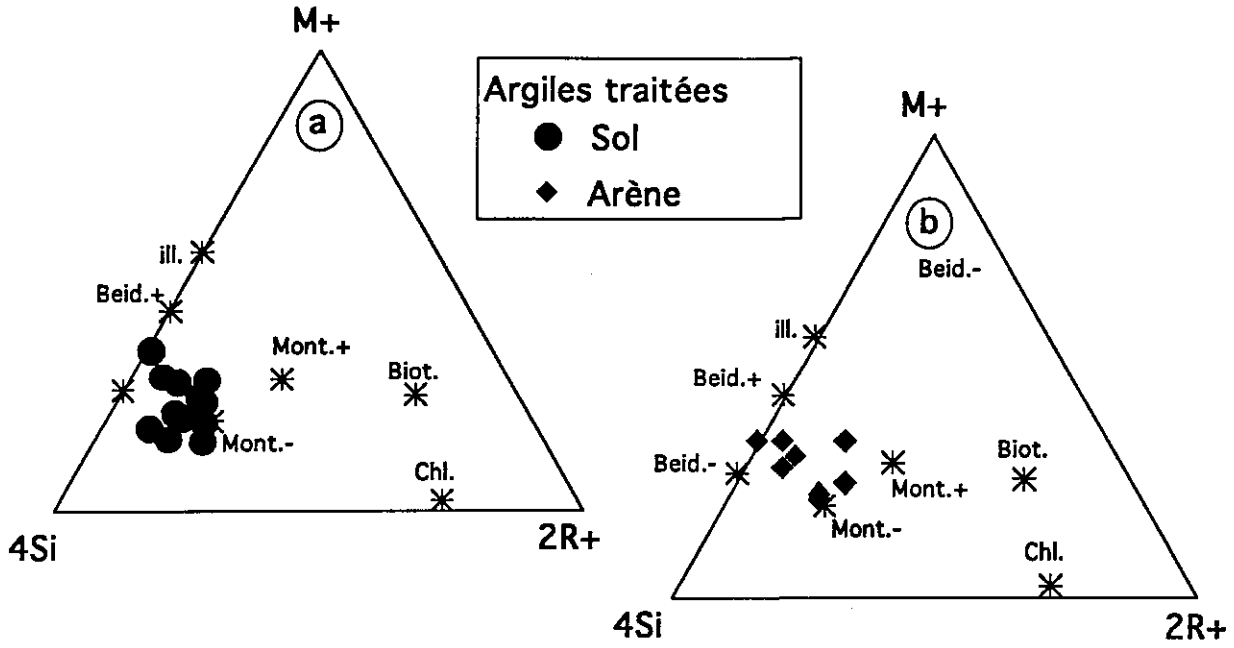


Fig. 39- Caractéristiques de l'évolution des compositions chimiques des argiles gonflantes dans des diagrammes (M^+-4Si-$2R^+$) de MEUNIER et VELDE (1989), analyses sur coupes ultraminces.

a- argiles du sol ;

b- argile de l'arène.

Avec : (Chl.= chlorite, Biot.= biotite, cette étude; Mont.+, et Mont.-, Beid.+ et Beid- et ill. sont respectivement montmorillonite de haute et de basse charge, la beidellite de haute et de basse charge et l'illite théorique de MEUNIER et VELDE (1989).

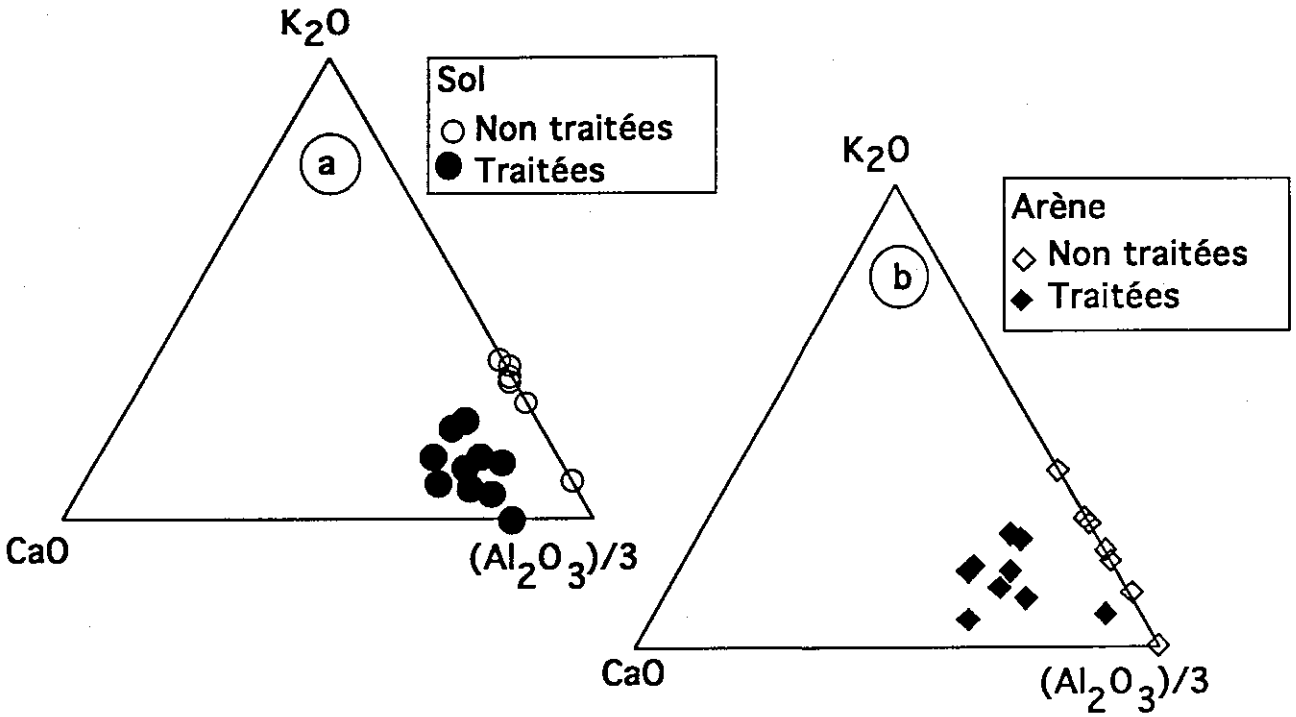


Fig. 40- Caractéristiques de l'évolution des compositions chimiques des argiles gonflantes dans des diagrammes triangulaires (K2O, CaO, (Al2O3)/3) avant et après traitement 'Citrate+Ca), analyses sur coupes ultraminces.

a- argiles du sol ;

b- argile de l'arène.

a)- Composition chimique des argiles de type mica

Nous avons choisi, dans cette étude, d'analyser des argiles de l'arène à 250 cm de profondeur des profils VS, CA, HS et GA.

Les résultats d'analyses sont présentés en annexe 9. Les compositions chimiques des illites sur granites montrent une variation de la teneur du potassium allant de 5.9 à 9.42 g d'oxyde pour 100g d'argile. Elles sont très pauvres en calcium et en magnésium.

Les illites analysées dans le profil sur gneiss (Annexe 9b) présentent des variations de la teneur en potassium également très importantes. Elles varient de 3.33 à 8.37g d'oxyde pour 100 g d'argile. Ces résultats montrent que les illites ont subi au cours de l'arénisation du granite et des gneiss des pertes importantes de potassium.

b)- Composition chimique des argiles gonflantes non traitées : analyses sur particules

Les analyses chimiques des argiles gonflantes des profils sur granites sont reportées en annexe 10a. Les formules structurales de ces argiles ne seront pas calculées car la présence de l'aluminium interfoliaire entraîne une surestimation de l'aluminium octaédrique. On constate aussi que par rapport aux compositions de smectites pures (LARQUÉ, 1972), ces minéraux gonflants sont relativement riches en potassium, en silice et en aluminium. Le caractère potassique de ces argiles gonflantes est due à la présence d'intrestratification avec les feuillets de types illite. Si les analyses chimiques sont fiables pour les minéraux argileux de forte charge comme les illites, les analyses des gonflants, qui se présentent généralement sous forme de fines particules, sont relativement moins précises. Notons qu'une surestimation de la silice est relevée.

c)- Composition chimique des argiles gonflantes : analyses sur coupes ultraminces

Pour éviter de risquer d'analyser non pas une particule unique mais plusieurs particules rassemblées, des analyses ont été effectuées également sur des coupes ultraminces.

Les analyses chimiques des particules gonflantes, avant et après traitement 'Citrate+Ca', sont données en annexe 10b et 11. Les formules structurales ne sont calculées que pour les argiles traitées 'Citrate+Ca' (annexe 11).

Les analyses des coupes ultraminces d'argiles traitées 'Citrate+Ca' extraites des arènes et des sols sont regroupées dans un diagramme de MEUNIER et VELDE (1989) (M+-4Si-2R+) (la définition de ces paramètres est donnée au chapitre II), (*fig. 39a et b*). Les argiles gonflantes du sol sont en majorité plutôt du côté de la montmorillonite alors que celles des arènes se distribuent entre les montmorillonites et les beidellites. D'un autre côté, on a aussi suivi les changement des occupations des sites interfoliaires après ce traitement. En effet, dans un triangle (K_2O-CaO-(Al_2O_3)/3) les argiles du sol qui présentaient des espaces interfoliaires saturés en potassium et en aluminium, avant le traitement 'Citrate+Ca', voient leurs espaces interfoliaires partiellement échangés en calcium (*fig. 40a et b)*. Les argiles gonflantes du sol fixent relativement plus de calcium que les argiles de l'arène.

Enfin, les formules structurales moyennes, calculées à partir des analyses sur coupes ultraminces après le traitement 'Citrate+Ca' des argiles "gonflantes" dans le sol et dans l'arène sont les suivantes:

- argiles gonflantes du sol :
  - après traitement: $Si_{3.88}Al_{0.12}Al_{1.63}Fe_{0.20}Mg_{0.17}K_{0.13}Ca_{0.10}$
- argiles gonflantes de l'arène :
  - après traitement : $Si_{3.84}Al_{0.16}Al_{1.64}Fe_{0.11}Mg_{0.17}K_{0.18}Ca_{0.20}$

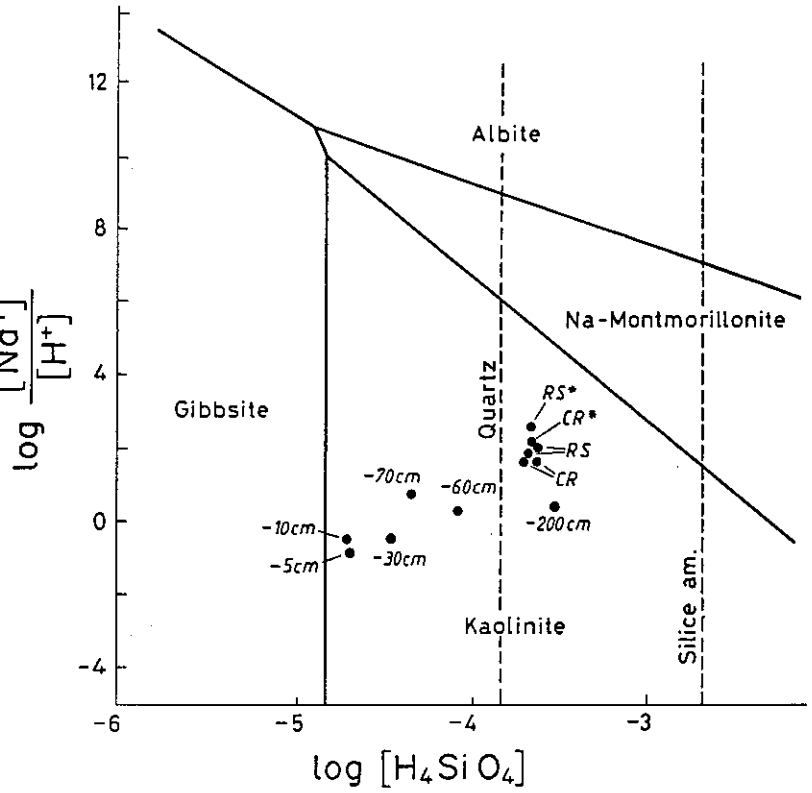


Fig. 41- Projection des compositions chimiques des solutions de sol (DAMBRINE et al., 1995) et de sources et du ruisseau (PROBST et al., 1990a) du bassin versant du Strengbach dans un diagramme d'équilibre du système (SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-H_2O) à 25°C et 1 atm; avec :
-5cm, -10cm, -30cm, -60cm, -70 cm : solutions du sol gravitaires; -200cm, CR : eaux de source; RS : eaux de ruisseau; * représente les prélèvement en hautes eaux.

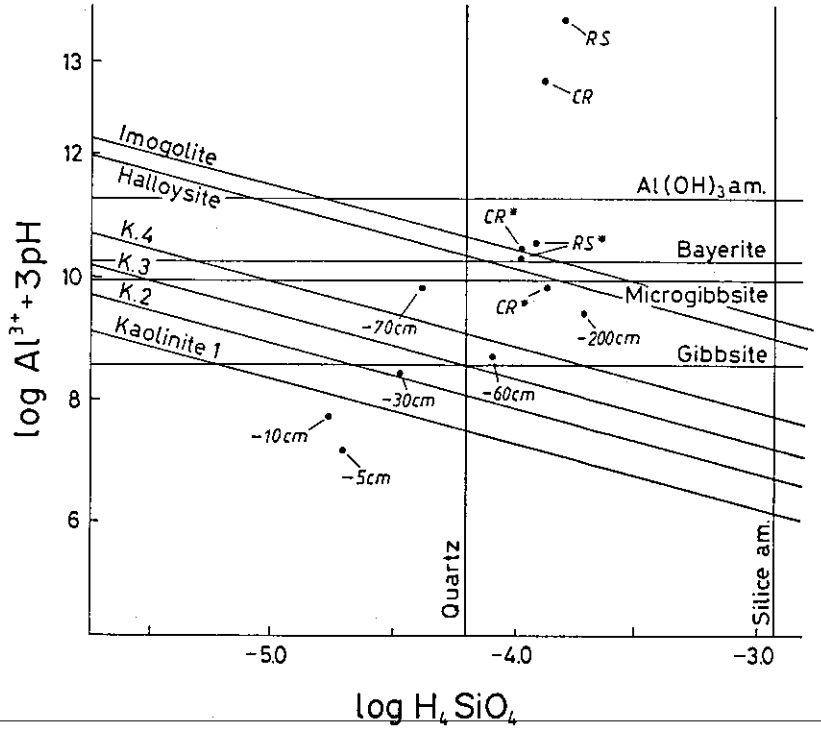


Fig. 42- Projection des compositions chimiques des solutions de sol (DAMBRINE et al., 1995), de sources et du ruisseau (PROBST et al., 1990a) du bassin versant du Strengbach dans un diagramme d'équilibre du système (SiO_2-Al_2O_3-H_2O) à 25°C et 1 atm d'après CALVO et MACIAS (1992) ; avec :
-5cm, -10cm, -30cm, -60cm, -70 cm : solutions du sol gravitaires; -200cm, CR : eaux de source; RS : eaux de ruisseau; * représente les prélèvement en hautes eaux.

E)- DOMAINES DE STABILITÉ DES ARGILES DU BASSIN

1)- DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Dans le bassin, la composition minéralogique de la fraction argileuse est dominée par les illites et les minéraux gonflants; la kaolinite et la chlorite n'apparaissent qu'en traces. Mis à part les minéraux hérités (illites et chlorites), les minéraux gonflants sont les principaux minéraux qui se forment au cours des processus d'altération météorique. La kaolinite, quant à elle n'a été observée que dans certaines zones exceptionnellement lessivées. La différence de teneurs entre les argiles gonflantes et la kaolinite pourrait être expliquée par leurs stabilités respectives par rapport à la composition chimique des eaux de surface.

En effet, dans les diagrammes d'équilibre thermodynamique du système (Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O) à 25°C et 1 atm, les solutions de sol et les eaux de ruisseau du bassin versant de Strengbach, se situent dans le domaine de stabilité de la kaolinite (*fig. 41*). Pourtant, la kaolinite ne se trouve qu'en traces dans la fraction argileuse de ce bassin. Cette différence entre les résultats des calculs des équilibres thermodynamiques théoriques et la réalité de la nature des argiles rencontrées sur le terrain peut être expliquée de différentes façons :

- les argiles gonflantes à intergrades alumineux peuvent avoir le même contrôle géochimique des eaux de surface que la kaolinite ;
- la kaolinite peut exister sous différentes formes crypto-cristallines (CALVO et MACIAS, 1993); elle peut n'avoir qu'une très faible réponse aux RX et de ce fait être sous estimée. En outre, la formation de la kaolinite bien cristallisée à partir de ces formes crypto-cristallines est très lente aux basses températures (SPOSITO, 1985) ;
- les cations utilisés comme variables représentent uniquement l'altération des roches du bassin. En effet, les concentrations en sodium et en calcium ne traduisent pas nécessairement des degrés d'avancement des réactions d'altération météorique puisque ces éléments pourraient être apportés par les dépôts atmosphériques.

Dans un deuxième temps, pour écarter l'effet des apports des cations atmosphériques, la stabilité thermodynamique des phases secondaires est étudiée dans un système (SiO_2-Al_2O_3-H_2O) à 25 °C et 1 atm (*fig. 42*). On peut alors discuter ici, de la stabilité thermodynamique des eaux de surface par rapport aux différentes formes de kaolinites et aux phases aluminosilicatés transitoires (imogolite et halloysite), ainsi que par rapport aux phases alumineuses (gibbsite, microgibbsite et bayerite) (*fig. 42*). On peut constater que les solutions prises dans le sol à des profondeurs de -5cm et -10cm sont saturées vis à vis de la gibbsite et de la kaolinite. En revanche, les solutions à -30 et -60 cm de profondeur arrivent à saturation par rapport à la gibbsite, mais restent à la limite de saturation vis-à-vis de la kaolinite (*fig. 42*). Toutes les eaux comprises entre -70 cm et -200 cm et les eaux de sources du ruisseau en hautes-eaux (CR*, RS*, *fig. 42*), arrivent à saturation à la fois par rapport à toutes les kaolinites et à la gibbsite tout en restant très proches du domaine de l'imogolite et de l'halloysite. Ce domaine de saturation n'est clairement atteint qu'avec des compositions d'eaux de ruisseau et de sources en condition de basses eaux (i.e. c'est dans ces conditions que ces eaux de surface reflètent le mieux les processus d'altération à l'intérieur du bassin). On constate que ce diagramme d'équilibre nous permet de mieux suivre les évolutions de la stabilité des eaux par rapport aux phases secondaires argileuses. En effet, dans les horizons de surface (< 10 cm), c'est l'augmentation de la silice en solution qui ramène les eaux à la stabilité avec la kaolinite, l'aluminium n'est pas contrôlé par la formation de la gibbsite mais plutôt par d'autres processus telle que sa fixation dans les espaces interfoliaires des argiles gonflantes. Les solutions percolant les arènes (-70 à -200 cm), les eaux de ruisseau et celles des sources sont contrôlées par la précipitation des phases aluminosilicatées surtout en conditions de basses eaux.

En 1968, TARDY avait introduit le terme de "kaolinisation apparente" et récemment AOUDJIT (1993) a montré que le rapport molaire entre la silice et l'aluminium des intergrades alumineux est identique à celui des kaolinites. Mais, le fait que les eaux de surface soient en équilibre par rapport à la kaolinite alors qu'on ne la trouve qu'en traces dans la fraction argileuse montre que ce sont les

minéraux argileux gonflants à intergrades alumineux qui contrôlent l'évolution géochimique de l'aluminium des eaux de surface.

2)- COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

Au cours de l'altération météorique des minéraux silicatés, les cations basiques sont les premiers éléments qui quittent le réseau cristallin, la destruction complète des minéraux n'intervenant que lorsque la silice et l'aluminium sont aussi exportés hors du réseau cristallin. La mobilisation de la silice est essentiellement liée aux propriétés hydrodynamiques du milieu d'altération (WILLIAMS et al., 1986). L'aluminium est, au contraire, dans la plupart des cas, retenu sur place du fait de la néoformation des argiles. Dans les milieux acides, cet élément est lessivé des profils d'altération par les solutions du sol vers les eaux de surface. Lorsque la concentration en aluminium dissous atteint des concentrations élevées dans les eaux de surface (MASSABUAU et al., 1995), il devient toxique pour les espèces aquatiques.

Dans les Vosges notamment, MASSABUAU et al. (1987) ont montré la présence d'un ruisseau acide où la concentration en aluminium dissous était élevée. Par la suite, PROBST et al. (1990a) dans une étude étendue à l'ensemble du massif vosgien, ont montré qu'une vingtaine de ruisseaux sur 39 échantillonnés avaient un pH < 5.6 et des teneurs en aluminium dissous qui dépassaient 200 µg/l (concentration maximale admissible pour l'alimentation en eau potable fixée par la Commission des Communautés Européennes) et pouvaient atteindre dans certains cas 800 µg/l. L'acidification et la perte d'alcalinité de ces ruisseaux ont été mises en relation avec deux facteurs de l'environnement (PROBST et al., 1990b; 1995c) : la végétation et le type de substrat rocheux. En effet, les forêts de résineux en particulier sont de véritables pièges de particules solides atmosphériques, ces dépôts secs constituant des apports importants de polluants et d'acidité au sol (PROBST et al., 1990a; 1995b). Dans les Vosges, ces apports acides, qui transitent à travers des sols généralement développés sur des roches pauvres en bases, ne sont pas complètement neutralisés. C'est ainsi que les eaux de surface deviennent acides et que la mobilisation de l'aluminium se produit hors des profils d'altération vers les ruisseaux (JOHNSON et al., 1986; REUSS et al., 1986; BRICKER et RICE 1989; CLAYTON et al., 1991a; ERICKSON et al., 1992; SVERDRUP et WARFVINGE, 1992; PROBST et al, 1995a).

GERKE (1994) a montré que les substances humiques sont les principaux facteurs qui contrôlent la mobilité de l'aluminium dans les solutions de sol. BOTTERO et BESSILLON (1989) ont montré de leur côté que cette complexation de l'aluminium avec la matière organique est plus stable que les complexations monomériques.

Or, l'effet des argiles gonflantes sur la mobilité de l'aluminium est complexe : d'une part la formation des intergrades alumineux permet de fixer l'aluminium dans les espaces interfoliaires, et d'autre part, la présence de ces intergrades empêche la formation de la gibbsite. Ainsi, JACKSON (1963a) a donné à ces intergrades alumineux le nom d' "anti-gibbsite". Récemment, HUANG et VIOLANTE (1986) et VIOLANTE et al. (1993) ont montré que dans les solutions du sol, une certaine compétitivité entre les liguants organiques et la montmorillonite peut modifier le devenir de l'aluminium dans les solutions de sol. Ils ajoutent que la présence des liguants organiques de grandes affinités à l'aluminium favorise la formation des intergrades de minéraux gonflants comme décrit au paragraphe précédent.

Dans le bassin versant du Strengbach les intergrades contrôlent l'aluminium; cette état de fait est d'autant plus marqué que la présence des argiles gonflantes est maintenue jusqu'au sommet le long des profils d'altération. Or, la formation de ces intergrades est favorisée plutôt dans les milieux bien drainés (JACKSON, 1963a; HUANG et LEE, 1969). Dans ce bassin, les profils d'altération apparaissent bien drainés (BIRON, 1994; DAMBRINE et al., 1995), ce qui limite les accumulations de la matière organique et la formation par la suite de complexes alumino-organiques. Il est souvent admis que la mobilité de l'aluminium est contrôlée par la gibbsite ou des complexes aluminosilicates, c'est le cas dans les modèles de simulation de l'altération comme PROFILE (SVERDRUP et WARFVINGE, 1988).

Il ressort de notre étude que, dans le bassin versant du Strengbach, la mobilité de l'aluminium est essentiellement contrôlée par la formation des intergrades alumineux à partir des interstratifiés smectite-chlorite dans l'arène et des interstratifiés smectite-illite dans le sol. Cette formation d'intergrades

alumineux n'est pas vraiment "antigibbsite", mais elle est prioritaire sur la précipitation d'hydroxydes d'aluminium figurés (gibbsite).

F)- FILIATION DES MINÉRAUX ARGILEUX

L'écriture des réactions géochimiques d'altération des minéraux est basée sur la détermination des filiations entre les minéraux primaires et secondaires. Ces réactions géochimiques sont à la base des calculs des bilans d'altération météorique (VELBEL, 1985 et 1992). Ce calcul sera développé dans le chapitre VI.

Les minéraux argileux du bassin versant du Strengbach proviennent des micas par fragmentation et/ou transformation. Dans ce contexte très acide, les biotites et les séricites sont partiellement transformées en smectites, et restent sous forme d'interstratifiés. Ces transformations entraînent l'oxydation du fer octaédrique, la libération essentiellement du potassium en position interfoliaire, le lessivage de l'aluminium et l'augmentation de la silice tétraédrique. Les principales réactions qui pourraient décrire l'origine des minéraux argileux se présentent comme suit :

Dans le sol :

illite-smectite régulier (R=1) ——> smectite-illite irrégulier (R=0).

séricite ——> smectite-illite (R=1);

Dans l'arène :

biotite et chlorite ——> smectite-chlorite;

muscovite et séricite ——> illite.

On peut affirmer de façon certaine qu'au cours de ces transformations, les plagioclases et les orthoses fournissent la silice nécessaire à la formation de ces phases secondaires. Mise à part la kaolinite observée au MEB dans les fissures des feldspaths, aucune autre phase argileuse n'a pu être distinguée.

IV)- CONCLUSIONS

Dans le bassin versant du Strengbach, le sol *sensu stricto* a une épaisseur de 1 m, en revanche la couche de transition entre le sol et la roche mère est d'une épaisseur très variable; elle se situe entre 1 et 9m. Cette couche offre à l'investigation de l'observateur le résultat des activités glaciaires du quaternaire qui a modelé une couverture pédologique ancienne, probablement d'âge tertiaire. Actuellement l'arénisation du granite se fait soit directement sur le granite en place, soit à partir des dépôts morainiques. L'étude des évolutions granulométriques confirme cette diversité du matériel originel sur lequel se développe l'arène actuelle. Ainsi, l'arénisation du granite en place est caractérisée par la transformation du granite en sable grossier, qui est à son tour transformé en argiles et en limons fins. Par contre, l'arénisation des dépôts glaciaires est caractérisée par une réorganisation des fractions granulométriques anciennes, comme le montre le suivi granulométrique, les argiles et limons fins étant issus de la transformation des sables fins et non pas des sables grossiers. En complétant notre démarche par l'utilisation des bilans de silice annuels (PROBST et al., 1992a), les profils d'altération actuels (sol-arène) développés sur une épaisseur de 3 m, nous révèlent un âge de 10000 ans.

Le suivi de la mobilité des éléments chimiques de la terre fine, en utilisant le titane comme élément invariant, montre que le long des profils d'altérations, le calcium est l'élément le plus lessivé suivi en cela par la silice. Le magnésium quant à lui est accumulé dans les arènes puis lessivés dans le sol. Par ailleurs, l'évolution du sodium et du potassium est perturbée par l'hétérogénéité introduite par l'altération hydrothermale du granite. L'évolution des proportions des minéraux primaires dans la terre fine associée à ces mobilités d'éléments chimiques, montre s'il en est, que seuls les plagioclases et les biotites présentent des diminutions de leurs teneurs vers le haut des profils. Le quartz et les

micas blancs, s'enrichissent dans les horizons de surface. L'orthose par contre, ne présente pas de variations significatives et sa teneur est restée relativement constante le long des profils d'altération.

De plus, les bilans d'altérations estimés à partir des pertes au sein des profils, comparés aux bilans hydrochimiques (PROBST et al., 1992a), montrent que seul le bilan de la silice peut être expliqué par l'altération des minéraux. Voila pourquoi les pertes en cations basiques (Na, K, Ca et Mg) dans les profils d'altération sont très faibles comparées aux bilans hydrogéochimiques (PROBST et al., 1992a).

Comme cela avait été montré pour le sol (PROBST et al., 1990a et DAMBRINE et al., 1995), le complexe d'échange de l'arène granitique du bassin du Strengbach est très acide et pauvre en cations basiques. Notons que l'aluminium est l'élément dominant du complexe d'échange. La régénération des sites échangeables en cations basiques par altération ne s'effectue qu'en profondeur au contact du substratum granitique. Il est à retenir que les dépôts atmosphériques en sodium, calcium et magnésium (respectivement 8.2, 10.4 et 2 $Kg.ha^{-1}.an^{-1}$, Probst et al., 1995a) constituent un apport non négligeable pour l'alimentation des sites échangeables. Toutefois, la demande nutritionnelle de ces éléments (surtout le calcium et le magnésium) par la végétation (PROBST et FRITZ., 1994 et 1995c; DAMBRINE et al., 1995) est telle que ces éléments restent minoritaires sur le complexe d'échange.

D'autre part, la désaturation du complexe d'échange le long des profils d'altération semble être étroitement liée au régime hydrodynamique au sein des profils; plus le système est poreux plus le complexe d'échange parait désaturé et plus le front de désaturation est déplacé vers les horizons profonds.

L'étude de la fraction argileuse montre que les horizons ayant des taux de saturation faibles sont caractérisés par la présence d'intergrades alumineux. Ces argiles contrôlent la mobilité de l'aluminium dans le bassin versant du Strengbach. Cette rétention d'aluminium est facilitée par la présence de minéraux gonflants. Ainsi, la fraction argileuse dans les arènes granitiques est constituée en moyenne de 50 % d'illite et de 45 % de minéraux gonflants; la kaolinite et la chlorite sont en traces, et ne dépassent pas en moyenne 5%.

D'un autre côté, la transformation des micas est à la base de la formation des minéraux argileux gonflants du bassin. Dans l'arène, les biotites chloritisées sont transformées en interstratifiés smectite-chlorite désordonnés alors que dans le sol, les micas blancs sont transformés en interstratifiés smectite-illite.

La kaolinite est dans la majorité des cas, héritée de la roche mère. Elle est formée pendant une phase d'altération ancienne dans les fissures des blocs de granite. En revanche, sa formation actuelle n'est observée que dans le profil HS qui présente de fortes circulations d'eaux.

CHAPITRE IV

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE ET SON ARÈNE

INTRODUCTION

La complexité des phénomènes d'altération dans la nature a poussé les géochimistes à réaliser d'abord des études très simples et ponctuelles de ces processus en conditions expérimentales. Les premiers travaux ont débuté selon des protocoles très simples comme ceux de DEMOLON et BASTISSE (1930) qui ont laissé évoluer des roches fraîches en milieu naturel. Ces expériences ont été étalées sur des périodes très longues. Les études expérimentales qui ont suivi cette époque se sont attachées à introduire des modifications dans les paramètres physico-chimiques pour accélérer les processus d'altération. TAMM (1930) et GARRELS et HOWARD (1959) ont réalisé des expériences en système clos et ont mis des minéraux broyés au contact d'une certaine quantité d'eau acidifiée non renouvelée. Ces expériences ont montré que l'hydrolyse des minéraux est caractérisée par une augmentation du pH de la solution due à une libération des cations basiques (K, Na, Mg, Ca). C'est ce que STEVENS et CARRON (1948) ont appelé "le pH d'abrasion des minéraux". Dans une telle perspective, GRANT (1969) a montré que plus les roches sont altérées plus leurs pH d'abrasion seront abaissés et qu'en système clos, les réactions d'hydrolyses atteignent assez rapidement l'équilibre avec les minéraux qui se dissolvent. Pour sa part, CORRENS (1961) a montré que, si par contre, les roches et les minéraux sont soumis à une percolation, il s'agit là d'un renouvellent d'eau, les réactions peuvent se poursuivre plus longtemps et restent cependant toujours loin de l'équilibre. Ces travaux ont signalé déjà les différences de deux protocoles expérimentaux distincts qui sont : la macération et la percolation.

PEDRO (1964) a réalisé des expériences d'altération en percolation à 60°C par un extracteur appelé "soxhlet". Les études qui ont suivi sont de plus en plus raffinées car elles en contrôlent les paramètres physico-chimiques (pCO_2, Température, Vitesse de percolation, ...) qui jouent un rôle fondamental dans les phénomènes d'altération. C'est ainsi que MASSARD (1980) a réalisé des expériences d'altération en système fermé en contrôlant les pressions partielles de CO_2.

Au cours des dernières années, l'importance des dépôts atmosphériques acides apportés aux écosystèmes terrestres a incité les géochimistes à comprendre leurs effets sur les processus d'altération météorique. C'est ainsi que le premier facteur qui a été suivi est le pH. La première question qui se pose est la suivante :

Quel sera l'effet d'une augmentation de l'acidité des solutions dans les écosystèmes sur les processus et la dynamique d'altération des roches à court et à long terme?

La deuxième question qui découle de la première est alors :

Par quels moyens la neutralisation des protons incidents s'effectue-t-elle dans les écosystèmes terrestres?

Les éléments de réponse à ces questions sont alors recherchés dans les études hydrochimiques des bassins versants naturels. Mais les études des altérations dans les milieux naturels sont très difficiles à interpréter du fait de la complexité des processus en jeu et du manque de contrôle des paramètres géochimiques et hydrogéochimiques (FROGNER, 1990; STAUFFER, 1990; CASEY et al., 1993a; BRANTLEY et al., 1993; DREVER et FINLEY , 1993; RICE et BRICKER, 1993; VELBEL 1993). Devant ces difficultés à suivre les processus d'altération dans ces observatoires naturels, les

géochimistes ont finalement souvent recours aux études en laboratoire pour tenter de reproduire ces phénomènes naturels.

Les processus fondamentaux entrant dans la neutralisation des protons atmosphériques sont principalement l'échange et l'altération des roches de l'écorce terrestre comme l'ont montré de nombreuses études (CRESSERET et al., 1986; GIOVANOLI, 1988; FROGNER, 1990; SCHNOOR, 1990; BROWN et LUND, 1991; PROBST et al., 1992a; STAUFFER et WITTCHEN, 1991; BROWN, 1993; JONES et GRAHAM, 1993). Dans le but de mieux comprendre les effets de l'acidité des solutions sur l'altération des roches, des études expérimentales sur des fractions monominérales ont été surtout développées (HOLDREN, 1987; NESBITT et MUIR, 1988; BLUM et LASAGA, 1991; AMRHEIN et SUAREZ, 1992; WOLLAST et CHOU, 1992; CASEY et al., 1993b; WELCH et ULLMAN, 1993; ANBEEK et al., 1994; XIE et WALTHER, 1994). Parallèlement à l'étude des effets acide/base sur les processus de dissolutions FURRER et STUMM (1983), GUY et SCHOTT (1989); BLUM et LASAGA (1988), OXBURGH et al. (1994) et XIE et WALTHER (1994) se sont aussi penchés sur l'étude et l'analyse de l'effet de l'affinité chimique des réactions sur les cinétiques de dissolution des différents minéraux. Les plagioclases ont été étudiés par DEVIDAL et al. (1992), WOLLAST et CHOU (1992), OELKERS et al. (1993) et OXBURGH et al. (1994), la kaolinite a été suivie par NAGY et al. (1991) et NAGY et LASAGA (1992) et enfin, la gibbsite a été étudiée par NAGY et LASAGA (1990 et 1992). Récemment, OELKERS et al. (1993) et SCHOTT et OELKERS (1993) ont montré qu'au cours de la dissolution de l'albite et de la kaolinite, la vitesse de dissolution est fortement influencée par la concentration et la spéciation de l'aluminium dans les solutions altérantes.

Dans cette étude expérimentale on a suivi la dissolution du granite et de son arène en macération ou en mode de percolation. On a réalisé une macération du granite broyé afin de déterminer les quantités d'éléments chimiques que peut fournir ce granite par altération. Ce potentiel de réserve en éléments chimiques permet de mieux comprendre les bilans hydrochimiques établis par PROBST et al. (1995a). Par la suite, on a suivi les comportements géochimiques, lors de la dissolution du granite broyé, des différents éléments chimiques en fonction des conditions imposées au système. On a étudié en particulier l'effet de l'acidité et de l'affinité chimique sur les processus de dissolution. Par rapport aux études de dissolution monominérales présentées ci-dessus, dans notre étude la dissolution de tous les minéraux du granite simultanément, a présenté plus de difficultés pour l'interprétation des comportements géochimiques en particulier pour les éléments chimiques qui peuvent être libérés par plusieurs phases minérales. Le calcul des vitesses d'altération n'est alors possible, dans notre cas, que pour l'albite (le seul minéral qui contient du sodium). Enfin, les différences entre les vitesses de dissolution de l'albite, calculées dans différentes conditions expérimentales et sur le terrain, sont ainsi discutées.

I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MACÉRATION DES GRANITES

A- INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE

Pour tenter de reproduire les conditions d'altération prévalant dans le bassin du Strengbach qui reçoit des précipitations acides et dont les solutions du sol sont acides, nous avons réalisé deux types de conditions altérantes du granite du Brézouard broyé. Nous avons ainsi considéré une solution neutre diluée d'une part et une solution d'acide fort (H_2SO_4) qui simule la solution naturelle acide qui réagit avec ce granite.

D'après les travaux de HELGESON et al. (1984), CHOU et WOLLAST (1985), KNAUSS et WOLERY (1986 et 1988) et SCHOTT (1990), les courbes des vitesses d'altération des minéraux silicatés, à des températures fixes, sont en forme de "U" en relation avec le pH. En effet, les vitesses d'altération augmentent de part et d'autre d'un intervalle de pH d'environ 2 à 8 à 25 °C (KNAUSS et WOLERY, 1988). Ces résultats montrent donc que dans le milieu naturel, la vitesse d'altération ne dépend

pratiquement pas du pH. C'est dans le but de vérifier cette conclusion qu'une étude comparative de la dissolution du granite à différents pH a été réalisée.

1- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

La macération du granite a été effectuée d'une part dans de l'eau distillée et d'autre part dans l'eau acidifiée à l'acide sulfurique d'un pH de 3.55. Ce dernier est équivalent au pH des pluviolessivats et des solutions du sol dans le bassin versant du Strengbach. Par souci de comparaison, le même rapport eau-roche (400ml/25g) a été adopté dans les deux expérimentations. Dans cette expérience de macération, on n'a pas contrôlé les surfaces spécifiques des granites broyés. Remarquons que le granite utilisé dans cette expérience est un granite hydrothermalisé. Après broyage de ce granite, celui-ci est tamisé sous l'eau supra-pure pour éliminer les fractions fines au dessous de 50μm. Ces fractions fines peuvent perturber les premières étapes de la dissolution (VELBEL, 1985). On a retenu dans cette expérience une fraction granulométrique d'un diamètre allant de 50μm à 2mm. L'agitation a été réalisée à la main 3 à 4 fois par jour et ces dissolutions ont été effectuées à P_{CO2} atmosphérique et à température ambiante. Dans cette expérience, on a surtout suivi la cinétique de neutralisation des protons de la solution initiale et la libération des éléments chimiques au cours de la dissolution du granite. Le suivi de cette expérience a été étalé sur une période de 40 jours. De fait, les échantillons d'eau de dissolution ont été prélevés (suivant une progression géométrique, 14 h, 1jour, 3 jour, ...), puis ont été filtrés à 0.45 μm pour l'analyse chimique.

Toutes les analyses chimiques ont été effectuées au laboratoire d'analyses du CGS à Strasbourg. Les cations (calcium, magnésium, potassium et sodium) sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. Chlorures, nitrates et sulfates sont dosés par chromatographie ionique (Dionex). Ammonium et silice sont dosés par colorimétrie (à la chaîne automatique Technicon). L'alcalinité est dosée par titrimétrie (mémotitrateur automatique Mettler) ou par la méthode de GRAN pour les eaux acides. Les dosages d'aluminium ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique au four à graphite (KREMPP, 1988).

2)- RÉSULTATS

L'évolution de la composition chimique de l'eau réactante (*fig. 43*) est caractérisée par deux étapes très marquées. En premier lieu, le début du contact de l'eau acide ou non avec le granite (ici après 14 h) est caractérisé par une évolution très rapide de son chimisme initial. En effet, la conductivité à 20 °C de l'eau acidifiée a chuté brutalement passant de 110 à 57 μs/cm. Cette chute de conductivité de l'eau acidifiée est accompagnée surtout par une brutale augmentation du pH, qui est passé de 3.6 à 6.1. Ceci correspond à une neutralisation quasi immédiate de la solution acide au contact du granite. CHOU et WOLLAST (1985) et WOLLAST et CHOU (1992) ont mis en évidence le même type d'évolution au bout d'un temps relativement plus court de l'ordre de10 mn.

Parallèlement à cette augmentation du pH, on observe aussi une libération très importante de cations basiques : sodium, calcium, potassium et magnésium et aussi de l'aluminium. Le contact du granite broyé avec l'eau distillée montre le même type d'évolution qu'avec l'eau acidifiée, mais souvent de façon moins nette. On note de même une légère augmentation du pH, du sodium, du potassium et du sulfate, ainsi qu'une augmentation similaire pour l'aluminium. En revanche, dans les deux cas (eau acide ou non) de macération, la silice n'a que légèrement augmenté durant le premier contact de l'eau acidifiée avec le granite.

Toutefois, après ces augmentations brutales des concentrations des éléments chimiques au début de l'expérimentation, seuls la silice et le potassium ont continué à être libérés en solution de façon régulière et continue au cours de l'avancement de l'expérience. D'autre part, la libération du potassium a été beaucoup plus importante dans l'eau acidifiée que dans l'eau distillée, alors que la quantité de silice libérée a été sensiblement la même dans les deux cas. Le comportement du sodium est identique dans les deux cas de l'expérience; la concentration en solution a été légèrement supérieure dans l'eau acidifiée. Le calcium et le magnésium ont évolué d'une façon parallèle dans

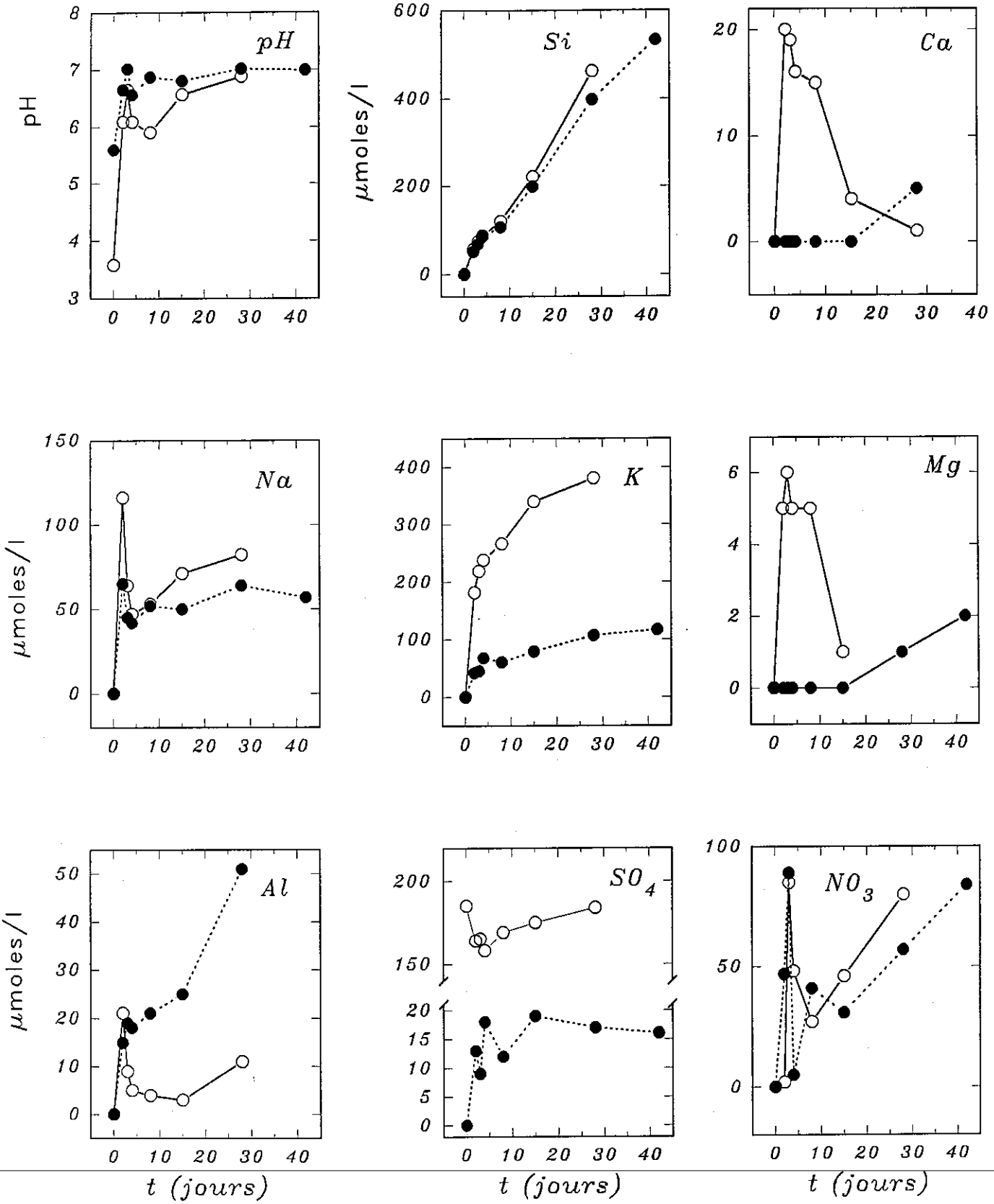


Fig. 43- Comparaison de l'évolution des concentrations en éléments chimiques au cours de la macération dans granite par de l'eau distillée (cercles pleins) et dans de l'eau acidifiée par H_2SO_4 (cercles vides).

chacune des expériences, mais leur comportement a évolué selon l'acidité de la solution initiale. En effet, dans l'eau distillée leurs concentrations sont restées nulles jusque vers la fin de l'expérience (30 jours), où quelques μmoles ont alors pu être détectées. En revanche dans l'eau acidifiée, après le premier pic de libération lors du début du contact eau-roche, comparable aux autres éléments, leurs concentrations diminuent progressivement et régulièrement et passent de 20 à 1 μmoles pour le Ca et de 6 à 1 μmoles pour le Mg. L'aluminium a aussi évolué différemment dans les deux expériences. En effet, dans l'eau distillée, il a continué à augmenter progressivement en solution malgré les valeurs de pH assez élevées (pH entre 6.5 et 7). Par contre dans l'eau acidifiée, après la première augmentation brutale mentionnée ci-dessus, la concentration en aluminium a chuté brusquement et régulièrement dans la solution, pour légèrement augmenter à nouveau vers le 30ème jour. Le sulfate, du fait de sa concentration importante dans l'eau acidifiée, montre une légère diminution au départ de la dissolution, puis une augmentation régulière pour retrouver à la fin sa concentration initiale. Dans l'eau distillée, le sulfate a augmenté au début de l'expérience pour se stabiliser autour d'une concentration de 15 μmoles à partir de 10 jours, jusqu'à la fin de la macération.

Enfin, la diffraction des rayons X des matières en suspension recueillies sur les filtres au cours de l'expérience montre que ces matières sont constituées essentiellement d'illites associées à des traces de kaolinite, aucune phase argileuse gonflante n'a été détectée.

3)- DISCUSSION

A partir de cette expérience relativement simple, on a pu constater que les phénomènes d'échanges à la surface des minéraux assurent la neutralisation de l'acidité des solutions altérantes. L'adsorption des protons à la surface des minéraux s'accompagne d'échanges entre les protons et les cations basiques, ainsi qu'entre les protons et l'aluminium. En conséquence, les quantités de cations basiques échangés dès le début du contact eau/roche sont dépendantes du pH.

Par la suite, après ces modifications rapides initiales de la composition chimique de la solution, l'évolution des différents cations au cours de la macération varie en fonction de la nature du cation, de celle de la phase minérale qui le contient et de l'acidité de la solution altérante. Ainsi, la concentration en potassium est doublée par rapport à la concentration libérée par échange au début de l'expérience. Le sodium voit sa concentration diminuer légèrement mais reste jusqu'à la fin de l'expérience proche d'une concentration équivalente à celle libérée au début par les processus d'échanges. Le calcium et le magnésium, libérés au début de l'expérience avec l'eau acidifiée, sont par contre aussitôt repris de la solution altérante. Ce comportement du calcium, du magnésium et du sodium vis-à-vis des protons confirme la réversibilité des réactions d'échanges mises en évidence sur des albites par WOLLAST et CHOU (1992), ANBEEK et al. (1994) et XIE et WALTHER (1994). On remarque que la réversibilité des complexes protonés à la surface des minéraux est complète pour le calcium et le magnésium. En revanche, la réversibilité du sodium n'est que partielle. Le potassium par contre ne présente pas de réaction de réversibilité. Les complexes protonés formés à la surface des micas sont relativement plus stables que ceux des plagioclases. Ainsi, dans cette expérience on s'aperçoit que l'ordre de réversibilité est: Ca=Mg>Na>K. On constate ainsi que cet ordre de réversibilité dépend de la valence de chaque cation, les cations bivalents étant les mieux échangés. La structure cristallographique des sites contrôle aussi ces phénomènes d'échanges, les sites interfoliaires des micas étant plus stables que les sites silanols (Si—O—H) à la surface des plagioclases.

L'aluminium est lui aussi échangé dès le début du contact eau/roche; ensuite il continue à être libéré dans l'eau distillée même à des pH relativement hauts car les concentrations sont trop faibles pour former des hydroxydes d'aluminium.

Cette expérience montre que l'effet du pH sur la dynamique de dissolution du granite est surtout marquée par les échanges entre les protons et cations basiques et l'aluminium à la surface des minéraux dès le début du contact eau-roche. Cependant, la réversibilité de ces processus d'échanges

dépend des caractéristiques des cations échangés (rayon ionique, valence, ...) et des propriétés des sites d'échanges (silanols, sites interfoliaires, ...).

Si on rapporte la dynamique de la dissolution du granite à la libération de la silice, on constate qu'elle est indépendante du pH initial de la solution altérante. En effet, la libération de la silice a été pratiquement identique dans les deux types de macération (*fig. 43*). Le comportement de l'aluminium est d'avantage contrôlé par la présence d'anions d'acides forts, ici SO_4.

Enfin, la dissolution du granite du Brézouard par des eaux neutres ou acides montre que ce granite est une source potentielle de silice, de sodium et de potassium pour les eaux de surface. Cependant, le calcium, le magnésium et le sulfate ne sont libérés qu'en très faibles quantités. Si on augmente l'acidité de la solution réactante, on augmente la libération des cations par échange à la surface des minéraux, mais on ne produit quasiment aucun effet sur la dynamique de la libération de la silice. La réversibilité des réactions d'échanges à la surface des minéraux contrôle la concentration du calcium, du magnésium et en moindre degré celle du sodium. Le potassium est échangé de façon irréversible, il est probablement issu des sites interfoliaires des micas, et dans son cas l'acidité des eaux altérantes joue un rôle important.

B)- INFLUENCE DU FACIÈS GÉOCHIMIQUE DU GRANITE

Dans l'expérience ci-dessus on a utilisé un faciès granitique légèrement hydrothermalisé, or dans le bassin du Strengbach le substratum granitique est constitué de plusieurs faciès géochimiques du granite du Brézouard. En effet, comme décrit au chapitre II, le granite de ce bassin a été affecté par une altération hydrothermale plus au moins intense accompagnée ou non d'un broyage tectonique. L'altération hydrothermale a essentiellement pour rôle de provoquer la formation de faciès de granites très pauvres en bases, alors que le broyage tectonique, par l'augmentation des surfaces réactives, facilite l'altérabilité des faciès cataclasés.

Pour examiner les rapports entre les potentiels géochimiques de réserves en bases de chaque faciès de ce granite, une macération comparative des différents faciès granitiques en présence, a été réalisée à l'eau distillée. On a préféré utiliser dans cette étude l'eau non acidifiée pour éviter les phénomènes d'échanges initiaux mis en évidence dans l'expérimentation précédente. D'autre part, nous avons choisi un rapport eau-roche qui est relativement plus important que celui utilisé dans l'expérience déjà vue.

1)- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Quatre faciès géochimiques différents du granite du bassin versant du Strengbach ont été choisis selon leur degré d'altération hydrothermale et leur intensité de cataclase tectonique. En effet, dans la classe du granite peu hydrothermalisé, on a choisi le granite du site VS qui est à un stade d'altération météorique moins important que le granite HP. Ensuite, la classe des faciès de granite hydrothermalisé, est représenté ici par le granite CA. Enfin, le granite du site HS représente le faciès granitique cataclasé. Ces granites ont été broyés et lavés à l'eau distillée supra-pure. On a ensuite réalisé une macération sans agitation pendant 10 jours dans de l'eau distillée. Le rapport eau-roche dans cette expérience a été de (250 ml/500g). Seule la fraction inférieure à 50μm a été éliminée initialement de la roche broyée

2)- RÉSULTATS

Ce nouveau rapport eau-roche nous a permis d'obtenir dans la solution altérante des concentrations plus importantes qui sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le ruisseau et les sources du bassin. Dans cette expérience, on a suivi uniquement la composition chimique en cations basiques et en silice dans la solution altérante. Ainsi, le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium ont été dosés dans l'eau de macération après 10 jours de contact eau distillée/roche (*fig. 44*). L'altération des quatre différents faciès de granite ne peut pas fournir des

concentrations de calcium et de magnésium équivalentes à celles du ruisseau. Seule l'eau au contact des granites des sites HP et HS présente une concentration très faible en calcium. En revanche, la libération du potassium dépasse largement celle enregistrée dans le ruisseau : le granite HS, très cataclasé, libère quatre fois la concentration en potassium du ruisseau; celui-ci est suivi par le granite HP, qui est à un stade d'altération météorique plus avancé. Les deux faciès de granite CA et VS ont libéré des concentrations en potassium inférieures à celles du ruisseau. Tous ces faciès granitiques ont produit des concentrations en sodium qui dépassent celles du ruisseau à l'exception du granite fortement hydothermalisé CA. L'altération hydrothermale de plagioclase (ici l'albite) a limité la réserve en sodium dans ce faciès de granite.

3)- DISCUSSION-CONCLUSIONS

Ces résultats montrent que l'altération hydrothermale a produit des faciès de granite qui ne peuvent plus libérer de cations basiques comme le sodium et le calcium en relation avec la disparition des plagioclases. Cependant, le broyage tectonique et la fragmentation par altération météorique ancienne semble faciliter la production des cations basiques. Les concentrations en sodium de ces solutions altérantes dépassent celles du ruisseau et sont dues au rapport eau-roche plus faible que celui qui peut exister réellement sur le bassin. La libération du sodium a été plus importante dans le cas du granite HP. Ce dernier présente toutefois une microporosité des plagioclases bien développée.

Cette expérience permet de réaffirmer que tous les faciès du granite du Brézouard présents dans le bassin versant du Strengbach contiennent des réserves potentielles en calcium et en magnésium très faibles par rapport au sodium et au potassium capable d'expliquer la composition géochimique des eaux de surface. Toutefois, les blocs de granites, compte tenu de leurs porosités très importantes, peuvent contribuer aux compositions chimiques en calcium et en magnésium de ces eaux dans le cas de faibles rapports eau/roche pour des temps de résidence importants.

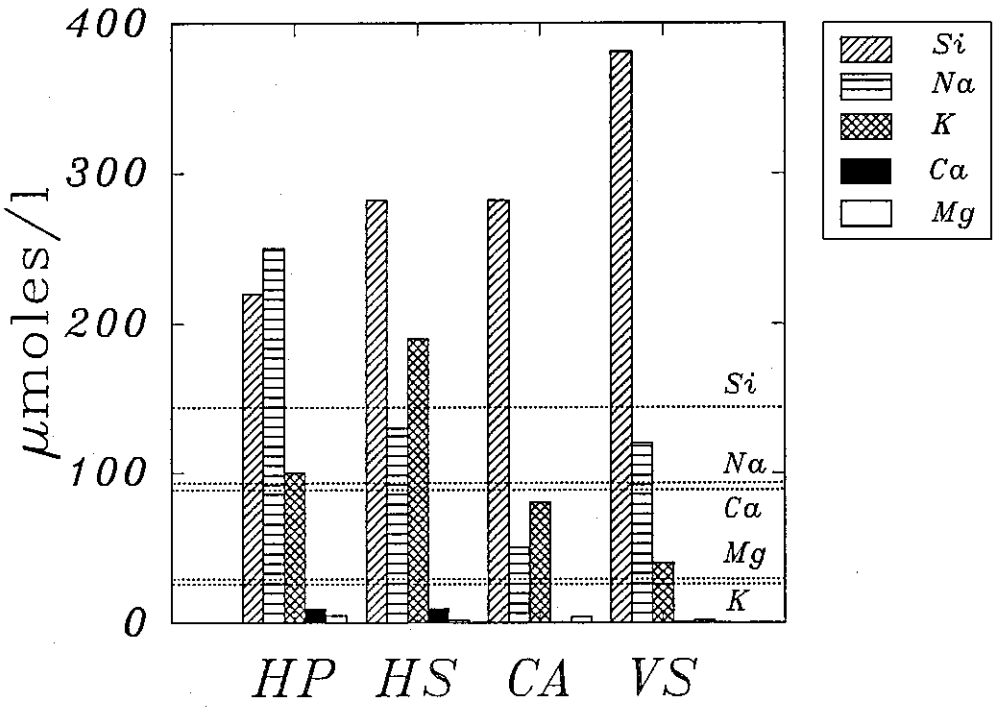


Fig. 44- Comparaison des réserves en cations basiques des différents faciès géochimiques du granite par macération à l'eau distillée. A titre indicatif, les concentrations dans les eaux du ruisseau du Strengbach ont été reportées (droites discontinues).

C)- INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION ALTÉRANTE

L'objectif de cette expérimentation est de faire réagir les solutions naturelles rencontrées dans le bassin versant du Strengbach avec le granite du substratum. Cela nous permettra d'une part, de comprendre les processus qui règlent la neutralisation des solutions acides incidentes au contact des minéraux du granite et d'autre part, d'analyser l'effet de la composition chimique de la solution altérante sur la cinétique de ces processus d'altérations. Pour cela deux types d'eau ont été choisies : une solution de sol d'un lysimètre à -60 cm et une eau de source (-200 cm). En vue d'inhiber la prolifération des micro-organismes lors des macérations on a jouté quelques μg de sel mercurique dans l'eau de source; la solution de sol quant à elle n'a pas subi ce traitement. Notons que les pH des deux solutions sont acides; l'eau de source est légèrement moins acide et plus chargée que la solution du sol. Le pH est respectivement de 4.36 et de 4.77 pour la solution de sol et l'eau de source. Le granite qui est utilisé dans cette expérience est le granite (HPT) qui provient du "tore". Le choix de ce granite qui est défini comme granite de référence du fait qu'il est relativement plus "sain" que les autres, permet d'écarter les effets de la porosité, cataclase tectonique et altération hydrothermale sur la dynamique de la dissolution. Grâce à cette expérience nous étudierons les cinétiques de dissolution des minéraux du granite; dans ce but, le granite broyé a subi des préparations minutieuses avant la macération.

1)- PRÉPARATION DU GRANITE BROYÉ

C'est la fraction entre 100-200μm de ce granite (HPT) broyé qui a été utilisée ici. Cette fraction a été obtenue par tamisage à sec du granite broyé à l'aide d'un concasseur mécanique. Contrairement aux expérimentations précédentes, trois cycles de lavage successifs à l'eau acidifiée (acide nitrique, 0.1N), suivis d'un passage pendant un quart d'heure aux ultrasons, ont été réalisés sur ce broyât. Ensuite, un rinçage abondant a l'eau distillée à été pratiqué jusqu'à atteindre un pH neutre. Ce traitement à l'eau acide est classiquement utilisé pour éliminer les fractions fines de surface qui peuvent perturber les dynamiques de dissolution (VELBEL, 1985).

La surface spécifique de cette fraction a été déterminée, après ces traitements, à la BET en utilisant l'azote au Laboratoire d'Environnement de Minéralurgie (L.E.M./CNRS) de Nancy. Précisons que la surface spécifique est de 1.17 m^2/g. Le rapport eau-roche utilisé est de 250ml/17.1g, soit une surface réactive théorique de 80 m^2/l. Ce rapport eau-roche a été choisi afin d'avoir suffisamment d'eau et de matière pour les études qui suivent l'expérience de dissolution proprement dite. Pour conserver ce rapport eau-roche constant durant l'expérimentation, on a pratiqué 10 répétitions de l'expérience en utilisant 10 bouteilles en polyéthylène dans lesquelles, nous avons mis les mêmes quantités de solide, carté à l'avance pour éviter les variations qui pourraient venir de l'hétérogénéité des échantillons. Chacune des bouteilles, fermée durant l'expérience, a été ouverte après un temps de macération bien précis. Après filtration à 0.45 μm, l'eau de macération a été stockée pour l'analyse chimique des éléments majeurs et du strontium (teneur et signature, Cf. chapitre V). Le granite broyé après filtration a été mis à l'étuve pour observations au microscope électronique à balayage et pour diffractions aux rayons X. Entre temps, les matières en suspension retenues sur les filtres ont aussi été récupérées pour la réalisation d'analyses par diffraction des rayons X.

Les solutions altérantes ont été analysées à des temps d'interaction correspondant à une progression géométrique allant de 1 à 80 jours au cours de la macération. Au cours de la dissolution, les mélanges eau-roche ont évolué en mode d'agitation rotatoire durant une période allant de 1 à 80 jours. Ce mode d'agitation a été préféré à l'agitation par les barreaux magnétiques car il n'entraîne pas de modification granulométrique, la surface spécifique des minéraux n'est pas perturbée par des effets de broyages mécaniques (EL GH'MARI, 1991).

2)- CHOIX DU TEMPS D'INTERACTION EAU-ROCHE

Les temps d'interaction eau-roche pris en compte dans les différentes études expérimentales, reportés dans le tableau ci-dessus, montrent une diversité très importante. Ainsi, les temps d'interaction varient de l'ordre de l'année à quelques heures. Cette durée d'expérimentation varie en fonction du phénomène naturel à reproduire, mais en même temps elle reflète la difficulté de reproduire ces temps d'interaction eau-roche qui prévalent dans les milieux naturels.

Dans notre cas, le choix du temps d'interaction a été effectué à la lumière des résultats d'une étude préliminaire en utilisant le modèle KINDIS couplé aux isotopes du strontium (RICHARD, 1993; cette étude Cf. le chapitre V). Le temps de résidence des eaux de surface dans l'arène du bassin versant du Strengbach a été supposé être de l'ordre de 1 à 2 mois. Ainsi, notre expérience a été menée sur une durée de 81 jours, ce qui constitue un temps d'interaction moyen par rapport aux données de la littérature (*Tab. 12*).

Tableau 12- Temps d'interaction eau-roche dans les différentes études expérimentales de dissolution.

Auteur	
	Durée en jours
PAUWELS et al. (1989)	350
AFIFI et al. (1985)	350
SWOBODA-COLBERG et DREVER (1993)	80, 120, 320
ACKER et BRICKER (1992)	208
ANBEEK et al. (1994)	200
	Durée en jours
HOLDREN et SPEYER (1985)	33 et 100
OXBURGH et al. (1994)	83
Cette étude	***81***
MUIR et NESBITT (1992)	72
VELBEL (1985)	50
AMRHEIN et SUAREZ (1992)	40
BROWN et LUND (1991)	40
	Durée en heures
XIE et WALTHER (1994)	25
MASSARD (1980)	22
PETIT et al. (1989)	9
WELCH et ULLMAN (1993)	6
TALMAN et NESBITT (1988)	2
MACINNIS et BRANTLEY (1993)	20
WRIGHT et al. (1988)	12
GUY et SCHOOT (1989)	8
TRANTER et MILLS (1989)	6

3)- RÉSULTATS DE LA MACÉRATION

Le suivi des éléments chimiques en solution au cours de la macération (*fig. 45*) montre les mêmes types d'évolution que ceux observés dans l'expérience précédente de macération dans l'eau acidifiée. En effet, malgré le lavage ici à l'eau acidifiée avant l'expérience, la libération brutale des cations basiques au début de l'expérience est observée dans les solutions altérantes acides naturelles (*fig. 45*). Le pH et l'aluminium présentent par contre des évolutions différentes de celles observées

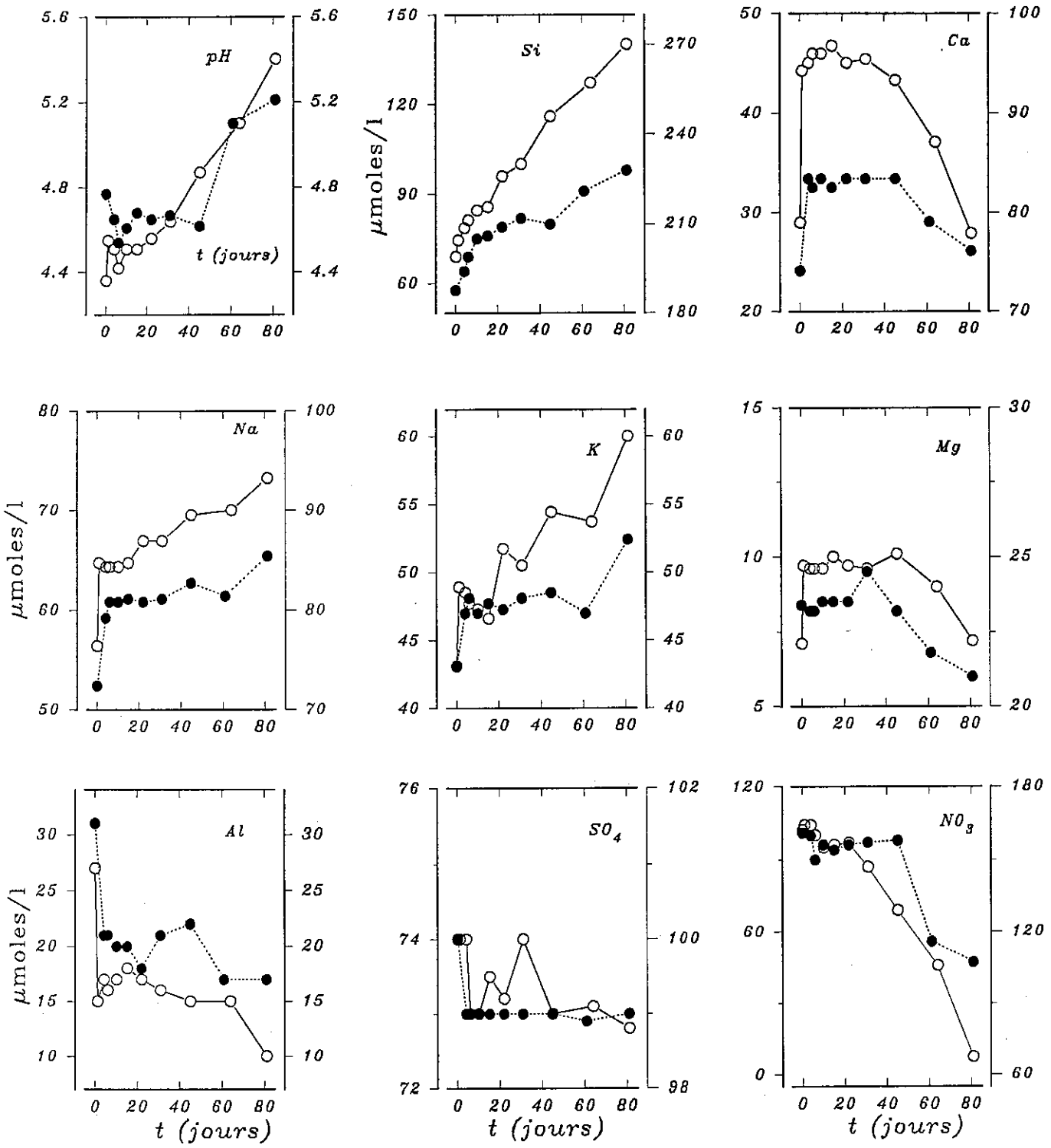


Fig. 45- Comparaison de l'évolution des concentrations en éléments chimiques libérés au cours de la macération du granite du tore (HPT) par l'eau du lysimètre à -60 cm (cercles vides, échelle de gauche) et par l'eau de source à -200 cm (cercles pleins, échelle de droite).

précédemment. Effectivement, en raison de sa présence ici dans les solutions de départ, l'aluminium est instantanément fixé à la surface des minéraux du granite. En début d'expérience, le pH est resté constant (*fig. 45*), contrairement à son augmentation très brusque dans le cas de la macération du granite dans l'eau acidifiée (*fig. 43*).

Pour comparer les dynamiques d'altération du granite HPT par la solution du sol et l'eau de source, on a superposé les évolutions respectives des éléments chimiques sur les mêmes graphiques (*fig. 45*). Cette superposition a été réalisée en respectant les mêmes pas à des échelles différentes pour comparer graphiquement les vitesses de libérations des différents éléments chimiques. L'eau de source est au départ relativement concentrée par rapport à l'eau du lysimètre à -60 cm à l'exception de Al, K, SO_4, et NO_3.

On constate que la vitesse de libération des éléments chimiques issus de l'altération du granite, est relativement plus rapide en présence de la solution du sol qu'en présence de l'eau de source. Les réactions d'échanges rencontrées dans les expériences précédentes sont reproduites ici au cours de ces deux types de macération. En effet, le calcium et le magnésium libérés instantanément lors du contact initial diminuent progressivement jusqu'à atteindre en fin d'expérience leurs concentrations initiales. En revanche, le sodium et le potassium continuent d'augmenter régulièrement et linéairement de façon similaire dans les deux expériences, mais plus rapidement dans le cas de l'eau de sol. La silice présente également le même type d'évolution linéaire. Le pH a montré une évolution nette à partir du 35-40ème jour où, il passe de 4.56 à 5.40 à la fin de la macération. Les sulfates n'ont pas présenté d'évolution importante, contrairement aux nitrates qui ont régulièrement diminué au cours de la macération en raison des phénomènes de nitrification. Le comportement de l'aluminium suit celui du pH dans les deux types de macération. Dans le cas de l'eau de source, après la diminution initiale, sa concentration est relativement stable jusqu'au 40ème jour, puis on assiste à une légère diminution qui peut être liée à une remontée du pH. Dans l'eau de sol, après la diminution initiale de la concentration en aluminium, on assiste à une diminution continue à partir du 20ème jour que l'on peut également associer à une remontée simultanée et progressive du pH.

4)- DISCUSSION

L'effet de la composition initiale de l'eau naturelle est essentiellement observé sur la dynamique de libération de la silice, du sodium et du potassium. En effet, au début de la macération à l'eau de source, la vitesse de libération de la silice est comparable à celle de la macération par l'eau du lysimètre (*fig. 45*). Ensuite, une légère rupture de pente de la droite de libération de la silice survient après 20 jours de macération dans l'eau de sol. Dans la macération à l'eau de source, l'évolution de la silice est plutôt linéaire avec rupture de pente au 11ème jour, puis survient une rupture de pente plus marquée, semblable à celle évoquée auparavant dans le cas de l'eau de sol, qui se produit aussi aux environs du 20ème jour. Ces résultats montrent que la vitesse de dissolution des silicates évolue en phases saccadées, linéaires en relation avec la saturation progressive des différents minéraux en présence.

De plus, la libération des cations basiques suit également cette différence de dynamique d'altération. Ainsi, les quantités de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium libérées sont relativement plus importantes dans le cas de la macération avec l'eau du lysimètre par rapport à l'eau de source. La réversibilité des réactions d'échanges vis-à-vis du calcium et du magnésium est également observée.

Certes, dans ces solutions altérantes naturelles, contrairement à celles utilisées jusqu'ici, la présence de l'aluminium dans les solutions de départ a influencé les compositions géochimiques des solutions d'altération. Les diminutions instantanées des concentrations en aluminium montrent en effet que cet élément est échangé à la surface des minéraux avec les cations basiques (Ca, Mg, K et Na). En effet, le pH a été maintenu constant au cours de ces échanges, la fixation de l'aluminium ayant donc empêché celle des protons. De même, la fixation en retour des cations basiques monovalents semble être inhibée par la présence de l'aluminium à la surface des minéraux cela de façon moins spectaculaire que dans les expériences précédentes. L'aluminium a donc un effet inhibiteur sur la

réversibilité des réactions d'échange entre protons et cations basiques, en particulier pour les monovalents.

Pour ce qui se passe lors de ces échanges cationiques en dehors des mécanismes de leurs formations (GUY et SCHOTT, 1989, SCHOTT, 1990; WOLLAST et CHOU, 1992), on ignore le rôle joué par ces échanges cationiques à la surface des minéraux dans la dynamique d'altération.

5)- FORMATION DE MINÉRAUX SECONDAIRES AU COURS DE LA MACÉRATION

Les filtrations successives des solutions altérantes n'ont présenté des quantités importantes de particules en suspension qu'à partir du 22ème jour de macération. En outre, la quantité de matière en suspension était plus abondante dans le cas de la macération à l'eau du lysimètre à -60 cm par rapport à l'eau de source. L'étude par diffractions RX de ces matières a mis en évidence la présence d'argiles gonflantes, de chlorite, d'illite et de matières amorphes (*fig. 46*). En effet, ces argiles gonflantes se referment après traitement au KCl suivi d'un chauffage à 110°C. Elles rappellent le comportement des argiles gonflantes observées dans les arènes du bassin (Cf. chapitre III). Par contre, les particules en suspension obtenues dans le cas de la macération du granite avec l'eau de source, ne présentent pas de formation de minéraux argileux gonflants. Cette fraction est seulement constituée d'illite, de chlorite et d'amorphes.

Dans le but de s'assurer de la formation de ces argiles gonflantes au cours de l'expérimentation, on a réalisé des diffractions aux RX de la biotite avant et après l'expérience. Comme on peut le constater (*fig. 47*), la biotite ne renferme pas de minéraux gonflants. Par conséquent, la formation de ces argiles gonflantes observées dans les matières en suspension est due notamment à la transformation des particules très fines libérées au cours de la macération, et non pas à l'évolution des feuillets de biotite *in situ*. Ces résultats seront complétés par l'observation des minéraux à différents stades de dissolution sous microscope électronique à balayage (MEB), notamment en ce qui concerne les biotites altérées.

6)- ÉTAT D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX PRIMAIRES

Le granite broyé utilisé dans cette expérience a été séché à l'étuve après filtration. Il a été ensuite observé au MEB avant et après expérimentation. L'examen au MEB nous permettra de contrôler l'état initial des surfaces des minéraux primaires et leurs évolutions au cours de la dissolution de façon qualitative. Les particules, recouvertes d'une fine couche d'or sont montées sur support en cuivre pour observation au MEB.

Les différents cristaux du granite broyé sont sous forme monominérales; on distingue des grains de biotite, de plagioclases, d'orthose et de muscovite. Malgré le traitement à l'eau acidifiée accompagné du passage aux ultrasons, des particules fines de 1μm de diamètre ont pu être observées à la surfaces des minéraux (*pl. 12; photos A et E*). Néanmoins, ces particules disparaissent au cours de la dissolution (*pl. 12; photos C, D, et F*).

Les observations des différents minéraux avant la dissolution montrent que les plagioclases sont les seuls grains qui présentent une microporosité initiale sous forme de nids d'abeille de 1 μm de diamètre. Il est possible d'affirmer que cette micoporosité est associée à des fractures qui pourraient avoir été générées lors du broyage (*pl. 12; photos A et B*). Les surfaces des biotites sont ainsi relativement lisses. Les bords sont plus ou moins tordus par le broyage mécanique (*pl. 13; photo A*). Les orthoses et les muscovites présentent des surfaces très lisses, avec quelques plans de cassures mécaniques dues au broyage (*pl. 12; photo E et pl. 13; photo E*).

La morphologie des surfaces a été observée après la macération; les variations les plus significatives ont été observées essentiellement aux stades de macération les plus avancés. Les descriptions reportées ci-dessous sont celles observées après 81 jours de macération.

A ce stade, les figures de dissolution à la surface de ces minéraux rappellent celles que l'on a pu observer à la surface des minéraux des arènes du bassin du Strengbach (Cf. chapitre V, *pl. 14*). A l'exception des muscovites (*pl. 13; photo F*), tous les autres minéraux présentent des trous de

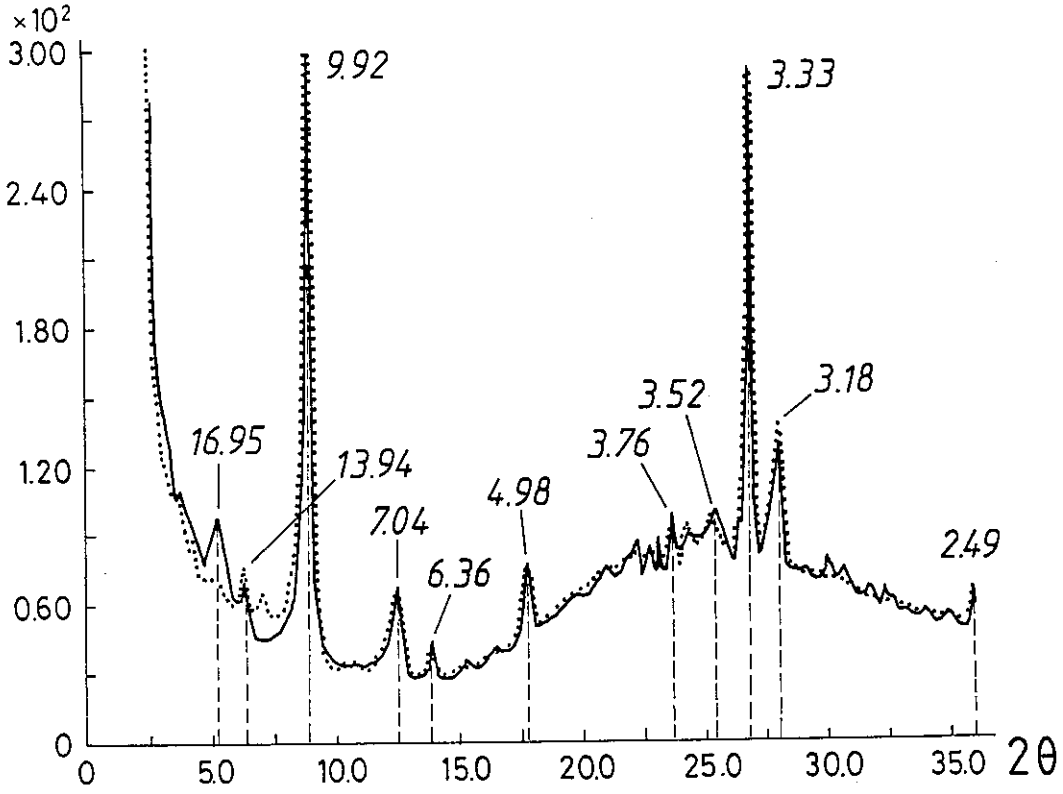


Fig. 46- Diffraction au RX des matières en suspension recueillies au cours de la macération du granite du tore (HPT) par l'eau du lysimètre à -60 cm.

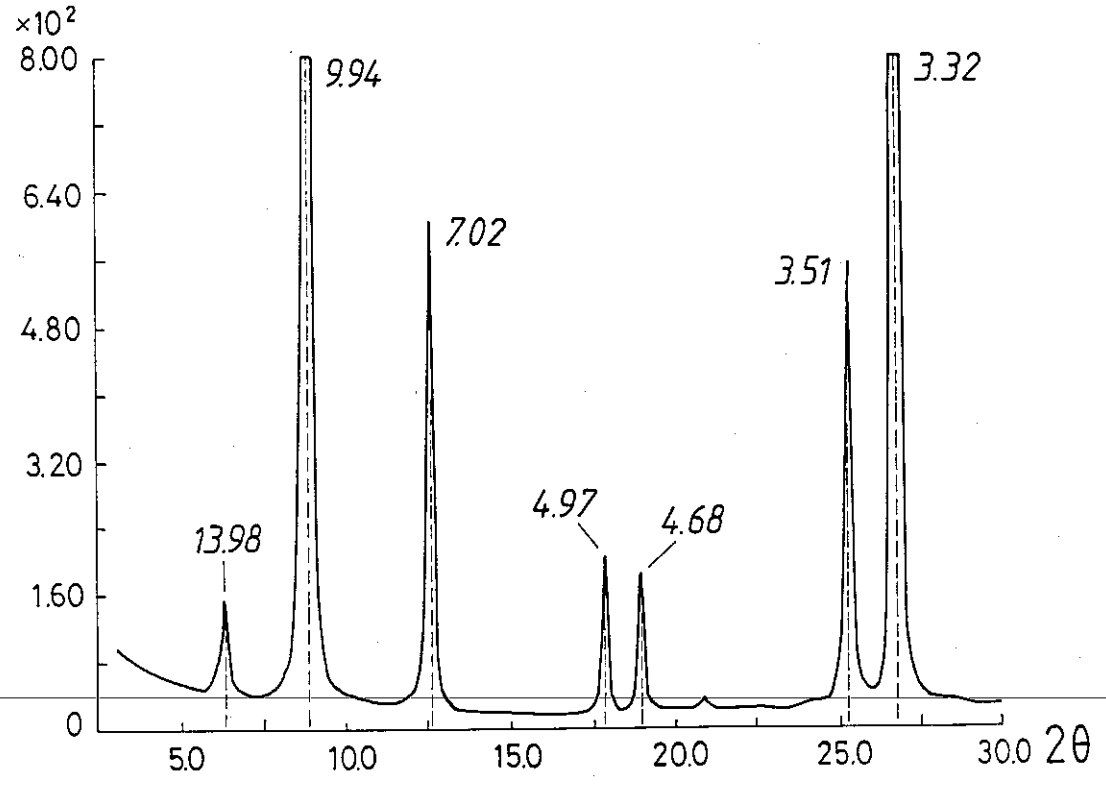


Fig. 47- Diffraction RX des biotites extraites après 80 jours de macération du granite du tore (HPT) par l'eau du lysimètre à -60 cm.

dissolutions bien développés. La surface des plagioclases présente des creux de dissolution de 10μm de profondeur développés de manière homogène sur toutes les faces des grains des plagioclases (*pl. 12; photos C et D*). En revanche, les trous de dissolution dans les orthoses sont plus développés sur les surfaces 010 que sur les surfaces 001 (*pl. 12; photo F*). Les biotites quant à elles, présentent des trous de dissolution sur les faces 001 qui sont peu profonds (2μm) (*pl. 13; photo B*). D'autre part, sur les faces 001 des cristaux de biotite, on observe également un développement de particules fines (*pl. 13; photo C*). Celles-ci forment de petits agrégats à la surface des biotites et semblent provenir de leur dégradation (*pl. 13; photo D*). Ces dernières particules, d'environ 1μm pourraient correspondre aux particules argileuses gonflantes observées dans les particules en suspension extraites au cours de la macération. Les observations au MET de cette fraction argileuse confirme le caractère micacé de ces minéraux gonflants.

Les observations directes au MEB permettent de montrer que même les traitements à l'eau acidifiée proposés et effectués avant l'expérimentation restent peu efficaces pour le nettoyage de surfaces des minéraux après les broyages. Ces fines particules sont probablement fixées par des forces électrostatiques créées par le broyage.

Il est vrai que les surfaces microporeuses mises en évidence par la BET se justifient par la présence d'une forte microporosité des plagioclases qu'il faut intégrer dans les calculs des vitesses expérimentales de dissolution de ces minéraux. De plus, on a pu constater que la formation des argiles gonflantes s'effectue à partir de l'évolution de fines particules qui se détachent de la biotite.

Les observations au MEB montrent que les surfaces des grains ont toutes augmenté par rapport à la surface originelle au cours de la macération. Les calculs de vitesse de dissolution doivent donc tenir compte de ces changements. Ces calculs seront développés dans le paragraphe qui suit.

7)- CALCUL DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DES ALBITES

Au cours de la dissolution du granite, seul le suivi de la dissolution de l'albite est rendu possible par l'intermédiaire de sodium, car cet élément est libéré uniquement par l'albite. Son suivi, au cours de la macération, nous renseigne notamment sur la vitesse de dissolution de l'albite.

a)- Détermination des surfaces réactives

Comme on a pu l'observer, les calculs des vitesses de dissolution des minéraux dans les conditions naturelles ou dans les conditions expérimentales se heurtent au problème de la définition de la surface réactive réelle. En effet, dans l'expression de la vitesse, les quantités de matières libérées au cours d'un intervalle de temps sont rapportés à une surface réactive (moles/m^2.s).

La surface réactive ne correspond pas à la surface totale des minéraux déterminées par différentes méthodes de calcul. D'une part, les modèles géométriques (RIMSTIDT et BARNES, 1980; SIEGEL et PFUNKUCH, 1984) assimilent les cristaux à des sphères ou à des cubes. Les surfaces sont alors calculées en appliquant des formules mathématiques de surfaces géométriques. D'autre part, les surfaces totales des grains peuvent être déterminées indirectement par BET (BRUNAUER et al. 1938). Dans cette méthode, les surfaces sont déterminées par l'adsorption de gaz inertes : azote, krypton et CO_2. Cette dernière méthode englobe à la fois la surface externe et la surface développée par la microporosité des minéraux. Le plus souvent les surfaces mesurées par BET sont très nettement supérieures aux surfaces calculées. JAYCOCK et PARFITT (1981) ont de ce fait défini un facteur de rugosité des surfaces des minéraux :

$$\lambda = \frac{S_{mes.}}{S_{calc.}}$$

Le facteur de rugosité (λ) permet ainsi d'estimer l'écart entre la surface mesurée ($M_{mes.}$) par BET et la surface calculée ($S_{calc.}$) par les méthodes géométriques. Ce paramètre n'a pas de sens dans le cas de solides totalement microporeux (CASES, communication orale). Dans notre étude, son application reste possible car les plagioclases ont une microposité et une surface externe importante

Les valeurs de rugosité rencontrées dans la littérature sont très variables. SVERDRUP (1990) a donné à ce facteur une valeur allant de 1.5 à 71 pour différents silicates. ZHANG et al. (1993) ont attribué des valeurs de 8.7 à 32 dans une étude de la dissolution d'une amphibole à 25°C et pH=4. De son côté, ANBEECK (1992a) a montré que ce facteur est très élevé pour des feldspaths s'altérant dans des environnements géochimiques naturels (130 à 2600). Enfin, BARNES (1993) a mentionné une valeur de 100 pour ce facteur.

Le coefficient de rugosité rend donc compte de la différence entre les calculs de surfaces supposées lisses et non microporeuses et les surfaces réelles qui tiennent compte de la microporosité quand elle existe. Cette microporosité est d'autant plus importante que les minéraux développent des puits de dissolution comme a pu l'observer ANBEECK (1992a).

En conséquence, la variation de la surface totale estimée par les deux modèles de calcul ne permet pas de progresser à propos de la détermination de la surface effectivement réactive.

Pour avancer dans cette détermination, RIMSTIDT et BARNES (1980) et LASAGA (1984) ont posé le problème autrement, en utilisant le rapport (A/M) de la surface de la roche (A) sur la masse du fluide réactant (M). Cette méthode s'inspire des méthodes de l'adsorption des gaz, méthodes utilisées pour les mesures par BET. Malheureusement, au contact de l'eau, les surfaces changent au cours des dissolutions et le rapport A/M n'est pas conservé. HELGESON et al. (1984) et CASEY et al. (1989) montrent que les surfaces des feldspaths augmentent avec la progression de la dissolution. Ceci est dû au fait que la dissolution des silicates débute toujours au niveau des clivages, des microfractures et des dislocations des minéraux (BERNER et al., 1985; BLUM et LASAGA, 1988). Ces défauts cristallins contrôlent donc l'altération tout au début de la dissolution (HOLDREN et SPEYER (1985). En revanche, la coalescence de ces puits de dissolution et la disparition des particules fines entraînent une diminution des surfaces spécifiques des minéraux (MACINNIS et BRANTLEY, 1993).

On conclut donc qu'il est difficile de tenter l'application où la validation des modèles de calcul de variation des surfaces des minéraux au cours des dissolutions (MACINNIS et BRANTLEY, 1993; GRANTZ et BRID, 1993). Néanmoins, les observations de l'état des surfaces des minéraux et leur évolution donne des idées sur l'ampleur et les évolutions de surfaces réelles de dissolutions. Ce problème est rendu encore plus difficile lorsque les vitesses de dissolution sont contrôlées par les réactions de surface; tel est d'ailleurs le cas de la plupart des minéraux aluminosilicatés.

Le coefficient de rugosité estimé pour le granite utilisé dans cette expérience est de 100, il est identique à celui estimé par BARNES (1993). Toutefois, cette différence entre les surfaces géométriques et les surfaces déterminées à la BET est essentiellement due à l'existence de la microporosité des plagioclases des granites.

b)- Calcul de la vitesse expérimentale de dissolution de l'albite

La détermination expérimentale des vitesses de dissolution des plagioclases a fait l'objet de plusieurs études (*Tab. 13*). Dans notre cas, la vitesse de dissolution de l'albite a été calculée en attribuant chaque mole de sodium libéré à une mole d'albite détruite (SVERDRUP, 1990). Cette hypothèse suppose une altération congruente des albites et non affectée par les échanges en surface. La constante de dissolution a été déterminée graphiquement à partir de la pente de la courbe d'évolution du sodium en fonction du temps conformément à la méthode de calcul des vitesses de dissolution de VELBEL (1985). Dans notre expérimentation (*fig. 45*), les quatre premiers points ne sont pas pris en compte, car les phénomènes d'échanges sont dominants. Les autres points sont tous bien alignés sur des droites dans les deux cas (*fig. 45*). Les vitesses d'altération calculées sont à la fois rapportées par rapport à la surface calculée et par rapport à celle déterminée par la BET (*Tab. 13*).

On remarque que la vitesse de dissolution de l'albite dans l'eau du lysimètre à -60cm est de 1.5 fois plus grande que celle calculée pour l'eau de source pour une même surface spécifique. D'autre part, la vitesse d'altération de l'albite déterminée dans notre étude a été comparée à d'autres vitesses déterminées expérimentalement par d'autres auteurs (*Tab. 13*). Les vitesses que nous avons déterminées, rapportées à la surface calculée, sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature. En revanche, lorsque la vitesse est rapportées à la surface déterminée par BET, nos

résultats donnent des vitesses d'altération 100 fois plus faibles. Cette différence correspond en fait à l'ordre de grandeur du coefficient de rugosité calculé pour ce granite.

De plus, on constate que les vitesses d'altération des plagioclases que nous avons établies en système fermé sans contrôle du pH, en présence d'autres minéraux silicatés (orthose, biotite, muscovite), diffèrent peu de celles établies par MAST et DREVER (1987) en système ouvert avec contrôle du pH sur plagioclases seuls.

Tableau 13 : Comparaison des vitesses d'altération des plagioclases

		vitesse d'altération des plagioclases ($mol.cm^{-2}s^{-1}$)
Albite		
Cette étude		
Surface		
de la BET	eau du lysimètre	$\mathbf{3.2010^{-18}}$
	eau de source	$\mathbf{2.2010^{-18}}$
géométrique	eau du lysimètre	$\mathbf{3.2010^{-16}}$
	eau de source	$\mathbf{2.2010^{-16}}$
NIKEL (1973)		$1.60\ 10^{-16}$
HOLDREN et BERNER (1979)		$4.20\ 10^{-16}$
HELGESON (1984)		$3.18\ 10^{-16}$
SVERDRUP (1990)		$1.60\ 10^{-16}$
Oligoclase		
BUSENBERG et CLEMENCY (1976)		$2.60\ 10^{-16}$
MAST et DREVER (1987)		$1.00\ 10^{-16}$
HOLDREN et SPEYER (1987)		$6.49\ 10^{-15}$
KIRKWOOD et NESBITT (1991)		1.6310^{-16}

c)- Évolution de l'indice de saturation des minéraux au cours de la macération

Pour suivre l'effet de l'affinité chimique sur les vitesses de dissolution des minéraux, l'indice de saturation des eaux des deux expérimentations a été calculé pour les différents minéraux en fonction de l'avancement de l'expérimentation.

En effet, l'évolution de l'indice de saturation des différents minéraux du granite (*fig. 48*) montre que les minéraux sont plus proches de la saturation dans le cas de l'eau de source à -200cm que dans le cas de l'eau du lysimètre à -60 cm. Ceci explique la différence de vitesse de dissolution de l'albite dans les deux cas.

Les eaux de sources sont dès le départ saturées par rapport au quartz, alors que les eaux du lysimètre n'arrivent à saturation par rapport au quartz qu'à partir du $15^{ème}$ jour. Cette saturation du quartz coïncide avec la rupture de pente de la libération de silice observé au cours de la dissolution du granite (*fig. 45*). L'orthose et l'albite ne présentent pas les mêmes indices de saturation; ainsi, en fin d'expérience, l'orthose est relativement plus proche de la saturation par rapport à l'albite qui reste encore sous-saturée. La saturation de l'orthose est influencée par le potassium qui peut venir essentiellement de l'altération des micas, essentiellement de la biotite. Cette dernière est restée en sous-saturation durant les deux expériences, il en va de même pour l'apatite. Toutefois, par rapport à l'eau de sol qui est maintenue sous-saturée vis à vis de la muscovite jusqu'au $61^{ème}$ jour, l'eau de source est initialement sursaturée par rapport à la muscovite, par la suite entre le $3^{ème}$ et le $61^{ème}$ jour, ces eaux sont maintenues légèrement sous-saturées par rapport à la muscovite.

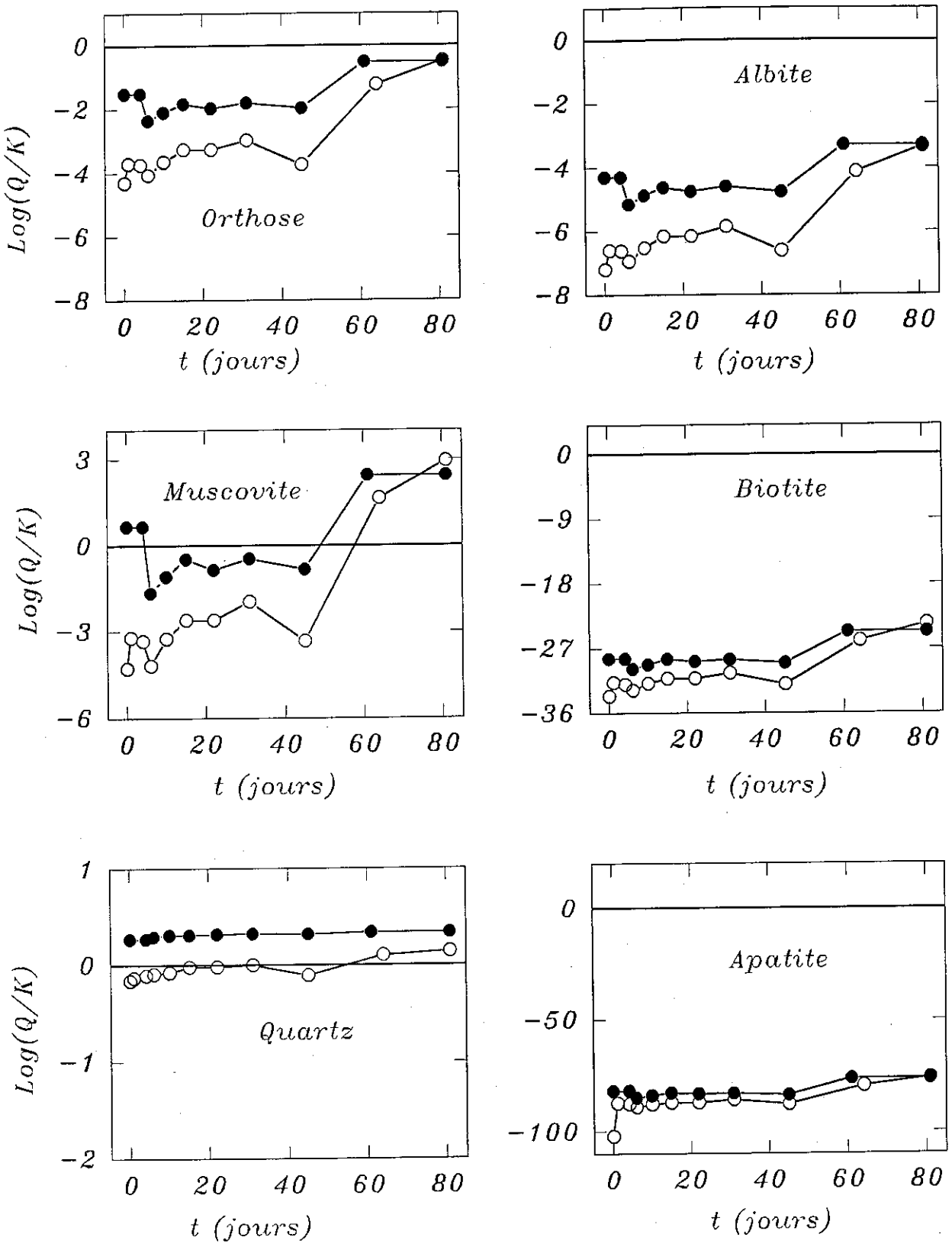


Fig. 48- Évolution de l'indice de saturation de l'eau du lysimètre à -60 cm (cercles vides) et de l'eau de source (cercles pleins). par rapport aux différents minéraux du granite du (HPT) au cours de la macération. (Les constantes d'équilibre sont celles du modèle KINDIS (Madé et al., 1990).

d)- Calcul de la vitesse de dissolution de l'albite sur le terrain

Dès à présent, on peut affirmer que les vitesses de dissolution déterminées expérimentalement sont souvent plus rapides que celles déterminées sur le terrain (SCHOOR, 1990, SVERDRUP, 1990; BRANTLEY, 1992; BRANTLEY et al., 1993). Ceci pourrait être dû à la différence entre les conditions expérimentales au laboratoire et celles du terrain car les conditions physico-chimiques (température, pCO2, taux de renouvellement de l'eau, surface réactive, etc. ...) sont plus difficiles à contrôler dans le milieu naturel. La vitesse de dissolution sur le terrain est déterminée à partir des calculs des quantités de minéral détruit par unité de temps et par unité de surface. Ces paramètres sont plus délicats à caractériser sur le terrain.

Dans cette étude, on a suivi la dissolution de l'albite dans le profil VS. Ce dernier a été choisi suite aux résultats des études pétrographiques et pétrophysiques, et cela en raison du fait qu'il semble être le moins perturbé par l'altération hydrothermale et la cataclase tectonique (Cf. chapitre I et II). On a retenu un âge de 10000 ans pour la formation de ce profil d'altération d'une épaisseur d'environ 3 m (Cf. chapitre III). Si la quantité d'albite est déterminée par différence entre les teneurs d'albite à différentes profondeurs déterminées à partir des analyses chimiques de la terre fine, la surface réactante de ce minéral est beaucoup plus difficile à estimer.

En effet, la surface spécifique a été estimée par des calculs de surface géométrique à partir de la composition granulométrique moyenne de chaque horizon, conformément au principe de SWOBODA-COLBERG et DREVER (1993). C'est ce que SVERDRUP (1990) exprime par le formule empirique suivante :

$$S_{calc.} = \frac{\rho}{1000}(8\%_{arg.} + 2.2\%_{lim.} + 0.3\%_{sab.})$$

Où ρ est la densité de la terre fine et les $\%_{arg.}$, %lim et %sab. correspondent respectivement aux pourcentages des teneurs granulométriques d'argiles, limons et sables. La vitesse de dissolution d'albite déterminée dans le profil VS est de :

$$\mathbf{v = 3.2\ 10^{-19}\ mol.cm^{-2}s^{-1}}$$

Cette vitesse est beaucoup plus faible que celle déterminée en se rapportant soit à la surface géométrique soit à la surface déterminée par la BET (*Tab. 13*).

Cette différence peut être imputée à la méthode de calcul des surfaces des grains. En effet, les compositions granulométriques sont déterminées après destruction des agrégats. Le calcul des surfaces à partir de ces compositions granulométriques surestime donc les surfaces réellement exposées aux solutions altérantes. De plus, le fait de supposer que toutes ces surfaces sont vues par l'eau d'altération, en postulant une saturation des profils d'altération (SWOBODA-COLBERG et DREVER, 1993), introduit encore des erreurs plus importantes dans l'estimation des surfaces réactantes. Surtout dans ce bassin versant où BIRON (1994) a déterminé des vitesses de circulation hydrodynamique très importantes.

Les erreurs de calculs faites sur les vitesses de dissolution expérimentales ou *in situ*, sont du même ordre de grandeur que les erreurs faites sur le calculs des surfaces réelles réactantes. Ainsi, dans cette étude, on se référant aux valeurs de vitesse de dissolution des albites citées dans la littérature (*Tab. 13*), les erreurs faites sur la vitesse de dissolution expérimentale de l'albite est de l'ordre de grandeur du coefficient de rugosité qui est ici voisin de 100. La vitesse de dissolution déterminée sur le terrain est encore plus faible d'environ 300 fois. Cette différence est amplifiée par l'augmentation de l'incertitude sur les calculs des surfaces réactantes sur le terrain. Les paramètres, autres que les paramètres physico-chimiques énumérés par BRANTLEY (1992), dont la température et la chimie des solutions de sol, ne nous semblent pas jouer ici un rôle très important dans cette différence. Il est évident que ces deux paramètres, peuvent influencer les vitesses de dissolution;

néanmoins, sur le bassin versant du Strengbach compte tenu des conditions hydrodynamiques, du temps de résidence (Cf. chapitre VI), le facteur déterminant est celui des surfaces réactantes.

Les différences entre les vitesses expérimentales et les vitesses sur le terrain n'auront d'interprétations valables que lorsque l'on contrôlera les caractéristiques hydrogéochimiques au sein des profils d'altération (WHITE et PETERESON, 1990; DREVER et SWOBODA-COLBERG, 1991; BRANTLEY, 1992; CASEY et al. 1993b; SWOBODA-COLBERG et DREVER, 1993; RICE et BRICKER, 1993; VELBEL 1993).

Actuellement, il est très difficile de quantifier cette différence de vitesse entre le laboratoire et le terrain; toutes les études menées dans ce sens restent vraies pour chaque cas étudié car cette différence est relative aux propriétés du matériau et aux caractéristiques physico-chimiques de chaque milieu naturel. La discussion présentée par BRANTLEY (1992) sur ce problème est passée rapidement sur le rôle des surfaces spécifiques en signalant que WHITE et PETERSON (1990) et PACES (1983) ont montré que la surface géométrique est relativement faible par rapport à la surface de BET. Alors qu'en réalité les surfaces réactives sont déterminantes dans les estimations des vitesses d'altérations.

C'est ainsi, qu'aujourd'hui la détermination des vitesses de dissolution sur le terrain à partir des études de puits de dissolutions à la surface des minéraux (BRANTLEY et al., 1993) est un moyen qui nous semble actuellement le plus proche de la réalité. Cette approche présente aussi des limites que nous n'allons pas discuter ici.

D)- DISSOLUTION DES ARÈNES GRANITIQUES BRUTES

Les études de dissolution des granites broyés ont eu l'avantage de nous donner le potentiel de libération des éléments chimiques de la roche au contact d'une solution naturelle ou artificielle. En revanche, elles peuvent introduire des artefacts qui perturbent les études des phénomènes de dissolutions telle que l'introduction des surfaces fraîches, dues aux broyages mécaniques. Pour mieux se placer dans les conditions de terrain, dans l'expérience qui suit on a utilisé la terre fine brute (< 2mm) de l'arène sans prétraitement ni extraction d'argiles. Cette approche est différente de celle suivie par AFIFI et al. (1985) qui ont utilisé des fractions granulométriques bien définies, et qui ont traité et lavé les échantillons avant la dissolution.

De ce fait, pour estimer le pouvoir de neutralisation des profils d'altération vis à vis des solutions altérantes acides circulant dans le bassin du Strengbach, on a fait réagir la même solution de sol (-60 cm) que précédemment avec l'arène à des profondeurs de 1 et 2 m. Le protocole expérimental est le même que précédemment. Le rapport eau-roche a aussi été respecté; il est de 250ml/17.1g. Par ailleurs, les surfaces spécifiques des différents minéraux restent ici difficiles à estimer du fait de la présence des argiles. Afin d'éviter la prolifération des micro-organismes on a ajouté quelques μmoles de mercure à l'eau du lysimètre. On a pu ainsi, comparer cette étude de dissolution de la terre fine avec celle du granite broyé.

1)- RÉSULTATS

Les évolutions des concentrations des éléments chimiques des deux horizons d'arènes au cours de la macération avec la solution de sol ont été superposées à celles du granite broyé (*fig. 49*). On remarque que le pH des solutions ayant réagi avec les arènes n'a subi que quelques fluctuations très faibles (<0.5 unité pH) et qu'il est resté à niveau constant durant la macération. Toutefois, des réactions d'échanges telles que celles observées précédemment dans le cas de la macération du granite, ont également été observées lors des premiers contacts entre la solution de sol et l'arène granitique.

En effet, le sodium et le potassium présentent des augmentations brusques de concentrations semblables à celles observées pour le granite broyé. La terre fine de l'arène profonde (-2m) échange plus de potassium et de sodium que la terre fine de l'arène peu profonde (-1 m), et que le granite broyé. En contre partie, le magnésium et le calcium ne présentent pas de libération rapide par échange telle que celle observée pour le granite. Le magnésium est resté globalement constant au cours de la macération. Le calcium par contre, a subi une légère fixation au début de la macération. Puis sa

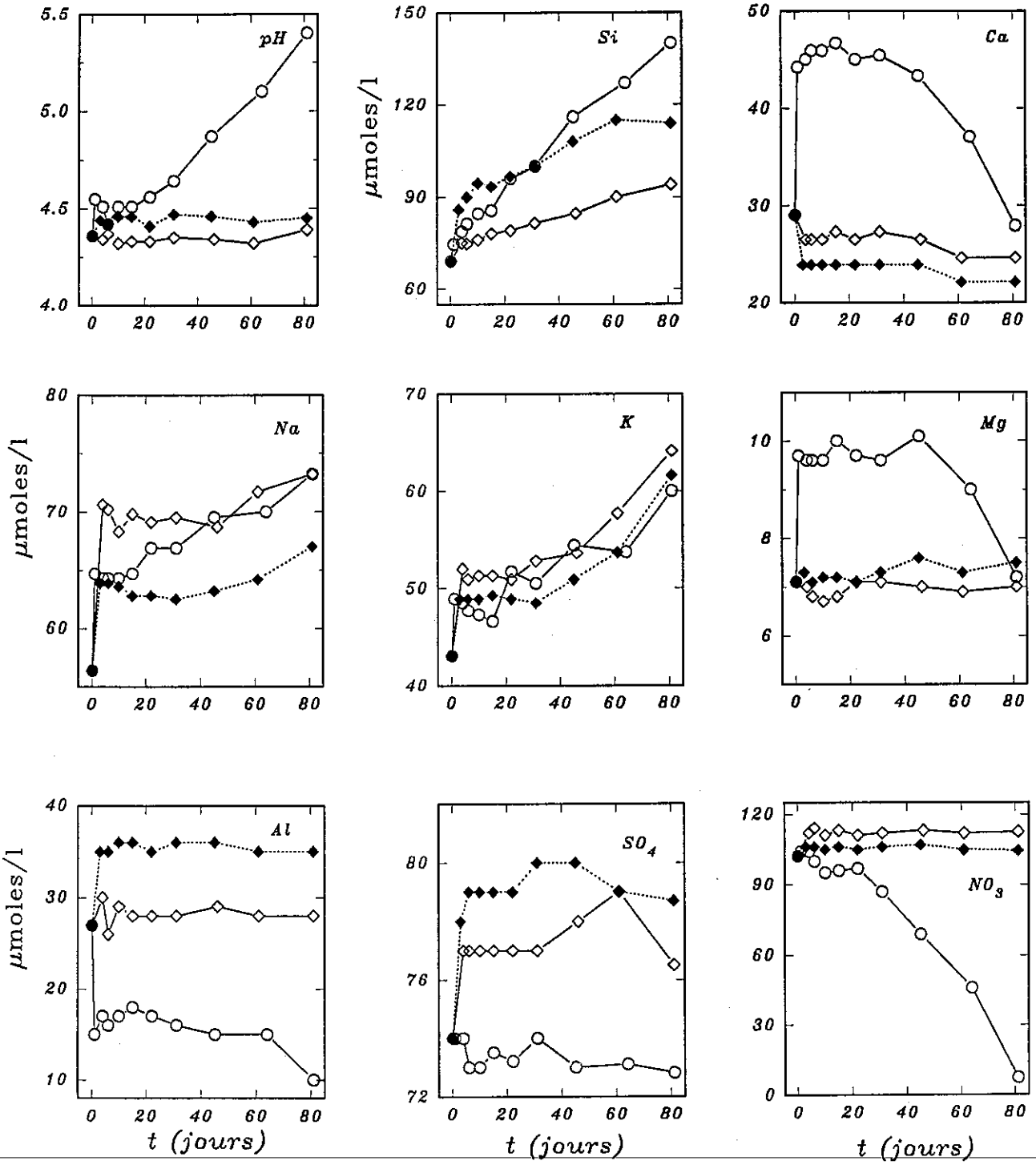


Fig. 49- Comparaison des évolutions des concentrations en éléments chimiques lors de la macérations du granites du tore (HPT) (cercles vides), de la terre fine de l'arène du profil VS prélevée à -100 cm (diamants pleins) et à -200 cm (diamant vides) dans l'eau du lysimètre à -60 cm.

concentration est maintenue sensiblement constante pour diminuer à partir du 45ème jour, mais ceci est moins spectaculaire que dans le cas du granite broyé (*fig. 49*). Les sulfates sont par contre libérés dès le premier contact entre la solution de sol et les arènes alors que dans le cas du granite broyé, la concentration était restée constante. L'arène peu profonde libère plus de sulfates que l'arène profonde. L'aluminium est également libéré dès le début de la macération de l'arène peu profonde avec la solution du sol, contrairement à la macération du granite broyé où il était fixé. Par contre, dans le cas de l'arène profonde (-2m) la libération de l'aluminium reste très faible. La concentration en nitrate n'a pas bougé au cours de l'expérience.

Après les premières phases de contact eau/matière, l'évolution du potassium au cours de la macération est globalement identique dans les trois cas de figure (arène à 1m, à 2m et granite broyé). Sa concentration a augmenté régulièrement jusqu'à la fin de l'expérience. Contrairement au granite broyé, la concentration en sodium est stable jusqu'au 45ème jour puis évolue dans le cas des deux arènes. Toutefois, l'arène peu profonde en libère moins. Les concentrations en sulfates présentent une légère augmentation entre le 20ème et le 40ème jour de macération, puis ils ont tendance à diminuer vers la fin. La concentration de l'aluminium est restée constante tout au long de la macération.

La libération de la silice a été plus importante au contact de l'arène peu profonde par rapport à l'arène profonde, toutefois, les quantités de silice libérées n'atteignent pas celles libérées par le granite (*fig. 49*). Les vitesses de libération ne semblent pas fondamentalement différentes dans les deux cas. En revanche, l'allure de l'évolution de la concentration de la silice tout le long de la macération diffère dans les cas de macération de l'arène. En effet, la libération de la silice par l'arène profonde est linéaire jusqu'à la fin de l'expérience. Cependant, dans le cas de l'arène peu profonde, la libération de la silice est très rapide durant les 15 premiers jours de macération, ensuite, la cinétique de libération diminue tout en restant linéaire. Cette évolution en deux temps est aussi observée dans le cas du granite broyé, mais d'une façon moins marquée que ce qui est décrit pour l'arène peu profonde.

2)- DISCUSSION

La présence des argiles, dans le cas de la macération des arènes avec la solution du sol, rend plus difficile l'interprétation des évolutions des éléments chimiques et plus particulièrement celles des cations basiques. En effet, ces derniers, peuvent être aussi contrôlés par les phénomènes d'échanges sur les argiles.

Néanmoins, l'augmentation de la silice dans la solution altérante est un bon indicateur de l'altération de minéraux présents. L'arène peu profonde présente une dynamique d'altération légèrement plus rapide que l'arène profonde, en particulier du 30ème au 60ème jour de macération. Cette différence pourrait être due à la variation de l'état des surfaces réactantes des minéraux de ces arènes. En effet, dans l'arène peu profonde (1m), si l'on tient compte du fait que les stades d'altération sont plus avancés, les minéraux du granite présentent des surfaces relativement plus importantes que celles des minéraux de l'arène profonde moins évoluée.

Les variations de concentrations en sulfates, dès le premier contact de ces arènes avec les solutions de sol, ne peuvent être expliquées que par la déstabilisation de complexes alumino-sulfatés car l'augmentation des concentrations d'aluminium dans les solutions altérantes est proportionnelle à la libération des sulfates. Ce fait est particulièrement bien illustré dans l'arène peu profonde (1m) (*fig. 49*).

Dès le premier contact entre l'eau du sol et les arènes, on a aussi observé des libérations instantanées des cations basiques (Na, K). Ces libérations nous semblent être dues aux échanges entre les protons et ces cations basiques à la surface des minéraux du granite. Ainsi, ces phénomènes d'échange à la surface des minéraux ne sont pas uniquement caractéristiques des surfaces fraîches créées par le broyage mécanique. Les minéraux des arènes pris à l'état brut sont capables, de cette façon de produire par échange à leurs surfaces, des quantités en potassium et en sodium équivalentes à celles produites par le granite broyé. Cependant, la libération du calcium et du magnésium par échange à la surface des minéraux ne se produit que dans le cas de la macération des granites broyés. Dans les arènes, le pôle calcique des plagioclases a totalement disparu lors de l'arénisation (Cf.

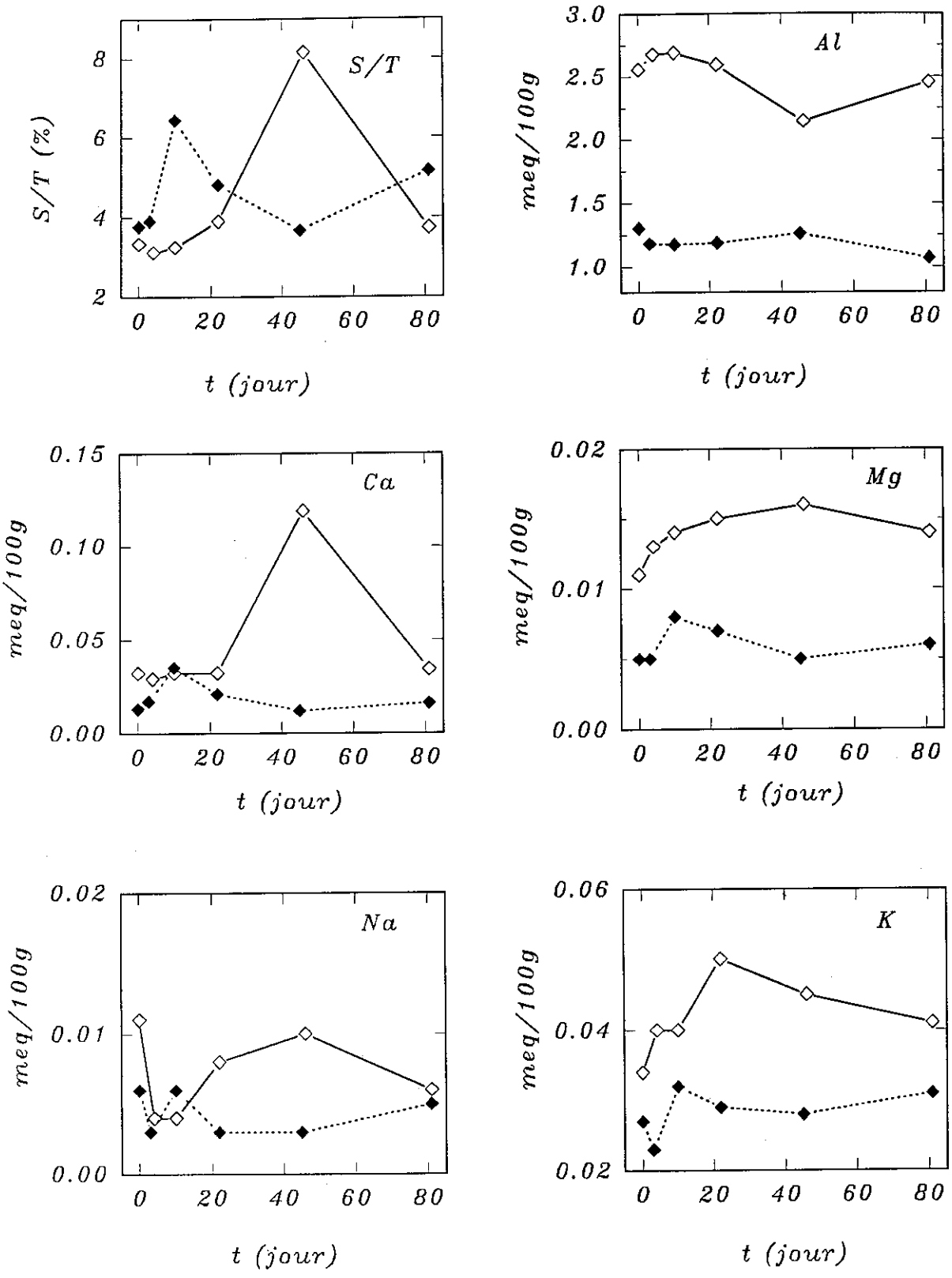


Fig. 50- Évolution des caractéristiques du complexe d'échange de l'arène au cours de la macération de la terre fine du profil VS prélevée à -100 cm (diamants pleins) et à -200 cm (diamants vides) au cours de la macération au contact de la solution de sol à -60 cm.

chapitre III). Ajoutons que la fraction d'apatite est ici très faible et ne permet pas de fournir, par échange ou par altération, du calcium dans la solution altérante.

Afin de mieux comprendre les comportements géochimiques de ces éléments au cours de la macération de l'arène granitique, ces interprétations sont complétées par le suivi du complexe d'échange de la terre fine le long de la macération.

3)- MODIFICATION DU COMPLEXE D'ÉCHANGE AU COURS DE LA MACÉRATION

Dans l'intention de compléter les résultats précédents, on a suivi les modifications géochimiques subies par le complexe d'échange au cours de la macération. Après filtration de l'eau d'interaction avec l'arène, celle-ci est mise à sécher dans l'étuve à 60°C. Selon ce procédé, sur une prise de 5g, bien homogénéisée, des deux arènes à 1m et à 2m de profondeur, on a effectué un échange au chlorure d'ammonium. Remarquons que le protocole suivi est identique à celui qui était suivi pour l'étude du complexe d'échanges des arènes au chapitre III.

L'évolution des taux de saturation, de l'aluminium et des cations basiques échangeables pendant l'expérience est reportée sur la *figure 50.* Au cours de la macération, le taux de saturation (S/T, *défini au chapitre III*) des deux arènes est très voisin bien que les arènes proviennent de profondeurs différentes. Les variations ponctuelles du taux de saturation au cours de cette expérience peuvent être liées à l'hétérogénéité des échantillons malgré le cartage des arènes.

Les évolutions observées restent très difficiles à interpréter, en tous cas difficiles à relier avec l'évolution des éléments en solution lors de la macération (*fig.49*). En particulier, on peut attribuer les brusques augmentations des concentrations de plusieurs éléments au début de la macération à une modification significative du complexe d'échange de l'arène. Les variations observées sur le complexe d'échange de l'arène à 1m et à 2 m de profondeur semblent être plutôt dues à l'hétérogénéité de la terre fine plutôt qu'à une réelle modification de sa teneur en éléments.

II)- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE L'ARÈNE GRANITIQUE EN MODE DE PERCOLATION

Toutes les expériences qui sont présentées ci-dessus ont été effectuées en mode de macération en système fermé. Les eaux ne sont donc pas en mouvement par rapport aux phases solides. Ce type d'expérience ne représente que l'évolution des compositions chimiques d'eaux au contact du solide sans renouvellements. Or, ceci ne reflète pas vraiment les conditions naturelles où l'eau réactante et sans cesse renouvelée. Nous avons donc entrepris un nouveau type d'expérimentation faisant réagir l'arène granitique avec une solution qui est renouvelée en continu en milieu ouvert.

1)- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Un tube en plexiglas a été rempli de terre fine issue de la même arène granitique prélevée à -2m. On a appliqué à ce tube un flux, du haut vers le bas, d'une solution de sol récupérée à -60 cm. Le flux de cette solution est maintenu par une pompe péristatique.

Si ce type d'expériences se rapproche des conditions naturelles de percolation, il reste cependant difficile à extrapoler aux conditions rencontrées dans la nature. En effet, d'une part, les remplissages de la colonne entraînent une perturbation des structures de porosité originelles des arènes, et de ce fait les circulations hydrodynamiques sont également différentes. S'ajoutant à ceci, la pression partielle de gaz carbonique, la température, et le temps de résidence diffèrent entre le laboratoire et le terrain.

Dans cette expérience, on a simulé l'effet d'une pluie très intense qui provoque une augmentation des flux d'eau du sol vers l'arène, qui diminue au fur et à mesure dans le temps. Sur le plan pratique, ce schéma évolutif se traduit par le passage d'un flux important vers un flux de plus en

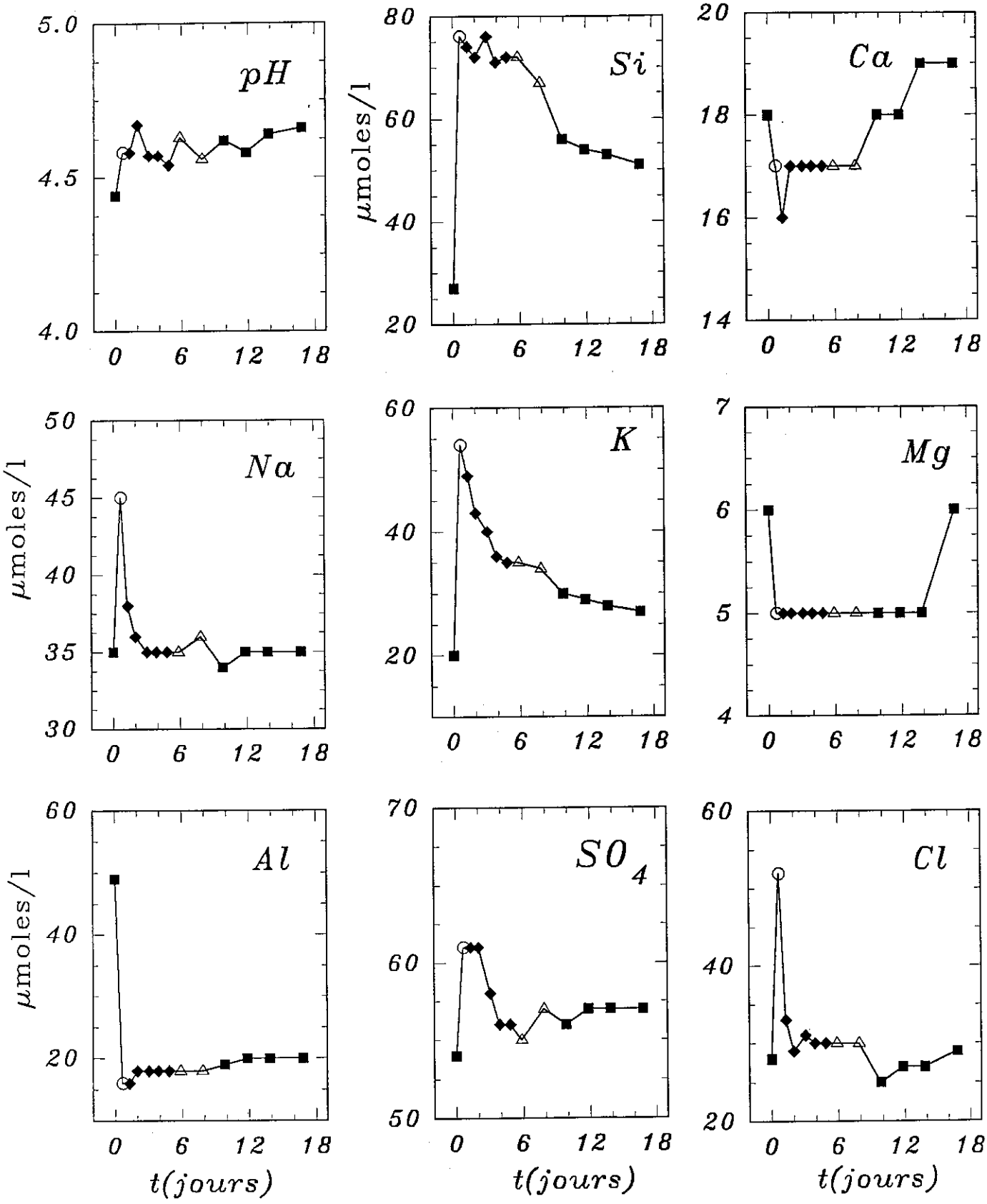


Fig. 51- Évolution des concentrations en éléments chimiques au cours de la percolation de la terre fine du profil VS prélevée à -200 cm par différents flux (ml/min) d'une solution d'eau de sol à -60 cm.

plus faible. On a donc diminué le flux progressivement de 1.15 ml/min au départ de l'expérience à 0.2 ml/min au 4ème jour. Suite à cela, on a appliqué un flux de 0.18 ml/min jusqu'au 8ème jour, et enfin un flux de 0.1 ml/min jusqu'à la fin de l'expérience que l'on a stoppée au 18ème jour.

2)- RÉSULTATS-DISCUSSION

L'application d'un flux très important (1.5 ml/min) de solution du sol sur la colonne d'arène en début d'expérimentation a entraîné une fixation presque totale de l'aluminium de la solution et une libération de quantités importantes de silice, de sodium, de potassium, de chlorure, et dans une moindre proportion, de sulfate (*fig. 51*). Effectivement, le calcium et le magnésium de la solution sont légèrement fixés dans la colonne de terre fine. Par ailleurs, ces changements sont accompagnés d'une très légère augmentation du pH.

Par la suite, la diminution du flux percolant entraîne une diminution progressive de la concentration en silice et en potassium dans les solutions de percolation résultantes (*fig. 51*). Puis, la concentration du potassium tend vers la concentration de la solution initiale alors que celle de la silice reste relativement élevée, en fin d'expérience. Par contre, la décroissance des concentrations en chlorure et en sodium est très rapide, et se fait au bout d'un jour de percolation. Ensuite, il y a une stabilisation à des concentrations voisines de celle de la solution initiale, de sorte que le magnésium ne subit pas de modifications importantes. En revanche, on note que le calcium augmente régulièrement au cours de la percolation, et donc avec les flux d'eau les plus faibles. L'aluminium de son côté, se maintient à un niveau de concentration très bas par rapport à sa concentration dans la solution initiale, restant insensible aux changements de débits.

On constate donc qu'il y a trois types de comportement des éléments chimiques au cours de la percolation, correspondant à des débits variables d'une solution de sol dans l'arène. Ces comportements sont dus aux propriétés d'échanges des arènes. Ainsi on distingue :

- les éléments insensibles au passage de la solution et aux variations du débit: le magnésium et le manganèse (*la figure d'évolution du manganèse n'est pas montrée ici*) ;
- les éléments qui ne sont évacués qu'à l'occasion de forts débits : les chlorures, le sodium et les sulfates ;
- les éléments qui sont évacués proportionnellement au débit : le potassium et la silice ;
- l'élément qui est inversement proportionnel au débit : le calcium.
- et enfin, l'élément retenu dans l'arène quelque soit le débit : l'aluminium.

Cette expérience en mode de percolation montre la difficulté de la reconstitution des processus d'altération *in situ*. En particulier, il est très difficile de gérer le couplage des processus d'altération et les circulations d'eaux dans les colonnes d'altération. D'une part, la superposition des phénomènes d'échange et les processus de dissolution rend plus difficile l'interprétation des signatures géochimiques. D'autre part, la notion de temps de résidence des solutions, en faisant la part entre les eaux mobiles et les eaux immobiles dans la colonne d'arène, est difficile à estimer.

III)- CONCLUSION

Les études expérimentales de l'altération du granite du Brézouard à Aubure et de son arène ont permis de mettre en évidence l'effet du pH des solutions sur les processus d'altération. En effet, les réactions d'échanges entre protons et cations basiques sont observées dès les premiers contacts eau-roche. Ces réactions d'échanges se produisent à la fois sur des surfaces fraîches après broyage et sur des surfaces non perturbées prises directement dans les profils d'altération. Nous avons observé que, lorsque l'aluminium est présent dans les solutions, les échanges de surface se produisent entre aluminium et cations basiques. Dans ce dernier cas, les échanges s'effectuent à des pH constants.

La réversibilité de ces réactions d'échange est possible, elle est dépendante à la fois des propriétés des cations basiques, et des sites d'échanges. Le calcium et le magnésium sont refixés à 100%, quelque soit la solution altérante. Par contre, le potassium est toujours maintenu en solution, il est indépendant des changements chimiques des solutions. En revanche, la refixation du sodium est généralement partielle. La présence de l'aluminium après échanges à la surface des minéraux bloque essentiellement le refixation du sodium.

La libération de la silice est peu dépendante du pH de solution; elle est légèrement augmentée dans le cas de l'eau acide.

La dissolution expérimentale du granite et de son arène du bassin du Strengbach montre qu'ils sont une source potentielle de silice, de sodium et de potassium pour les eaux de surface, alors que le magnésium et le calcium ne sont libérés qu'en très faibles quantités. L'altération hydrothermale a eu pour effet de réduire la réserve en calcium et en sodium par altération des plagioclases.

De son côté, l'arène granitique, est aussi une source de silice, de sodium, et de potassium. En revanche, les réserves en calcium sont nulles. De plus, les dynamiques d'altération des arènes, peu profondes, sont relativement plus rapides que celles déterminées sur les arènes profondes. La différence est essentiellement due à l'augmentation des surfaces spécifiques des minéraux en relation avec leur stade d'altération plus avancé. Les blocs de granite peu ou non hydrothermalisés contrôlent la géochimie des eaux de surfaces, le calcium d'origine lithique provient essentiellement du lessivage des blocs de granites. Les échanges cationiques dans la terre fine contrôlent essentiellement l'aluminium.

Dans le granite et son arène par contre, les plagioclases et les biotites sont les minéraux principaux qui contrôlent la composition chimique des eaux de surface dans le bassin versant du Strengbach. Ils constituent les sources essentielles de silice, de potassium, de sodium et à un degré moindre de magnésium et du calcium.

Enfin, les vitesses de dissolution expérimentales des plagioclases estimées ici par celle de l'albite, déterminées en système fermé, montrent que l'effet de l'affinité chimique et la fixation de l'aluminium à la surface de l'albite sur ces vitesses est très faible. Notons que la vitesse varie d'un facteur de 1.5.

En contre partie, ces vitesses de dissolution sont surtout affectées par les variations des surfaces réactives. Ainsi, dans notre cas, les vitesses de dissolution de l'albite rapportées aux surfaces calculées, dépassent celles rapportées aux surfaces de BET. D'après ces résultats, l'écart enregistré entre la vitesse de dissolution expérimentale et celle déterminée sur le terrain est essentiellement due aux erreurs d'estimation de la surface réactive. La vitesse de dissolution de l'albite est ici 300 fois plus faible que la vitesse donnée dans la littérature.

La différence de vitesse entre le laboratoire ou le terrain, ou entre différents laboratoires, est essentiellement due aux différences de détermination des surfaces. En effet, il ne s'agit pas seulement de comparer les vitesses rapportées à une surface déterminée par la BET, mais plutôt de se référer aux différents types de surfaces développées par divers pores du matériel : une partie de la microporosité investie par l'azote dans le cas des mesures à la BET, semble surestimer la surface réellement réactive. Si ANBEEK (1992a) a montré que la vitesse rapportée à la surface mesurée par BET ne varie pas au cours de la dissolution des minéraux. En effet, dans notre expérimentation, le suivi des surfaces externes par la méthode de Jura () (non effectuée jusqu'ici) permettra d'éclaircir la relation entre la cinétique de dissolution et la surface externe des solides.

CHAPITRE V

ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES PROCESSUS D'ALTÉRATION : UTILISATION DES ISOTOPES DU STRONTIUM COUPLÉ OU NON AU MODÈLE KINDIS

INTRODUCTION

La détermination directe de la quantité d'éléments chimiques libérés le long des profils d'altération est une tâche très difficile. En effet, une estimation des réserves en éléments chimiques peut être obtenue par des essais expérimentaux de dissolution au laboratoire (Chapitre précédent). Toutefois, l'extrapolation directe de ces résultats expérimentaux aux études d'altération sur le terrain est rendue très délicate par le fait que dans le milieu naturel, les éléments chimiques (et en particulier les cations basiques) sont contrôlés par des processus autres que l'altération (VELBEL, 1986; WHITE et PETERSON, 1990; BRANTLEY, 1992; DREVER ET ZOBRIST, 1992; BRANTLEY et al., 1993). De fait, les échanges cationiques, les prélèvements par la biomasse et les précipitations des phases secondaires sont les principaux processus qui contrôlent les évolutions géochimiques des différents éléments chimiques le long des profils d'altération.

Dans de telles conditions, pour faire la part de ces différents processus et de leurs effets sur les propriétés géochimiques des eaux de surface, la seule utilisation des éléments majeurs n'est pas suffisante du fait de leur implication souvent complexe dans ces processus. On a donc considéré un élément trace, le strontium (Sr), dans le but de mieux cerner les mécanismes d'altération. Dans cette étude, on a ainsi utilisé les isotopes du strontium pour quantifier l'altération du granite dans le bassin versant du Strengbach. D'autre part, une modélisation géochimique de cette altération a été réalisée en utilisant le Sr à l'aide du modèle KINDIS (MADÉ et al., 1990; FRITZ et al., 1992; RICHARD, 1993; MADÉ et al., 1994).

L'utilisation du strontium comme élément permettant d'étudier les processus d'altération météorique, a fait l'objet de nombreuses études surtout à partir de la fin des années 80 (DASCH, 1969; BRASS, 1975; ÅBERG et al., 1989; JACKS et ÅBERG, 1989; ÅBERG et al., 1990; NORTSU et al., 1991; WICKMAN et JACKS, 1991; WHITE et al., 1992; MILLER et al., 1993; BLUM et al., 1994; ÅBERG, 1995; BLUM et EREL, 1995). Contrairement aux isotopes stables des éléments légers (^{2}H, ^{13}C et ^{18}O), les isotopes du strontium ne subissent pas de fractionnement lors des prélèvements par la biomasse ou bien lors des précipitations de phases secondaires (BLUM et al., 1994). Les compositions isotopiques des solutions de surface dans les différents compartiments du bassin reflètent des mélanges entre les différentes sources de strontium. Le calcul des proportions de mélange entre ces différentes sources de strontium est d'autant plus précis et significatif que les compositions isotopiques des différentes sources sont distinctes (GRAUSTEIN, 1989).

En raison de la similitude de comportement géochimique du strontium et du calcium (ELIAS et al. 1982; JACKS et al., 1989; ÅBERG et al., 1990), le cycle du calcium peut être abordé par analogie à celui du strontium.

I- MODÉLISATION CINÉTIQUE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE DU BRÉZOUARD

A)- PRINCIPE DE LA MODÉLISATION DES INTERACTIONS EAU-ROCHE

Les transformations géochimiques liées à l'altération dans les systèmes naturels peuvent être analysées de façon quantitative à l'aide des modèles géochimiques simulant les transferts de masse par lesquels se font ces transformations (HELGESON et al, 1970; FRITZ, 1975; 1981). De tels modèles développés à l'origine sur une base purement thermodynamique, permettent de prévoir l'évolution vers l'équilibre thermodynamique des systèmes eau-roche se trouvant, à un instant donné, loin d'un état d'équilibre global. Grâce à leur évolution récente, ces modèles permettent de tenir compte actuellement de la cinétique de dissolution et de précipitation des minéraux lors de leur interaction avec les eaux naturelles pour décrire les processus d'altération et leurs quantification, en fonction du temps (HELGESON et MURPHY, 1983; MADÉ et al., 1990; 1994). Développé dans ce sens, le modèle utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle KINDIS (MADÉ et al., 1990; 1994). Ce modèle a été modifié par RICHARD (1993) afin de simuler le comportement des isotopes du strontium au cours des réactions géochimiques (FRITZ et al., 1992; PROBST et al., 1992b). Le détail des équations thermodynamiques et cinétiques est développé dans RICHARD (1993). On donnera ici seulement l'équation de la vitesse de dissolution des minéraux considérée dans le modèle KINDIS :

$$v_{d,mrj} = \frac{dn_{mrj}}{dt} = (k_{d,mrj})(S_{mrj})(a_i^n)(1 - \frac{Q_{mrj}}{K_{mrj}})$$

où dn_{mrj}/dt est la variation du nombre de moles du minéral réactant j dans l'intervalle de temps dt, $k_{d,mrj}$ est la constante de vitesse de dissolution caractéristique du minéral, S_{mrj} est la surface de contact entre le minéral et la solution réactante; a^n_i est, selon le pH de la solution, l'activité de l'ion H^+ ou celle de l'ion OH^-, la valeur de l'exposant n (déterminée expérimentalement) étant comprise entre 0 et 1, enfin (Q_{mrj}/K_{mrj}) correspond au degré de saturation de la solution vis-à-vis du minéral mrj.

B)- INTRODUCTION DES ISOTOPES DU STRONTIUM DANS LE MODÈLE KINDIS

La composition isotopique du strontium dans les eaux et les phases secondaires, est utilisée dans de nombreux travaux afin de mettre en évidence les processus géochimiques liés aux interactions eau-roche. A ce propos, ce traceur géochimique a été utilisé dans le cadre d'études des systèmes hydrothermaux (STETTLER et ALLÈGRE, 1978; FRITZ et al., 1982; GORZAWSKI et al., 1989), des milieux diagénétiques (CHAUDHURI et al. 1987; 1992; LAND et FICHER, 1987; MCNUTT et al., 1987; NAKANO et al., 1989), des interactions à basse température entre fluides salins et roches cristallines (FRITZ et al., 1987; CLAUER et al., 1989; LI et al., 1989; FRANKLYN et al., 1991; FRITZ et al., 1992), et enfin des altérations météoriques (CLAUER et TARDY, 1971; COLLERSON et al., 1988; ÅBERG et al., 1989, PROBST et al. 1992b, WHITE et al., 1992; MILLER et al., 1993; BAIN et BACON, 1994; BLUM et al. 1994; ÅBERG, 1995; BLUM et EREL, 1995).

Au moment de leur cristallisation, les différents minéraux d'une roche acquièrent des compositions isotopiques initiales identiques à celles du magma originel. Cependant, l'incorporation du rubidium et du strontium dans chaque minéral varie en fonction de ses propriétés cristallographiques. Le rubidium est constitué de deux isotopes le ^{85}Rb et le ^{87}Rb; seul le ^{87}Rb conduit à la formation du ^{87}Sr suivant la réaction de désintégration suivante :

$$^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr + \beta^- + \nu + Q$$

1)- ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Sr AU COURS DE LA DISSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU GRANITE

Le protocole expérimental et l'évolution géochimique des éléments majeurs ont été donnés au chapitre IV. Les évolutions du rapport isotopique et de la teneur en strontium au cours de la macération du granite sont représentées sur la figure 52.

Au cours du premier jour de contact eau-roche, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ a subi une augmentation brusque de 0.71954 (valeur de l'eau de sol initiale) à 0.73389. Ensuite, le rapport est resté constant jusqu'au quinzième jour de macération (*fig. 52a*). La teneur en strontium a également augmenté brutalement dès les premiers contacts entre le granite et la solution du sol (*fig. 52b*). Entre le premier et le dixième jour de contact, contrairement aux rapports isotopiques, la teneur en strontium a augmenté régulièrement dans la solution altérante. Après quinze jours de macération, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ a augmenté régulièrement jusqu'à la fin de notre expérience (81 jours), alors que la teneur en strontium dans la solution décroît pour atteindre en fin d'expérience une concentration inférieure à celle de la solution de départ.

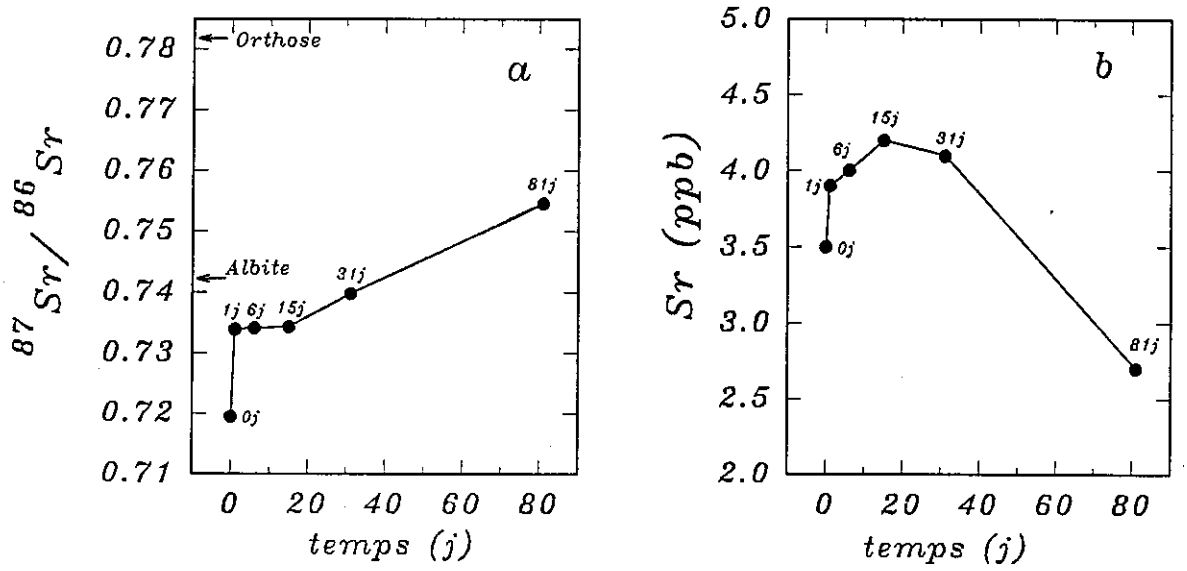


Fig. 52- Évolution du rapport isotopique et de la teneur en strontium au cours de la macération du granite (HPT) dans l'eau de sol à -60 cm.

Remarquons que cette évolution de la teneur en strontium, au cours de la macération, est parfaitement identique à celle du calcium (Cf. chapitre IV).

Comme dans le cas du calcium, la diminution de la concentration en strontium est ici aussi due aux phénomènes d'échanges entre des protons de la solution initiale et des cations basiques des réseaux cristallins des minéraux primaires (chapitre IV). L'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ au cours de la dissolution du granite, montre que dès les premiers stades de dissolution, les échanges à la surface des plagioclases font évoluer la composition isotopique de la solution vers une valeur proche de la leur. Progressivement, cet échange est relayé par une dissolution de ces plagioclases, qui contrôlent le rapport isotopique entre le premier et le quinzième jour. On observe alors que la déstabilisation des biotites, relativement plus altérables que les orthoses (ACKER et BRICKER, 1992; BLUM et al., 1994) provoque une augmentation relativement importante du rapport isotopique du Sr vers la fin de la macération.

où β^- représente une particule bêta, ν est un antineutrino et Q est l'énergie libérée au cours de la désintégration. Progressivement, cette réaction de désintégration conduit au cours du temps à une différentiation des rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des différents minéraux d'une même roche. Les minéraux ayant incorporé beaucoup de rubidium et peu de strontium lors de la cristallisation, en dehors des transformations hydrothermales ou métamorphiques, sont généralement caractérisés par des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevés.

En outre, au cours des interactions eau-roche, chaque minéral libère en solution des quantités variables d'isotopes du strontium (^{88} Sr, ^{87}Sr et ^{86}Sr) qui dépendent :

- de sa composition isotopique en strontium ;
- de sa teneur en strontium ;
- de sa vitesse de dissolution;
- de son abondance dans la roche.

Si les isotopes du strontium sont reconnus comme étant de bons indicateurs des interactions eau-roche, la conjugaison des quatre facteurs cités ci-dessus rend difficile l'utilisation des compositions isotopiques du strontium des eaux naturelles pour quantifier de telles interactions.

Afin de tenir compte de l'ensemble de ces paramètres, au cours de l'interaction eau-roche, pour expliquer la composition isotopique en strontium des eaux de surface, des modifications ont été apportées au modèle géochimique KINDIS (FRITZ et al., 1992, RICHARD, 1993). De nouvelles équations ont de ce fait été introduites dans le modèle en tenant compte pour chaque minéral des caractéristiques évoquées ci-dessus. On peut ainsi, simuler le comportement géochimique des isotopes de strontium lors de la dissolution des minéraux réactants, et la précipitation des minéraux secondaires.

Dans ce modèle, une première hypothèse stipule que la libération des isotopes de strontium s'effectue de façon stoechiométrique conformément aux études de NESBITT et al. (1980) et PAUWELS et al. (1989). Une deuxième hypothèse implique que l'incorporation des isotopes du strontium dans les phases secondaires, telles que les carbonates et les argiles correspond à la formation de solutions solides avec les pôles des phases pures de strontium (ex $CaCO_3$ - $SrCO_3$).

C)- SIMULATION DU COMPORTEMENT DES ISOTOPES DU STRONTIUM AU COURS DE LA DISSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU GRANITE DU BRÉZOUARD PAR LE MODÈLE KINDIS COUPLÉ AU Sr

Pour étudier les premières phases d'altération du granite lors des premiers contacts eau-roche qui ne sont pas contrôlées sur le bassin, nous avons entrepris une étude expérimentale en laboratoire. Cela nous permettra de confronter les résultats obtenus par la modélisation à ceux obtenus par l'étude expérimentale et de mieux comprendre la simulation du comportement des isotopes du strontium dans l'expérimentation et par la suite à l'échelle du bassin versant.

Dans le cas de l'expérimentation, contrairement aux milieux naturels, les paramètres physico-chimiques de l'altération peuvent être relativement bien contrôlés. L'observation des évolutions géochimiques qui s'opèrent au cours de l'expérimentation est actuellement le moyen le plus efficace pour valider les hypothèses et les approximations faites dans les modèles.

Néanmoins, des différences parfois importantes entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus en milieu naturel peuvent être observées et restent difficiles à interpréter (PACES, 1986; VELBEL, 1985, SCHNOOR, 1990; SWOBODA-COLBERG et DREVER, 1992; BARNES, 1993; BRANTLEY et al., 1993; WILLIAMS et al., 1993).

L'objectif principal de la modélisation est de pouvoir prédire les évolutions dans le milieu naturel à court et à long terme. Avant même de modéliser le comportement géochimique des isotopes du Sr à l'échelle du bassin versant, on a cherché à confronter le modèle KINDIS couplé au Sr à une étude expérimentale où l'on a essayé de contrôler le mieux possible les paramètres physico-chimiques au cours de l'interaction eau-roche.

Par ailleurs, la biotite ayant une signature isotopique en strontium très élevée, amène le rapport isotopique des solutions de macération vers des valeurs relativement élevées. Au cours de la macération, l'augmentation de la déstabilisation de la biotite est confirmée par la formation d'argiles gonflantes qui proviennent de sa transformation à partir du 15ème jour de macération (Chapitre IV). La détection de la présence de ces argiles en quantité significative coïncide avec l'augmentation du rapport isotopique et aussi avec la diminution brutale de la concentration en strontium dans la solution. Toutefois, l'incorporation du strontium dans les minéraux gonflants formés nous semble peu probable. En effet, la réversibilité d'échange du calcium a été mise en évidence dans une expérience précédente de macération, sans formation de minéraux argileux (Chapitre IV). Du fait de l'analogie géochimique entre le calcium et le strontium, on peut penser qu'il en va de même pour le strontium.

A ce sujet, au cours d'une macération des plagioclases à 180 °C, PAUWELS et al. (1989) ont observé une évolution identique à celle rencontrée dans notre expérience. Certes, la diminution de concentration en strontium dans leur étude a principalement été imputée à la précipitation de la calcite secondaire et de la montmorillonite observées au STEM. Toutefois, dans notre cas, à la température considérée (20°C), et compte tenu des concentrations de calcium libérées, on peut penser que le strontium et le calcium sont essentiellement repris suite aux processus d'échange. Dans l'expérience effectuée par PAUWELS et al. (1989), après 81 jours de macération, ces auteurs constatent une réaugmentation de la concentration en strontium et en calcium dans la solution d'altération. Sur la base d'une autre expérimentation, nous nous sommes arrêtés à 81 jours de macération sans observer d'augmentation de la concentration semblable à celle observée par PAUWELS et al. (1989). Le choix de notre temps d'expérimentation est discuté dans le chapitre IV.

2)- SIMULATION DE LA DISSOLUTION CINÉTIQUE DU GRANITE BROYÉ

a) Compositions isotopiques des minéraux primaires du granite

A l'exception du quartz, tous les autres minéraux du granite contiennent du strontium. Cependant, le dosage de la teneur en strontium et la composition isotopique ^{87}Sr et ^{86}Sr de chaque minéral nécessite la séparation de chacune des phases minérales. Les séparations ont été effectuées sur une fraction de granite broyé dont les particules ont un diamètre compris entre 100 et 200μm, à l'aide d'un séparateur magnétique (FRANTZ) et grâce à la liqueur dense. Le passage du granite broyé dans un champ magnétique faible a permis la partition des minéraux diamagnétiques (le quartz, l'orthose et plagioclase) ainsi que celle des minéraux paramagnétiques, dont la biotite et la muscovite. Le partage entre la muscovite et la biotite est obtenu par un deuxième passage de cette fraction dans un champ magnétique plus élevé. Au cours de ce développement, la séparation des phases minérales de la fraction diamagnétique a été effectuée à l'aide de la liqueur dense. Ainsi, compte tenu des densités (d) très voisines des plagioclases (2.61) et du quartz (2.64), et à degré moindre de l'orthose (2.55), on a essayé de séparer les plagioclases et le quartz d'une part, et l'orthose d'autre part. Pour cela, on a préparé une colonne de liqueur d'une densité de 2.6. Le passage de la fraction diamagnétique dans la liqueur a permis la séparation d'une fraction de densité nettement supérieure à 2.6, d'une fraction de densité bien inférieure à 2.6 et d'une fraction de densité voisine de 2.6. L'identification par diffraction RX a montré que la fraction la plus dense ($d>2.6$) était constituée de quartz et de plagioclases, que la fraction légère ($d<2.6$) contenait de l'orthose et des plagioclases et enfin que la fraction de densité égale à 2.6 correspondait à un mélange de plagioclases, de quartz et d'orthoses. En fin de compte, on s'est aperçu que la séparation des orthoses d'avec les plagioclases restait très difficilement saisissable sous la loupe binoculaire car ces derniers présentent tous la même couleur. Par précaution, on a de ce fait écarté les méthodes de coloration des feldspaths car elles peuvent introduire des contaminations dans les échantillons. De plus, on a prélevé l'orthose sur les phénocristaux du granite, éléments que l'on a broyés et purifiés des inclusions sous la loupe binoculaire. Pour finir, les plagioclases ont aussi été séparés du quartz sous la loupe. Chacune des fractions obtenues a ensuite été contrôlée par diffraction aux RX et par analyse au MEB.

Les mesures des compositions isotopiques du Sr ont été effectuées au laboratoire de géochimie isotopique au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg; les rapports isotopiques et les teneurs en Sr des minéraux séparés du granite HPT sont reportées dans le tableau 14.

Ces compositions isotopiques montrent clairement que l'albite présente un rapport relativement élevé par rapport à ceux habituellement rapportés dans la littérature (McNUTT et al. 1987a, LI et al., 1989; BLUM et al., 1994). En réalité, cette valeur élevée est due au caractère sodique du magma originel qui possède des teneurs très faibles en calcium et par conséquent en ^{86}Sr. Précisons que, le dosage du strontium de la biotite a posé quelques problèmes car les biotites sont partiellement transformées en chlorites, et ainsi la présence des oxydes de fer et de titane peut gêner l'atteinte de la précision voulue. La signature isotopique de l'apatite a été déduite de l'isochrone du granite du Brézouard établie par BONHOMME (1965) (voir plus loin). La teneur en strontium de l'apatite est choisie arbitrairement égale à celle déterminée par BLUM et al. (1994) pour une granodiorite de Californie.

Tableau 14- Compositions isotopiques des minéraux du granite du Brézouard.

	Teneur (ppm)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{87}Rb/^{86}Sr$
Orthoses	102.73	0.782738±5	22.42
Albites	45.58	0.742029±5	7.78
Muscovites	4.44	7.496365±7	--
Biotites	7	5.4	--
Apatite	500	0.709	--

b)- Détermination des surfaces réactives

Rappelons que l'importance des surfaces spécifiques dans le suivi des processus d'altération est discutée dans le chapitre IV. En effet, dans la modélisation géochimique de l'altération météorique du granite du Brézouard, la difficulté de déterminer la surface réactive réelle du granite en raison de la présence d'une microporosité bien développée (*fig. 53*), nous a poussé à utiliser dans un premier temps la surface externe (sans tenir compte de la microporosité) des minéraux comme surface réactive.

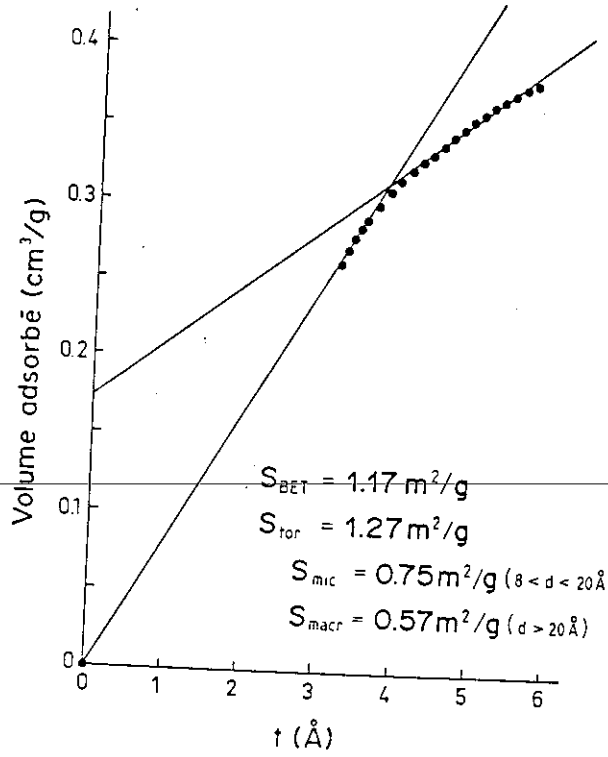


Fig. 53- Diagramme t de BOER de l'adsorption de l'azote sur le granite broyé (HPT).

La surface de chaque minéral a été calculée proportionnellement à sa teneur volumique dans le granite. La prise en compte de la surface microporeuse de chaque minéral est très difficile car d'une part, la surface spécifique est déterminée sur un mélange de grains à structures de microporosité différentes, et d'autre part, on ne sait pas jusqu'à quel diamètre la surface microporeuse intervient dans les phénomènes de dissolution. Il sera utile de savoir que les surfaces macroporeuses et microporeuses sont déterminées par le méthode dite *t-plot* (*fig. 53*).

En tenant compte de la masse du granite utilisé dans la dissolution expérimentale (17.1 g), on peut déduire la spéciation des surfaces spécifiques à partir de la figure 53. Ces valeurs de surface sont données dans le tableau 15.

Tableau 15- Surface spécifique (m^2) déterminée par BET et *t-plot* pour 17.1g de granite broyé

S_{BET}		20
$S_{t\text{-}plot}$		21.7
	S_{micr}	12.8
	S_{macr}	9.74

Les modélisations géochimiques de la dissolution du granite broyé sont effectuées en respectant les mêmes conditions que celles utilisées dans les expérimentations. Les constantes de vitesses de dissolution et les surfaces spécifiques utilisées dans la modélisation sont données dans le tableau 16. Les surfaces spécifiques ont été calculées à partir des surfaces externes. Les constantes de vitesse sont issues de la littérature. Dans le cas de la biotite, on a retenu deux vitesses de dissolution : celle de ACKER et BRICKER (1992) et celle de VELBEL (1985). Étant donné les écarts très importants entre ces deux valeurs de vitesses, on a comparé ces deux vitesses à celles données dans le cas de nos essais.

Tableau 16- Constantes des vitesses de dissolution et surfaces spécifiques des minéraux utilisés dans la modélisation géochimique

Minéral	vitesse (mole/m².an)	Surface externe (m²)
quartz	$10^{-6.3}$ (1)	3.15
orthose	10^{-4} (2)	2.14
plagioclase	10^{-4} (2)	3.21
muscovite	$10^{-6.5}$ (4)	0.29
biotite	$10^{-5.4}$ (4); $10^{-3.53}$ (5)	0.58
apatite	10^{-4} (6)	0.04

(1) MURPHY et HELGESON (1989); (2) HELGESON et al. (1984); (3) KNAUSS et WOLERY (1989); (4) VELBEL (1985); (5) ACKER et BRICKER (1992); (6) HULL et HULL (1987).

c)- Résultats de la simulation de la dissolution du granite broyée

Au cours des simulations de la dissolution du granite HPT par l'eau du sol (-60cm), dont la composition chimique est donnée dans l'annexe 12, à l'aide du modèle KINDIS, on a testé à la fois l'influence de la vitesse de dissolution de la biotite et l'effet de la prise en compte de la formation d'argiles sur les évolutions géochimiques des solutions. Tout au long des procédés de dissolution, la précipitation des argiles se fait instantanément à l'équilibre. De plus, du fait de la formation des minéraux argileux gonflants au cours de la macération du granite (se référer au chapitre IV), on a autorisé dans la modélisation la précipitation d'une smectite magnésienne.

Dans une première simulation, on a de ce fait utilisé la constante de dissolution de la biotite de VELBEL (1985). Le rapport isotopique du Sr simulé en solution reste alors relativement faible : il n'atteint même pas le rapport isotopique des plagioclases (*fig. 54*). En revanche, les concentrations en

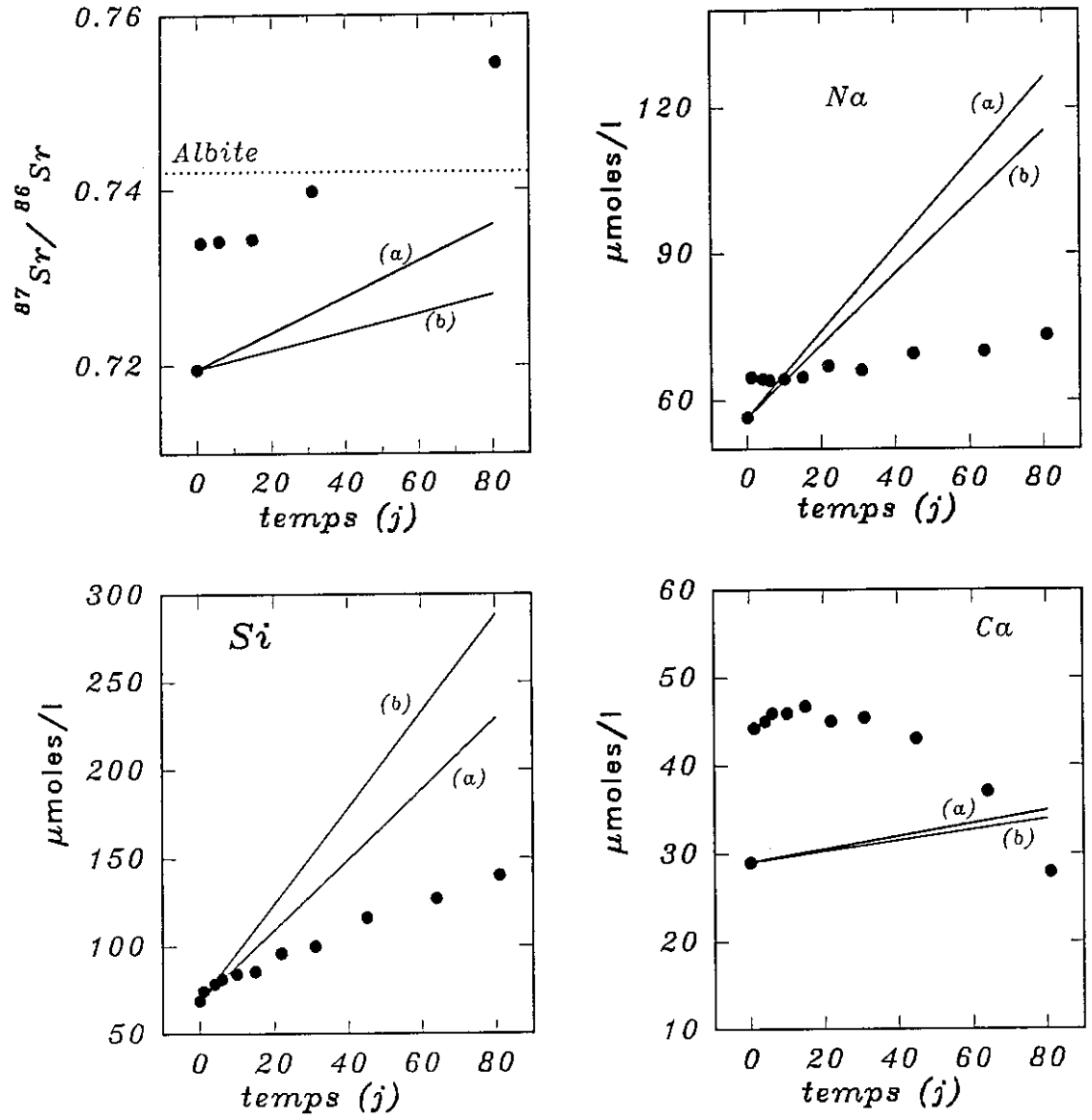


Fig. 54- Comparaison de l'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$, du sodium, de la silice, et du calcium au cour de la macération (cercles pleins) et de la simulation cinétique utilisant la constante de vitesse de la dissolution de la biotite de VELBEL (1985) (traits continus); avec (a) et (b): respectivement des simulations avec et sans formation d'argile.

silice et en sodium simulées atteignent des valeurs relativement plus élevées que celles mesurées lors de la macération du granite. Les quantités de calcium libérées lors de la simulation augmentent de façon régulière mais restent faibles. De plus, les concentrations en sodium et le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ augmentent lors de la précipitation de la smectite.

Par ailleurs, ces décalages observés entre la modélisation géochimique et l'expérimentation de la dissolution du granite par une solution acide sont dus à la présence de phénomènes d'échanges entre les cations et les protons au cours de la macération (Chapitre IV). L'influence des processus d'échanges est maximale dans le cas du calcium, car la réversibilité des réactions d'échanges à la surface des plagioclases entraîne une baisse très importante de la concentration en calcium vers la fin de la macération. Les résultats de la modélisation géochimique de la dissolution du granite confirment que la réserve en calcium dans le granite reste très limitée; cette réserve est totalement extraite par échange, et cela dès les premiers contacts entre l'eau et le granite. Même si la réversibilité d'échange est moins importante dans le cas du sodium, ce dernier présente tout de même une évolution différente de celle de l'expérimentation surtout dans les premiers stades d'altération.

On a donc constaté, en comparant expérimentation et modélisation, que la constante de vitesse de dissolution de la biotite déterminée par VELBEL (1985) est faible. BLUM et al. (1994) avaient aussi constaté cette sous-estimation de la vitesse de dissolution de la biotite par VELBEL (1985).

Dans une deuxième simulation, on a utilisé la constante de vitesse de dissolution de la biotite déterminée expérimentalement par ACKER et BRICKER (1992). Outre la comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux (*fig. 55*) qui montrent ici les mêmes évolutions de la concentration en silice et en calcium rencontrées au cours de la première simulation. Une légère amélioration de l'évolution du sodium peut être observée dans le cas de cette simulation, surtout dans le cas où on ne précipite pas de smectite (*fig. 55b*).

Effectivement, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ atteint dans cette simulation est relativement plus élevé que celui de la simulation précédente : il dépasse largement les rapports isotopiques obtenus au cours de l'expérience de macération du granite. La vitesse de dissolution de la biotite déterminée par ACKER et BRICKER (1992) est ainsi relativement rapide par rapport à notre expérimentation. Conformément à ces résultats, cette vitesse de dissolution de la biotite joue un rôle essentiel sur le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$.

ACKER et BRICKER (1992) et BLUM et al. (1994) ont montré que la différence entre les valeurs des vitesses de dissolution de la biotite est due aux méthodes employées pour la mesure de cette vitesse. Le calcul de la vitesse de dissolution de la biotite basé sur le suivi des éléments interfoliaires se révèle très différent de celui basé sur la libération des éléments octaédriques. Dans notre cas d'étude, on n'a pas pu directement calculer la vitesse de dissolution de la biotite du fait de la présence d'autres micas et de l'orthose qui perturbent le suivi des éléments interfoliaires et octaédriques.

Dans une troisième simulation, en tenant compte des résultats des deux premières, on a cherché à déterminer la vitesse de dissolution de la biotite qui permettait de se rapprocher le plus des résultats obtenus dans notre expérimentation. On a ainsi retenu une valeur de 8.10^{-5} mole/an.m². Cette vitesse est intermédiaire entre la vitesse de ACKER et BRICKER (1992) et celle de VELBEL (1985). Cette nouvelle constante de dissolution permet de retrouver par simulation, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenu en fin d'expérience de macération (*fig. 56*). Toutefois, l'évolution du rapport isotopique au cours de l'expérimentation, du fait des perturbations liés aux phénomènes d'échanges, est difficile à décrire par le modèle KINDIS.

On a ensuite cherché à expliquer la différence d'évolution de la silice et du sodium entre la simulation et la macération. Cette différence nous semble être introduite par la manière dont la dissolution des plagioclases est gérée dans le modèle KINDIS. En effet dans ce modèle, la dissolution des plagioclases, quelle que soit la teneur des deux pôles sodique et calcique, se déroule séparément pour chaque pôle. Il découle de cette séparation fictive une difficulté dans l'estimation des surfaces réactives des deux pôles et dans l'estimation de la vitesse de dissolution des plagioclases.

OXBURGH et al. (1994) montrent que la vitesse de dissolution croît quand on passe de l'oligoclase vers la bytonite. De fait, cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la

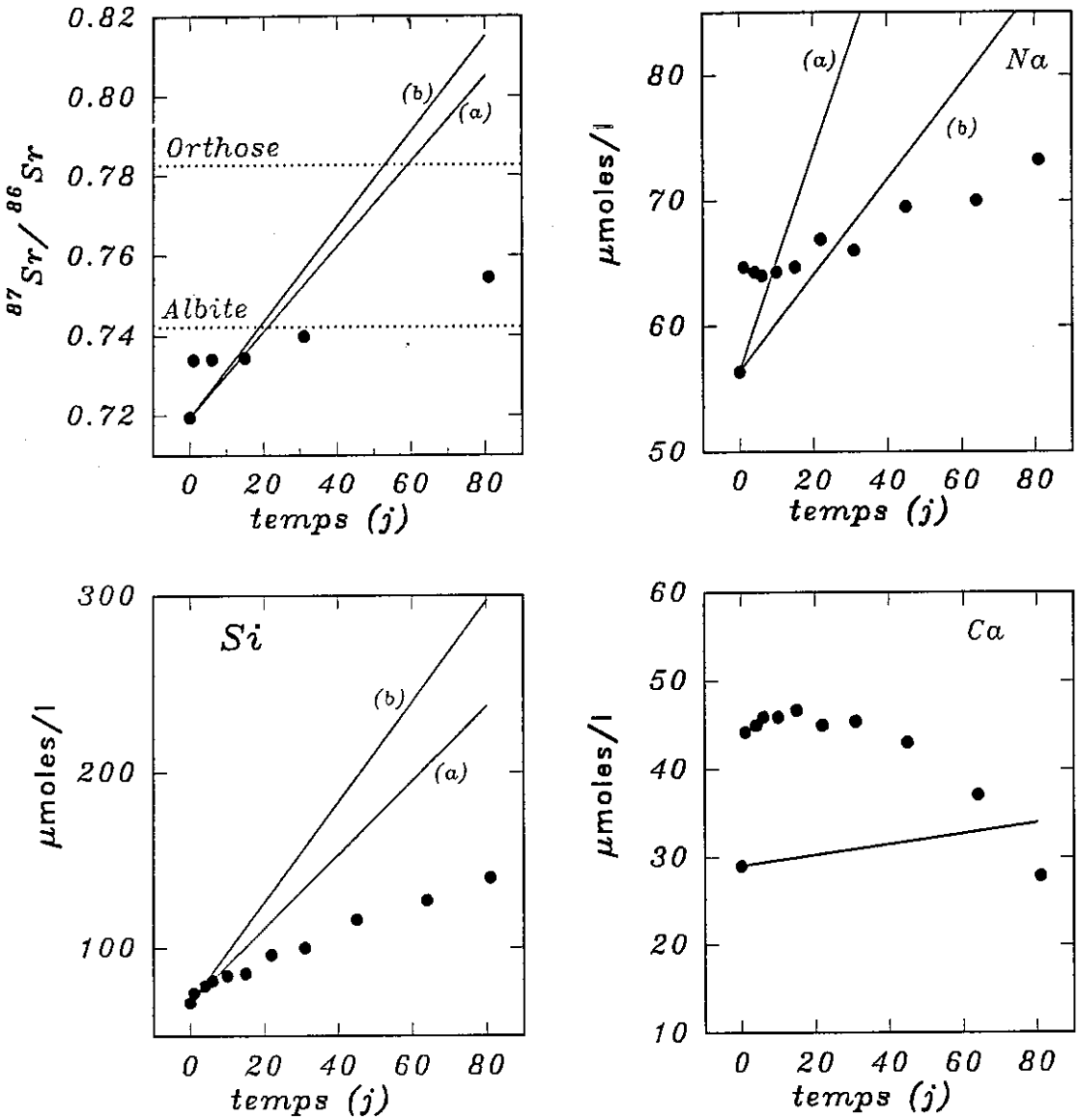


Fig. 55- Comparaison de l'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$, du sodium, de la silice, et du calcium au cours de la macération (cercles pleins) et de la simulation cinétique utilisant la constante de vitesse de la dissolution de la biotite de ACKER et BRICKER (1992) (traits continus); avec (a) et (b): respectivement des simulations avec et sans formation d'argile.

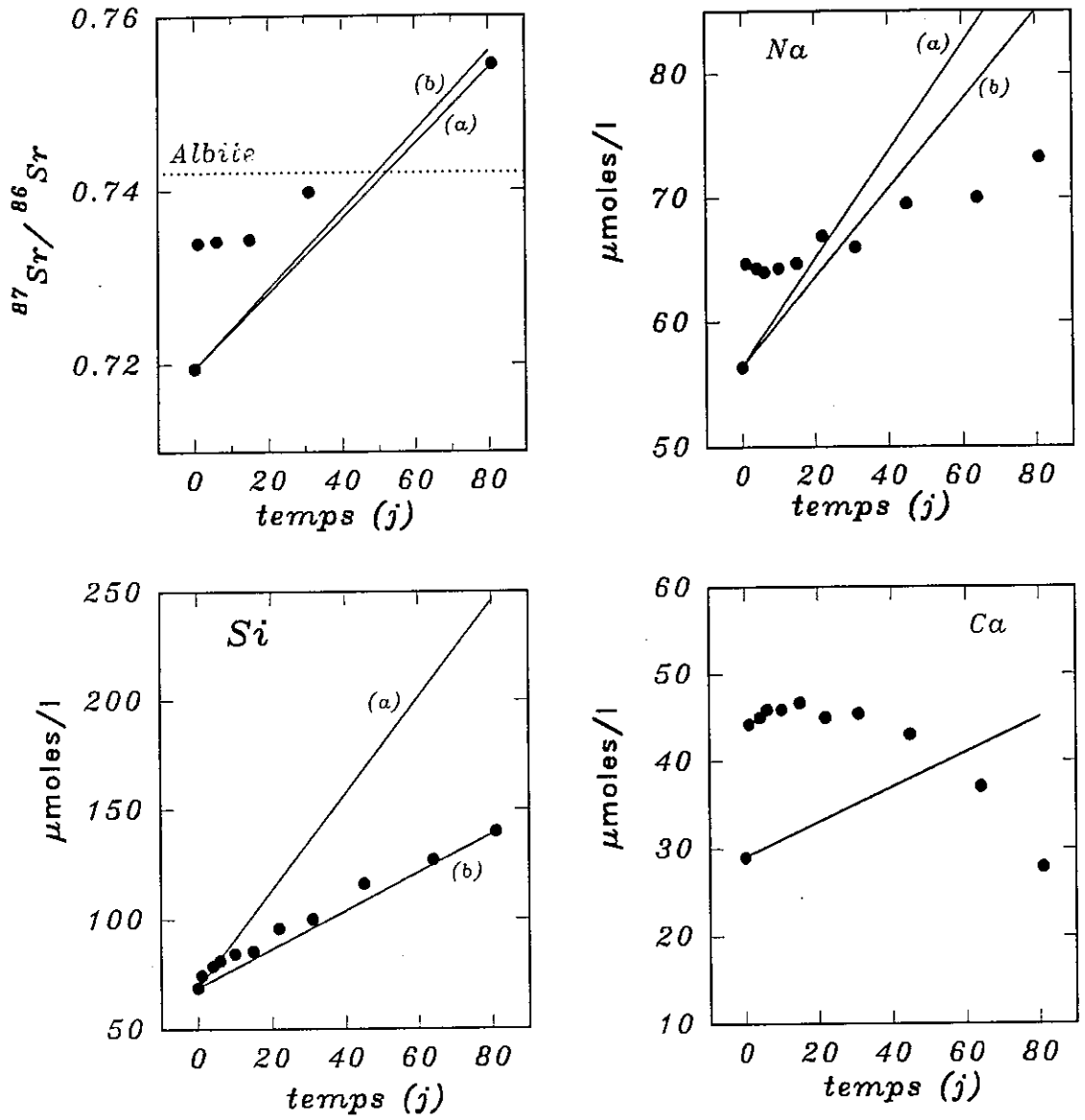


Fig. 56- Comparaison entre les valeurs du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ du sodium, de la silice et du calcium données par l'expérimentation (cercles pleins) et la simulation après modification de la constante de vitesse de la dissolution de la biotite et des valeurs de surfaces réactives des pôles des plagioclases; avec (a) et (b): respectivement des simulations avec et sans formation d'argile.

proportion du pôle calcique dans les plagioclases. Ces vitesses sont déterminées par rapport à la quantité de silice libérée et sont conformes aux propriétés de la liaison "Si—O—Al" (HELGESON et al., 1984, OXBURGH et al., 1994). L'augmentation des liaisons "Al—O—R" (R représente Ca ou Na) entraîne l'augmentation de la vitesse de dissolution (OXBURGH et al., 1994). Ces résultats montrent que l'augmentation de la proportion du pôle calcique dans les plagioclases facilite l'altérabilité de ces derniers. Toutefois, dans le modèle, le fait de traiter chaque pôle à part s'écarte de la réalité de la dissolution des plagioclases, même si on leur affecte une vitesse de dissolution identique car les affinités chimiques par la suite, influencent leurs vitesses de dissolution (HELGESON et al., 1984). On constate alors que l'anorthite ayant une grande affinité chimique en solution, s'altère relativement plus vite que l'albite.

D'autre part, l'autre problème important qui peut expliquer les différences entre expérimentation et modélisation est celui de l'estimation des surfaces réactives des minéraux. Cette estimation est très délicate car on ne connaît pas la structure et la distribution des pôles sodiques et calciques dans les plagioclases. L'attribution d'une surface réactive proportionnelle à la teneur d'anorthite sous-estime la surface réactive de celle-ci (*fig. 54 et 55*). Or, des expériences de dissolution des plagioclases en laboratoire où l'observation de plagioclases altérés dans la nature, montrent que leurs surfaces présentent toujours des puits de dissolution (BERNER et HOLDREN, 1977; KELLER, 1979; GIOVANOLI et al., 1988; SCHNOOR, 1990; ROSE, 1991; ANBEEK, 1992; GREINSVEN et RIEMSDIJK, 1992; BRANTLEY et al. 1993; INSKEEP et al., 1993; cette étude et autres ...). On peut donc se demander :

Quelle est la signification de la présence de ces puits de dissolution et quelle est leur relation avec les structures en solution solide des plagioclases ?

La réponse à cette question n'est pas simple. En effet, on constate que dans le bassin du Strengbach, lors de la transformation du granite en arène, la totalité de l'anorthite est lessivée (EL GH'MARI et al., 1993). La libération relativement rapide du calcium par rapport au sodium a aussi été observée par d'autres auteurs (FROGNER, 1990; ROSE, 1991; INSKEEP et al., 1993; CASEY et al., 1993a). Ainsi, peut-on attribuer la présence de ces puits à la dissolution nettement plus rapide du pôle calcique des plagioclases. Si on admet cette hypothèse, la surface calculée de l'anorthite est donc sous-estimée, car la présence des puits de dissolution augmente la surface réactive de l'anorthite.

Ces hypothèses ont été testées en augmentant progressivement les valeurs des surfaces réactives dans le modèle KINDIS. L'augmentation de la surface réactive de ce pôle calcique des plagioclases, pour atteindre la concentration du calcium libéré lors de la macération, a entraîné une baisse de libération de la silice et du sodium (*fig. 56*). En effet, la concentration en silice de la simulation coïncide avec la concentration en silice expérimentale dans le cas où on ne précipite pas de smectite. En revanche si l'on autorise la précipitation de la smectite, la concentration en silice simulée s'éloigne de la concentration en silice expérimentale (*fig. 56*); en ce qui concerne le sodium, l'adéquation entre concentrations simulées et concentrations expérimentales ne subit qu'une légère amélioration.

Or lorsqu'au cours de la simulation on autorise la précipitation de la smectite, l'évolution des indices de saturation des minéraux primaires est conforme à celle rencontrée dans l'expérimentation (Chapitre IV), seul le quartz arrive à saturation. Lorsqu'on empêche la formation de la smectite tous les minéraux arrivent à saturation sauf l'anorthite. Ces résultats montrent clairement que la précipitation des argiles à l'équilibre est trop rapide et qu'elle entraîne une dissolution plus importante des minéraux primaires en gardant la concentration en silice très basse dans la solution altérante. Au contraire lorsque la smectite ne précipite pas, la silice atteint rapidement des concentrations importantes et inhibe la dissolution des minéraux primaires.

Cette différence entre l'évolution géochimique de la silice dans la modélisation géochimique et dans l'expérience de macération montre que la précipitation d'argiles instantanée à l'équilibre modifie énormément les évolutions géochimiques lors de la simulation de la dissolution. D'après nos résultats expérimentaux, la précipitation de la smectite se fait à un rythme plus lent que celle prédite par le modèle. De plus, il est très difficile de suivre les réactions de transformation de la biotite en smectite. Les phénomènes de dissolution sont accompagnés par des processus d'échanges qui rendent plus

délicate la détermination d'une vitesse de dissolution de la biotite que ce soit sur le terrain (VELBEL, 1985) ou au laboratoire (ACKER et BRICKER, 1992).

d)- Conclusion

La reconstitution des évolutions géochimiques lors de la macération du granite broyé par modélisation géochimique met en évidence dans un premier temps l'effet des échanges entre les protons de la solution altérante initiale et les cations basiques et le strontium du réseau cristallin des minéraux du granite. De plus, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenu lors de la dissolution apparaît contrôlé par la dissolution de la biotite.

Les surfaces réactives des minéraux sont très proches des surfaces externes. Ainsi, la microporosité ne semble pas avoir un rôle très important dans la dissolution du granite du Brézouard. Ajoutons que l'utilisation des mesures de BET surestimerait donc les surfaces réactives dans le cas des corps microporeux.

L'utilisation du modèle KINDIS couplé au strontium permet de suivre les évolutions géochimiques lors des interactions eau-roche. La précision des événements géochimiques dépend essentiellement des surfaces réactives des minéraux primaires, des solutions solides (plagioclases) et des constantes de vitesses de précipitation des phases secondaires. De plus, les réactions de transformation des micas - dans notre cas - de la biotite ne sont pas prises en compte dans le modèle. Actuellement, on ne dispose pas de données cinétiques à ce sujet dans la littérature pour régler définitivement ces problèmes.

II- SIMULATION DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE

Les données multiples des études récentes (BRANTLEY et al., 1993; BROWN, 1993; VELBEL, 1993, RICE et BRICKER, 1993; SWOBODA-COLBERG et DREVER, 1993; WILLIAMS et al. 1993) ont montré que les propriétés hydrodynamiques de circulation de l'eau dans les profils d'altération jouent un rôle très important dans le contrôle géochimique des eaux de surface. Toutefois, aujourd'hui la difficulté de compréhension des processus d'altération est principalement due aux manques de renseignements sur les paramètres hydrodynamiques, notamment pour ce qui est de la circulation de l'eau au sein de ces profils d'altération.

Dans cette étude, grâce au suivi des compositions isotopiques du Sr des solutions à l'intérieur du bassin versant du Strengbach, depuis les pluies jusqu'au ruisseau et en utilisant le modèle KINDIS, on va pouvoir simuler les évolutions géochimiques des solutions au cours des processus d'altération et essayer de déterminer les temps de résidence des solutions dans les profils d'altération. Ces temps de contact nous permettront ainsi d'interpréter les compositions isotopiques des eaux de surface rencontrées dans le bassin versant.

Dans un premier temps, on suivra donc l'évolution des caractéristiques géochimiques et en particulier celle du strontium, dans les eaux de surface le long du profil d'altération depuis les pluies jusqu'au ruisseau. En parallèle à ce suivi des solutions, il est indispensable pour comprendre les interactions eau-roche de caractériser les signatures isotopiques et les teneurs en strontium de la matrice minérale. A cet effet, on s'intéressera également au suivi de la signature isotopique et de la teneur en strontium des fractions granulométriques le long des profils d'altération, pour mieux comprendre l'acquisition de la composition isotopique et la teneur en Sr des solutions d'altération.

A)- ÉVOLUTION DU STRONTIUM DANS LES EAUX DE SURFACE

Les données utilisées ici ont été acquises par A. PROBST et font l'objet d'une publication en préparation (PROBST et al., en préparation). Certaines analyses (Sep. 92 voir annexe 12) ont été réalisées en collaboration avec T. WICKMAN (Royal Institute of Technology, Stockholm).

1)- COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES PRÉCIPITATIONS

Les compositions isotopiques ^{87}Sr et ^{86}Sr et les teneurs en strontium des pluies, des pluviolessivats, et des écoulements de tronc ont pu être déterminées. Les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et les teneurs en strontium des pluies à découvert, sont relativement homogènes (annexe 12). Leurs teneurs en strontium varient entre 0.4 et 1.7 ppb et les compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ varient entre 0.71139 et 0.70964 (annexe 12). Ces compositions sont proches, mais légèrement supérieures, à la composition isotopique de l'eau de mer (0.7093). Ceci est dû à la présence de particules venant des dépôts secs dans les pluviomètres entre chaque pluie (PROBST et al., 1992a).

Les compositions isotopiques et les teneurs en strontium des pluviolessivats sont très variables (annexe 12). En effet, les teneurs en strontium varient de 0.8 à 11.6 ppb; et les compositions isotopiques respectives sont de 0.71195 et 0.71299. Elles sont plus élevées que celles de la pluie à découvert. Les teneurs en strontium les plus importantes sont enregistrées au moment d'épisodes de pollution qui s'étalent souvent en hiver et au printemps (PROBST et al., 1990a). Ces fortes teneurs en strontium sont caractéristiques des pluviolessivats les plus acides (par exemple pH=3.71, Avr. 90), qui présentent une forte teneur en sulfate, nitrate, calcium et sodium. Certes, les variations des teneurs et des compositions isotopiques du strontium des pluviolessivats dues aux types d'arbres (épicéa ou hêtre), restent très faibles (respectivement PL5 et PLH Sept. 92), les pluviolessivats sous les vieux épicéas présentent des compositions isotopiques et des teneurs en strontium voisines de celles sous les vieux hêtres (annexe 12).

Voilà pourquoi les valeurs de rapports isotopiques plus élevées que celles de la pluie, traduisent un apport de strontium plus radiogénique, provenant à la fois des poussières déposées sur les arbres entre deux pluies et de la sécrétion par le feuillage du strontium de l'arbre. Ce dernier, se rapproche très certainement du rapport isotopique du strontium des sols.

2)- COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Sr DES SOURCES ET DU RUISSEAU

Les eaux de sources présentent des compositions isotopiques et des teneurs en strontium qui varient entre 0.72249 et 0.72751 d'une part et entre 10.6 et 16.2 ppb. Les eaux de ruisseau ont des rapports isotopiques et des teneurs en strontium relativement homogènes surtout en périodes d'étiage (0.724). Notons que les variations du rapport et de la teneur sont plus marquées en période de crue (0.72251 et 0.72794) (annexe 13). Dans le cas de certaines crues, une augmentation de la teneur en strontium et du rapport isotopique en $^{87}Sr/^{86}Sr$ s'accompagne d'une augmentation de la teneur en calcium et à degré moindre en sodium et en silice. Les analyses isotopiques du strontium, dont on dispose dans cette étude, ne couvrent pas d'événements hydrologiques complets. Ils correspondent à des prélèvements isolées dans des conditions hydrologiques différentes et des saisons variées. L'objectif était de connaître les variations de la teneur et du rapport isotopique en strontium des eaux de surface du bassin dans des conditions extrêmes et variables. Une étude est en cours actuellement dans le cadre d'un projet DBT avec pour objectif de suivre l'évolution systématique du strontium dans le ruisseau au cours de la crue (IDIR, thèse en préparation).

Toutefois, l'étude du suivi des éléments majeurs au cours des crues (CHATIN, 1992) a permis de montrer que lors de certains événements le calcium suit le comportement des chlorures dans les eaux de ruisseau. Ceci tendrait à montrer que cet élément est apporté de façon non négligeable par les dépôts atmosphériques. L'analogie de comportement géochimique entre Sr et Ca laisse penser qu'il en est de même pour le strontium.

On a aussi suivi l'évolution du rapport isotopique du strontium des eaux de ruisseau en relation avec le débit du Strengbach. On constate que le rapport est globalement indépendant du débit (*fig. 57*). La comparaison avec les variations du rapport isotopique du strontium en fonction du débit rapportées par ÅBERG et al. (1989), montre en outre que les signatures isotopiques du Strengbach sont relativement plus faibles que dans le cas du bassin du Buskbächen. On a de plus observé une différence des rapports isotopiques des pluviolessivats recueillis sur les deux sites. Les pluviolessivats du Buskbächen ont en effet des signatures isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ relativement plus élevées (*fig. 57*). ÅBERG et al. (1989) ont montré aussi, qu'au cours d'un événement, l'évolution du rapport isotopique du ruisseau variait très peu avec le débit mais le strontium était légèrement dilué. Une autre étude effectuée par ÅBERG et WICKMAN (1987) sur plusieurs ruisseaux de Suède montre toutefois que les ruisseaux à forts débits ont les plus faibles rapports isotopiques en strontium. Ces résultats indiquent que les eaux de ruisseaux sont constamment mélangées avec des eaux de pluie à faible rapport isotopique.

Dans le cas du Strengbach, la variation liée à l'intensité de l'événement hydrologique parait faible, ce qui semble indiquer un mélange rapide à l'intérieur du bassin entre les eaux de pluie et les "eaux anciennes" du bassin. Dans les eaux du ruisseau, on n'a apparemment jamais d'influence directe de l'eau de pluie et donc un rapport isotopique très bas. Par rapport à une eau d'étiage (Sep. 92, annexe 13), la plus forte dilution observée est inférieure à 1% (Fev. 90, 0.72251, annxe2).

Parallèlement des analyses des isotopes de l'eau ont été menées par VIVILLE et al. (1994) pour comprendre l'origine de l'eau du bassin Ces études confirment cette homogénéisation des eaux lors de leur passage à travers les profils d'altération. En effet, le $\Delta^{18}O$ est pratiquement constant tout au long de l'année quelque soit le signal isotopique de la pluie.

Afin de mieux comprendre ces processus de mélange, il est important de suivre les évolutions géochimiques et isotopiques subies par les précipitations lors de leur passage à travers les profils d'altération. On analysera pour cela l'évolution géochimique et isotopique de la pluie au ruisseau en passant par les pluviolessivats et les différentes solutions de sol.

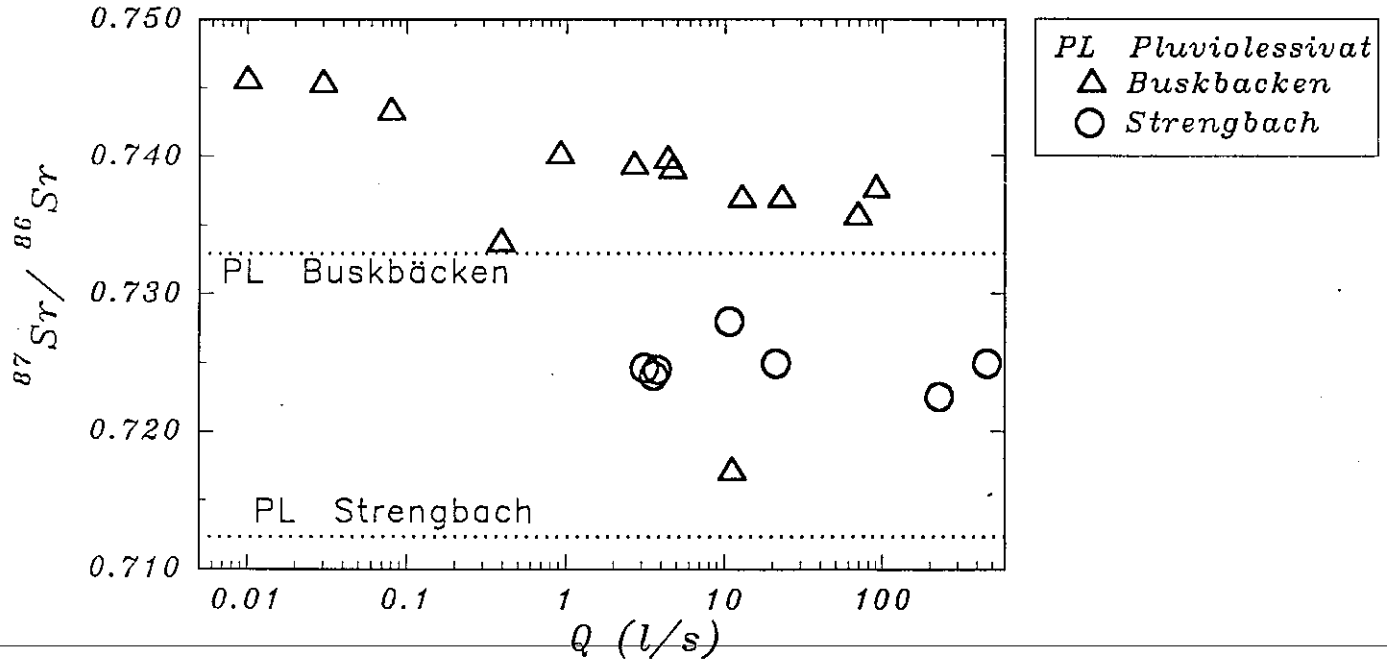


Fig. 57- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des eaux du ruisseau en fonction du débit dans les bassins du Strengbach (PROBST et al., en préparation) et dans le bassin du Buskbäcken (tiré de ÅBERG et al., 1989).

3)- ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DES SOLUTIONS LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

a)- Évolution des solutions de sol

Les solutions du sol ont été collectées à l'aide de plaques lysimétriques installées à différentes profondeurs dans le sol. Le suivi de la qualité et de la quantité des eaux récupérées par ces plaques lysimétriques était assuré par le Centre de Recherches Forestières de l'INRA de Nancy.

Au cours de cette étude on a suivi l'évolution de la qualité chimique des eaux des plaques lysimétriques (-5, -10, -30 et -60 cm) d'un même profil d'altération sous un vieux peuplement d'épicéas (100 ans). Plus bas sur la même pente, une plaque située à -70 cm sous un jeune peuplement d'épicéas a été considérée. Les solutions de sol ont été prélevés en même temps que les pluies, les pluviolessivats, les sources et le ruisseau ont été prélevés pendant une même période (du 1 au 14 Sep. 92) pour suivre le cheminement de l'eau au cours d'un même épisode. Les analyses chimiques des éléments majeurs, des compositions isotopiques et des teneurs en strontium sont données en annexe 12.

Par rapport à l'eau de pluie ou du pluviolessivat, on constate que le long du profil du sol le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ augmente rapidement dans les premiers centimètres (*fig. 58*) pour atteindre une valeur relativement forte dans la plaque lysimétrique à -10 cm. Ensuite, la valeur du rapport isotopique chute à nouveau dans les plaques -30 et -60 cm où il atteint des valeurs équivalentes à celles enregistrées dans le ruisseau et les sources (*fig. 58*). La composition isotopique de la plaque lysimétrique à -70 cm du profil sous-jacent présente un rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ relativement plus élevé que celui enregistré à -60 cm dans le profil précédent. La teneur en strontium augmente, par contre, régulièrement dans la solution le long du profil d'altération y compris dans la plaque à -70 cm (*fig. 58*). Cette augmentation de la teneur en strontium s'accompagne notamment d'une augmentation similaire du calcium, du sodium, du magnésium, de sulfate, des chlorures et de silice. Par rapport à l'eau de pluie, le pH diminue par contre, fortement (pH=4.1) dans les premiers centimètres du sol et se maintient à une valeur basse jusqu'à une profondeur de -60 cm (pH=4.5). Cette diminution du pH s'accompagne d'une augmentation de l'aluminium dissous dans les solutions du sol jusqu'à -30 cm. Ensuite la concentration en aluminium chute progressivement dans l'arène.

Le potassium et l'ammonium évoluent de façon parallèle, ainsi leurs concentrations augmentent brusquement à -5 cm. Ensuite, leurs concentrations chutent à partir d'une profondeur de 30 cm pour atteindre des concentrations identiques à celles enregistrées dans les sources et le ruisseau. Les nitrates, pour leur part, voient leur concentration augmenter jusqu'à -60 cm puis diminuer dans les sources et le ruisseau.

La comparaison entre la plaque lysimétrique à -70 et la plaque à -60 cm montre que les variations portent essentiellement sur le rapport isotopique du strontium et sur les concentrations en potassium, nitrates, chlorures. En revanche, les teneurs en strontium, calcium, magnésium, sulfate et ammonium sont peu différentes. Cette comparaison montre que bien ces plaques appartiennent à deux sites différents, ces derniers éléments semblent contrôlés par un même processus.

L'augmentation du rapport isotopique du strontium à -10 cm pourrait correspondre à l'influence relativement plus importante des minéraux potassiques plus résistants, essentiellement des micas. En effet, d'une part l'étude de la fraction argileuse du bassin (Chapitre III) montre que les interstratifiés smectite-illite issus de la transformation des micas augmentent en surface des profils d'altération. D'autre part l'altération des micas, malgré leur résistance à l'altération météorique, est relativement accélérée dans les horizons organiques et particulièrement aux contacts des systèmes racinaires (HINSINGER et al., 1991; 1992).

Dans l'arène, il est impossible de placer des plaques lysimétriques. La comparaison entre les compositions géochimiques et isotopiques des eaux quittant le sol à -70 cm et celles des sources puis du ruisseau permettront de suivre les changements qui se sont produits dans la couche d'arène.

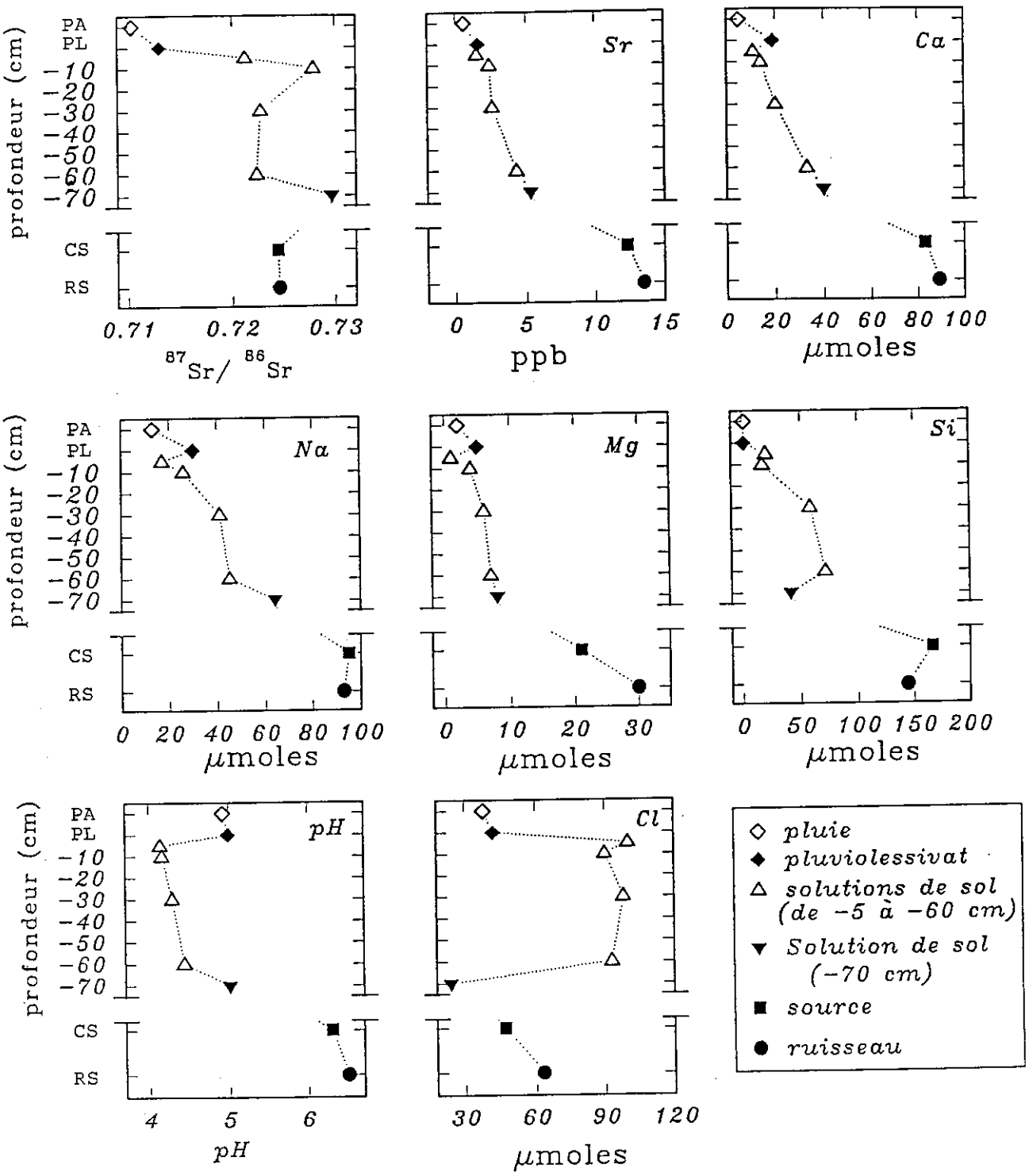


Fig. 58- Profil d'évolution géochimique du strontium, du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$, du calcium, de la silice, de l'aluminium, du sodium et du pH pour la période du 1 au 14 septembre 1992 dans le bassin versant du Strengbach. avec PA = puie, PL = pluviolessivat, CS = source et RS = ruisseau.

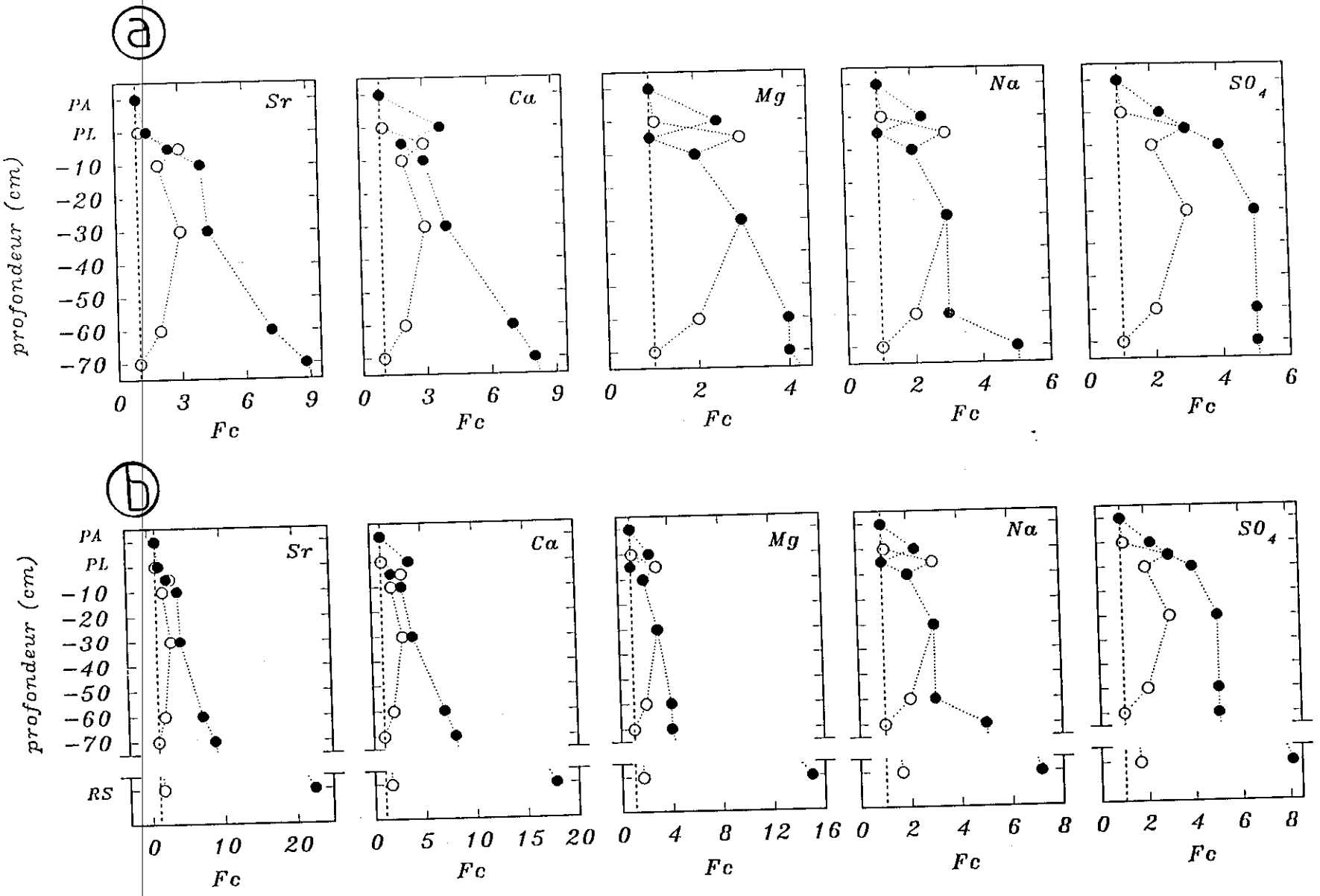


Fig. 59- Évolution du facteur de concentration des éléments chimiques (cercles pleins) comparés aux chlorures (cercles vides) depuis la pluie jusqu'à -70 cm (a) et jusqu'au ruisseau (b) (avec, PA = pluie , PL = pluviolessivat, -5 à -70 cm= des solutions de sol, CS = source et RS = ruisseau).

Le rapport isotopique est maintenu constant entre le sol (-60 cm) et le ruisseau (*fig. 58*). Par contre, la concentration en strontium augmente régulièrement depuis le sol jusqu'au ruisseau. Cette augmentation est aussi observée pour le calcium, le sodium, le magnésium, le sulfate et la silice. L'ammonium et le potassium ne subissent aucun changement, leurs concentrations dans le sol (-60 cm) est la même que dans le ruisseau.

Enfin, l'augmentation des chlorures dans les solutions de sol nous a poussé à vérifier une éventuelle évaporation des solutions du sol proches de la surface. En effet, on a procédé au calcul du facteur de concentration (Fc), par le rapport entre la concentration finale (Cf) et la concentration initiale (Ci). L'évolution du Fc des différents éléments comparés à celui du chlore montre que le strontium, le calcium, le magnésium et le sodium subissent sensiblement le même phénomène de concentration dans les solutions de sol jusqu'à -30 cm (*fig. 59a*). En profondeur, ces éléments se concentrent au passage dans l'arène, alors que les chlorures subissent une dilution qui les ramènent à leur concentration d'origine de la pluie (*fig. 59b*).

b)- Discussion-Conclusions

On conclut d'après ce suivi de la composition chimique des solutions de sol lors de leur transit dans les profils d'altération, que mis à part les éléments chimiques recyclés par la biomasse (potassium et composés azotés), tous les autres éléments chimiques subissent des concentrations du haut vers le bas des profils d'altération. En particulier, l'augmentation de la concentration du strontium, du calcium, et du sulfate est due à un effet d'évaporation dans le sol jusqu'à -30 cm, au même degré que les chlorures.

Ensuite, l'augmentation de la concentration en particulier du strontium, du calcium, du magnésium et du sulfate au passage dans l'arène est due à la participation du complexe d'échange et de l'altération. Cette augmentation de la concentration est semblable aux processus d'enrichissement sur "colonne échangeuse d'ions". Ainsi, au passage dans le profil en dessous de 60cm, les sites échangeables et l'altération des minéraux libèrent des cations vers les solutions percolantes. En particulier, le calcium et le strontium présentent le même comportement géochimique.

L'augmentation de la silice dans la solution de sol montre que ces phénomènes d'échanges sont aussi accompagnés par des processus de dissolution. Pour essayer de suivre ces phénomènes de dissolution, on utilisera le modèle KINDIS couplé au strontium en vu de simuler l'évolution des compositions géochimiques et le rapport isotopique des eaux capillaires par les processus d'altération. Mais avant de décrire cette modélisation, on caractérisera l'évolution des signatures isotopiques des phases minérales dans le bassin du Strengbach.

B)- CARACTÉRISATION ISOTOPIQUE DES PHASES MINÉRALES

1)- ÉTUDE DE SIGNATURES ISOTOPIQUES DU STRONTIUM DU GRANITE DU BASSIN

Pour comprendre l'évolution de la composition isotopique et de la teneur en strontium des solutions au cours de leur transit à travers les profils d'altération dans le bassin du Strengbach, une étude isotopique du granite et de son arène est nécessaire. L'objectif de cette étude est de mieux caractériser les processus d'altération en complément des études pétrographiques, minéralogiques et géochimiques développées dans le chapitre III.

Dans un premier temps, pour suivre les variations des signatures isotopiques du strontium causées par l'altération hydrothermale dans le bassin versant du Strengbach, on a déterminé le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ du granite le moins hydrothermalisé (HPT) et du granite intensément hydrothermalisé (CA). Les caractéristiques pétrographique de ces deux faciès de granite est donnée au chapitre II. Le rapport isotopique et la teneur en strontium du lessivage par l'acide chlorhydrique 1N du granite HPT ont été déterminés (*Tab. 17*).

Ces résultats montrent que l'altération hydrothermale a provoqué une baisse très importante de la teneur en strontium qui rappelle celle observée pour le calcium et le sodium (Cf. chapitre II). En revanche, le rapport isotopique du strontium augmente avec l'intensité de l'altération hydrothermale. Ainsi, lors des phases d'altération hydrothermale le granite s'est enrichi en strontium ^{87}Sr.

Tableau 17- Compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{87}Rb/^{86}Sr$ et teneurs en strontium des faciès du granite du Brézouard dans le bassin versant du Strengbach (HPT et CA, cette étude) et en dehors du bassin (Bonhomme, 1965)

	Sr en ppm	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$^{87}Rb/^{86}Sr$
HPT	32.9	2.073736±5	85.13
	32.9	2.246109±4	--
CA	5.6	2.246109±4	221.3
	5.5	2.221777±4	--
*HPT**	*40.7*	*1.201462*	--
*HPT***	*0.013*	*1.024997±10*	--
Bonhomme (1965)	*65.8*	*0.795±2*	*18.4*

HPT : granite peu hydrothermalisé; CA : granite fortement hydrothermalisé
HPT* : reconstitution par calcul théorique à partir des valeurs isotopiques des minéraux (*Tab. 14*)
HPT** : attaque par HCl 1N pendant 15 jours.

La comparaison de nos mesures à celles de BONHOMME (1965), déterminées aussi sur le granite du Brézouard (*Tab. 17*) en dehors du bassin, montre que le rapport isotopique du granite sur le bassin du Strengbach est fortement enrichi en ^{87}Sr. Cette valeur plus élevée du rapport s'accompagne d'une légère diminution de la teneur totale en strontium dans le granite peu hydrothermalisé HPT alors que dans le granite fortement hydrothermalisé la teneur en strontium est par contre, très faible. Le calcul théorique (HPT*, *Tab. 17*) du rapport isotopique et de la teneur en strontium du granite HPT, en utilisant la composition et la teneur en strontium de chaque minéral du granite (*Tab. 14*), donne un rapport isotopique relativement plus faible que celui de la roche total et qui est du même ordre de grandeur que le rapport isotopique du lessivât acide (HPT**) (*Tab. 17*). Cette différence entre le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ du calcul théorique et la mesure sur le granite totale pourrait être due à la présence de filons d'oxydes dans la roche totale qui sont relativement enrichi en strontium radiogénique. Toutefois, cette hypothèse est peu probable puisque le lessivât d'acide a un rapport isotopique relativement élevé pour une teneur très faible en strontium lessivé.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est très difficile d'expliquer les variations du rapport isotopique et de la teneur en strontium dans le granite hydrothermalisé sans connaître la signature isotopique du strontium des séricites hydrothermales. En effet, au cours de l'altération hydrothermale, le suivi des éléments majeurs, essentiellement Na et Ca montrent que le système Rb/Sr a été ouvert lors de l'altération hydrothermale. Ceci est également confirmé par la diminution de la teneur du strontium dans le granite hydrothermalisé. Cependant, la minéralogie du granite hydrothermalisé (CA) (Cf. chapitre II) révèle que celui-ci est essentiellement composé de séricites et de quartz. Il est donc difficile d'avancer des interprétations sans connaître la signature isotopique des séricites.

D'autre part, la superposition des valeurs $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $^{87}Rb/^{86}Sr$ de ces deux faciès de granite et ceux des orthoses et des plagioclases du granite HPT (*Tab. 14*) du bassin du Strengbach à l'isochrone déterminée par BONHOMME (1965) et (*fig. 60*), montre que l'altération hydrothermale a provoqué une ouverture du système Sr-Rb. Les feldspaths du granite peu hydrothermalisé (HPT) s'alignent avec le granite fortement hydrothermalisé (CA) suivant une isochrone qui reflète un rajeunissement du granite (HPT) lors de l'altération hydrothermale. De ce fait, en utilisant la méthode graphique on a estimé l'âge de la phase hydrothermale par l'équation l'isochrone suivante de (FAURE, 1986) :

$$t = \frac{1}{\lambda} Ln\left(\left(\frac{\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr} - \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_i}{\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}} \right) + 1 \right) = \frac{1}{\lambda} Ln(a+1)$$

Où (t) est l'âge du granite (en années) et (λ) est la période du ^{87}Rb, elle est de $1.47 .10^{-11}$ an^{-1}, et (a) est la valeur de la pente de l'isochrone.

La pente de l'isochrone (a), déterminée graphiquement, est rapportée dans l'équation ci-dessus pour en déduire l'âge de cette isochrone.

L'utilisation de cette méthode donne un âge de 133.8 Ma pour la phase hydrothermale; cet âge n'est pas très éloigné de l'âge déterminé par la méthode K/Ar sur des illites de la roche très hydrothermalisée (CA) qui est de 183.9±4 Ma (TURPAULT et al., en préparation).

L'étude de l'isochrone du granite du Brézouard dans le bassin versant du Strengbach montre que ce granite est fortement affecté par la phase d'altération hydrothermale. Au cours de cette phase, le système isotopique du granite a été fortement affecté : les plagioclases et les orthoses ont subi des transformations très importantes comme l'indique le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ relativement élevé des plagioclases (*Tab. 14*).

Dans l'état actuel de nos données isotopiques sur le granite du bassin du Strengbach, la reproduction des analyses a montré que le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ de ce granite, peu ou fortement hydrothermalisé, est assez élevé et peu variable. En effet, la déviation des signatures isotopiques du granite peu hydrothermalisé HPT par rapport à l'isochrone déterminée par BONHOMME sur le granite du Brézouard hors du bassin versant du Strengbach, est actuellement en cours de vérification. Dans le même temps, on a prévu de déterminer au moins encore une fois de plus les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $^{87}Rb/^{86}Sr$ de ces deux faciès de granite HPT et CA, des muscovites et des biotites. Ces résultats associés au dosage également prévu des séricites nous permettra de suivre l'effet de l'altération hydrothermale sur le granite du Brézouard dans le bassin versant du Strengbach.

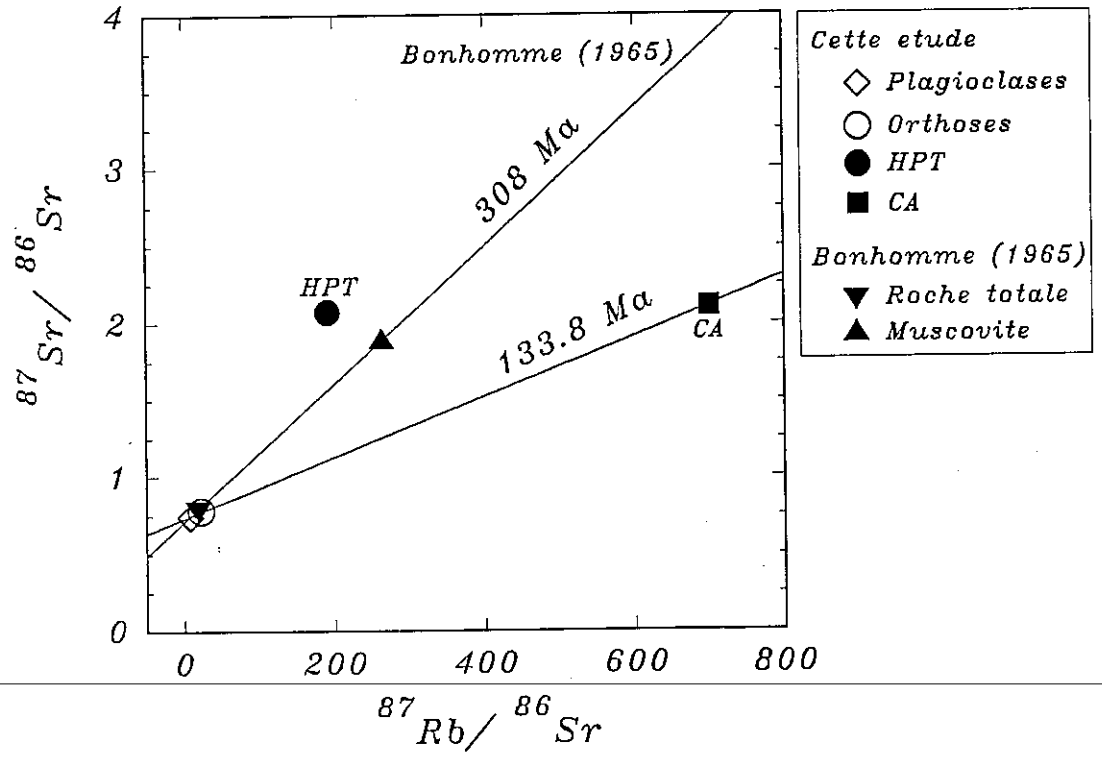


Fig. 60- Projection des rapport isotopiques des feldspaths et du granite du Brézouard du bassin du Strengbach dans le diagramme de l'isochrone du granite du Brézouard déterminé hors du bassin du Strengbach par BONHOMME (1965).

2)- ÉTUDE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES LE LONG D'UN PROFIL D'ALTÉRATION

Nous avons observé qu'au cours de l'altération météorique, la dissolution différentielle des minéraux aboutit à un enrichissement vers la surface des minéraux résistants (GOLDICH, 1938; BRASS, 1975; ÅBERG et al., 1989; HYMAN, 1993). Ces derniers s'enrichissent dans les fractions grossières. Dans le bassin du Strengbach, l'étude des minéraux de la terre fine brute montre que les plagioclases sont les minéraux les plus altérés dans les différents profils d'altération du bassin (chap. III).

Pour compléter les résultats acquis par l'étude minéralogique *sensu-stricto* (Cf. chapitre III) de la fraction totale de terre fine (<2mm), on a analysé ici les compositions isotopiques et les teneurs en strontium le long des profils d'altération par fractions granulométriques. Ces analyses sont effectuées dans le but de mieux suivre et de connaître la fraction minéralogique réactive vis à vis des solutions percolantes et de déterminer en particulier les caractéristiques du potentiel d'échange des fractions limoneuses. Dans cette étude, on s'intéressera donc à la caractérisation du strontium des limons (2-20μm) fins et grossiers (20-50μm) et des sables moyens (500-1000μm). La composition isotopique et les teneurs en strontium des limons fins et grossiers ont été aussi déterminées après échange à l'acétate d'ammonium supra pur. Cette étude a été menée sur le profil granitique PP (*Cf. fig. 4; p. 11*) le plus proche de la station du vieux peuplement d'épicéas où les solutions de sol décrites précédemment ont été suivies.

a)- Évolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des fractions granulométriques le long du profil PP

Les compositions isotopiques en strontium des différentes fractions envisagées sont données en annexe 14. Elles se situent en général entre les compositions isotopiques des orthoses et des plagioclases que nous avons déterminées (*Tab. 14*) (*fig. 61*). Les variations du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ le long du profil sont dues à l'hétérogénéité de l'altération hydrothermale qui touche principalement les feldspaths.

Le long de ce profil d'altération, les limons fins ont des rapports isotopiques (0.740455±7 à 0.767696±6) plus faibles que les limons grossiers (0.744559±6 à 0.791575±6) et les sables moyens (0.7786998±5 à 0.810966±5). C'est la présence des minéraux les plus résistants, orthoses et micas, dans les fractions les plus grossières qui explique ces valeurs plus élevées du rapport isotopique (*Tab. 17*). Les fractions de sables moyens et de limons grossiers présentent des rapports isotopiques qui augmentent dans les horizons de surface (*fig. 60a*). Ceci est également dû à la concentration vers la surface des minéraux les plus résistants : les orthoses et les micas blancs (séricite et muscovite). En revanche, les limons fins présentent des rapports isotopiques qui se maintiennent généralement proches des rapports isotopiques des plagioclases (*fig. 61a*).

Les limons fins et grossiers, après avoir été échangés à l'acétate d'ammonium, présentent une légère augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ surtout pour les fractions des limons grossiers dans les horizons de surface et dans tout ce profil pour la fraction des limons fins (*fig. 61b*). Ceci montre que le complexe d'échange des fractions limoneuses est enrichi en strontium ^{86}Sr. Ce strontium ^{86}Sr non radiogénique ne peut venir que des apports atmosphériques, il ne résulte pas de l'altération du granite. Ceci tendrait à prouver que l'essentiel du strontium (et probablement du calcium), localisé en position échangeable dans les fractions les plus fines, a une origine essentiellement atmosphérique.

D'autre part, les signatures isotopiques des fractions grossières qui reflètent d'avantage la composition isotopique de la roche mère, présentent des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ relativement faibles par rapport à celle des deux faciès de granite (analyse sur roche totale, *Tab. 17*). Précisons que ces rapports dans ces fractions se rapprochent plutôt de la valeur du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ calculé à partir des valeurs des minéraux isolés. Le suivi des fractions granulométriques permet donc de mieux comprendre les changements minéralogiques au sein des profils d'altération. Par ailleurs, cette approche est plus intéressante que celle du suivi d'une seule fraction granulométrique. JACKS et al. (1989) ont étudié la fraction inférieure à 125μm, alors que BAIN et BACON (1994), ont par contre suivi

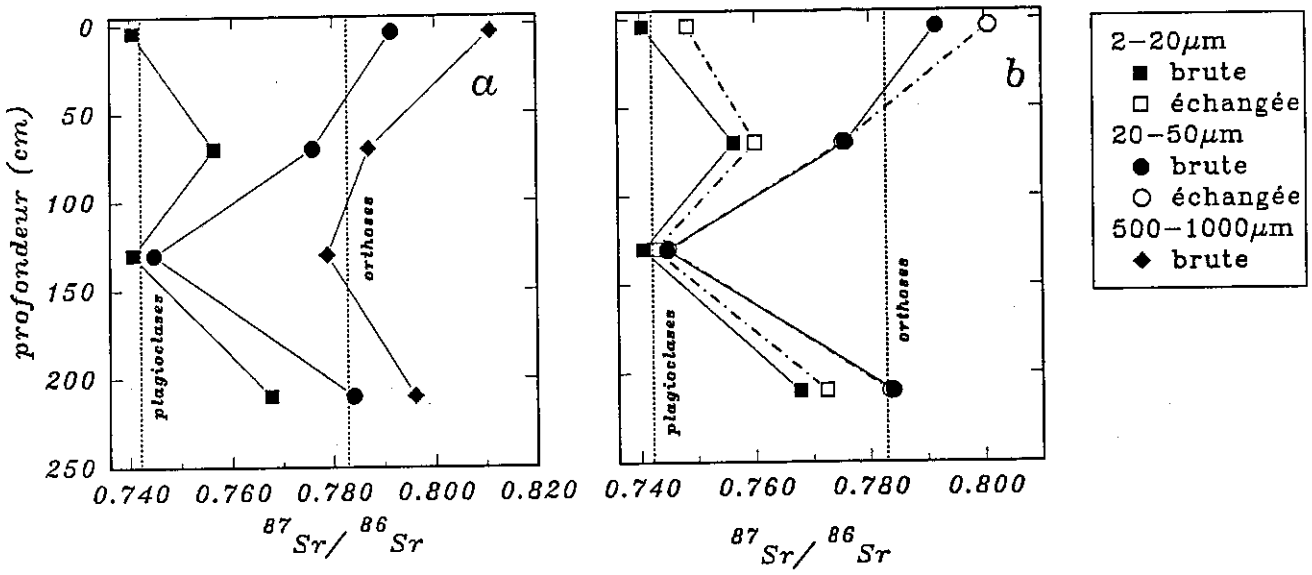


Fig. 61- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les limons fins (2-20µm), les limons grossiers (20-50µm) et dans les sables moyens (500-1000µm).

a- comparaison des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ des fractions brutes ;

b- comparaison des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la fraction des limons avant et après échange à l'acétate d'ammonium supra pur.

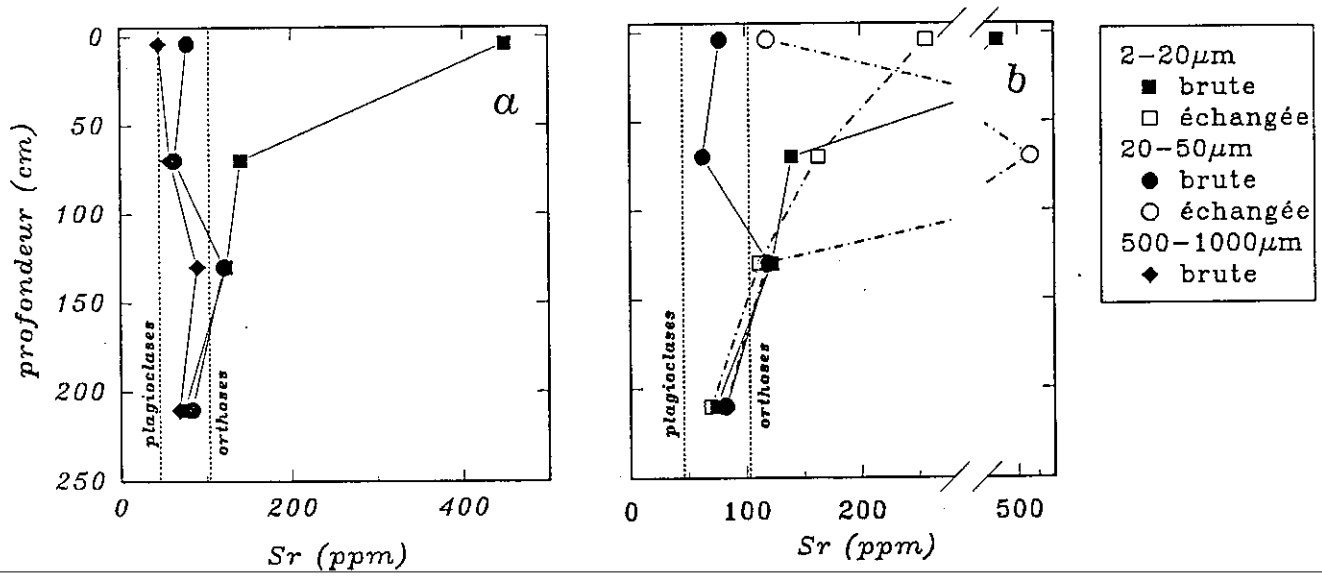


Fig. 62- Évolution de la teneur en strontium dans les limons fins (2-20µm), les limons grossiers (20-50µm) et dans les sables moyens (500-1000µm).

a- comparaison des teneurs en strontium des fractions brutes ;

b- comparaison des teneurs en strontium de la fraction des limons avant et après échange à l'acétate d'ammonium supra pur.

toute la fraction de terre fine (<2 mm). Ces études ont montré une augmentation classique du rapport isotopique qui traduit effectivement une augmentation des minéraux résistants vers la surface. Toutefois, ces suivis reflètent plutôt l'évolution isotopique du strontium de la fraction grossière car la proportion des fractions fines (limons) est généralement très faible par rapport à la fraction grossière dans ces profils d'altération, en climat froid notamment. Rappelons enfin que la fraction argileuse était exclue dans notre étude car les argiles contrôlent surtout le strontium échangeable. Une étude des propriétés isotopiques du complexe d'échange sera effectuée par la suite.

b)- Évolution des teneurs en strontium des fractions granulométriques

La teneur en strontium des fractions des limons grossiers et des sables moyens dépend surtout de la teneur en strontium des plagioclases et de celle des orthoses (*fig. 62*). Si la teneur en strontium des limons fins est faible et voisine de celle des orthoses dans le bas du profil, cette teneur présente une augmentation vers le sommet du profil. En effet, la teneur enregistrée au sommet du profil est 8 fois plus importante que celle des limons fins en bas du profil (*fig. 62a*).

Les teneurs des fractions après échange par contre, ont des évolutions irrégulières. Dans les horizons profonds, les teneurs avant et après échange sont identiques. En revanche, dans les horizons de surface, les évolutions des teneurs avant et après échange sont irrégulières. En effet, dans les horizons profonds (<120 cm), les limons fins présentent une légère diminution de la teneur en strontium après échange. En revanche, dans l'horizon moyen (60-80 cm) la teneur en strontium des limons fins a augmenté légèrement après échange. Enfin, dans l'horizon de surface (0-8cm) la teneur en strontium après échange a fortement diminué, elle est passée de 448.6 ppm à 256.5 ppm (*fig. 62b*). Les limons grossiers présentent par contre une diminution variable du strontium après échange, à l'exception de l'horizon moyen (60-80) où la teneur en strontium après échange est passée de 63.4 à 530 ppm. Ces variations très importantes des teneurs en strontium en surface et surtout l'augmentation de la teneur après échange nous ont poussé à étudier cette fraction au microscope électronique à balayage (MEB) pour une identification minéralogique de ces fractions fines.

En effet, les observations au MEB de la fraction des limons fins nous a permis de mettre en évidence un minéral très riche en strontium (pl. 3, photo F). La composition semi-quantitative de ce minéral (*Tab. 18*) montre qu'il s'agit d'un phosphate d'aluminium et de strontium : la francolite. Ce minéral a déjà été décrit dans les formations phosphatées soumises à l'altération météorique (PANCZER, 1990).

Tableau 18- Composition chimique en pourcentage d'oxydes de la francolite

	P_2O_5	Al_2O_3	SrO	CaO	Ce_2O_3	K_2O	SO_4	As
Francolite	25.1	35.2	23.4	1.2	4.9	1.3	6.4	2.5

La présence de ce minéral, très riche en strontium, peut permettre de comprendre pourquoi les teneurs en strontium sont enrichies d'un facteur 13 par rapport à la teneur du granite. Ce minéral nous semble peu altérable car les fortes teneurs en strontium sont surtout rencontrées vers la surface du profil d'altération. On peut aussi voir que les variations sont dues à l'hétérogénéité des échantillons. La francolite est présente en quantités faibles et quelques grains en plus ou en moins dans l'échantillons peuvent modifier énormément la teneur en strontium qui est associée à des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ relativement plus faibles. Par ailleurs, la présence de ce minéral phosphaté rend plus difficile le suivi de l'apatite en se basant sur la teneur en phosphate.

c)- Origine et évolution de la francolite

La francolite semble donc se former dès les premiers stades d'altération de l'apatite par un lessivage du calcium associé à un apport d'aluminium. Or, ces conditions ne peuvent se réaliser qu'en milieu très drainant et très acide. Deux voies de formation de la francolite pourraient être possibles :

- d'une part, au cours de l'altération hydrothermale du granite, l'apatite a pu subir un lessivage très important de son calcium aussitôt remplacé par le strontium et l'aluminium ;

- d'autre part, la francolite se forme par l'altération météorique actuelle de l'apatite.

Cette dernière voie de formation par altération supergène nous paraît peu probable. En effet, l'augmentation de la proportion de ce minéral dans les horizons de surface du profil d'altération montre qu'il est résistant à l'altération météorique. La formation de la francolite, semble donc dans notre cas, plutôt d'origine hydrothermale, par transformation de l'apatite. Toutefois, la présence de la francolite parmi les paragenèses d'altération météorique dans les formations phosphatées (PANCZER, 1990) reste à élucider. Dans notre cas, il faudrait observer les mêmes fractions granulométriques dans les différents profils en fonction du degré d'altération hydrothermale pour conforter cette hypothèse.

La transformation partielle de l'apatite en francolite dans les profils sur granite hydrothermalisé limite la réserve calcique qui pourrait être libérée par altération des apatites.

C) SIMULATION DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

La modélisation géochimique de la dissolution du granite a pour objectif de simuler l'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ et de la teneur en strontium des éléments chimiques majeurs de la solution altérante et cela au cours de la dissolution des minéraux primaires en tenant compte notamment de leurs proportions volumiques, de leur teneur en strontium et de leurs signatures isotopiques. De cette évolution, on a déduit les proportions de mélanges entre les eaux de départ et les eaux considérées à différents stades d'interaction avec les minéraux primaires (RICHARD, 1993). Ainsi, par ce biais, on peut estimer l'apport de l'altération des différents minéraux à la composition isotopique et géochimique des eaux issue de ces mélanges.

L'objectif est ici de simuler l'altération de différents minéraux des profils d'altération du granite du Brézouard par le modèle KINDIS couplé avec le strontium (RICHARD, 1993). On peut donc grâce à la modélisation suivre l'évolution géochimique et isotopique des eaux de surface au cours de leurs contact avec la roche et de simuler les signatures isotopiques des solutions de sol, des sources et du ruisseau. Un travail préliminaire a ainsi été réalisé par RICHARD (1993) dans une tentative de simulation de l'altération météorique du granite du Brézouard. Les résultats obtenus dans ce premier travail ont été limités à la fois par le manque de compositions isotopiques des solutions de sol, et des minéraux primaires. Ce travail a constitué essentiellement une démarche d'approche; les résultats obtenus peuvent difficilement être comparés à ceux obtenus ici, car nous partons est parti de données différentes de celles utilisées par RICHARD (1993).

Dans cette étude, on a simulé dans un premier temps, l'interaction entre une eau de pluie ou une eau de pluviolessivat d'une part, et les minéraux primaires du sol d'autre part, pour simuler la composition chimique et isotopique des solutions de sol. Ensuite, pour se rapprocher d'avantage des conditions naturelles inhérentes au bassin, on a effectué des simulations des processus d'altération entre une solution se sol à -60 cm et les minéraux de l'arène granitique.

Pour ces simulations, on a utilisé une composition minéralogique du sol et de l'arène calculées à partir de la moyenne des différents profils étudiés dans le bassin (Cf. chapitre III).

Au cours de ces simulations, conformément aux résultats de l'étude des argiles dans les profils d'altération, on a autorisé la précipitation de la smectite à l'équilibre.

1)- DÉTERMINATION DU RAPPORT EAU-ROCHE

Il est évident que le rapport eau-roche est un paramètre fondamental dans la compréhension des processus d'altération (Voir discussion au chapitre IV). La détermination de la surface réactionnelle réelle de chaque minéral, est très difficile surtout lorsqu'il s'agit comme ici d'échantillons naturels complexes d'arène et de sol.

L'organisation texturale dans les profils, par la formation d'agrégats minéralogiques entre les éléments squelettiques (quartz, orthose, plagioclases et micas) et les produits secondaires (minéraux

argileux) d'altération, entraîne la formation de structures de porosité très complexes. Les estimations par des calculs géométriques, à partir des analyses granulométriques des profils d'altération, surestiment les surfaces réactives réelles (SWOBODA-COLBERG et DREVER, 1993; BRANTLEY et al. 1993). Cette surestimation de la surface réactive des minéraux par les calculs géométriques, est due d'une part, au fait que la destruction des agrégats entraîne la création de nouvelles surfaces, et d'autre part, au mode de calcul de surface spécifique qui suppose une saturation totale en eau des échantillons.

En effet, pour estimer les surfaces spécifiques réactives, on a utilisé les paramètres qui caractérisent les propriétés hydrodynamiques de l'eau dans les profils d'altération. Pour cela nous avons utilisé les conductivités hydrauliques déterminées par BIRON (1994). On a ainsi déterminé un pore hydrologique moyen à partir des conductivités hydrauliques par combinaison de :

-l'expression du débit (Q) par le loi de Darcy :

$$Q = \frac{k\Delta PS}{\Delta l \eta}$$

-l'expression du débit (Q) par la loi de Hagen-Poisseuille :

$$Q = \frac{\pi R^4 dP}{8\eta l}$$

avec

$\frac{\Delta P}{\Delta l}$: gradient de pression hydraulique pour une surface d'écoulement S et sur un longueur l ;

η : viscosité dynamique de l'eau ;

k : perméabilité intrinsèque du milieu ;

R : rayon du cylindre.

Ces deux équations donnent une expression de la perméabilité en fonction du rayon hydraulique équivalent :

$$R = \sqrt{8k}$$

La perméabilité intrinsèque (k) est reliée à la conductivité hydraulique (K) par :

$$k = \frac{K\eta}{\xi g}$$

Avec

ξ : masse volumique de l'eau ;

g : accélération de la pesanteur.

La conductivité hydraulique à saturation mesurée par BIRON (1994) varie entre 9.9 et 67.4 cm/h. De plus, dans les zones très caillouteuses cette conductivité peu atteindre 1m/h. C'est cette de conductivité que l'on a retenue car on veut se placer dans les conditions extrêmes de circulation; cette conductivité hydraulique est équivalente à un rayon hydraulique de 15μm.

Tableau 19- Surfaces spécifiques des minéraux de l'arène par unité de volume de fluide réactant

	Surfaces (m^2/l)
Quartz	456
Orthoses	195
Plagioclases	287
Muscovites	195
Apatite	6.5

Les surfaces spécifiques sont estimées par la méthode proposée par HELGESON et MURPHY (1983), et reprise par STEEFEL et LASAGA (1994). Les surfaces ainsi calculées, pour les différents

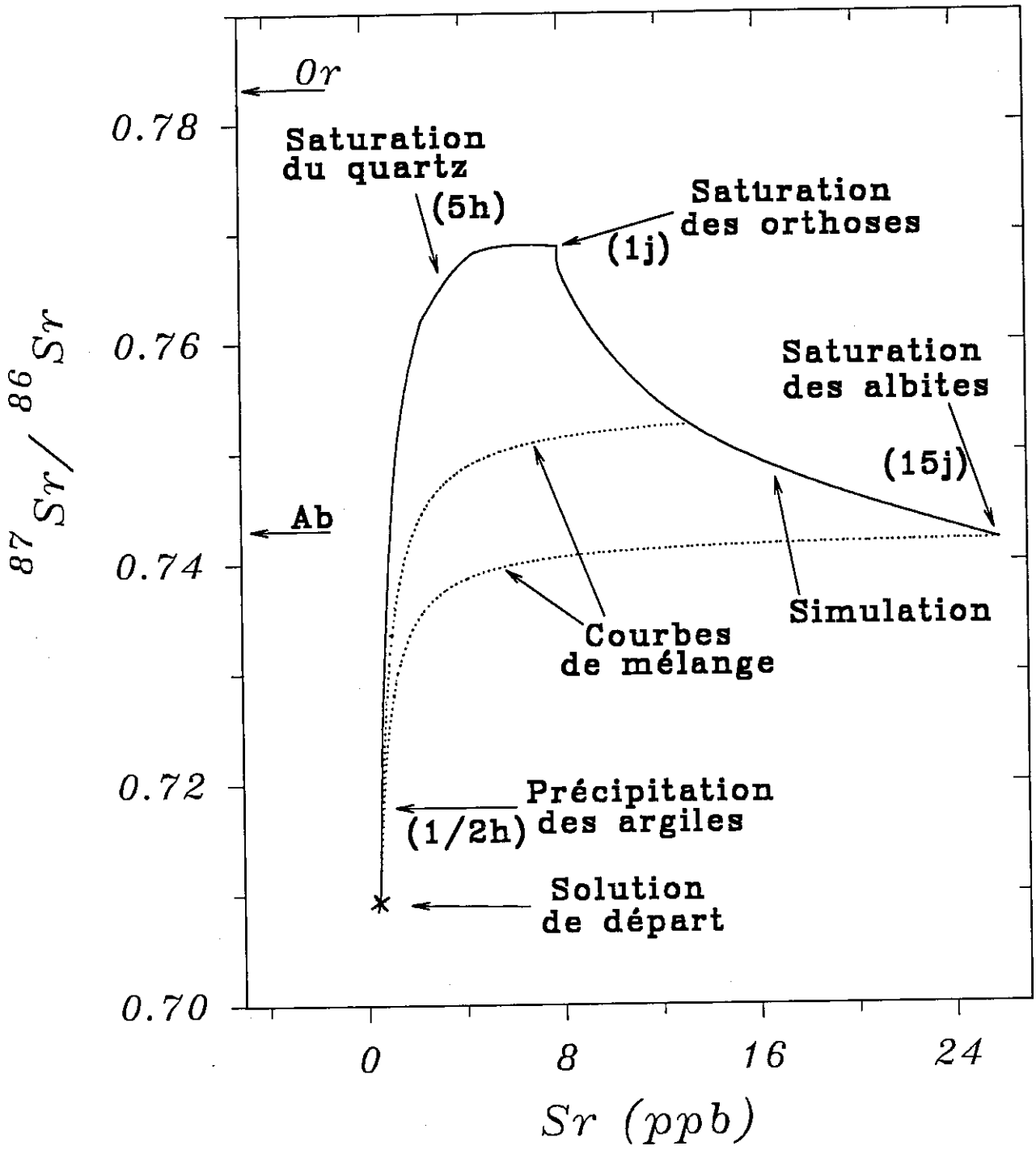


Fig. 63- Description des principaux événements marquant l'évolution du $^{87}Sr/^{86}Sr$ lors de la simulation de la dissolution de l'arène granitique par l'eau de pluie.

minéraux de l'arène sont données dans le tableau 19. Ces surfaces sont rapportées au volume de la solution réactante.

2)- DESCRIPTION DE LA SIMULATION DE LA DISSOLUTION DU GRANITE

Avant de décrire en détail les simulations de la dissolution de l'arène granitique par des eaux de surface, les événements géochimiques caractérisant l'évolution des compositions isotopiques dans la simulation sont décrits ici. Pour cela, une simulation de la dissolution de l'arène granitique par l'eau de pluie est donnée à titre d'exemple.

L'évolution du rapport isotopique au cours de cette simulation (*fig. 63*) peut être divisée en deux phases : avant et après la saturation de l'eau réactante par rapport à l'orthose. En effet, la première phase est caractérisée par une augmentation très rapide et brutale du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ (*fig. 63*). Cette phase, étalée sur une durée d'un jour, présente les principaux événements minéralogiques. Ainsi, très rapidement et au bout d'une demi-heure d'interaction simulée, l'argile (ici une solution solide de 36 pôles) commence à précipiter. Ensuite, 5 heures d'interaction s'écoulent avant que les eaux arrivent à saturation par rapport au quartz. A ce moment de l'interaction, le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des solutions altérantes s'approche de sa valeur maximale qui est atteinte plus tard (1jour d'interaction) vers la saturation par rapport à l'orthose (*fig. 63*). La deuxième phase de cette évolution est marquée par l'arrivée à saturation de la solution altérante vis à vis de l'orthose; on note que celle-ci est marquée par une diminution brutale très marquée du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$. Ce dernier tend ensuite, progressivement vers le rapport isotopique de l'albite qu'il atteint au bout de 10 jours d'interaction. La simulation est arrêtée lorsque l'eau d'interaction arrive à saturation par rapport à l'albite qui survient vers le $15^{ème}$ jour d'interaction. L'arrêt de la simulation est choisi à ce moment là car, d'une part on estime que les solutions d'interaction ont atteint un stade d'avancement très poussé par rapport aux eaux du bassin, et d'autre part, les solutions sont à la limite de saturation vis à vis de la strontianite (carbonate de strontium) qui est certainement très difficile à former dans les conditions de surface.

Au cours de cette évolution, les micas (biotite et muscovite) continuent à se dissoudre depuis le départ, ils sont maintenus en sous-saturation dans ce cas car le potassium est retiré de la solution suite à la formation de la solution solide. Malgré leurs rapports isotopiques très élevés (*Tab. 14*), les micas, n'influencent que légèrement le rapport isotopique de la solution altérante car les quantités dissoutes sont très faibles par rapport aux feldspaths. Pour la même raison, l'apatite, présente en traces, influence peu le rapport isotopique des solutions altérantes.

Lors de la simulation de la dissolution de l'arène granitique par l'eau de pluie, l'évolution du rapport isotopique du strontium est donc contrôlée par la dissolution des feldspaths. En effet, au cours du premier jour d'interaction la dissolution de l'orthose et légèrement des micas amène le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la solution altérante à des rapports relativement élevés. Mais rapidement, la saturation de la solution altérante s'effectue par rapport à l'orthose, puis par rapport l'albite qui par la suite impose sa composition isotopique à la solution altérante, et ce au-delà d'un jour d'interaction.

Une hypothèse a été avancée par BLUM et EREL (1995) sur le fait que la biotite contrôle le rapport isotopique du strontium de eaux de surface. Cette proposition n'est vérifiée ici que pour des temps de résidence très courts. Les orthoses peuvent aussi influencer le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des solutions altérantes. En revanche, dès que le temps de résidence devient relativement plus important, la signature isotopique est contrôlée par le minéral ayant à la fois une vitesse de dissolution suffisamment rapide et des teneurs importantes dans la roche. Dans notre étude, c'est l'albite qui joue ce rôle. Une confusion possible dans l'interprétation de l'évolution du rapport isotopique vient du fait que malgré la rapidité de dissolution de certains minéraux primaires (biotite) ou en traces (apatite, calcite), leur faible teneur limite leur influence sur la géochimie des eaux. D'autre part, ce rapport entre la teneur et la vitesse de dissolution est très difficile à maîtriser sans faire appel aux modèles géochimiques. Les minéraux en traces jouent certainement un rôle dans le contrôle géochimique des solutions d'altération (MAST et al., 1990, SVERDRUP et WARFVINGE, 1992; VELBEL, 1992), mais ils ne peuvent pas expliquer toute l'évolution géochimique des solutions.

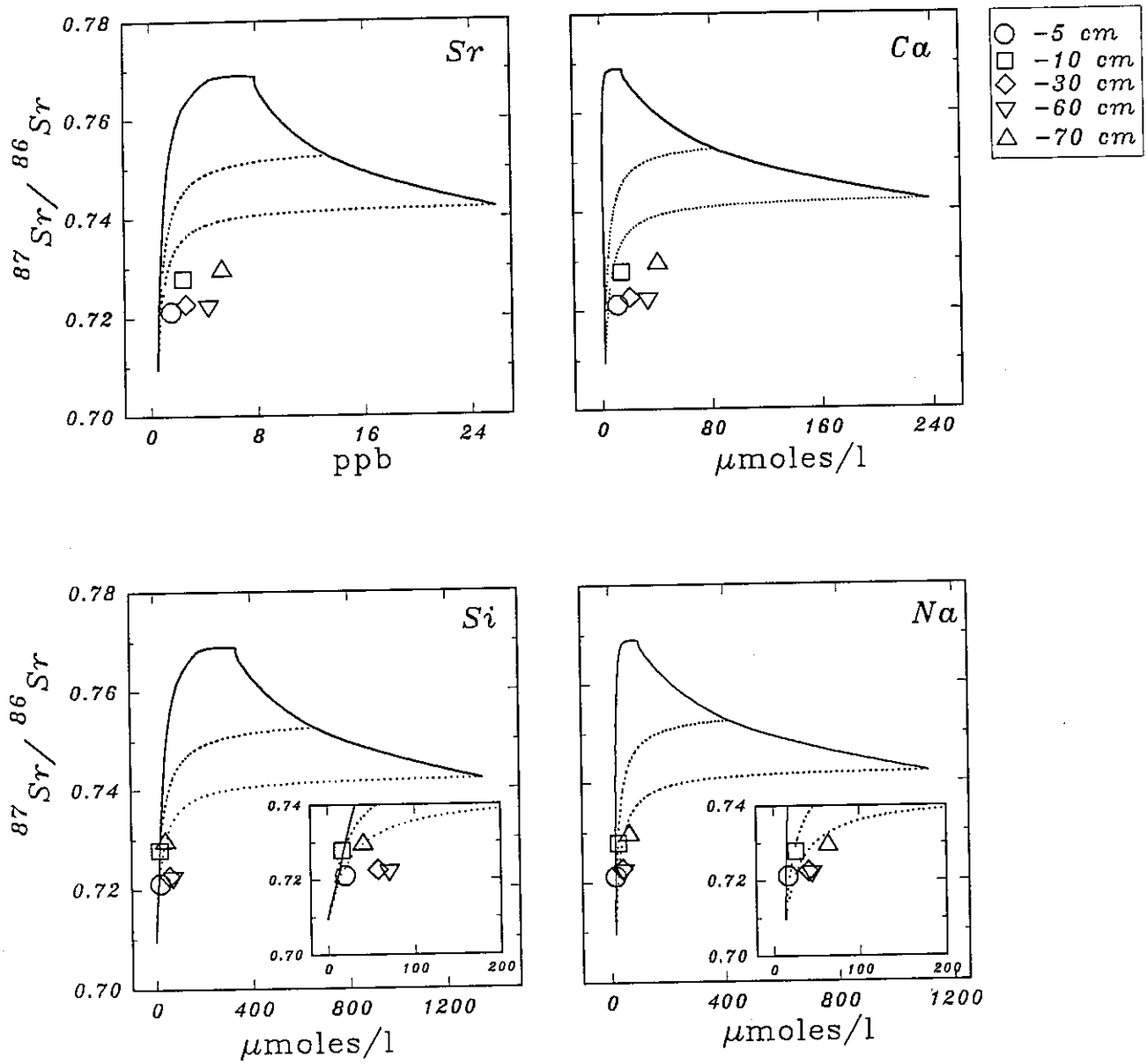


Fig. 64- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ (traits continus) et des courbes de mélanges (trais discontinus) en fonction de la concentration en strontium, en calcium, en silice et en sodium au cours de la simulation de la dissolution des minéraux du sol par l'eau de pluie.

La proportion du mélange entre le pôle d'altération théorique (déterminé à l'aide du modèle KINDIS) et l'eau de départ, est déduite de la courbe de mélange (traits discontinues, *fig. 63*) calculée selon l'équation donnée par FAURE (1986).

3)- RECONSTITUTION DES SOLUTIONS DE SOL PAR KINDIS À PARTIR DES EAUX MÉTÉORIQUES

a)- A partir de la pluie

La reconstitution des solutions du sol (annexe 12) est effectuée en simulant la dissolution cinétique des minéraux primaires des sols par une eau de pluie recueillie en février 1990 (annexe 12). L'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ est suivi en fonction de la teneur en strontium et de la concentration en éléments majeurs Ca, Na et Si au cours de la simulation de la dissolution (*fig. 64*).

La projection des solutions du sol dans ces diagrammes d'évolution (*fig. 64*) montre que la silice et le sodium des solutions des horizons de surface (-5 et -10 cm) et de la solution prélevée à -70 cm se situent sur des courbes de mélange entre la pluie et les solutions d'altération de la simulation. Les solutions de sol à -30 et -60 cm par contre, s'écartent de ces courbes de mélange. Le strontium et le calcium quant à eux ne peuvent pas être décrits par de simples mélanges binaires entre l'eau de la pluie et les solutions d'altération du sol. Il faut rappeler ici que les solutions de sol sont composées de proportions variables d'eaux gravitaires à temps de résidence variable, ce qui rend plus l'interprétation des signatures isotopiques plus compliquée.

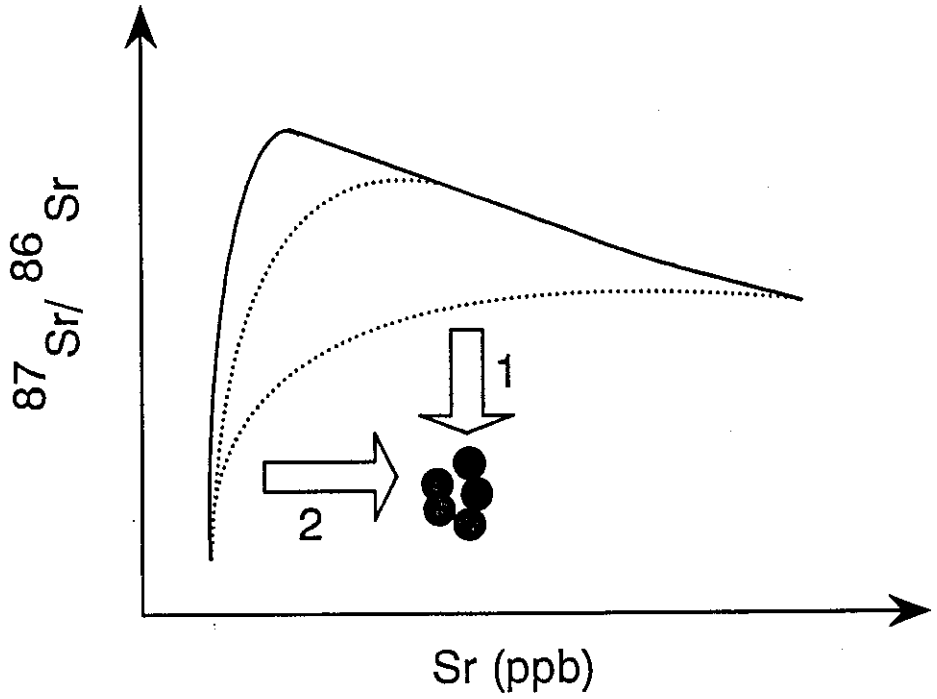


Fig. 65- Schéma théorique montrant les possibilités de déplacements des rapports isotopiques et des teneurs en strontium des eaux de surface dans le bassin versant du Strengbach.
Avec :en trait continu l'évolution du rapport isotopique au cours de la simulation et en trait discontinu les courbes de mélange entre la solution initiale et la solution d'altération.

Les déplacements des compositions isotopiques et des teneurs en strontium de ces solutions de sol par rapport aux courbes de mélange (*fig. 65*) peuvent se produire à partir :

- d'une modification du rapport isotopique (1);
- d'une modification de la teneur en strontium, en sodium, en calcium et en silice (2).

Cette dernière évolution peut se produire pour les éléments chimiques qui ont une origine atmosphérique (Sr, Na, et Ca). L'écart entre le rapport isotopique de solutions de sol et la courbe théorique de mélange, est plutôt dû à une modification de la signature isotopique du strontium de ces eaux au contact du complexe d'échange des horizons du sol.

Les décalages entre les compositions des solutions de sol naturelles et les compositions simulées semblent dus aux phénomènes d'échanges qui ont affecté à la fois les rapports isotopiques et les teneurs en éléments surtout d'origine atmosphérique. Le strontium et le calcium, et à degré moindre le sodium, semblent bien contrôlés par les apports atmosphériques qui contribuent à alimenter le complexe d'échange.

b)- A partir du pluviolessivat

Les pluviolessivats correspondent à des pluies recueillies sous la forêt après lessivage du couvert végétal. Ces apports atmosphériques intègrent donc, la pluie initiale, les particules sèches piégées par les feuilles du couvert végétal entre deux épisodes pluvieux et enfin la participation du feuillage (absorption, sécrétion) plus au moins importante selon les éléments chimiques (PROBST et al., 1990a). PROBST et al. (1992a et 1995a) ont montré que les apports atmosphériques en protons et en sulfates atteignant le sol sous la forêt d'épicéas dans ce bassin, sont essentiellement apportés sous forme de dépôts secs et représentent, en moyenne, trois fois les apports à découvert. Dans ce bassin versant forestier, les pluviolessivats sont donc plus représentatifs de l'eau qui atteint le sol que la seule eau de pluie hors couvert forestier.

Dans cette simulation, nous avons donc utilisé la composition du pluviolessivat collecté en avril 1990 et celle du pluviolessivat collecté en février 1990 (Annexe 12). Il existe une grande variabilité dans les compositions de ces solutions. La première est très acide et concentrée en particulier en ions dérivés de polluants atmosphériques, et la seconde est plutôt diluée et modérément acide.

Les résultats des simulations montrent des évolutions différentes en relation avec la différence de composition chimique initiale, (*fig. 66*). La simulation à partir du pluviolessivat le plus dilué (Fev. 90) montre logiquement une évolution semblable à celle rencontrée lors de la simulation à partir de l'eau de pluie. En revanche, malgré l'acidité plus importante du pluviolessivat (Avr. 90), l'altération des minéraux primaires est moins importante. Les fortes concentrations en éléments chimiques de cette eau de départ limite les vitesses de dissolution et les eaux altérantes arrivent rapidement à l'équilibre par rapport aux minéraux primaires. En particulier, la teneur très forte en potassium a limité la dissolution de l'orthose. Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la solution altérante simulée dans ce cas, reste relativement plus bas (*fig. 66*; il ne dépasse pas la signature isotopique des albites.

De façon plus nette encore, les solutions de sols mesurées *in situ* se trouvent très proches des simulations réalisées à partir des pluviolessivats les plus dilués (Fev. 90), si on les compare aux résultats des simulations à partir des pluies (*fig. 64*). En effet, dans le cas du sodium, les solutions de sol sont toutes décrites par des mélanges binaires entre la composition initiale du pluviolessivat et les solutions d'altération, y compris les solutions de sol à -30 et -60 cm. De plus, les teneurs en calcium et en strontium des solutions de sol à -5 et -10 cm se rapprochent aussi des courbes de mélanges. La silice par contre, présente la même évolution théorique que celle observée lors de la simulation à partir de la pluie à découvert.

La simulation utilisant les pluviolessivats les plus dilués (peu marqués par la pollution atmosphérique) permet d'estimer les apports du pôle "altération" et du "pluviolessivat" dans les solutions de sol. Le développement du calcul des courbes hyperboliques de mélange est donné par RICHARD (1993). Parallèlement, en utilisant les courbes de mélange du sodium, on a déterminé un temps de résidence des solutions de sol allant de 1 à 11 jours, avec une proportion de pluviolessivats dans les solutions de sol de l'ordre 95%.

On constate que l'adéquation entre sodium simulé et le sodium mesuré est meilleure que pour la silice, car dans les plaques à -30 et -60 cm, les modifications introduites par le complexe d'échange ont

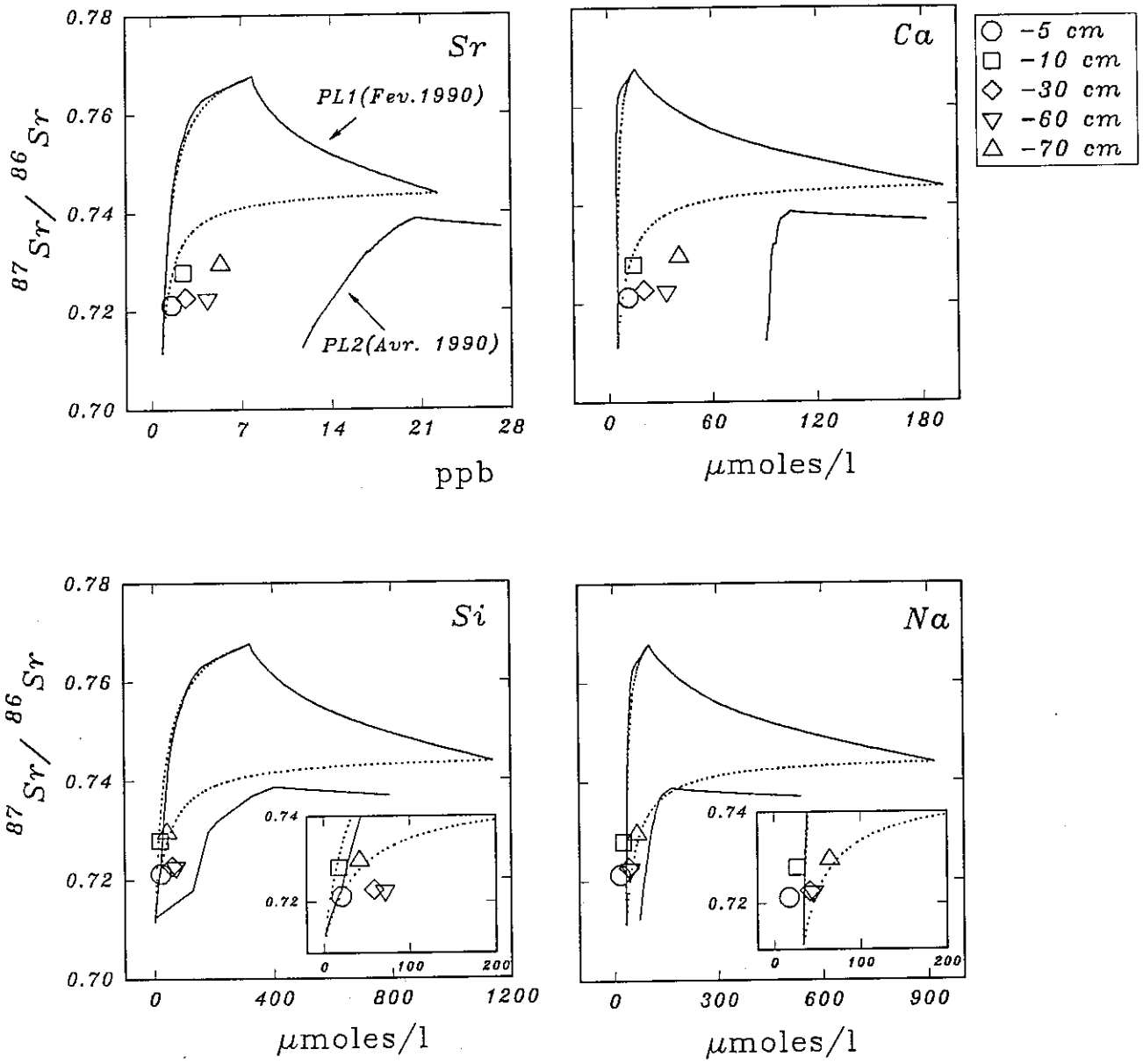


Fig. 66- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ (traits continus) et des courbes de mélanges (traits discontinus) en fonction de la concentration en strontium, en calcium, en silice et en sodium au cours de la simulation de la dissolution des minéraux du sol par les pluviolessivats PL1et PL2.

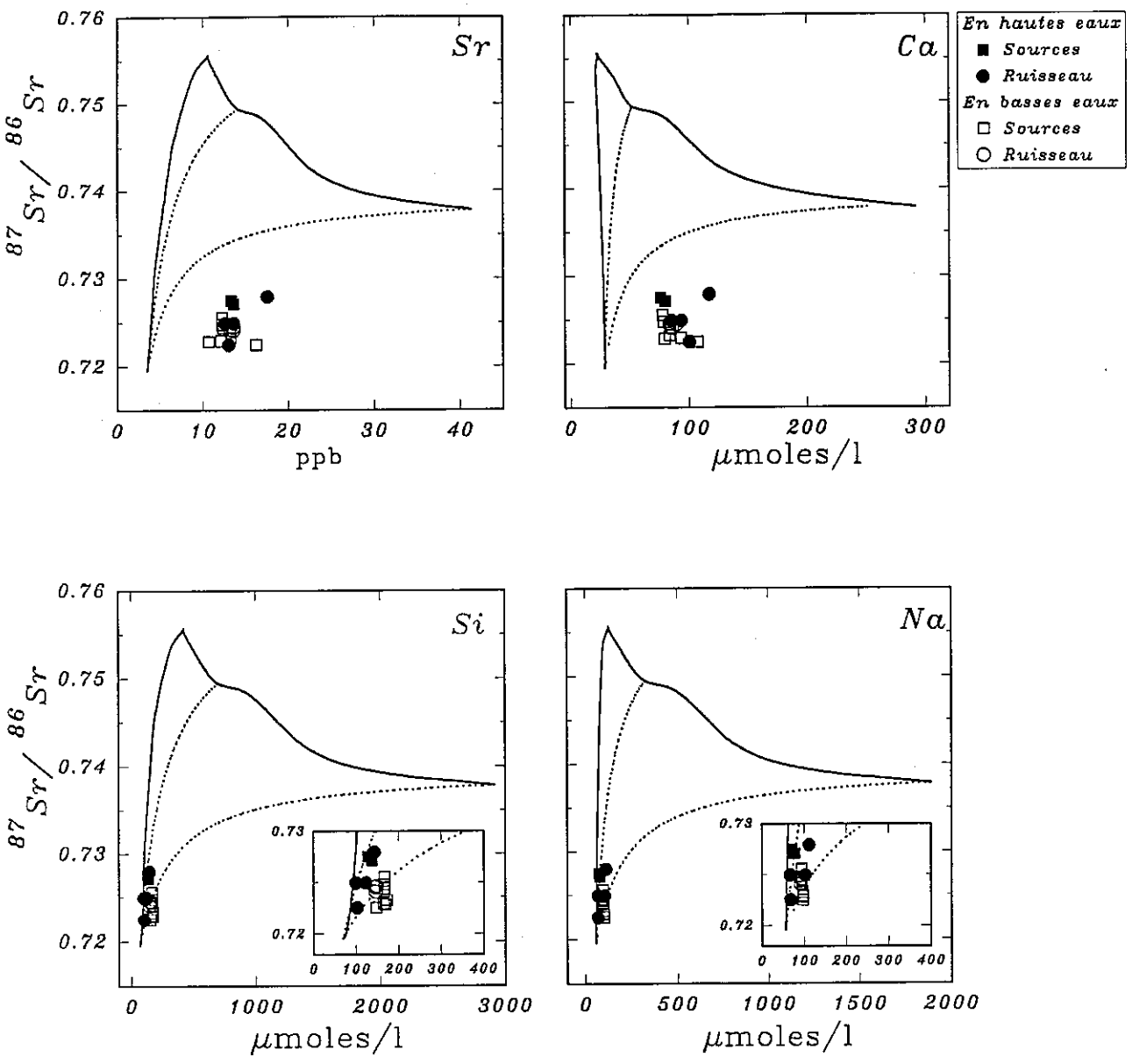


Fig. 67- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ (traits continus) et des courbes de mélanges (traits discontinus) en fonction de la concentration en strontium, en calcium, en silice et en sodium au cours de la simulation de la dissolution des minéraux de l'arène granitique par une eau de lysimètre à -60 cm.

affecté en même temps les rapports isotopiques et la teneur en sodium; par contre, la teneur en silice n'a pas été modifiée. Ainsi, l'éloignement des compositions des solutions de sol des courbes de mélanges dans les diagrammes "$^{87}Sr/^{86}Sr$, Ca et Sr" est dû à l'augmentation de la concentration en calcium et en strontium au contact du complexe d'échange. En revanche, dans le diagramme "$^{87}Sr/^{86}Sr$, Si", c'est la modification du rapport isotopique qui éloignent ces solutions de sol de celles théoriquement prévues par le modèle KINDIS.

Ces résultats simulés montrent surtout comment les eaux de surface piégées dans des micropores peuvent acquérir des compositions géochimiques qui contrôlent la chimie des solutions du sol. Toutefois, ces solutions ne participent qu'en très faible quantité, la majorité des eaux de surfaces transite très rapidement dans les macropores. Les compositions des solutions de sol sont donc un mélange continu entre les eaux de macropores à circulations fortes et les eaux des micropores, qui au contraire, sont le siège des processus d'altération et d'échange en condition d'interaction très fortes (rapport roche/eau très élevé). L'effet de l'acidité des pluviolessivats des périodes de pollution maximale est moins perçu au niveau de l'altération qu'à celui de l'échange ionique. En effet, ces types d'eaux apportent plus de bases et ne causent pas d'altération importante des minéraux primaires.

Dans le bassin versant du Strengbach, la neutralisation de l'acidité incidente s'effectue essentiellement dans l'arène granitique (>70 cm) (Probst et al., 1990a; 1992a) par les processus d'altération et d'échange. Il nous a donc paru nécessaire de simuler la composition chimique des eaux de sources et du ruisseau à partir d'une eau de lysimètre à la base du sol. Cette eau représente l'eau incidente qui va réagir réellement au contact des minéraux de l'arène et de la roche.

4)- Reconstitution par KINDIS des eaux de sources et du ruisseau

La reconstitution des compositions chimiques et isotopiques est effectuée par simulation de la dissolution de l'arène granitique par une solution de sol à -60 cm (annexe 12). On n'a retenu qu'une seule composition chimique de départ car ces eaux à -60cm présentent des variations chimiques peu importantes (Probst et al. 1990a; Dambrine et al. 1995). Cela indique que les perturbations liées à des pollutions maximales sont atténuées lors du passage dans les premiers centimètres du sol notamment par les processus d'échanges liés au rôle de la matière organique.

L'évolution simulée du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la solution altérante en fonction de la teneur en strontium, en calcium, en silice et en sodium (*fig. 67*) montre que la composition en calcium et en strontium des sources et du ruisseau ne peut être décrite par un simple mélange binaire. La silice et le sodium au contraire, sont parfaitement décrits par des mélanges binaires entre la composition chimique et isotopique de la solution de sol et les solutions altérantes simulées.

La détermination des taux de mélanges basée sur la composition en silice et en sodium des basses et des hautes eaux de sources et de ruisseau montre que ces eaux sont constituées d'environ 95% d'eau de solution de sol à -60 cm. Les 5% d'eaux d'altération simulées ont des temps de résidence respectivement de 3 à 23 jours en période de hautes et de basses eaux. Ainsi, le temps de résidence de eaux d'altération dans le bassin en période de crues est relativement court par rapport aux eaux d'étiage. Le calcium et le strontium semble, par contre de la même façon que dans le sol, contrôlés surtout par les processus d'échanges cationiques.

5) Conclusion

La simulation théorique comparée à l'analyse de terrain de l'altération météorique dans un bassin versant granitique montre que la composition isotopique du strontium des solutions de surface est contrôlée à la fois par les processus d'altération et d'échange : essentiellement d'altération dans le cas du sodium et de la silice, et surtout d'échange dans le cas du Ca et du Sr.

L'évaporation entraîne une augmentation complémentaire de la concentration des éléments chimiques apportés par les dépôt atmosphériques, essentiellement le calcium, le strontium, et le sodium dans les premiers centimètres. Dans le reste du profil, la rétention sur le complexe d'échange entraîne par contre un enrichissement en profondeur des éléments échangeables.

Les simulations de l'altération des sols et des arènes montrent que la proportion des précipitations (pluie et pluviolessivats) est d'environ de 95% dans les solutions de sol mélangées avec des solutions altérantes ayant un temps de résidence allant de 1 à 11 jours. Ce temps est essentiellement influencé par les structures de porosité qui assurent un ralentissement des solutions de sol à partir de -30 cm. De même, les eaux de sources et de ruisseau résultent d'un mélange de 95% des solutions de sol recueillies à -60 cm et de 6% d'une solution altérante ayant un temps de résidence variable suivant l'état hydrologique du bassin. Ainsi, lors des crues les eaux ont un temps de résidence moyen relativement court, d'environ 3 jours. En revanche, en période d'étiage ces eaux ont un temps de résidence moyen d'environ 23 jours.

Ces simulations ont démontré que le calcium et le strontium sont surtout contrôlés par les processus d'échanges dans le sol ou dans l'arène. Pour renforcer cette hypothèse on a étudié l'évolution des isotopes du strontium ^{87}Sr et ^{86}Sr en fonction de leur origine dans les eaux de surface du bassin versant.

III)- DÉTERMINATION DU CYCLE DU STRONTIUM ET DU CALCIUM

Les études concernant les cycles biogéochimiques des éléments chimiques sont toujours confrontées à la difficulté de la détermination des apports en éléments par l'altération des minéraux primaires et secondaires (NAHON, 1990; KIRKWOOD et NESBITT, 1991; DREVER et ZOBRIST, 1992; MAST et al., 1990; CASEY et al., 1993b; BLUM et al., 1994; PROBST et al. 1995a). Cette détermination devient encore plus complexe lorsque l'on s'intéresse à des éléments d'origine multiple (altération et autres) et qui sont contrôlés par des processus plus complexes (l'échange, la formation des phases secondaires, l'absorption par la biomasse et autres).

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'utilisation du modèle KINDIS couplé au strontium pour la simulation des eaux de surface du bassin versant permet de reconstituer seulement les processus d'altération. Dans le cas des éléments dont l'origine échangeable est importante, le modèle ne peut actuellement reconstituer la totalité de l'évolution de la composition chimique.

Dans la démarche qui suit, on essaiera de séparer les effets de l'échange de ceux de la dissolution des minéraux *sensu-stricto* par le suivi des isotopes du strontium dans les eaux de surface. On établira ainsi le cycle du strontium en utilisant la méthode du $\Delta^{87}Sr$ (MILLER et al., 1993).

A)- UTILISATION DE LA MÉTHODE DU $\Delta^{87}SR$

Pour suivre le cycle du strontium dans le bassin versant du Strengbach, on a eu recours à la méthode de calcul des mélanges des isotopes de strontium utilisant $\Delta^{87}Sr$ qui représente l'écart de la teneur en isotope ^{87}Sr d'une eau par rapport à celui de l'eau de mer (GRAUSTREIN, 1989). Cette méthode permet de déterminer les proportions de mélange entre les pôles "altération" et "atmosphérique". Cependant, la difficulté de cette méthode réside dans la détermination du rapport isotopique du pôle représentant l'altération.

En effet, MILLER et al. (1993) ont déterminé le rapport isotopique du pôle d'altération par une macération de la roche mère dans l'acide chlorhydrique 0.1N. Auparavant, WICKMAN et JACKS (1992) ont proposé à la place de cette macération acide qui est très agressive, un lessivage des roches mères par des acides organiques semblables à ceux rencontrés dans les solutions naturelles. Néanmoins, l'inconvénient de cette dernière méthode est la surestimation du rapport eau-roche par rapport au milieu naturel. De plus, à l'exception des solutions de sol où les acides organiques peuvent intervenir dans les processus d'altération, dans les arènes, l'altération est surtout due à la présence des acides minéraux.

Dans notre étude, on a choisi de prendre la composition isotopique des solutions d'altération en fin de simulation d'altération (donnée par le modèle KINDIS) comme pôle représentatif du pôle

altération du bassin du Strengbach. Ce pôle a été préféré à celui issu de la macération par attaque d'acide minéral car ce rapport isotopique tient compte :

- de la vitesse de dissolution de chaque minéral et de son abondance volumique;
- du rapport isotopique et de la teneur en strontium de chaque minéral ;
- du rapport eau-roche proche de celui du terrain.

Cette méthode permet donc de déterminer la proportion du mélange entre le pôle altération et le pôle atmosphérique dans les différents mélanges en suivant les variations de la signature isotopique de strontium par le $\Delta^{87}Sr$. Ainsi, le calcul du $\Delta^{87}Sr$ du mélange permet de retrouver la proportion de chaque pôle qui a contribué au mélange. Actuellement cette méthode ne permet qu'une détermination de mélanges binaires. En conséquence, elle n'est applicable que dans le cas de bassins monolithologiques. La présence de plus d'une roche-mère rend impossible l'estimation du $\Delta^{87}Sr$. Ce n'est pas le cas dans nos investigations et le calcul des $\Delta^{87}Sr$ des mélanges sera effectué en tenant compte du $\Delta^{87}Sr$ du pôle altération du granite et du pôle atmosphérique, pour lequel on a pris ici le pluviolessivat qui nous semble le plus représentatif de l'apport au sol.

Les solutions de sol, les eaux des sources et du ruisseau seront donc interprétées comme mélanges entre les deux pôles évoqués. Le complexe d'échange est également interprété comme mélange entre le pôle altération et le pôle atmosphérique. Avant d'effectuer le calcul de ces mélanges, on procédera à une caractérisation du rapport isotopique et de la teneur en strontium du complexe d'échange.

B)- RAPPORT ISOTOPIQUE DU COMPLEXE D'ÉCHANGE

Le long des profils d'altération, les cations basiques (Ca, Mg, K, et Na) sont en partie retenus sur le complexe d'échange; le strontium est également fixé sur les sites échangeables. La détermination des caractéristiques isotopiques du complexe d'échange nous renseigne donc à la fois sur l'origine du strontium fixé sur ce complexe d'échange et sur les propriétés des réactions d'échange.

L'examen des propriétés géochimiques du complexe d'échange à partir du suivi des éléments chimiques majeurs (cations basiques, fer, aluminium et protons, Cf. Chapitre III), a montré que celles-ci varient en fonction de l'évolution du rapport "eau mobile / eau immobile" conformément à la proposition de MANSEL et al. (1986) et SCHULIN et al.(1989).

Tout au long de nos observations, on a suivi l'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ et de la teneur en strontium de la terre fine le long du profil d'altération VS. Ce profil a été sélectionné en car il est le seul où l'on observe une augmentation du calcium, essentiellement en profondeur de l'arène (Cf. chapitre III). Ainsi, on a effectué un échange au chlorure d'ammonium supra pur de la terre fine issue de 1 et 2 m de profondeur. Ces profondeurs ont été choisies pour préciser l'évolution au sein de l'arène. Le rapport massique solide-liquide est de 1/10, conformément au protocole utilisé dans l'étude géochimique du complexe d'échange (Cf. chapitre III). Les rapports isotopiques et les teneurs en strontium du complexe d'échange sont reportés dans le tableau 20.

Tableau 20- Rapports isotopiques et teneurs en strontium du complexe d'échange de l'arène du profil VS.

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Sr (meq/100g)	Sr/Ca
profondeur (m)			
1	0.714993	$0.398\ 10^{-3}$	$1.04\ 10^{-3}$
2	0.735765	$0.232\ 10^{-3}$	$1.30\ 10^{-4}$

Tout d'abord, ces résultats montrent que les rapports isotopiques du complexe d'échange de la terre fine augmentent avec la profondeur. Ainsi, la signature isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ enregistrée sur le complexe d'échange à 1m de profondeur (-1m) est-elle très proche de celle des pluviolessivats (Annexe 12). En revanche, le rapport isotopique de la terre fine à 2m de profondeur (-2m) est très

proche de la signature isotopique des plagioclases (*Tab. 14*) et de la signature de la solution altérante en fin de simulation de la dissolution de l'arène par l'eau du lysimètre. Par contre, l'évolution de la teneur en strontium échangeable est inverse de celle du rapport isotopique : le strontium d'échange à -1m est 1.7 fois plus important que le strontium échangeable à -2m.

Ces résultats montrent donc que le complexe d'échange du sol jusqu'à 1 m de profondeur, semble influencé principalement par les apports atmosphériques, alors qu'à 2 m de profondeur le complexe d'échange est en équilibre avec les eaux d'altération. De plus, le rapport molaire Sr/Ca du complexe d'échange à -1m (*Tab. 20*) montre qu'il est relativement enrichi en strontium par rapport à la roche mère (*Tab. 17*), alors qu'il est du même ordre de grandeur, voir légèrement plus faible, que celui des sources et du ruisseau. En revanche, le rapport Sr/Ca de la terre fine à -2 m est plus faible que celui de la roche-mère. Dans ce cas, ceci témoigne d'un enrichissement en calcium par rapport au strontium. Cet enrichissement peut être dû à une fixation très rapide du calcium sur le complexe d'échange dans les premiers stades d'une altération incongruente des plagioclases.

Ainsi, le strontium échangeable du profil jusqu'à environ -1m semble provenir essentiellement des dépôts atmosphériques, alors que dans les arènes profondes, le strontium provient en majorité de l'altération des plagioclases. Toutefois, ces mesures resterait à être complétées par d'autres analyses du même type sur d'autre profils.

Rappelons ici que les variations brusques du taux de saturation le long des profils (Cf. chapitre III) ont été interprétées comme le résultat de l'hétérogénéité des circulations hydrodynamiques. Or, les échantillons sur lesquels ont été réalisés les réactions d'échanges ont été prélevés dans les différents horizons sur un rayon en moyenne de 10 cm. Ce mode d'échantillonnage peut entraîner des différences dans la composition isotopique à cause des variations des propriétés hydrodynamiques qui peuvent exister à l'échelle centimétrique. La figure 68 illustre cette différence de structure du système poreux entre les prélèvements essentiellement microporeux (A) et des prélèvements qui intègrent des surfaces macroporeuses (B).

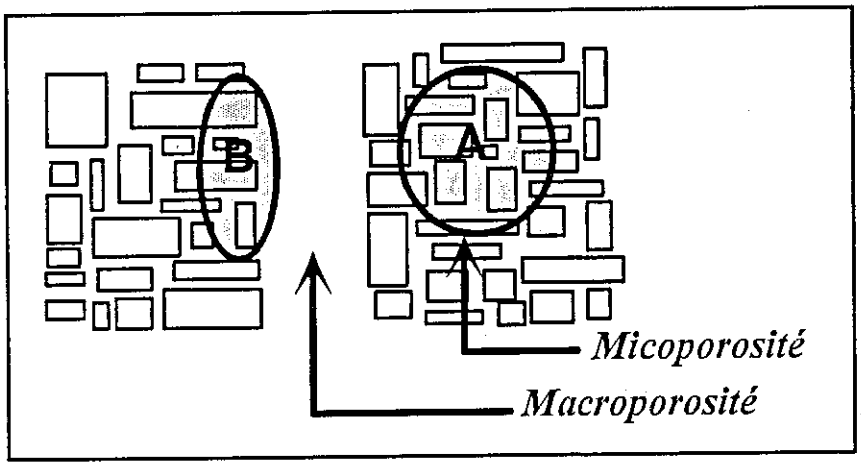


Fig. 68- Schéma théorique des structures de porosité au sein des profils d'altération.

Les caractéristiques du complexe d'échange refléteront donc les compositions isotopiques des solutions drainantes selon le type de pore dominant à proximité. En effet, les macropores sollicités par des eaux rapides, devraient être caractérisés par des rapports isotopiques très proches de celui des précipitations atmosphériques. En revanche, les micropores où les temps d'interaction sont relativement plus importants, devraient être caractérisés par des rapports isotopiques plutôt caractéristiques des signatures isotopiques des solutions d'altération des minéraux primaires. Le

rapport isotopique sera donc une expression des proportions relatives entre les surfaces macro et microporeuses des échantillons analysés.

Les compositions isotopiques du strontium déterminées sur le complexe d'échange de la terre fine du profil VS mettent en lumière le fait que le complexe d'échange situé à 1 m de profondeur est saturé en strontium d'origine atmosphérique, alors qu'à une profondeur de 2 m, le complexe d'échange est plutôt saturé en strontium provenant principalement de l'altération des minéraux primaires. On constate de ce fait que les macropores sont dominants jusqu'à un mètre profondeur, alors que dans l'arène les circulations hydrodynamiques sont ralenties et s'effectuent en majeure partie dans les micropores, où les temps de contact sont plus longs, et donc responsables d'une altération plus efficace.

C)- BILAN DU STRONTIUM DANS LE BASSIN DU STRENGBACH

Les résultats de la modélisation cinétique de l'altération des arènes granitiques du bassin du Strengbach ont montré que les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des solutions de sol, des sources et du ruisseau, reflètent à la fois la participation des processus d'altération et d'échange. L'analyse de la composition isotopique de la capacité d'échange semble montrer que le complexe d'échange est essentiellement approvisionné par les apports atmosphériques jusqu'à environ 1m de profondeur de ce profil altération. De plus, ces eaux de surface sont constituées d'un mélange entre les eaux atmosphériques et les eaux d'altération, mais sont influencées par le complexe d'échange lors de leur transit dans les profils d'altération. Ce dernier, peut être considéré comme inactif à condition que le bassin versant soit dans un état stationnaire. Or, compte tenu de l'apport important des protons d'origine atmosphérique, il y a tout lieu de penser que le complexe d'échange du sol et l'arène sont actuellement en phase de désaturation. Il est donc important dans ce bassin versant de déterminer la part qui revient à l'échange et celle qui revient respectivement à l'altération *sensu stricto* dans la neutralisation de l'acidité incidente.

1) PRÉSENTATION DE LE MÉTHODE DE CALCUL DU $\Delta^{87}SR$

Le $\Delta^{87}Sr$ est calculé selon l'équation de GRAUSTEIN (1989). Ce rapport représente en fait, la différence entre la composition isotopique de l'échantillon étudié (ech.) et celle de l'eau mer prise comme standard :

$$\Delta^{87}Sr = [(\frac{^{87}Sr}{^{87}Sr+^{86}Sr})_{ech.} - (\frac{^{87}Sr}{^{87}Sr+^{86}Sr})_{sta.}]\times 100$$

Ensuite, à partir du $\Delta^{87}Sr$ de chaque échantillon, la proportion (x) du pôle (A) dans le mélange (M) du pôle (A) et (B) est calculée par l'équation suivante (MILLER et al., 1993) :

$$x = \frac{\Delta^{87}Sr_M - \Delta^{87}Sr_A}{\Delta^{87}Sr_A - \Delta^{87}Sr_B}$$

Dans cette étude, on suivra par le calcul les proportions du strontium d'origine lithique et celles d'origine atmosphérique. Ce dernier peut être retenu sur le complexe d'échange comme il peut être véhiculé par les solutions percolantes à travers le sol. On va donc essayer de suivre le cycle du strontium dans le bassin versant du Strengbach.

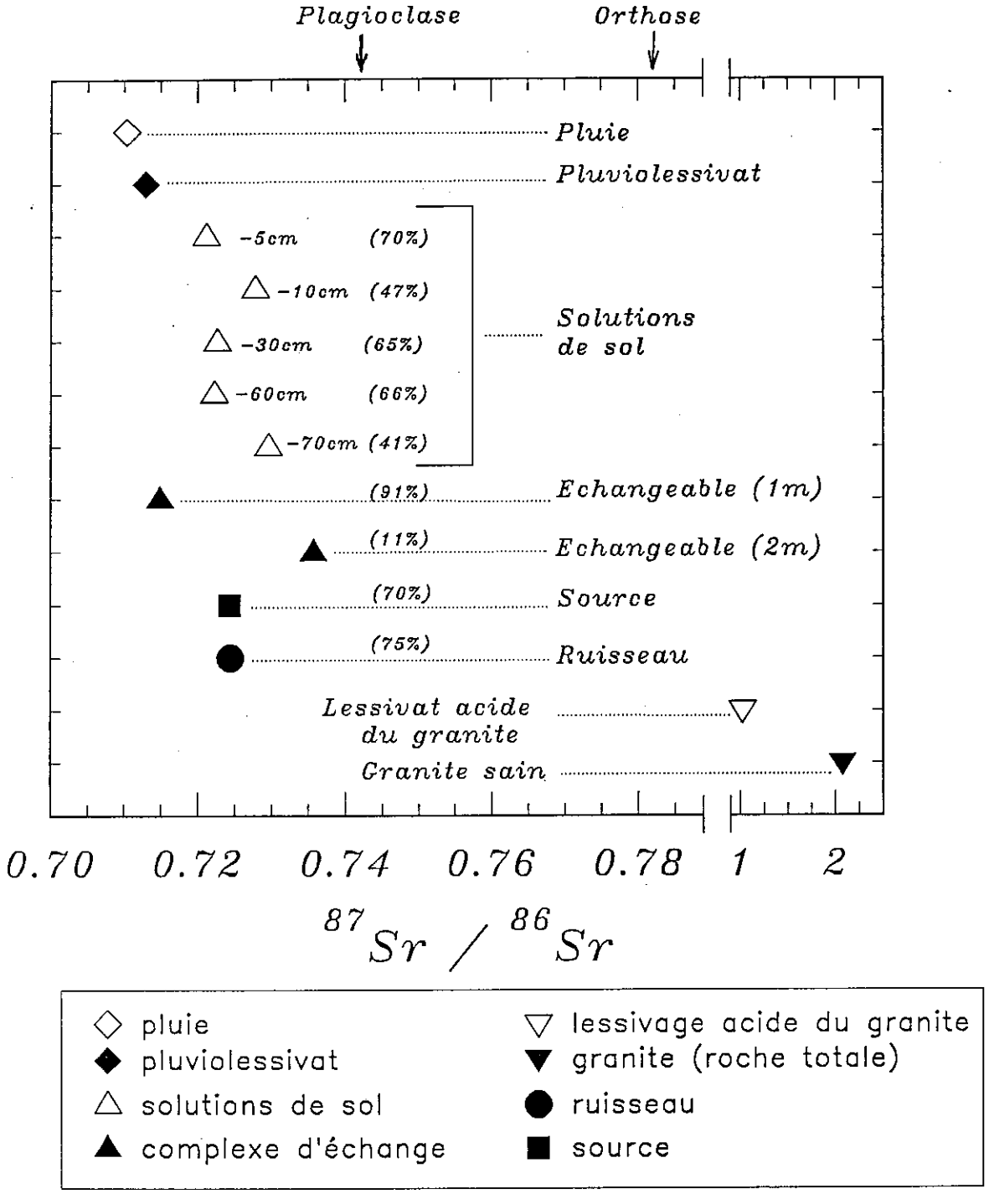


Fig. 69- Calcul des proportions d'apports par les pluviolessivats dans les solutions du sol, dans le complexe d'échange de la terre fine, dans les eaux de source et de ruisseau.

2) DÉTERMINATION DU CYCLE DU STRONTIUM

Le calcul du $\Delta^{87}Sr$ des eaux de surface est effectué par rapport à la composition isotopique de l'eau de mer qui a un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ égale à 0.70923 (DEPAOLO et INGRAM, 1985). Remarquons que ce rapport est légèrement plus faible que celui des eaux de pluies hors couvert collectées dans le bassin (annexe 12). Les calculs des taux de mélange entre les apports atmosphériques et l'eau d'altération sont effectués en prenant la composition isotopique du pluviolessivat comme pôle "atmosphérique". Le pôle "altération" est issu de la simulation de la dissolution de l'arène granitique par la solution du sol à -60 cm. Celui-ci est préféré à celui que l'on peut obtenir grâce aux lessivages acides (MILLER et al., 1993, WICKMAN et JACKS, 1992) pour les raisons qui sont déjà discutées auparavant (Cf. paragraphe A). Le pluviolessivat préféré aux des pluies à découvert car il est mieux représentatif de la qualité et de la quantité des précipitations qui entrent dans le bassin versant.

Concrètement, le calcul des mélanges montre que la part du pôle atmosphérique dans les eaux de surface dépasse largement les 50% (*fig. 69*). En effet, dans le ruisseau et les sources, l'apport du strontium d'origine atmosphérique est respectivement de 75 et 70%. Cette part atmosphérique dans le mélange est très importante et ne laisse qu'une faible part à la contribution de l'altération (30 à 25%). Nos résultats sont très différents de ceux de MILLER et al. (1993) qui donnent au contraire une part au pôle de l'altération de l'ordre de 70%. Ce pourcentage nous paraît raisonnable dans leur étude car l'altération de l'anorthosite comme roche mère est relativement plus rapide que l'altération du granite du Brézouard. Cependant, dans l'étude de MILLER et al. (1993) le pôle "altération" a pu être surestimé car il est déduit de l'attaque acide de l'anorthosite.

Dans un deuxième temps, on a également suivi les compositions isotopiques des solutions de sol. Celles-ci présentent des variations très importantes de leurs taux de mélanges (*fig. 69*). Ainsi, les solutions de sol à -5 cm, -30 cm et -60 cm montrent des pourcentages de strontium atmosphérique voisins de ceux du ruisseau et des sources. En revanche, dans les solutions de sol à -10 cm et -70 cm, le pourcentage des apports atmosphériques est relativement plus faible; il est respectivement de l'ordre de 47 à 41 %. Nous avons constaté de même que ces solutions de sol (à -10 et -70 cm) sont davantage marquées par la signature isotopique de l'altération des minéraux. Les plaques à des profondeurs de -5cm, -30 et -60 cm présentent une part de strontium d'origine atmosphérique respectivement de 70, 65 et 66 %. Les différences entre les taux de strontium d'origine atmosphérique enregistrées sur ces plaques lysimétriques illustrent les variations spatiales le long d'un même profil ou d'un profil à l'autre.

A titre comparatif, contrairement à l'étude de MILLER et al. (1993) et qui ont considéré le complexe d'échange comme pôle participant au bilan du strontium, et ont d'ailleurs montré qu'il participe pour 30% au bilan annuel du strontium exporté hors du bassin, nous considérerons dans cette étude que le complexe d'échange en lui même est une expression du mélange entre le pôle "altération" et le pôle "atmosphérique". Conformément à ce qui vient d'être dit, le complexe d'échange joue essentiellement un rôle de gestion du strontium fixé sur les sites échangeables et qu'il est impossible d'estimer par la méthode du $\Delta^{87}Sr$ la part du strontium fourni au bilan annuel.

Ces résultats aboutissent à l'établissement d'un cycle de strontium (*fig. 70*) qui montre que le strontium des dépôts atmosphériques est recyclé sur le complexe d'échange jusqu'à 91 % dans le sol (<1m). En fait, les solutions de sol, en dehors de leurs variations, présentent des pourcentages de strontium d'origine atmosphérique assez élevés et s'approchent de celui du complexe d'échange à -1m. En revanche, 81% du strontium du complexe d'échange provient de l'altération des minéraux de l'arène à -2m. Enfin, l'analyse du strontium du ruisseau montre que ce dernier contient 75% du strontium d'origine atmosphérique. Un quart du strontium dans le ruisseau provient de l'altération et les trois-quarts du strontium sont d'origine atmosphérique. Ceci pose un problème puisque le strontium des sources et du ruisseau est essentiellement d'origine atmosphérique alors que le complexe d'échange de l'arène soit plus enrichi en strontium provenant de l'altération. En effet, les précipitations directes dans le ruisseau sont très faibles et ne peuvent pas expliquer ces apports en strontium d'origine atmosphérique. La seule hypothèse plausible est de supposer des circulations d'eaux hypodermiques, dans le premier mètre du profil, qui alimentent les sources et le ruisseau. En

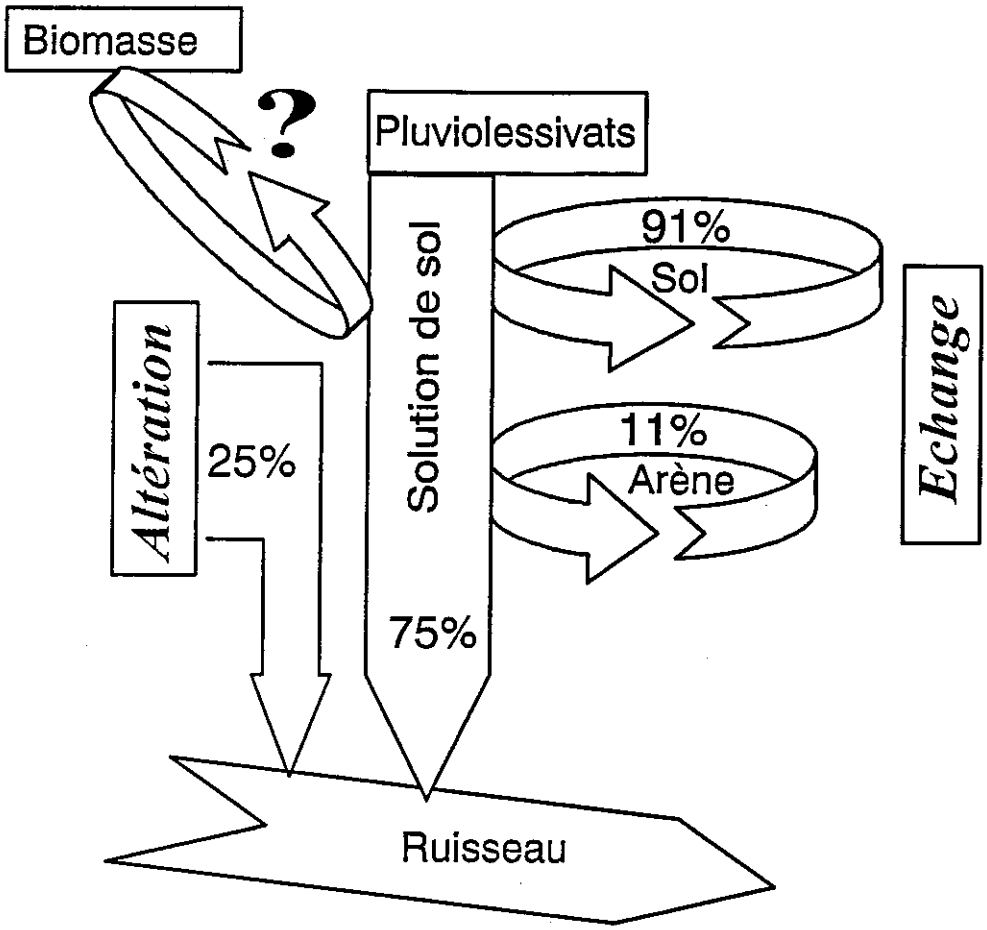


Fig. 70- Cycle du strontium dans le bassin versant du Strengbach. (sans estimation de l'immobilisation dans la biomasse).

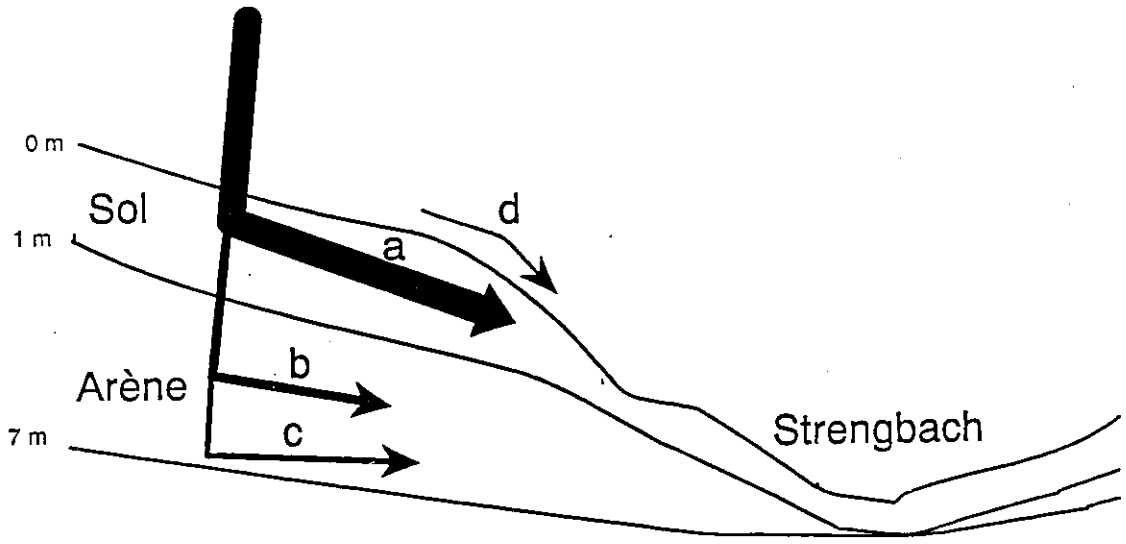


Fig. 71- Schéma des circulations hydrodynamiques des solutions dans les partie amont du bassin versant du Strengbach (la taille des flèches est proportionnelle à la quantité d'eau qui transite).
a : correspondant à l'écoulement principal hypodermique , b : écoulement secondaire hypodermique dans l'arène, c : écoulement profond, d : ruissellement de surface.

effet, la quantité d'eau qui transite dans l'arène granitique est très faible. De plus, la dominance du strontium d'origine atmosphérique sur le complexe d'échange du profil jusqu'à 1 m de profondeur et dans le ruisseau conforte cette hypothèse de circulation. En utilisant le cycle du strontium, et l'évolution des compositions isotopiques en strontium, on pourrait déduire le schéma de circulation hydrodynamique des eaux dans ce profil d'altération (*fig. 71*). Bien que ce schéma, soit basé seulement sur un seul profil, il est en parfaite concordance avec les résultats des études des bilans isotitanes (Cf. chapitre III), bilans qui prévoient des dynamiques d'altération des minéraux relativement plus importantes et cela jusqu'à 1m de profondeur. Pour affiner ce schéma des circulations hydrodynamiques, d'autres analyses de compositions isotopiques du strontium du complexe d'échange le long des autres profils restent à faire.

3) DÉTERMINATION DU BILAN DU STRONTIUM ET DU CALCIUM

La détermination des bilans d'altération à partir des méthodes hydrochimiques entrées-sorties à l'échelle du bassin versant s'affranchit de la connaissance des processus internes du bassin (PROBST et al. 1991; 1992a). Il y a tout lieu de penser que les quantités d'éléments comptabilisés comme issus de l'altération peuvent à la fois être issus des processus d'altération mais également des processus d'échange si le bassin n'est pas en état stationnaire. Or, l'utilisation du $\Delta^{87}Sr$ nous a permis de faire la part entre les apports en strontium d'origine atmosphérique et ceux provenant de l'altération. La détermination des quantités stockées au niveau du complexe d'échange a été rendue possible grâce au suivi de la composition isotopique du strontium.

a)- Bilan du strontium

Le bilan du strontium en flux ionique ($g/ha.an^{-1}$) (*fig. 72*) est calculé à partir des entrées et des sorties calculées à l'échelle du bassin en appliquant les proportions de mélange déterminées ci-dessus. Le couvert végétal n'est pas pris en compte dans ce bilan car on ne dispose pas d'analyse de composition isotopique du strontium de la végétation. Les apports par les pluviolessivats représentent environ 26 g/ha.an. Sur les 111 g/ha.an drainés par le ruisseau, il y a seulement 8g/ha.an qui peuvent être produits par l'altération des minéraux, les 83 g/ha.an restant sont d'origine atmosphérique. Ce dernier terme semble essentiellement provenir de la désaturation du complexe d'échange, en particulier dans le premier mètre du profil car dans cette partie du profil, le complexe d'échange est saturé à 90% par le strontium d'origine atmosphérique (Cf. paragraphe précédent). En revanche, le strontium qui provient de l'altération est essentiellement produit par l'altération des minéraux de l'arène mais aussi des blocs de granite.

Le manque de données concernent les quantités de strontium prélevées par la biomasse limite nos interprétations. Toutefois, on constate que les quantités de strontium exportées hors du bassin dépassent largement celles qui rentrent sur le bassin via les dépôts atmosphériques, et cela sans tenir compte des prélèvements de la biomasse. Ceci montre que le complexe d'échange jusqu'à 1m de profondeur participe pour une grande part au bilan du strontium. Ce complexe d'échange, compte tenu des quantités libérées est loin d'être à l'état stationnaire.

b)- Bilan du calcium

Étant donné l'analogie de comportement géochimique entre le strontium et le calcium (ELIAS et al. 1982; JACKS et al., 1989; ÅBERG et al., 1990; cette étude), les bilans du strontium et du calcium sont déterminés à partir des proportions de mélange établies pour le strontium. En appliquant les mêmes proportions de mélanges que celles calculées pour le strontium, on a évalué le bilan du calcium à partir des bilans annuels hydrochimiques (PROBST et al. 1990a). Contrairement au strontium, le bilan du calcium est plus complet (*fig. 73*) car la quantité de calcium stockée dans la biomasse a été déterminée à l'échelle du bassin versant par PRÉVOSTO (1988). En effet, 32 kg/ha.an de calcium sont exportés en tenant compte des apports atmosphériques et de la rétention par la biomasse; seuls 8 kg

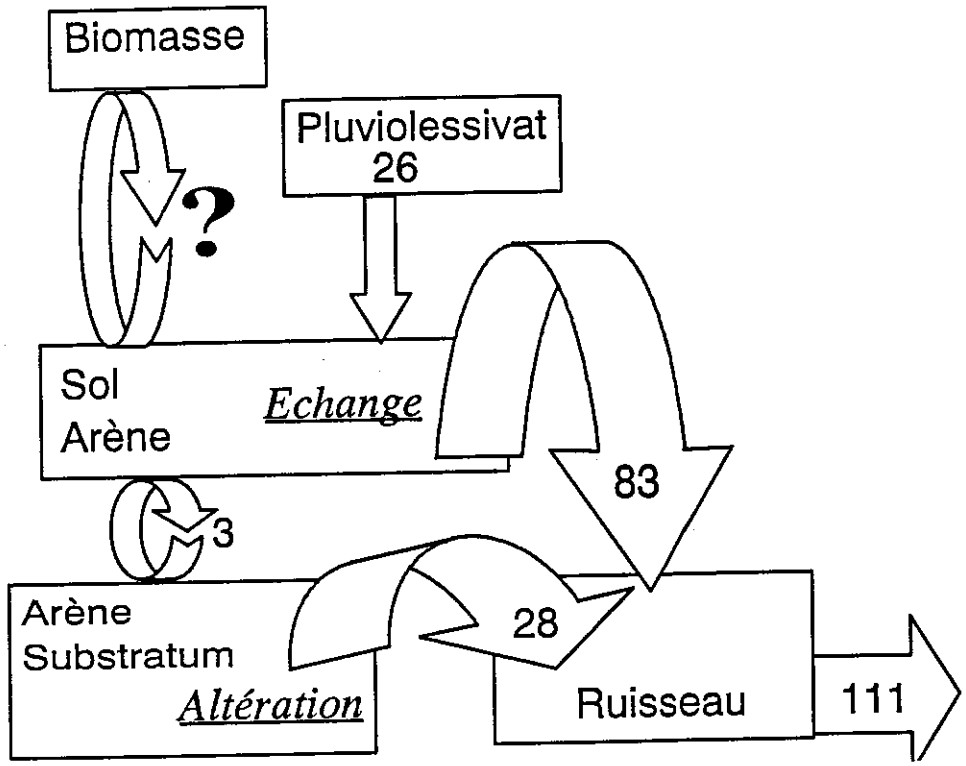


Fig. 72- Bilan complet en g/ha.an du strontium dans le bassin versant du Strengbach.

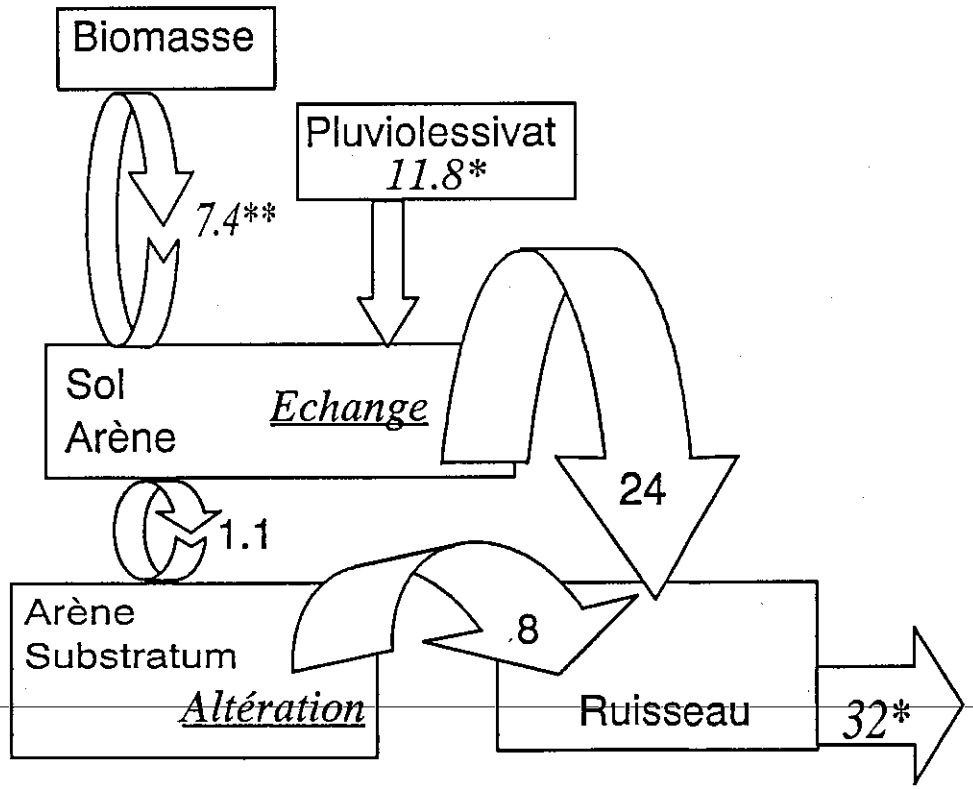


Fig. 73- Bilan complet en kg/ha.an du calcium dans le bassin versant du Strengbach.
* quantité déterminée par les bilans hydrochimiques (PROBST et al. 1990a),
** prélèvement végétal estimé (PRÉVOSTO et al. 1988).

peuvent être attribuées à l'altération des minéraux *sensu stricto*. Cela signifie donc que 24 kg proviennent des processus d'échange. La quantité de calcium apportée par les processus d'altération est donc relativement faible pour expliquer à elle seule le bilan d'exportation du calcium. De plus, ce calcium d'origine lithique provient de l'altération des minéraux de l'arène, particulièrement dans le premier stade d'altération du granite à la limite arène-granite. Cette quantité de calcium libérée par l'altération dépasse largement la quantité calculée par JACKS et al. (1989) pour les granites de Suède en utilisant les isotopes du strontium suivant une approche différente de celle suivie ici. Ces auteurs ont estimé des quantités de calcium produites par l'altération des minéraux variant de 1.5 à 4.5 kg/ha.an.

Comme cela été montré pour le strontium, la quantité de calcium exportée hors du bassin indique que le bassin est actuellement en état non stationnaire. La désaturation du complexe d'échange est donc la source principale de libération du calcium dans le bassin du Strengbach.

En fait, notre étude s'intéresse à la description de l'état actuel du fonctionnement biogéochimique. Or, il nous semble que le calcium actuellement lessivé a probablement apporté en quantités plus importantes durant des périodes de pollution maximales avant le choc pétrolier des années 70. Actuellement la diminution de ces dépôts atmosphériques de cations basiques aboutit à la désaturation du complexe d'échange, d'autant plus que les protons sont toujours apportés à cet écosystème. ÅBERG (1995), en utilisant les isotopes du strontium sur du bois des troncs d'arbres a montré effectivement, que durant les dix dernières années, la réserve en calcium a nettement tendance à diminuer dans le bois. Ceci indique que la réserve disponible pour les arbres dans les profils d'altération a aussi diminué.

Tous ces résultats montrent que l'apport d'acidité atmosphérique au bassin versant du Strengbach en relation avec la pollution atmosphérique, a entraîné un déséquilibre de cet écosystème forestier. Aujourd'hui, la modification de la composition de ces dépôts atmosphériques au cours des dix dernières années nous semble jouer un rôle déterminant dans l'acidification des solutions de surface. Les dépôts atmosphériques deviennent actuellement moins acides mais également plus pauvres en cations basiques. Cette modification des apports atmosphériques, peur à terme prolonger ce déséquilibre biogéochimique, et de façon d'autant plus marquée que l'on se situe sur des substratums siliceux pauvres en cations basiques. Actuellement, les bassins perturbés sont sans doute assez fréquent loin d'être en état stationnaire, comme c'est le cas du bassin du Strengbach.

CHAPITRE VI

DYNAMIQUE DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH

INTRODUCTION

Les connaissances actuelles sur la dynamique des processus d'altération météorique des roches-mères proviennent surtout des études menées sur les bassins versants (WRIGHT, 1983; PACES, 1986; COOPER et al., 1987; ÅBERG et al., 1990; FEGER et al., 1990; FROGNER, 1990; MAST et al., 1990; WILLIAMS et al., 1993; WHITE et al., 1994; PROBST et al., 1995a; et autres). Les minéraux primaires dans les conditions d'altération météorique de surface sont transformés à la fois en éléments dissous, en minéraux argileux et en composés amorphes. Parmi ces produits d'altération, les ions en solution et essentiellement les cations basiques (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+}), ont été particulièrement suivis dans les études actuelles de bassins versants. En effet, ces cations basiques contrôlent en particulier l'approvisionnement nutritionnel des forêts et donc leur l'état de santé.

Dans plusieurs cas d'étude, on a pu montrer que l'altération des minéraux primaires est la source principale de cations basiques pour la nutrition des plantes (CLAYTON et al. 1991a et b; DREVER et FINLEY, 1993). Ces réactions chimiques consomment une bonne partie des protons H^{+} et contribuent à la neutralisation des précipitations acides (JOHNSON et al. 1981; WILSON, 1986; PACES, 1986; WRIGHT, 1988; SVERDRUP, 1990; PROBST et al. 1995a). Dans certaines zones, où les sols sont peu développés sur des roches résistantes et pauvres en bases, la neutralisation des dépôts acides reste difficile (LIKENS et al. 1979). On s'interroge donc, sur l'effet à court et à long terme de cette acidification sur les écosystèmes forestiers :

La question qui se pose est donc de savoir à quelle vitesse s'altère les minéraux primaires et par quels mécanismes s'effectue la neutralisation des protons acides et la libération des éléments nutritifs (cations basiques)?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de suivre la dynamique le l'altération météorique des roches. Or, comme il a été montré précédemment, l'étude expérimentale peut difficilement être à la base de la comparaison des dynamiques d'altérations. D'une part, elle ne reflète pas toute la réalité des processus naturels et d'autre part, la vitesse d'altération des minéraux dépend de plusieurs facteurs externes et des propriétés intrinsèques à chaque roche-mère. Ainsi, actuellement la comparaison des dynamiques d'altération météorique des roches s'effectue plutôt par une comparaison entre les différentes études hydrochimiques des bassins versants (WHITE et BLUM, 1995; PROBST et al., 1995a et b).

Par ailleurs, il est admis depuis longtemps que l'altérabilité des minéraux est principalement reliée à leurs structures cristallines (GOLDICH, 1938). Par exemple l'anorthite, pôle calcique des plagioclases, contient moins de liaisons covalentes oxygène-métal que l'albite qui constitue le pôle sodique. En effet, l'anorthite s'altère relativement plus vite que l'albite car les liaisons ioniques sont plus faibles que les liaisons de covalences (NAHON, 1991; OXBURGH et al., 1994). Ces conclusions confirment les résultats des premiers travaux de GOLDICH (1938) qui a donné une séquence de vulnérabilité des minéraux silicatés suivant leurs ordres de cristallisation. Cette séquence a été validée par la suite par des travaux expérimentaux. D'après cette théorie, les minéraux formés à haute température et à haute pression (pyroxène et plagioclases calciques) sont moins stables dans les

conditions de surface et s'altèrent plus rapidement que le quartz et les autres minéraux formés dans des conditions de basse pression et basse température.

COLMAN et DETHIER (1986) et NAHON (1991) ont présenté une synthèse effectuée à partir des travaux antérieurs basés généralement sur des études expérimentales. Ils ont montré que d'une façon générale, la surface spécifique, la densité des dislocations du réseau cristallin à la surface des grains, le pH, le temps de résidence des fluides et la température sont les principaux paramètres qui contrôlent les dynamiques d'altération des minéraux (PACES, 1983; VELBEL, 1985; HOLDREN and SPEYER, 1986; NAHON 1991, DREVER et FINLEY, 1993 et autres). A ce sujet récemment, DREVER (1994) a montré en revanche que l'augmentation de la dynamique d'altération sous l'effet des plantes est très faible.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de suivre la dynamique de l'altération météorique dans le bassin versant du Strengbach en se basant sur les bilans hydrochimiques établis par PROBST et al. (1992b). Pour cela, nous établirons des bilans de masses à partir des réactions d'altération identifiées dans ce bassin conformément à la méthode de VELBEL (1985 et 1992). Ensuite, en tenant compte des données minéralogiques et des bilans hydrochimiques, une modélisation de la dynamique d'altération sera réalisée à l'aide du modèle PROFILE (SVERDRUP et WARFVINGE, 1988). Ce modèle, opérant en état stationnaire, permet de suivre la dynamique de désaturation du complexe d'échange et la dynamique d'altération. Enfin, les résultats de la modélisation des taux d'altération déterminés par PROFILE seront confrontés à ceux déterminés par les bilans isovolumiques établis à partir des analyses chimiques le long des profils d'altération (Cf. chapitre III). Toutes ces différentes approches ne permettent de suivre que la dynamique d'altération actuelle.

I)- QUANTIFICATION DE L'ALTÉRATION

L'estimation directe de la dynamique des processus d'altération est très difficile. En revanche, celle-ci peut être suivie indirectement par l'établissement des bilans hydrochimiques (PROBST et al., 1992b). Toutefois, certains éléments chimiques qui dérivent des processus d'altération sont plus au moins recyclés par la végétation, ce qui complique l'interprétation de la dynamique d'altération des roches.

A)- BILANS HYDROCHIMIQUES

L'approche hydrochimique de l'estimation de la dynamique d'altération actuelle repose sur la détermination des sources et des puits d'éléments chimiques véhiculés par les eaux de surface au sein du bassin versant. Ainsi, ces puits et ces sources correspondent à la différence entre les entrées et les sorties en éléments dans ce bassin. En outre, pour que ces bilans entrées-sorties soient le plus précis possible, plusieurs conditions environnementales doivent être vérifiées (PROBST et al., 1991).

L'estimation de la réserve altérable mobilisée hors du bassin est estimée par la différence entre les quantités d'éléments apportés et les quantités sortant du bassin. Parmi les éléments apportés au bassin versant, il est important de tenir compte de la quantité apportée sous forme de dépôts secs, qui dans le cas d'un bassin forestier comme le bassin du Strengbach, peuvent représenter plus de 3 fois l'apport d'éléments par rapport aux pluies hors couvert (PROBST et al., 1992b; 1995a). D'autre part, le flux d'éléments retenu annuellement par la biomasse est aussi à prendre en compte comme "sorties" d'éléments. L'équation du calcul de ces bilans est la suivante :

$$Qr = Qe - Qs + \Delta BM$$

Où Qr est le flux d'éléments mobilisés hors du bassin, Qe et Qs sont respectivement les flux d'éléments entrant et sortant du bassin et enfin ΔBM est la variation de stockage dans la biomasse.

Les quantités des réserves mobilisées (*Qr*) hors du bassin versant du Strengbach (*Tab. 21*) représentent à la fois le flux d'éléments venant de l'altération et des processus d'échange. Ces bilans ont été calculés par PROBST et al. (1995d) pour une période de 7 ans (1986-1993).

Comme nous l'avons déjà signalé, le calcul de la réserve d'éléments mobilisés hors du bassin versant montre que le calcium et la silice sont les deux principaux éléments qui quittent le bassin, suivis du sodium, des sulfates, du potassium et du magnésium. L'étude minéralogique et pétrographique du substratum granitique et de son arène (Cf. chapitre II et III) montre que la quantité d'éléments mobilisée ne peut pas correspondre seulement à l'altération des minéraux primaires. En effet, le granite du bassin étant très pauvre en calcium et en soufre, il ne peut fournir par altération les quantités d'éléments indiqués par les bilans hydrochimiques. En utilisant le strontium comme traceur géochimique de l'altération (Cf. chapitre V), on a également montré qu'une part importante du calcium d'origine atmosphérique est principalement issue de la désaturation du complexe d'échange. L'estimation de la dynamique d'altération par les bilans hydrochimiques tient donc compte à la fois de la contribution des processus d'échange et d'altération dans ce bassin versant.

Tableau 21- Bilans hydrochimiques complets de la réserve mobilisée hors du bassin versant du Strengbach (PROBST et al. 1995d)

	Valeurs moyennes des 7 Bilans : 1986-1993							
Kg/ha.an	Ca	Mg	Na	K	N	Cl	S	Si
Entrées								
1- Précipitation hors couvert	3.1	0.7	3.6	1.6	9.3	7.3	8.1	<0.5
2- Dépôts secs	5.9	0.6	4.6	2.9	4.5	10.3	11.3	0.5
3- Précipitions sous couvert	10.4	2	8.2	16.2	13.8	17.4	19.3	0.7
Sorties								
4- Écoulement	29.7	5.9	16.1	7.2	4.4	17.1	27.8	28.9
5- Accroissement de la biomasse	7.4	1.3	1.0	4.8	8.5	--	0.9	2.0
Bilans moyen (7 ans)								
6- Mobilisation de la réserves								
6 = 4 + 5 -(2 + 1)	28.2	5.8	8.0	7.5	-1.0	-0.7	8.8	30.4

Il est également très important de noter que ces quantités de réserves mobilisées hors du bassin du Strengbach sont soumises à des variations saisonnières et annuelles. Ces variations sont essentiellement corrélées à celles de la lame d'eau précipitée ou drainée (PROBST et al. 1995a). Ainsi, dans le bassin versant du Strengbach, la diminution de l'exportation de la silice entre 1987 et 1991 est étroitement liée à la diminution de la lame d'eau drainée puisqu'il n'y pas ou très peu de silice apportée via l'atmosphère (PROBST et al. 1991; 1995a). Pour les autres éléments, malgré la prise en compte des apports dans les bilans, il semble bien que plus la quantité d'eau drainée est importante, plus les éléments sont mobilisés en dehors du bassin (PROBST et a., 1995a). Pour s'affranchir de ces variations annuelles, il est évident qu'il faut procéder à une observation sur d'assez longues périodes de façon à tenir compte des variations climatiques et des variations des apports atmosphériques. Pour le moment, les bilans hydrochimiques moyens ont été calculés sur 7 cycles hydrogéochimiques (PROBST et al., 1995d).

B)- BILAN PAR RÉACTIONS GÉOCHIMIQUES D'ALTÉRATION

L'altération météorique des minéraux primaires du granite du bassin versant du Strengbach est évidente. En effet, les pertes en minéraux altérables, particulièrement en biotite et en plagioclases le long des profils, ont été mises en évidence au chapitre III. D'autre part, les observations au microscope électronique à balayage ont permis de mettre en évidence des figures de dissolution à la surface des minéraux qui reflètent l'effet d'une attaque chimique intense et prolongée dans les profils d'altération (Planche 14). Ces figures de dissolution sont bien illustrées en particulier par les puits de

dissolution à la surface des plagioclases (photos E et F) et à un degré moindre des orthoses (photo C). De même, les feuillets des biotites sont ouverts et fragilisés (photos A et B). En revanche, les muscovites ne présentent pas de puits de dissolution (photo D). Néanmoins, l'observation des roches à des degrés d'altération croissants montrent respectivement une augmentation de la densité des puits de dissolution à la surface des minéraux. Le développement de ces puits de dissolution est mieux marqué sur les plagioclases que sur les orthoses. Quant aux micas blancs (séricite et muscovite) et au quartz, leurs surfaces sont restées relativement intactes. D'après ces observations, on retrouve l'ordre de vulnérabilité à l'altération météorique des différents minéraux mentionnée par GOLDICH (1938) :

biotites > plagioclases > orthoses > muscovites > quartz.

1)- LES RÉACTIONS D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX

L'altération météorique des roches a été le sujet de nombreuses études. Dans la mesure où notre but ici est de décrire ces réactions d'altération, il est très important de connaître le mode de dissolution des minéraux primaires. Les ions hydrogènes attaquent les cristaux, remplacent les cations basiques et causent la destruction des réseaux cristallins des minéraux (HELGESON et al., 1984; CHOU et WOLLAST, 1985; SPOSITO, 1989). Certaines études expérimentales suggèrent que la dissolution des minéraux silicatés est incongruente (NIXON, 1979; PACES, 1983; SIEGEL et PFANNKUCH, 1984; HOLDREN et SPEYER, 1986; CLAYTON et al., 1991b). Autrement dit, les minéraux ne libèrent pas leurs composés dans la solution altérante dans des proportions identiques à leurs formules originelles. En revanche, d'autres études de terrain (KIRKWOOD et NESBITT, 1991) prouvent le contraire; ces études montrent plutôt que les feldspaths libèrent approximativement des bases et de l'aluminium dans des rapports stoechiométriques.

D'après les études expérimentales que nous avons effectuées (Cf. chapitre IV), on s'aperçoit que la réalité de la congruence des réactions d'altération dépend essentiellement de l'échelle de temps des observations. Ainsi, lors des premiers stades d'altération (de la seconde au jour), la libération des cations basiques par échange avec les protons s'effectue sans libération de silice (dans cette étude, Cf. chapitre IV); WOLLAST et CHOU, 1992); l'altération est donc incongruente. Dans le cas de certains cations tels que le calcium et le strontium, du fait de la réversibilité des réactions d'échanges, les réactions de dissolution *sensu stricto,* des minéraux libérant ces cations peuvent être perturbées jusqu'au 81ème jour d'interaction eau-roche (Cf. chapitre IV; PAUWELS et al., 1989). Ces résultats montrent à quel point il est difficile de tirer des conclusions sur la congruence ou la non congruence des réactions de dissolution des minéraux.

De ce fait, la nature des réactions d'altération et l'écriture des réactions de transformation des minéraux primaires restent difficiles à décrire.

2)- PRODUITS D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX PRIMAIRES

Dans les systèmes naturels, il est souvent difficile de retracer les voies réactionnelles qui aboutissent à la formation des minéraux secondaires par altération météorique. Certes, les minéraux argileux, du fait de leurs tailles fines, se voient conférer des qualités réactionnelles très importantes; en particulier, ils contrôlent les processus d'échange cationique. Depuis longtemps, des essais de caractérisation des séquences des minéraux argileux le long des profils d'altération ainsi que leurs distributions géographiques sont étudiés afin de rendre compte des différents types de minéraux argileux suivant les types de sols (JACKSON, 1965; MILLOT, 1964; PEDRO, 1964a). En particulier, dans les sols des régions à climat humide et froid, les phases ultimes de transformations des minéraux primaires sont les vermiculites et les smectites (Cf. chapitre III). A ce propos, WILSON (1986) a étudié les réactions d'altération durant la formation d'un sol podzolique et a noté que des phases non cristallines sont également produites parallèlement à la formation des minéraux argileux.

Actuellement, l'observation au microscope électronique est aujourd'hui le moyen le plus performant pour étudier les produits d'altération des minéraux primaires. Cependant, le rendu des

observations dépendra de la façon de préparer les échantillons observés. En effet, seul l'amincissement ionique s'avère plus efficace (BANFIELD et EGGLETON, 1990, AMOURIC et OLIVES, 1991; BARONNET, 1992; BANFIELD et BARKER, 1994). Nous n'avons pas pu l'utiliser dans le cadre de notre étude car nous ne disposions pas de sonde d'amincissement ionique pour la préparation des échantillons.

Par contre, l'analyse de la fraction argileuse globale récupérée par ultrason à partir des roches concassées, nous a aidé à suivre les réactions de transformation des minéraux primaires. La filiation des minéraux primaires et secondaires dans le bassin versant a été donnée au chapitre III.

3)- CALCUL DES VITESSES D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX DU GRANITE

La détermination des réactions d'altération en cours dans le bassin est basée sur les réserves en éléments chimiques mobilisés hors du bassin versant déduites des calculs des bilans hydrochimiques (PROBST et al, 1992a). Ces réactions ont été établies à partir des formules de chaque minéral primaire déterminées à la microsonde (Cf. chapitre II) et des minéraux argileux déterminées au STEM (Cf. chapitre III). Lors de l'écriture de ces réactions, tous les minéraux doivent être pris en compte, notamment les minéraux en traces. Ces minéraux, malgré leur faible proportion, ont été souvent évoqués comme phases minérales importantes dans le contrôle de la chimie des eaux de surface (SIEGEL et PFANNKUCH, 1984; DREVER et HURCOMB, 1986; MAST et al., 1990; SVERDRUP et WARFVINGE, 1993).

Toutes les réactions d'altération des minéraux primaires et secondaires considérées sont prises en compte simultanément pour établir des matrices de calcul des vitesses d'altération des minéraux primaires selon la méthode de VELBEL (1985, 1992).

Tableau 22- Matrice des coefficients stoechiométriques des réactions d'altération et vitesses d'altération des minéraux du granite du bassin du Strengbach.

A. Matrice des coefficients stoechiométriques

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	H_4SiO_4	
Plagioclases	+0.87	+0.02	0	+1.92;	2.92*
Orthoses	+0.10	0.83	0	+1.99;	299*
Chlorites et biotites	0	+0.04	+1.27	-0.78	
Séricites	0	+0.56	+0.12	-0.39	

B. Flux d'altération (moles / ha.an, PROBST et al., 1992a)

Na^+	K^+	Mg^{2+}	H_4SiO_4
+430.8	214.8	271.5	1214.1

C1. Vitesse d'altération en moles / ha.an (formation de kaolinite)

Plagioclases	467.30
Orthoses	241.88
Chlorites et Biotites	214.46
Séricites	-6.79

C2. Vitesse d'altération en moles/ha.an

Plagioclases	493.46
Orthoses	14.93
Chlorites et biotites	182.55
Séricites	330.92

* Valeur de la silice sans tenir compte de la formation de la kaolinite

Dans un premier calcul, on a supposé une altération des plagioclases et des orthoses en kaolinite. Ces réactions reflètent la formation de la phase secondaire la plus stable par rapport à la composition chimique des eaux de surface du bassin (Cf. chapitre III). Ainsi, les biotites et les chlorites sont transformées en interstratifiés smectite-chlorite, alors que les micas blancs (séricites) sont transformées en interstratifiés illite-smectite conformément aux résultats de l'étude de la fraction argileuse (Cf. chapitre III). Remarquons que dans la matrice de calcul (*Tab. 22*), on n'a pas considéré le calcium. En effet, d'une part, les résultats obtenus par l'utilisation des isotopes du strontium pour estimer les bilans de l'altération météorique (Cf. chapitre V), prévoient que les trois-quarts du bilan hydrochimique du calcium est d'origine atmosphérique et d'autre part, on ne peut tenir compte de l'apatite car le recyclage de la totalité du phosphore ne permet pas de calculer son bilan hydrochimique. Cette élimination de l'apatite n'aura pas d'effet sur la modification des bilans du calcium car son altération au sein des profils d'altération est très faible (Cf. chapitre III).

Le calcul des quantités de moles de minéraux détruits (*Tab. 22*) est effectué en tenant compte des flux d'éléments chimiques mobilisés hors du bassin déterminés par les bilans hydrochimiques (PROBST et al., 1992a). On constate que le calcul ne prévoit pas d'altération de séricite (*Tab. 22*). La formation des interstratifiés illite-smectite est bloquée par la formation de la kaolinite qui contrôle la silice provenant de l'altération des feldspaths. Le résultat de ce calcul contredit les études minéralogiques de profils d'altération du bassin. D'une part, les interstratifiés illite-smectite sont bien présents dans la fraction argileuse du bassin (Cf. chapitre III) et d'autre part, ce calcul prévoit une altération importante des orthoses alors que les études minéralogiques ont montré que la teneur en orthose reste pratiquement constante le long des profils d'altération. L'hypothèse donc de la formation de la kaolinite à partir des feldspaths nous semble très peu probable sur ce bassin.

Dans un deuxième temps, on a supposé une dissolution des plagioclases et des orthoses sans formation de phases secondaires tout en gardant les mêmes réactions de transformation des autres minéraux mentionnées ci-dessus. Le calcul des quantités de moles de minéraux altérés (*Tab. 22*) donne alors des vitesses d'altération plus grandes pour les plagioclases; viennent ensuite les séricites et les biotites chloritisées, et en dernier lieu les orthoses. Cette séquence de vulnérabilité des minéraux est conforme aux résultats de l'étude minéralogique des profils d'altération (Cf. chapitre III).

4)- ÉTUDE COMPARATIVE DE LA DYNAMIQUE D'ALTÉRATION DES PLAGIOCLASES

Ici dans le but d'analyser l'effet des processus d'acidification sur la dynamique d'altération du granite du bassin du Strengbach, on a comparé la vitesse d'altération des plagioclases estimée dans le bassin versant du Strengbach à d'autres études similaires. Les vitesses d'altération des plagioclases sont rapportées à leurs teneurs dans les roches-mères, afin d'éliminer les variations qui peuvent être dues aux compositions minéralogiques différentes des substratums des bassins considérés. Cette approche comparative (*Tab. 23*) montre que de la vitesse d'altération des plagioclases dans le bassin versant du Strengbach se situe en position intermédiaire entre celles des bassins à vitesse d'altération importante (VELBEL, 1992; WILLIAMS et al., 1986) et celles des bassins à vitesse d'altération très faible (MAST, 1992; KIRKWOOD et NESBITT, 1991).

Récemment WHITE et BLUM (1995), d'après une étude de petits bassins sur roches silicatées réparties à travers le monde, ont montré que la mobilité du sodium et de la silice augmentait avec l'augmentation des précipitations et de la température. De plus, PROBST et al. (1995a) ont observé une relation entre les réserves en cations et en silice mobilisées et les lames d'eau précipitées sur le bassin. En conséquence, ces observations nous ont poussé à rechercher une relation susceptible d'exister entre les vitesses d'altération des plagioclases et les volumes d'eaux précipités dans les bassins considérés (*Tab. 23*).

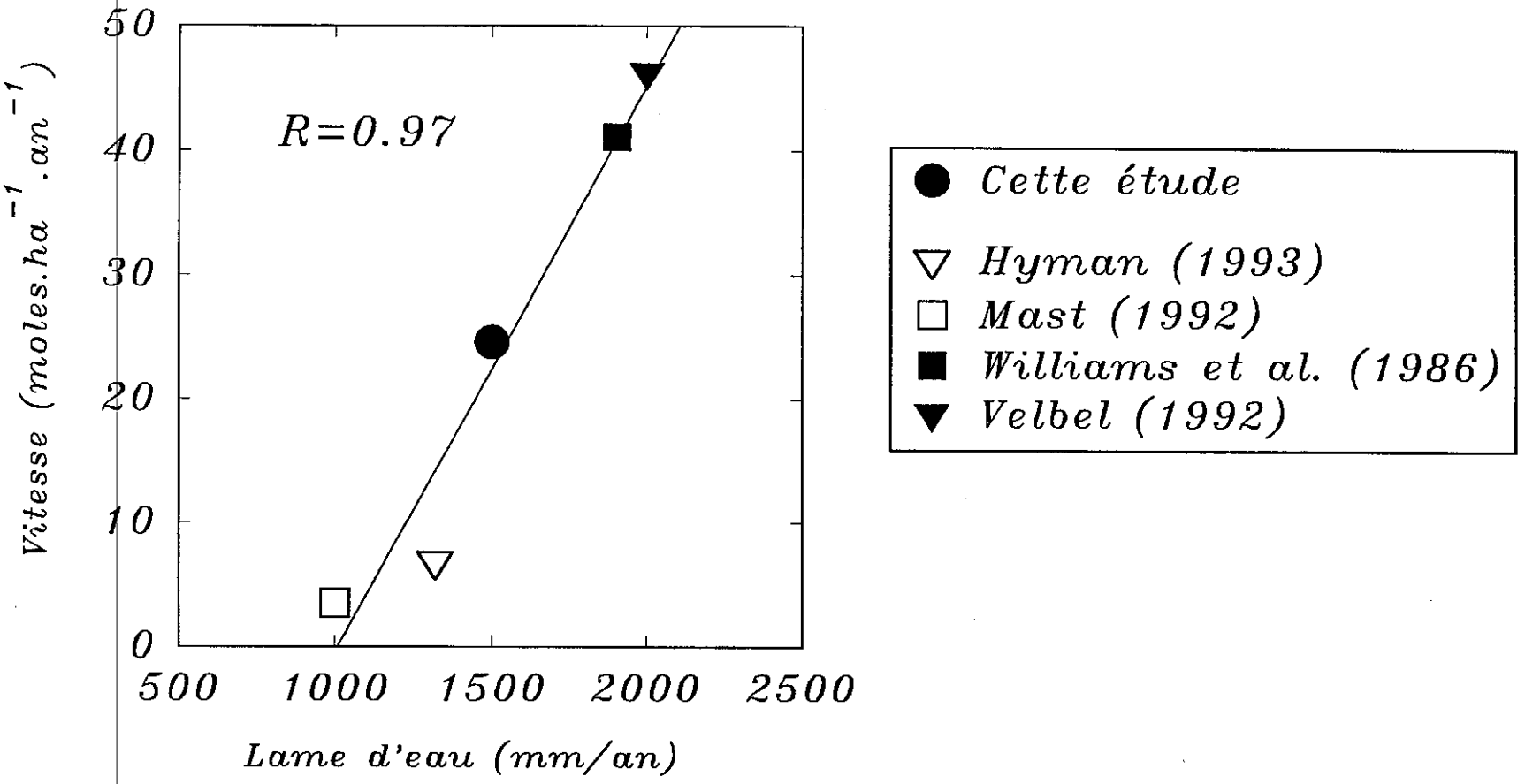


Fig. 74- Relation entre vitesses d'altération des plagioclases et quantité d'eau précipitée dans différents bassins versants silicatés.

Tableau 23- Comparaison des vitesses d'altération des plagioclases de différents bassins versants.

Référence	Localité	Vitesse rapportées aux % plagioclases (moles/ha.an)	Lames d'eau moyenne (mm)
Cette étude	***Strengbach, Vosges, France***	***24.6***	***1500***
MAST (1992)	Front Range, Colorado	3.5	1000
KIRKWOOD et NESBITT (1991)	Plastic Lake, Ontario	5.3	--
HYMAN (1993)	Cone Pond, Central NH	6.8	1320
WILLIAMS et al. (1986)	Dartmoor, England	41.1	1904
VELBEL (1992)	Southern Blue Bridge, NC	46.2	2000

On constate que la vitesse d'altération des plagioclases augmente linéairement avec l'augmentation des précipitations (*fig. 74*). Cette relation semble indépendante de la nature du substratum et de la qualité des dépôts atmosphériques.

Les comparaisons entre les vitesses d'altération doivent donc tenir compte de cette relation linéaire entre les vitesse d'altération et la quantité d'eau précipitée. Par ailleurs, ces vitesses d'altération des plagioclases, basées sur le suivi du sodium du pôle albitique des plagioclases montrent qu'une part non négligeable des cations basiques peut provenir de la désaturation du complexe d'échange. En effet, cette désaturation a été mise en évidence pour le calcium, en utilisant le strontium comme traceur de l'altération, mais il semble aussi que le sodium soit aussi libéré en partie par désaturation du complexe d'échange.

A ce sujet, le suivi du rapport molaire Ca/Na dans les eaux de surface ne peut pas être expliqué par la seule altération des plagioclases (DREVER et HURCOMB, 1986; STAUFFER, 1990). Ainsi, MAST et DREVER (1990) et VELBEL (1992) ont attribué l'excès du calcium par rapport au sodium à la dissolution de la calcite présente en traces dans leurs cas d'étude respectives. La dissolution de ce minéral est sans doute responsable d'une partie du calcium présent dans les eaux de surface de certaines roches silicatées, mais elle ne peut pas expliquer tout l'apport en calcium. En particulier, dans le granite du Brézouard, si une faible partie du calcium peut provenir de l'altération des plagioclases, l'excès de calcium par rapport au sodium dans les eaux de surface ne peut pas provenir uniquement des minéraux en traces. Seule l'apatite existe en faible proportion et s'altère peu dans les profils; aucune trace de calcite n'a été détectée dans le granite ou dans l'arène de ce bassin. On est porté à penser que le calcium peut provenir aussi des apports atmosphériques et peut avoir été stocké sur le complexe d'échange. Ceci a été démontré en utilisant le strontium comme traceur géochimique (Cf. chapitre V). L'attribution donc de l'excès du calcium dû à l'altération des minéraux traces n'est possible que lorsque le complexe d'échange est en état stationnaire.

II)- MODÉLISATION DES BILANS D'ALTÉRATION PAR LE MODÈLE PROFILE

Le modèle géochimique PROFILE (SVERDRUP et WARFVINGE, 1988) permet de calculer les quantités d'éléments chimiques libérés par altération des minéraux primaires et secondaires dans les profils d'altération soumis à des conditions environnementales connues. Ce calcul est également effectué en postulant l'hypothèse de l'état stationnaire biogéochimique du bassin étudié. La confrontation des résultats des calculs des éléments libérés par la modélisation avec la composition chimique des eaux de surface du bassin et les bilans hydrochimiques permet de vérifier si l'hypothèse

d'état stationnaire du complexe d'échange est vérifiée. Au cours de ce travail, on a donc vérifié cette hypothèse d'état stationnaire et essayé d'interpréter les valeurs d'altération données par les bilans hydrochimiques et les bilans de masse calculés par les réactions géochimiques.

A)- DESCRIPTION DU MODÈLE PROFILE

Le modèle PROFILE permet de suivre l'évolution géochimique des solutions le long des profils d'altération en tenant compte des caractéristiques spécifiques des différents horizons. Le modèle effectue donc des reconstitutions de la composition chimique des solutions horizon par horizon (SVERDRUP et WARFVINGE, 1992) jusqu'au ruisseau en tenant compte du prélèvement par le biomasse (*fig. 75*).

Le principe de calcul du modèle PROFILE est identique à celui suivi dans les bilans hydrochimiques (Cf. paragraphe A). Ainsi, les entrées d'éléments chimiques du modèle sont identiques à celles évoquées ci-dessus dans le calcul des bilans hydrochimiques. Cependant, les quantités d'éléments reconstituées en sortie sont estimées en intégrant les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques de chaque horizon. Contrairement aux bilans hydrochimiques, on tient compte des processus géochimiques internes à "la boîte noire".

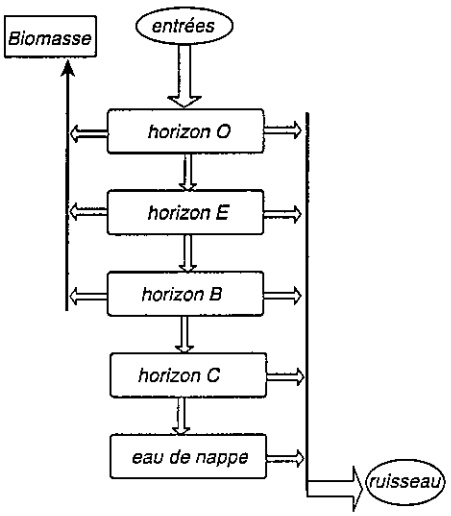


Fig. 75- Principe du fonctionnement du modèle PROFILE (d'après SVERDRUP et WARFVINGE, 1992)

Les équations des bilans et les équations de dissolution sont données dans le guide d'utilisation du modèle dans la version PROFILE 3.1 (ALVETEG et al., 1993). Nous n'entrerons pas ici dans le détail de la description du modèle PROFILE; mais on se contentera de mentionner plutôt quelques faits qui nous apparaissent importants pour l'interprétation des résultats de la modélisation. Ainsi, la modélisation s'effectue sous l'hypothèse d'un état stationnaire du bassin versant (i.e. aucun stockage ou déstockage d'un ou plusieurs éléments n'est possible). A cela s'ajoute plusieurs conditions :

- la dissolution cinétique des différents minéraux prend en compte des surfaces spécifiques calculées par un modèle géométrique à partir des compositions granulométriques et de la teneur en eau de chaque horizon ;
- au cours de la dissolution des minéraux, aucune argile n'est autorisée à précipiter ;
- le complexe d'échange est maintenu à l'état stationnaire, tout en gardant la libre circulation des cations en fonction de leur disponibilité dans le système, par application de coefficients d'échange ;
- l'aluminium est géré dans le système par la précipitation de la gibbsite ou des phases aluminosilicatées.

B)- DONNÉES INITIALES

le fonctionnement du modèle PROFILE nécessite la caractérisation minéralogique, géochimique, hydrologique et biologique des profils étudiés. Ainsi pour tenir compte de ces caractéristiques dans le modèle, il est obligatoire de préciser :

- la quantité annuelle d'eau précipitée et drainée ;
- la quantité annuelle de dépôts atmosphériques ;
- la quantité annuelle d'éléments chimiques immobilisés par la biomasse ;
- la vitesse de nitrification.

Ensuite pour chaque horizon il faut donner :

- la température moyenne, la pression partielle de CO_2 et la teneur en eau ;
- la composition minéralogique et granulométrique, la densité et l'épaisseur ;
- la teneur en carbone organique et la constante d'équilibre de la réaction d'échange H^+/Al^{3+}.

Dans cette étude, nous nous somme intéressés à la modélisation de la réserve minérale produite par altération et par échange dans la couche d'arène du bassin versant du Strengbach. En effet, comme évoqué plusieurs fois auparavant, c'est dans l'altérite du granite que s'effectue la majeure partie de la neutralisation de l'acidité incidente (PROBST et al., 1992a). La quantification de la réserve des horizons de surface est étudiée par FICHTER (thèse en cours, INRA de Nancy).

De ce fait, on a donc utilisé comme "entrées" du bassin la composition chimique et la quantité d'eau drainée par les solutions de sol prélevées à -60 cm (DAMBRINE, communication personnelle). On a donc tenté de reconstituer la composition chimique du Strengbach en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de la couche d'arène (*Tab. 24*). Précisons que les caractéristiques physiques de la couche d'arène du bassin sont issues de BIRON (1994) (*Tab. 25*) et les caractéristiques minéralogiques et granulométriques de cette étude (Cf. chapitre III). En outre, l'épaisseur de la couche d'arène réactive a été estimée en moyenne à 2 m. Bien que la couche d'arène atteigne parfois 9m, l'utilisation des isotopes du strontium a montré que la circulation d'eau est principalement limitée aux deux premiers mètres.

C)- RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION

La reconstitution par PROFILE des caractéristiques chimiques du ruisseau montrent que le pH du ruisseau est resté acide (pH = 4.37) par rapport au pH mesuré (pH = 6.1) par PROBST et al. (1992a) (*Tab. 26*). De plus, la composition chimique du ruisseau prédite par PROFILE (*Tab. 27*) diffère de celle effectivement mesurée. En effet, les teneurs en sodium, en calcium et en sulfates prédites par PROFILE sont nettement inférieures à celles enregistrées dans le Strengbach (PROBST et al., 1990a).

Tableau 26- Résultats de la reconstitution de la composition du Strengbach par PROFILE.

Composition chimique (µeq/l)	pH	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO4	Al	Si	Alk
Solution du sol utilisée dans le modèle	4.01	52	17	32	50	77	138	46	0	-165
Ruisseau simulé	4.61	80	30	58	71	77	138	55	184	-83
Ruisseau mesuré (Probst et al., 1990a)	6.1	186.2	60.3	23.2	83.5	54.8	211.8	<1	119.6	44.5

En revanche, les concentrations en potassium, en nitrates et en silice estimées par PROFILE dépassent nettement celles réellement déterminées dans le ruisseau. Apparemment, l'excès de potassium prédit par PROFILE est essentiellement dû à une surestimation de l'altération des orthoses par le modèle.

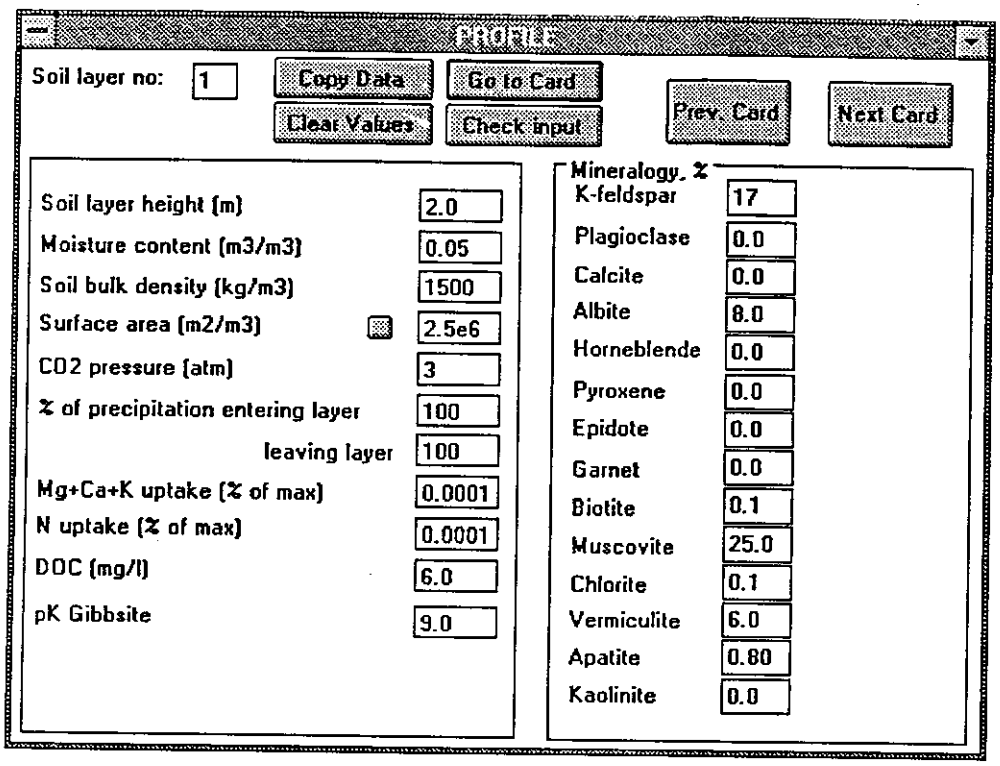


Tableau 24- Carte d'acquisition des caractéristiques physiques et minéralogique de la couche d'arène du bassin du Strengbach dans le modèle PROFILE.

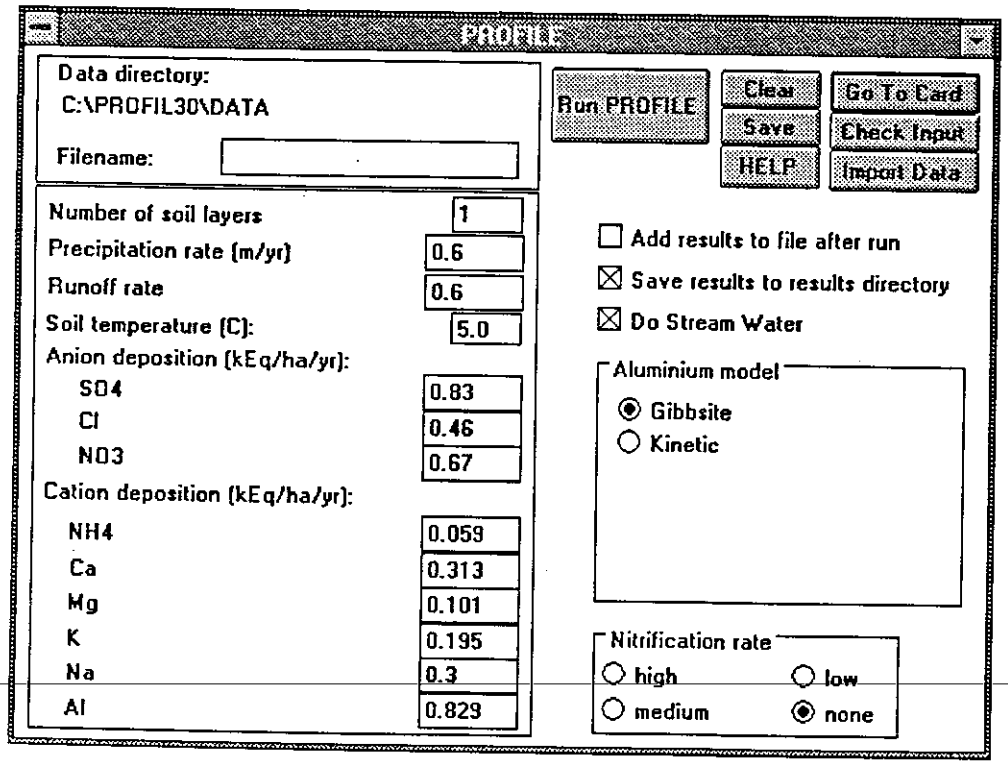


Tableau 25- Carte d'acquisition des dépôts secs et humides du bassin du Strengbach dans le modèle PROFILE.

On a ensuite comparé les bilans d'altération calculés par PROFILE (*Tab. 27*) avec ceux donnés par les bilans hydrochimiques (*Tab. 21*). On constate que les bilans calculés par PROFILE diffèrent des réserves calculées par les bilans hydrochimiques pour tous les éléments à l'exception de la silice. Les différences les plus importantes entre les prédictions du modèle PROFILE et les valeurs des bilans hydrochimiques concernent le calcium suivi du sodium et du magnésium.

Globalement, ces résultats mettent en évidence le fait que les résultats des bilans hydrochimiques ne peuvent pas être expliqués uniquement par l'altération des minéraux primaires. Ceci a été également montré par les calculs des bilans isovolumiques (Cf. chapitre III). Ces derniers montrent que la dynamique d'altération de l'apatite est surestimée dans le modèle PROFILE.

L'utilisation d'autres solutions de sol, autres que celle considérée dans cette essai, ne présente pas de modifications importantes sur les bilans de cations basiques. De plus, l'utilisation d'une épaisseur de l'ordre de 5 m a donné des bilans d'altération de la silice de l'ordre de 118 kg/ha.an. Ce bilan très fort conforte les résultats du traçage isotopique de la circulation hydrodynamique du bassin. Cependant, l'utilisation de la silice seule pour le traçage de l'altération à l'aide du modèle PROFILE ne peut pas se faire sans la prise en compte de la néoformation des argiles exclues dans ce modèle.

Ainsi, si on a pu montrer, en utilisant le strontium, qu'une part importante de la réserve en calcium mobilisée provient de la désaturation du complexe d'échange (CF. chapitre V), on remarque aussi que le sodium et le magnésium sont produits en partie par la désaturation du complexe d'échange. En outre, ceci montre que dans le bassin versant de Strengbach l'utilisation du sodium comme élément conservé et traceur de l'altération reste sujette à caution. De plus, dans ces cas complexes d'évolution loin de l'état stationnaire, la détermination du bilan de protons reste délicate. Les protons sont à la fois neutralisés par dissolution des minéraux et par les réactions d'échanges. La distinction de ces différents processus est très difficile.

Tableau 27- Calcul des bilans géochimiques d'altération dans le bassin versant du Strengbach par PROFILE.

	Vitesse d'altération en Kg/ha.an					
	Ca	Na	Mg	K	Si	PO4
Simulation par PROFILE	3.5	2.8	0.9	5.8	30.8	4.6
Bilans isovolumiques	0.2	0.4	0.4	1.5	25.3	0
Bilans hydrochimiques PROBST et al., 1995d)	28.2	8.0	5.8	7.5	30.4	n.d

n.d non déterminée à cause de son recyclage

III)- CONCLUSION - DISCUSSION

Ces différentes approches de la dynamique d'altération d'un granite montrent bien que, conformément aux résultats obtenus en utilisant le strontium comme traceur géochimique, le fonctionnement géochimique du bassin est loin d'être à l'état stationnaire. Il en ressort qu'une part très importante des réserves en cations basiques mobilisées établies par les bilans hydrochimiques provient de la désaturation du complexe d'échange.

Ces résultats sont en accord avec ceux de ÅBERG (1995) qui a montré, par des analyses de cernes de croissance des arbres, que la réserve en calcium a diminué dans les sols entre 1942 et 1985. De leur côté, HEDIN et al. (1994) et DAMBRINE et al. (1995) ont montré que la principale source nutritive actuelle des forêts provient des éléments apportés par les dépôts atmosphériques. De plus, ZULLA et BILLET (1994), par des mesures comparatives entre des échantillons prélevés en 1945/50 et

en 1987 sur les mêmes profils, ont mis en évidence une désaturation très nette du complexe d'échange entre les deux prélèvements.

Les réserves en cations basiques mobilisés hors du bassin versant du Strengbach, calculées par les bilans hydrochimiques, proviennent à la fois de l'altération et de la désaturation du complexe d'échange. L'hypothèse de l'état stationnaire géochimique du bassin est loin d'être vérifiée. Le complexe d'échange est une source potentielle de cations basiques qui sont, surtout pour le calcium et le strontium, principalement d'origine atmosphérique. Toutefois, s'ajoute une part non négligeable d'éléments chimiques produite par altération des minéraux primaires de l'arène et du granite.

De ce fait la comparaison des vitesses d'altération des plagioclases ne sera significative que lorsqu'on arrivera à faire la part entre le sodium qui provient de l'altération des plagioclases et celui qui provient de la désaturation. Cette correction est indispensable du fait de la désaturation du complexe d'échange.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'apport de dépôts atmosphériques acides aux écosystèmes terrestres a provoqué des perturbations très importantes de leur fonctionnement biogéochimique. L'étude des processus de neutralisation de l'acidité atmosphérique permet à la fois la connaissance de ces phénomènes et la prévision de leur évolution. Pour cela, l'aménagement d'observatoires naturels est indispensable pour le suivi de l'effet des dépôts acides sur ces écosystèmes terrestres. C'est dans ce but que le bassin versant du Strengbach est étudié depuis 1985. Les résultats obtenus par PROBST et al. (1990a et b, 1991, 1992, 1995a, b et c) ont montré que ce site reçoit des quantités importantes d'acidité atmosphérique essentiellement apportées sous forme de dépôts secs piégés par les forêts de résineux. Ils ont également montré, par des bilans hydrochimiques (établis sur 7 années), que l'acidité incidente est essentiellement neutralisée au niveau de l'arène granitique. Les principaux processus mis en jeu dans les réactions de neutralisation de cette acidité sont à la fois l'altération des minéraux et les processus d'échanges cationiques.

Afin de comprendre ces deux processus, on a essayé dans ce travail de prendre en compte et d'étudier les différents paramètres physico-chimiques qui peuvent avoir une influence sur ces réactions de neutralisation.

Pour compléter la caractérisation hydrochimique de ce site d'étude, outre les paramètres environnementaux étudiés par PROBST et al. (1992a et 1995a), BIRON (1994) et DAMBRINE et al. (1995) entre autres, nous avons tenté de déterminer les caractéristiques pétrographiques, pétrophysiques et chimiques de la roche et de son arène et par la suite de caractériser et de modéliser les processus d'altération et d'échange.

Caractérisation du substratum du bassin

La carte géologique, établie pour ce bassin, montre qu'il repose en totalité sur le granite du Brézouard à l'exception d'un bande gneissique qui occupe la partie sommitale du versant exposé au sud.

Le granite du bassin versant du Strengbach correspond au "granite à cordiérite" identifié par DAHIRE (1988) comme sous-faciès du massif du Brézouard. Ce faciès granitique est constitué de 36% de quartz, 22% d'orthose, 33% de plagioclases, 6% de biotite et 3% de muscovite. Les plagioclases, étant donné leur teneur très faible en pôle calcique (<5% An), sont de type albite. Les minéraux traces sont constitués de cordiérite, rutile, zircon, andalousite, et d'apatite. La teneur de cette dernière est estimée à moins de 5 %. Cette minéralogie est associée à une composition chimique très faible en cations basiques, en particulier en calcium et magnésium. Ce granite a subi une altération hydrothermale d'intensité variable et un broyage tectonique plus au moins intense selon les endroits du bassin.

Ainsi, parallèlement à la vallée du Strengbach, une famille de fractures qui constituent actuellement les points d'émergence des sources du bassin, a provoqué un débit du granite en blocs polyédriques très fragiles.

L'altération hydrothermale a touché la totalité du substratum granitique, mais elle est très intense suivant un couloir d'altération hydrothermale sur une centaine de mètres au versant sud du bassin. Cette altération hydrothermale est caractérisée par une transformation très importante des plagioclases, des orthoses, des muscovites, et des biotites en séricites et en quartz. Aucune autre phase secondaire n'a été détectée. La roche granitique par cette altération hydrothermale a été rendue encore plus résistante à l'altération météorique et est appauvrie en cations basiques (Ca, Mg et Na).

La datation K/Ar de cette phase de séricitisation est estimée à 183.9 ± 4 Ma, ce qui la rattache au Lias (Jurassique inférieur). L'isochrone déterminée par la datation Sr/Rb a montré que les minéraux de ce granite ont subi un rajeunissement au cours de cette phase hydrothermale. On estime que la température était au alentour de 350°C. On note également la présence de filons d'hématite et de quartz associés au granite hydrothermalisé. Par chronologie relative, on peut imaginer que les filons d'hématite sont antérieurs à la phase hydrothermale de séricitisation. Des filons d'aplite sont également présents; ils atteignent parfois des épaisseurs importantes d'une dizaines de mètres. Le gneiss a également subi cette altération hydrothermale: la totalité de ses minéraux sont séricitisés.

Modalités d'arénisation du granite

L'arénisation actuelle du granite du Brézouard dans le bassin du Strengbach est influencée à la fois par le broyage tectonique, l'altération météorique ancienne, et l'altération hydrothermale.

Ainsi, le broyage tectonique a conduit à une fragilisation des roches granitiques en créant une porosité très importante de l'ordre de 8 à 10 %. Ces fractures transminérales sont d'un diamètre très important de l'ordre de 150µm, elles sont le siège d'une forte circulation d'eau.

L'altération météorique ancienne (âge tertiaire) a aidé également à la fragilisation du granite essentiellement par altération des plagioclases et des biotites. On note le développement d'une porosité du même ordre de grandeur que celle générée par la fracturation tectonique, mais celle-ci est surtout formée de micropores (10 à 50 µm) essentiellement localisés dans les plagioclases.

L'altération hydrothermale, par la précipitation des séricites et du quartz secondaire, a conduit à la consolidation de la roche, à la remobilisation de l'hématite et dans certains cas, à une réduction du volume poreux par sa reprécipitation.

En dehors de ces trois processus perturbateurs, l'arénisation actuelle du granite est caractérisée par une microfracturation par gonflement des biotites dans un premier temps, puis par une dissolution et une fracturation des plagioclases qui conduisent à la fragilisation des blocs de granite.

La porosité fissurale, quelque soit son origine, a conduit au développement d'une porosité très importante. Cette porosité provoque une saturation en eau des blocs de granite dans un temps très court allant de 1 à 4 heures. De ce fait, ces blocs de granite peuvent contribuer au contrôle géochimique d'une partie des eaux de surface en particulier dans la zone de passage de la roche en arène.

Caractérisation de la couche d'arène granitique

Les observations *in situ* des profils d'altération montrent que cette couche d'arène est très pierreuse. En fonction de la position dans le paysage de cette couche d'arène, la proportion des blocs est variable dans le bassin. Au sommet des versants ces blocs sont mis en surface (tores) par le lessivage des profils anciens. En bas de pente, les accumulations des dépôts glaciaires aboutissent à la formation d'une moraine épaisse très riche en matériel fin.

L'évolution granulométrique de la terre fine de l'arène, montre que ces formations superficielles du bassin versant ont une texture grossière (> 50 % de sable). La microdivision est le processus principal qui régit cette distribution granulométrique : les argiles et les limons fins (< 10% en moyenne) proviennent de la microdivision des sables grossiers dans les profils jeunes (épaisseur de l'arène < 2m) alors que dans les profils anciens (épaisseur >5m), les argiles et les limons proviennent des sables fins.

Les bilans isotitanes montrent que les profils d'altération sont constitués de matériel homogène. Le long de ces profils d'altération, le calcium et la silice sont les deux principaux éléments chimiques lessivés dans l'arène et dans le sol.

L'évolution de la composition minéralogique de la terre fine de bas en haut des profils d'altération est caractérisée par la diminution de la teneur en plagioclases de l'ordre de 10% en moyenne. Les orthoses ne subissent pas de modifications notables : leur teneur reste constante. En revanche, les teneurs en quartz et en micas blancs (séricites et muscovites) augmentent dans les horizons de surface. Il faut toutefois noter que ces évolutions sont, dans certains endroits du bassin, moins évidentes car les perturbations introduites par l'altération hydrothermale, peuvent masquer les évolutions dues à l'altération météorique.

Le suivi du rapport isotopique et de la teneur en strontium des limons fins et grossiers et des sables moyens a montré que :

- les minéraux riches en strontium radiogénique (muscovites et orthoses) se concentrent dans la fraction grossière (sable moyen); leur teneur augmente dans les horizons de surface ;
- les minéraux altérables (plagioclases) sont concentrés dans la fraction limoneuse ;
- les limons fins renferment la francolite (phosphate de strontium) en traces, et dont la teneur augmente dans les horizons de surface.

Le calcul des bilans isovolumiques des éléments chimiques a montré des pertes en silice équivalentes à celles calculées par les bilans hydrochimiques. Pour tous les autres éléments chimiques (les cations basiques en particulier) les pertes sont très faibles, très inférieures à celles données par les bilans

hydrochimiques. En utilisant la dynamique de libération de la silice, l'âge des profils d'altération a été estimé à 10000 ans sur 3 mètres d'épaisseur.

Le complexe d'échange de la terre fine des arènes est acide. L'aluminium échangeable domine les cations basiques (Ca, Mg, Na et K). L'acidité du complexe d'échange est étroitement liée aux propriétés hydrodynamiques de l'eau au sein des profils d'altération. Cette relation nous paraît déterminante bien qu'elle soit souvent absente de la littérature dans les discussions sur les évolutions des caractéristiques du complexe d'échange. On note également que la régénération en cations basiques (ici on a suivi le calcium) s'effectue de manière très faible dans les horizons de surface, alors qu'à la base des profils les quantités de calcium et de magnésium apportées au complexe d'échange sont plus importantes.

Les minéraux argileux présents dans le bassin versant du Strengbach sont essentiellement constitués d'intergrades alumineux. Ces minéraux gonflants, issus de la transformation des micas, contrôlent la mobilité de l'aluminium dans ce bassin. Cette transformation des micas est incomplète, elle reste au stade d'interstratifiés smectite-micas. Dans les conditions relativement basiques à la base de l'arène, les minéraux gonflants sont des interstratifiés smectite-chlorite alors que dans le sol, plus acide ce sont des smectites-illites. La kaolinite quant à elle ne se trouve qu'en traces. Ces minéraux argileux, particulièrement les minéraux "gonflants", peuvent donc constituer un potentiel de cations échangeables susceptibles de contrôler la chimie des eaux de surfaces.

Étude expérimentale de l'altération du granite et de son arène

Dans un premier temps, la macération du granite broyé dans de l'eau acidifiée, de l'eau distillée et dans des eaux naturellement acides (solution de sol et eau de source) a montré que :

- les processus d'altération sont précédés d'échanges entre les cations basiques de la roche et les protons de la solution à la surface des minéraux; de ce fait, l'acidité a un effet immédiat sur la libération des cations lors du premier contact entre la solution altérante et le granite. Ces réactions d'échanges sont très rapides et réversibles selon les cations ;
- ces processus d'échange sont observés dans le cas des surfaces fraîches mais également dans le cas des surfaces naturelles non perturbées ;
- la libération de la silice dans nos conditions expérimentales, est par contre peu dépendante de l'acidité initiale de la solution lors de cette macération puisque le stock de protons est neutralisé par les phénomènes d'échange entre les protons et les cations basiques du réseau cristallin ;
- l'aluminium, lorsqu'il est présent dans la solution altérante, est aussi rapidement échangé avec les cations à la surface des minéraux : son échange s'effectue de façon prioritaire par rapport aux protons.

Le calcul de la vitesse de dissolution du granite du Brézouard a été déterminé à partir de l'estimation de celle des plagioclases (suivi du pôle sodique). Du fait de la présence d'une microporosité très développée dans le granite broyé (0.72m²/g), surtout due à la présence de plagioclases microporeux, la vitesse de dissolution rapportée à la surface totale BET (1.17 m²/g) est 100 fois plus faible ($3.2\ 10^{-18}$ mole/m².s) que celle reportée dans la littérature. En revanche, la prise en compte de la surface calculée par le modèle géométrique sphérique, donne une vitesse de $3.2\ 10^{-16}$mole/m².s qui est sensiblement du même ordre de grandeur que celles de la littérature. Dans ce travail, on a montré que les incertitudes de calculs des vitesses de dissolution expérimentales sont surtout dues aux imprécisions dans la détermination des surfaces réactives et ceci est d'autant plus vrai que le matériel est microporeux. La concentration initiale de la solution altérante modifie peu la vitesse de dissolution des minéraux des plagioclases.

Ce problème de détermination de la surface réactive a également été rencontré dans l'estimation de la vitesse de dissolution de l'albite *in situ* : elle a été estimée à 3.210^{-19} mole/m².s en utilisant une surface géométrique (modèle sphérique) déduite de la composition granulométrique de la terre fine.

Au cours de cette expérimentation, nous avons pu mettre en évidence la formation de minéraux argileux gonflants identiques à ceux rencontrés dans le bassin versant du Strengbach. La transformation de ces argiles gonflantes s'effectue à partir des fines particules (<10µm) détachées des biotites et non directement sur les feuillets de celles-ci.

La comparaison expérimentale de la dynamique d'altération des différents faciès de granite, rencontrés dans ce bassin, a montré que la réserve en calcium et en magnésium mobilisée par altération du granite, est très faible. Le granite tectonisé et le granite ayant évolué par l'altération météorique ancienne libèrent plus de silice, de potassium et de sodium que le granite "sain". Le granite hydrothermalisé libère moins de sodium et de potassium du fait de la transformation des plagioclases et des orthoses en séricites

et quartz. D'autre part, les minéraux de l'arène granitique peu profonde libèrent plus d'éléments que ceux des arènes profondes. Cette différence de la dynamique d'altération entre les différents niveaux de l'arène granitique ou entre les différents faciès de granite est due à une différence entre les surfaces réactives selon le degré l'altération météorique ou hydrothermale.

Dans un deuxième temps, lors de la percolation de l'arène par une eau naturelle (solution de sol à -60 cm) on a pu constater que l'aluminium de la solution est retenu dans l'arène quelque soit le flux d'eau appliqué. En revanche, la silice est évacuée proportionnellement à l'intensité du flux d'eau. Le calcium est évacué en quantité très faible et indépendamment du flux; quant au sodium, au potassium et aux chlorures, ils sont surtout mobilisés par les flux d'eau très importants.

Simulation des processus d'altération

Pour simuler les processus d'altération dans le bassin versant du Strengbach, nous avons eu recours au modèle d'altération KINDIS couplé au strontium. Dans cette modélisation, la signature isotopique et la teneur en strontium ont été mesurées sur les minéraux séparés du granite du substratum. Cette simulation a été précédée d'une confrontation des résultats du modèle aux essais expérimentaux de la macération du granite broyé. On a ainsi pu mettre en évidence que :

- la surface de contact eau-roche est le paramètre fondamental qui contrôle l'évolution de la signature isotopique du strontium lors de la reconstitution de l'expérimentation ;
- la surface externe (surface BET moins surface microporeuse) est plus proche de la surface réactive réelle ;
- les processus d'échange à la surface de cristaux et leur réversibilité perturbent l'évolution géochimique due à la dissolution des minéraux et rendent plus difficile la description par la simulation de l'évolution des éléments chimique rencontrée dans l'expérimentation ;

Par la suite, le modèle KINDIS couplé au strontium a été utilisé pour reconstituer l'évolution géochimique des eaux de surface dans le bassin. Ainsi, la simulation de la dissolution des minéraux du profil d'altération par la pluie et les pluviolessivats, montre que la silice et le sodium des solutions de sol peuvent être décrits par des mélanges binaires entre l'eau acide de départ et une eau altérante théorique. En revanche, le strontium et le calcium ne peuvent pas être expliqués par un simple mélange binaire. Le complexe d'échange de la terre fine influence le comportement géochimique de ces deux éléments. De ce fait, le rapport isotopique du strontium des eaux de solutions de sol est perturbé par les processus d'échange lors de leur transit à travers le sol. Cette perturbation a également été observée dans le cas de la reconstitution des eaux de sources et du ruisseau par une simulation de la dissolution de l'arène granitique par une eau de sol à -60 cm. Néanmoins, en utilisant le sodium et la silice, qui semblent être moins perturbés par les processus d'échange, on a pu montrer que les eaux de ruisseau correspondent à un mélange d'environ 95% de solutions de sol et de 5% d'eau d'altération. Ces eaux auraient un temps de résidence de l'ordre du jour en période de crue et de l'ordre du mois en période d'étiage.

Utilisation du strontium pour tracer les processus d'altération et d'échange

Dans cette étude, en prenant conscience de l'effet perturbateur de l'apport du complexe d'échange au traçage géochimique des processus d'altération, nous avons eu recours à une méthode de calcul de mélanges binaires basée sur la détermination du paramètre $\Delta^{87}Sr$ défini par MILLER et al. (1993). Ainsi, on a pu différencier et quantifier le strontium d'origine atmosphérique et celui qui provient de l'altération. Cette méthode présente une difficulté majeure qui est la détermination du pôle "altération". Nous avons apporté une solution originale à ce problème, par l'estimation de ce pôle "altération" par le modèle KINDIS.

L'utilisation du $\Delta^{87}Sr$ dans ce bassin du Strengbach a montré que:

- le complexe d'échange *sensu stricto* présente un rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ très proche de celui des apports atmosphériques (pluviolessivats) 0.7144993±6 : ce strontium est à 90% d'origine atmosphérique. En revanche, le complexe d'échange de l'arène (2m de profondeur) reflète plutôt un rapport isotopique voisin de celui des plagioclases; ce rapport est très proche du pôle l'altération déterminé

par le modèle : il est de 0.735765±6. Ce strontium ne contient que 11% de strontium d'origine atmosphérique.

- les solutions de sol correspondent à des mélanges très variables présentant 40 à 70 % de strontium d'origine atmosphérique; les sources présentent une proportion de strontium d'origine atmosphérique d'environ 70%.

- dans le ruisseau, le strontium exporté à l'exutoire est à 75% d'origine atmosphérique, il proviendrait surtout de la désaturation du complexe d'échange des profils d'altération jusqu'à 1m de profondeur.

En utilisant ces résultats, le bilan du strontium du bassin montre que les trois-quarts du strontium exportés par le ruisseau du Strengbach proviennent de la désaturation du complexe d'échange, seul un quart peut être attribué à l'altération des minéraux; par analogie de comportement, le calcium est présent dans les mêmes proportions. Le complexe d'échange du bassin est loin de l'état stationnaire au moins pour ces deux éléments chimiques : le strontium et le calcium.

Dynamique d'altération du granite du Brézouard dans le bassin du Strengbach

Afin de contrôler l'effet des dépôts atmosphériques acides sur la dynamique d'altération du granite, on a calculé à partir des bilans hydrochimiques, les vitesses d'altération des différents minéraux du granite. On s'est intéressé essentiellement à la vitesse d'altération des plagioclases représentés ici par le pôle sodique. On constate que la vitesse d'altération des plagioclases dans ce bassin comparée à celle de la littérature est positivement et linéairement liée à l'augmentation de la lame d'eau précipitée. Cette corrélation montre qu'une part non négligeable du sodium, classiquement attribuée aux processus d'altération *sensu stricto*, proviendrait en fait de la désaturation du complexe d'échange.

Enfin, la modélisation de la dynamique d'altération par le modèle PROFILE a permis de confirmer les résultats obtenus par les bilans isovolumiques le long des profils d'altération à savoir que le granite du Brézouard du bassin versant du Strengbach ne peut pas libérer par simple altération, les quantités de cations basiques drainés hors du bassin. Une désaturation du complexe d'échange, mise évidence par les isotopes de strontium, est en partie responsable de la neutralisation des protons dans l'arène et par voie de conséquence de la mobilisation des cations basiques mesurée par les bilans hydrochimiques.

L'hypothèse de l'état géochimique stationnaire du bassin versant du Strengbach est loin d'être vérifiée. Dans le cas de ce bassin, les réserves en cations mobilisées ne peuvent pas être expliquées en totalité par l'altération des roches. Contrairement à ce qui est parfois suggéré dans le littérature, l'altération des minéraux en traces (ici l'apatite peu altérable, absence de la calcite) ne peut pas expliquer cet excès d'éléments mobilisés.

Perspectives

Dans cette étude, l'utilisation du strontium s'est avérée déterminante pour la compréhension et la distinction entre les processus d'échange et d'altération. Toutefois, une étude plus détaillée du suivi du strontium dans le bassin s'avère indispensable, en particulier pour les signatures du strontium de la végétation.

D'autre part, on a montré que certaines incompréhensions dans les processus d'altération proviennent du manque d'information sur le fonctionnement hydrodynamique de ce bassin. Dans l'immédiat, il serait important d'utiliser des traceurs géochimiques pour étudier les propriétés hydrodynamiques et en particulier les types de circulations d'eau et le temps de résidence de ces eaux.

L'utilisation du modèle KINDIS pour retracer les processus d'altération météorique doit tenir compte des formations des minéraux secondaires par la transformation des minéraux phyllosilicatés. D'autre part, une nouvelle équation de dissolution des plagioclases prenant en compte les deux pôles (calcique et sodique) dans une seule équation de dissolution nous semble essentielle.

Pour compléter l'étude expérimentale de dissolution, des expérimentations en système ouvert (percolation) du granite broyé ou des minéraux séparés reste à réaliser. Afin de caractériser les phénomènes d'échange, une étude la cinétique de ces réactions d'échanges est à prévoir.

Il reste aussi le problème lié aux estimations des surfaces réactives qu'il faudrait mieux étudier étant donné son importance dans les processus d'altération expérimentale ou *in situ*. En particulier, l'évolution

de la surface externe et de la surface microporeuse lors de la dissolution reste à étudier au cours de l'expérimentation par des mesures de BET du granite à des temps d'interaction croissants. Ceci devrait aider à mieux comprendre et prendre en compte les surfaces réactives des différents minéraux au sein des profils d'altération. A terme, c'est une modélisation couplée (transport + réaction) qui devrait permettre de prévoir l'évolution géochimique de ce type de bassin. Ceci est prévu en utilisant le modèle KIRMAT développé au Centre de Géochimie de la Surface (thèse F. GÉRARD, en cours).

Cette étude a montré que la compréhension des processus d'altération météorique dans les bassins versants ne peut progresser sans une étude couplée des caractéristiques géochimiques des eaux de surfaces et des caractéristiques physiques et chimiques du matériel avec lequel elles interagissent. De plus, la combinaison des études de terrain et des études expérimentales est indispensable pour aboutir à une modélisation réaliste des processus d'altération météorique dans les bassins versants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ÅBERG G. (1995) - The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water, Air and soil Pollution*, 79, 309-322.

ÅBERG G. et WICKMAN T. (1987) - Variations of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in water from streams discharging into Bothnian Bay, Baltic Sea. *Nordic Hydrology*, 18, p. 33-42.

ÅBERG G., GUNNAR J. et HAMILTON J.(1989) - Weathering rates and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios : an isotopic approch. *J. of Hydrology*, 109, p. 65-78.

ÅBERG G., JACKS G., WICKMAN T., et HAMILTON P.J. (1990) - Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. *CATENA*, 17, p. 1-11.

ACKER, J.G. et BRICKER, O. P. (1992) - The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 56; p. 3073-3092.

ADAMS D.F, FRAWELL M., PACK M. ET ROBINSON E. (1980) - Estimates of natural sulfur source strengths. In : Atmospheric Deposition : Environmental Impact and Health Effects. D.S. Shriner, C.R. Richmond et S.E. Lindberg (eds.). Ann. Arbor Science, MI, p. 34-35.

ADRIANO D.C. et HAVAS M. (1989) - Advances in Environmental Science. Acidic Precipitation : Case Studies, Spinger-Verlag, New York,. 311 p.

AFIFI A. A., BRICKER O. P. et CHEMERYS J. C. (1985) - Experimental chemical weathering of various bedrock types at different pH-values. 1. Sandstone and granite. *Chemical Geology*, 49, p. 87-113.

ALVETEG M., WARFVINGE P. et Sverdrup H. (1993) - PROFILE 3.1, user's guidance for the Apple Macintosh version. 29 p.

AMOURIC M. et OLIVES J. (1991) - Illitisation of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy . *European Journal of Mineralogy*, 3, p. 831-835.

AMRHEIN C et SUAREZ D. L. (1992) - Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 1815-1826.

ANBEECK C. (1992a) - The dependence of dissolution rates on grain size for some fresh and weathered feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 357-3970.

ANBEECK C. (1992b) - Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 1461-1469.

ANBEEK C., BREEMEN N . V., MEIJER E. L., et PLAS L. V. (1994) - The dissolution of naturally weathered feldspar and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, p. 4601-4613.

AOUDJIT H. (1993) - Genèse, cristallochimie, organisation et propriétés physico-chimiques des argiles des sols et des arènes développées sur roches cristallines (France). Apport de la microscopie électronique analytique. Thèse de doctorat de l'Université de Pierre Marie Curie de Paris 6. 190 p.

AROCENA J.M., PAWLUK S. et DUDAS M.J. (1993) - Sericites in feldspars as source of 2:1 phyllosilicates in selected sandy soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, p. 1634-1640.

AZAËL S., (1990) - Structure des peuplements dans le petit bassin forestier du Stregbach à Aubure. *Memoire de DEA* de Biologie Végétale et Forestier, CEREG/ULP, ENGREF Nancy, 100 p.

BAILEY S.W. et collaborateurs (1986) - Repport of AIPEA nomenctlature committee (illite-glauconite-volkonskoite). Supplémnet a AIPEA Nesletter 2, février 1986.

BAILEY S.W., BRINDLEY G.W., FANNING D.S., KODMA H. et MARTIN R.T. (1984) - Report of the clay minerals society nomenclature committee for 1982 and 1983. *Clays and Clay Minerals*, 32, 3, p. 239-240.

BAIN D. C., MELLOR A. et WILSON M. J. (1990) - Nature and origin of an aluminous varmiculitic weathering product in acid soils from upland catchments in Scotland. *Clay Minerals*, 25, p. 467-475.

BAIN D.C et BACON J.R. (1994) - Strontium isotopes as indicatorsof mineral weathering in catchments. *Catena*, 22, p.201-214.

BAIN D.C. et FRASER A.R. (1994) - An unusually interlayered clay mineral from the eluvial horizon of a humus-iron podzol. *Clay Minerals*, 29, p. 69-76.

BAIN D.C., MELLOR A., Robertson-Rintoul M.S.E. et Buckland S.T. (1993) - Variation in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma*, 57, p.275-293.

BAISE D. (1980) - Granulométrie et hétérogénéité des profils, Application aux planosols de champagne humide (France). *Science du sol*, 2, p. 83-112.

BALTTER C.L., ROBERSON H.E. et THOMPSON G.R. (1973)- Regularly intretsratified chlorite-dioctaedral smectite in dike-intuded, Montana. *Clays ans Caly Minerals*, 21, p. 207-212.

BANFIELD J.F. et BARKER W.W. (1994) - Direct observation of reactant interfaces formed in natural weathering of exsolved, defective amphibole to smectite/ evidence for episodic, isovolumetric reactions involving structural inheritance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, p. 1419-1429.

BANFIELD J.F. et EGGLETON R.A. (1990) - Analytical transmission electron microscope studies of plagioclases, muscovite and k-feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, 38, p. 77-89.

BANFIELED J.F. et EGGLETON R. (1988) - Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays and Clay Minerals*, 36, p. 47-60.

BARNES H. L. (1993) - The evaluation of rates of heterogeneous hydrothermal reactions. *Proceeding of 4th international symposium of hydrothermal reactions* (eds. CRENEY et CATHELINEAU). Nancy, 4th ISHR- 31 August- 3september 1993, p. 11-14.

BARONNET A. (1992) - Polytimpysm and stacking disorder. *Mineralogical Society of American Reviews in Mineralogy*, 27, p. 231-288.

BARTOLI F., GURY M., JEANROY R., et ROUILLER J. (1986) - relations entre les charges de surfaces et les constituants des sols podzoliques et brunifiés Vosgiens. *Science du Sol*, 24, p. 257-268.

BEN BACCAR M., FRITZ B. and MADÉ B. (1993) - Diagenetic albitization of plagioclase and K-feldspar. Thermodynamic and kinetic modelling. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, p. 1100-1109.

BERNER R. A. et Holdren, G. (1977) - Mechanism of feldspar weathering: Some observation evidence, *Geology*, 5, p. 369-372.

BERNER R. A., HOLDREN J. G. R. et SCHOTT J. (1985) - Protective surface layers on dissolving silicates- Comment on the paper "Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with fluidized bed rector" by Chou an Wollast In: Geochimica Cosmochimica Acta, 48, p. 2205-2217 (1984). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, p. 1657-1658.

BINKLEY D., DRISCOLL C.T., ALLEN H.L., SCHOENEBERGER P; et MCAVOY D. (1989) - Acidic Deposition and Forest soils : Context and case studies in the South-eastern United States. Ecological Studies 72. Spring-Verlag, New York, 149 p.

BIRON P. (1994) - Le cycle de l'eau en forêt de moyenne montagne: Flux de sève et bilans hydriques stationnels (bassin versant du Strengbach a Aubure-Hautes Vosges); *Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur*, Strasbourg I, 244 p.

BLUM A. E. et LASAGA A C. (1991) - The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, p. 2193-2201.

BLUM A. E. et LASAGA A. C. (1987) - Monte carlo simulations of surface reaction rate laws. In: *Aquatic surface chemistry* (eds. STUMM), p.255-292.

BLUM A. E. et LASAGA A. C. (1988) - Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331, p. 431-433.

BLUM J.D et EREL Y. (1995) - A silicate Weathering mechanism linking increases in marine $^{87}Sr/^{86}Sr$ with global glaciation. *Nature*, 373, p. 415-418.

BLUM J.D., EREL Y. et BROWN K. (1994) - $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of Sierra Nevada streamwaters : Implications for relative mineral weathering rates. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, p. 5019-5025.

BOLAN N.S., SYERS J.K., and SUMMER M.E. (1993) - Calcium-induced sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, p. 691-696.

BONHOMME M. (1967) - Âges radiométriques de quelques granites des Vosges moyennes. *Bull. Carte géol. Als. Lorr.*, 20, p. 101-106.

BONHOMME M.G., THUIZAT R., PINAULT Y., CLAUER N., WENDLING A. & WINKLER R. (1975) - Méthode de datation Potassium-Argon. Appareillage et technique. *Note technique, Inst. Géol., Strasbourg*, 3, 53 p.

BONNEAU M., DAMBRINE E., NYS C. et RANGER J. (1991) - Apports acides et cycles des cations dans les pessières du nord-est de la France. Intérêt des bilans saisonniers. *Science du Sol*, 29, p. 125-145.

BORMANN F.H. (1985) - Air pollution stress on forest: An ecosystem perspective. Bio-Science, 35, p. 434-441.

BOTTERO Y. et BERSILLON J. (1989) - Aluminium and iron (III) chemistry. Some implication for organic substances removal. In: J. Suffet and P. Mac Carthy (Editors), Aquatic Humic Substances. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p. 425-442.

BOUABID R., BADRAOUI M. and BLOOM P.R. (1991) - Potassium fixation and charge characteristics of soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, p. 1493-1498.

BOURGEON G. (1991) - Les sols rouges de l'Inde péninsulaire méridionale : pédogenèse fersiallitique sur socle cristallin en milieu tropical. *Thèse de l'Université de Paris 6*, 269 p.

BOWEN N.L. (1928) - The evolution of the igneous rocks. Princeton Unv. Press, Princeton, New Jersey.

BRAGA M. S., NUNES J. E., PAQUET H. et MILLOT G. (1989) - Essai sur les arènes de l'Europe atlantique. Zonalité climatique. Place de l'arénisation parmi les grand systèmes mondiaux d'altération météorique. *C. R. Acad. Sci.* Paris, t. 309, Série II, p.1955-1962.

BRANET R.L. and KERRICH R. (1980) - Stress corrosion cracking of biotite and feldspar. *Nature*, 283, p. 185-187.

BRANTLEY S.L. (1992) - Kinetics of dissolution and precipitation -experimental and field results. In *Water-Rock Interaction*, eds. Kharaka et Maest, Balkema, Rotterdam, p. 3-6.

BRANTLEY S.L., BLAI A.C., CREMEENS D.L., MACINNIS I. et DARMODY R.G. (1993) - Naturale etching rates of feldspar and hornblende. *Aquatic Science*, 55, p. 262-272.

BRASS G. (1975) - The effect of weathering on the distribution of strontium isotopes in weathering profiles. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 39, p. 1647-1653.

BRENDLE T. (1992) - Caractérisation hydrodynamique des formations superficièlles du bassin versant du Strengbach. *Mémoire de maîtrise*, université de Louis Pasteur U.F.R. de Geography, Strasbourg I.

BRICKER O.P. et RICE K. (1989) - Acidic deposition to streams. *Environ. Sci. Technol.*, 23, p. 379-385.

BRIMAHMALL G.H et DIETRICH W.E. (1987) - Constitutive mass balance between chemical composition, volume, density, porosity and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, p. 567-587.

Brindley G.W. et Brown G. (eds) (1980) - Crrystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. M%inerlagical Society N°5, 495 p.

BROWN A.D. (1993) - Silica weathering and base cation export in granitic watersheds, Sierra Nevada, California, USA. *Chemical Geology*, 107, p. 281-283.

BROWN A.D. et LUND L.J. (1991) - Kinetics of weathering in soils from a subalpine watershed. *Soil Sci. Am. J.*, 55, p. 1767-1773.

BROWN D.J.I. (1983) - Effect of calcium and aluminium concentrations on the survival of brown trout (Salmo Tratta at low pH. Bulletin of Environmental Contamination and toxicity, 30, p. 582-583.

BROWN G. (1953) - A semi-micro method preparation of clays for X-ray study. *Journal of Soil Science*, 4, p. 229-232.

BROWN G. (1961) - Identification and crystal Structure of clay minerals (G. Brown eds.) Mineralogical Society, London.

BRUNUERE S., EMMET P. H. et TELLER E. (1938) - Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. *Chemical Society*, 60, 309-319.

BUSENBERG E. et CLEMENCY C.V. (1976) - The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, p. 41-49.

CAHN, 1991 ****

CAILLÈRE S., HENIN S. et RAUTUREAU M. (1982) - Minéralogie des argiles, II, classification et nomenclature. Masson, Paris, 189p.

CAILLÈRE S; HÉNIN S; (1963) - Minéralogie des argiles. Masson et Cie eds., 355 p.

CALVO A. R. et MACIAS F. (1993) - Influence of geological materiel in the composition of surface waters of galicia (NW Spain). Genesis of clay minerals. *Clay Minerals*, 28, p. 285-296.

CASEY W. H., BANFIELD J. F., WETRICH H. R. et MCLAUGHLIN (1993a) - What do dissolution experiments tell us about natural weathering. *CHEMICAL GEOLOGY*, 105, p. 1-15.

CASEY W. H., WESTRICH H. R., BANFIELD J. .F, FERRUZZI G. et ARNOLDS G. W. (1993b) - Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature*, 366, p. 253-255.

CASEY W. H., WESTRICH H. R., MASSIS T., BANFIELD J. F. et ARNOLDS G. W. (1989) - The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chemical Geology*, 78, p. 205-218.

CHAMPNESS P.E., Cliff G. et Lorimer G.W. (1982) - Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals. *Ultramicroscopy*, 8, p.121-132.

CHATIN F. (1992) - Comportement des éléments au cours des crues : le bassin versant du Strengbach a Aubure (Vosges). *Rapport de maîtrise*, Université Louis pasteurs de Strasbourg.

CHAUDHURI S. BROEDEL V. et CLAUER N. (1987) - Strontium isotopic evolution of oil-field waters from carbonate reservoir rocks in Bindley field, central Kansas, U.S.A. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, p. 45-53.

CHAUDHURI S. et CLAUER N. (1992) Signatures of radiogenic isotopes in deep subsurface waters in continents. In Isotopic Signatures and Sedimentary Records, eds. N; Clauer et S. Chaudhuri, Springer-Verlag, p. 497-529.

CHEVALIER Y. et BECH J. (1990) - Weathering of granitoid rocks of W; Mediterranean areas; some examples of Provence (France) and of Catalonia (Spain). *Chemical Geology*, 84, p. 63-67.

CHOU L. et WOLLAST R. (1985) - Steady state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *A. J. Sic.* 258, p. 963-993.

CLAUER N. et TARDY Y. (1971) - Distinction par la composition isotopique du strontium contenue dans les carbonates, entre le milieu continental des vieux socles cristallins et le milieu marin. *C.R. Acad. Sci.* Paris, 273, p. 2191-2194.

CLAUER N., FRAPE S.K et FRITZ B. (1989) - Calcite veins of the Stripa granite (Sweden) as records of the origin of the groundwater's and their interactions with the granitic body. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53, p. 1777-1781.

CLAYTON J.L., KENNEDY D.A. et NAGEL T. (1991) - Soil response to acidic deposition, Wind river Mountains, Wyoming: I. Soil properties. *Soil Sci. Am. J.*, 55, p. 1427-1433.

CLAYTON J.L., KENNEDY D.A. et NAGEL T. (1991) - Soil response to acidic deposition, Wind river Mountains, Wyoming: II. Column leaching studies. *Soil Sci. Am. J.*, 55, p. 1433-1439.

CLEAVE E.T., GODFREY A.E. et BRICKER O. (1970) - Geaochemical balance of smell watershed and its geomorphic implications. Geological Society of America Bulltin, 81, p. 3015-3032.

COLIN, F., ALRÇON, C et VIEILLARD, P. (1993) - Zircon: an immobile index in soils ?. *Chemical Geology*, 107, p. 273-276.

COLLERSON K.D., ULLMAN W.J. et TORGERSEN T; (1989) - Groundwater's with unradiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in the Great Artesian Basin, Australia. *Geology*, 16, p. 59-63.

COLMAN, S. M. and DETHIER, D. P. (eds.) (1986) - Rates of chemical Weathering of Rocks and Minerals, Academic Press, San Diego, 603 p.

COOPER D.M., MORRIS E.M. et SMITH C.J. (1987) - Precipitation and stream water chemistry in a subarctic Scottish catchment. *J. hydrology*, 93, p. 221-240.

CORNAN C.S., Wlaker W.J. et Bloom P.R. (1986) - Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters. Nature, 324, p. 140-143.

CORRENS C.W. (1961) - The experimental chemical weathering of silicates. *Clay Min. Bull.*, 26, p. 249-265.

COSBY B.J., HORNBERGER J.M., GALLOWAY J.N. and WRIGHT R.F. (1985) - Modelling of the effects of acidic deposition: assessment of a lumped-parameter model of soil water and stream water chemistry. *Water Resour. Res.*, 21, p. 51-63.

CRESSERET M.S., EDWARDS A.C., INGRAM S., SKIBA et PEIRSON-SMITH T. (1986) - Soil-acid deposition interactions and their effects on geochemical weathering rates in British uplands. *Journal of the Geological Society*, London, 143, p. 649-658.

DAHIRE, M. (1988) - Granite et Leucogranite peralumineux du Brézouard et du Bilstein (Vosges moyennes): caractères pétrographiques, géochimiques et minéralogiques. *Thèse de 3ème cycle.*, Université Nancy I, 158 p.

DAMBRINE E., RANGER J., POLLIER B., BONNEAU M., GRANIER A., Lu P., PORBST A., VIVILLE D., BIRON P., GARBAYE J. et DEVEVRE O. (1992) - Influence of various stresses on Ca and Mg nutrition of a spruce stand developed on acidic soil. In : Teller A., Mathy P. and Jeffers (Eds), Responses of forest ecosystems to environmental changes, Elsevier Applied Science, London and New York. Proceedings of the first european symposium on terrestrial ecosystems: Forest and Woodlands, 18-22 May, Firenze, Italy, 465-472.

DAMBRINE E., ULRICH E., CENAC P., DURAND P., GAUQUELIN T., MIRABEL P. NYS C., PROBST A., RANGER J., et ZEPHORIS M. (1995)- Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. In : Landmann G., Bonneau M., (eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York. 461p., 177-199 (in press)

DASCH E.J. (1969) - Strontium isotopes in weathering profiles, Deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 33, p. 1521-1552.

DAVID C., DAROT M. et JEANNETTE D. (1993) - Pore structures and transport properties of sandstone. *Transport in Porous Media*, v. 11, p. 161-177.

DAVID C., GUEGEN Y., and PAMPOUKIS G. (1990) - Effective medium theory and network theory applied to the transport properties of rock. *J. Geophys. Res.* B, 95, 5, p. 6993-7005.

DAVID M.B. et DRISCOLL C.T. (1984) - Aluminium speciation and equilibria in soil solutions of Haplorthod in the Adirondack Mountains, New York,. Geoderma, 33, p. 297.

DEJOU J., GUYOT J. et ROBERT M. (1977) - Évolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées. INRA éd., 463 p.

DEMOLON A. et BASTISSE E.M; (1938) - Genèse des coloides argileux dans l'altération du granite en case lysimétriques. *Ann. Agrn.* 6, 803-811.

DEPAOLO D.J. et IGRAM B.L. (1985), *Science*, 227, p.938-941.

DEVIDAL J. L., DANDURAND J. L. et SCHOTT J. (1992) - Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite as a function of chemical affinity (t=150°C, pH=2 and 7.8). In: *Water Rock Interaction* (eds. KHARAKA et MAEST), Blakema, Rotterdam, p. 93-96.

DOUGLAS L.A.(1982) - Smectites in acidic soils. International clay conference. Ed. Van Olphen H. et Veniale F. *Developments in sediementology*, Elsiver, 35, p. 635-640.

DREVER J.I et FINLEY J.B. (1993) - Weathering and pedogensis at the watershed scale: high-elevation catchments in siliocate terrains. *Chemical Geology*, 107, p. 289-291.

DREVER J.I. (1994) - The influence of plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, p. 2325-2332.

DREVER J.I. et ZOBRIST J. (1992) - Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, 3209-3216.

DUCHAUFOUR P. (1964) - Précis de pédologie. Masson edii., Paris, 2° édition.

DUCHAUFOUR P. et SOUCHIER B. (1968) - Note sur la migration sélective des de l'aluminium dans les sols crypotopodzoliques. C.R. Acad. Sci. Paris, 266, p. 204-206.

DUPLAY (1982) - Populations de monoparticules d'argiles. Analyses chimique par microsonde électronique. Thèse de 3ème cycle Univ. Stracbourg, 110 p.

DUPLAY J. (1989)- Géochimie des argiles et géothermométrie des populations monominérales des particules. *Sci. Géol. Mém.*, 82, 190 p.

EGACHIRA K. et IWASHITA S. (1992) - Transformation of mica to high-charge smectite depending on the particle size, in a yellow-brown soil of China. *Clay Science*, 8, p.211-220.

EGASHIRA K. (1992) - An interstratified Kaolin/vermiculite-like mineral found in the clayslate layer of the Tochinoki lansdslide, Kochi. *Clay Science*, 8, p. 233-239.

EGGLETON R. A. and BUSECK P. R. (1980) - High resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays and Clay minerals*, 28, p.173-178.

EISENKOPF A.L. (1983) - Évolution des minéraux phylliteux dans les fissures des cailloux des sols acides développés sur roches cristallines des Vosges. *D.E.A. de biologie et Physiologie Végétale*, Option Pédologie, E.N.S.G. Nancy.

EL GH'MARI A. (1991) - Caractérisation de la liaison normale entre une hydroxyapatite et les sel d'acide gras. *D.E.A. de Geosciences de l'Environnement*, INPL Vandoeuvre-Les-Nancy. 29 p.

EL GH'MARI A. PROBST A. LARQUÉ P. et FRITZ B. (1995) - The influence of primary and secondary minerals on the surface water chemistry as detected in field study of small granitic catchment submitted to acidic atmospheric inputs. *5th International Conference on Acidic Deposition*, Gothenburg, Sweden, 26-30 June.

EL GH'MARI A. PROBST A., J. FISHTER et FRITZ B. (1994) - Etat de la réserve minéral d'un bassin versant soumis aux précipitation atmosphériques acides. *15° Rencontre des Sciences de Terre*, Nancy, 26-28 Avril, (poster).

EL GH'MARI A., PROBST A. and JEANNETTE D. (1993) - Estimate of primary minerals weathering in a granitic basin (Vosges mountains, France). Proceedings of *Biogeomon* Symposium on Ecosystem Behaviour: Evaluation of Integrated Monitoring in Small Catchments, Prague, 18-21 September 1993, p. 74-75.

EL GH'MARI A., PROBST A., LARQUÉ P. et FRITZ B. (1992) - Étude géochimique de l'altération d'un granite des Vosges par les pluies acides : apport de la microscopie électronique à l'étude pétrographique du granite *Journée Rencontre de 'Jeunes Microscopistes'* du Consortium de Microscopie Électronique, Université Luis Pasteur, Strasbourg, 10 Décembre 1992 (poster).

ELIAS R.W., HIRAO Y. et PETTERSON C.C. (1982) - The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient parthways by atmosphéric inputs of industrial lead. *Géochimica Cosmochimica Acta*, 46, p.2561-2580.

ERIKSON E., KARLTUN E. et LUNDMARK J.E. (1992) - Acidification of forest soils in Sweden. *Ambio*, 21, p.150-154.

ESPIAU P. et PERONEL A. (1976) - L'acidité d'échange dans les sols; Methode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. *Science du Soil*, 3, p. 161-175.

EVANGELOU V.P., WANG J. et PHILIPS R.E. (1994) - New developments and perspectives on soil potassium quantity/intensity relationships. *Advances in Agronomy*, 52, p. 173-227.

EVANS C.V. et BOTHNER W.A. (1993) - Genesis of altered Conway granite (grus) in New Hamsphire, USA. *Geoderma*, 58, p. 201-218.

FAURE G. (1986) - Principles in isotope geology. 2nd edition. J. Wiley et Sons, New York, Chisester, 589 p.

FEGER K.H., BRAHMER G. et ZÖTTL H.W. (1990) - Element budgets of two contrasting calchments in the Black forest (Federal Republic of Germany). *Journal of hydrology*, 109, p. 351-368.

FICHTER C., (1993) Importance des propriétés pétrophysiques et des interactions physico-chimiques dans l'hydrofugation des roches par des silicones. *Thèse de doctorat* de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, 205 p.

FLUCK P., (1984a) - Gneiss. *l'Encyclopédie de l'Alsace*, 6, p. 3491-3495.

FLUCK P., (1984b) - Granite. *l'Encyclopédie de l'Alsace*, 6, p. 3457-3465.

FORDHAM A.W. (1990) - Formation of trioctaedral illite from biotite in a soil profile over granite gneiss: *Clay Minerals*, 38, p. 187-195.

FRANKLYN M.T., MCNUTT R.H., KIMINENI D.C., GASCOYNE M., et FRAPE S.K. (1991) - Groundwater $^{87}Sr/^{86}Sr$ values in the Eye-Dashwa Lakes pluton , Canada : Evidence for plagioclase-water reaction. *Isotope Geoscience*, 12, p. 111-122.

FRITZ B. (1975) - Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci. Geol. Mem.* 41, 152 p.

FRITZ B. (1981) - Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci. Geol. Mem.* n 65, 197 p.

FRITZ B. (1985) - Multicomponents solid solutions for clay minerals and computer modelling of weathering processes. In: The chemistry of weathering, J.I. Drever ed. Rieldel Publishing Co., Nato ASI series, 149, p. 19-34.

FRITZ B., CLAUER N. et KAM M. (1987) - Strontium isotopic data and geochemical calculations as indicators for the origin of saline waters in crystalline rocks. In saline Waters and Gases in Crystalline Rocks, eds. P. Fritz et S.K. Frape; *Geol. Assoc. Canada Spec.* Paper 33, p. 121-126.

FRITZ B., CLAUER N., et JEANNETTE D. (1982) - Étude géochimique et pétrographique des dépôts hydrothermaux de quartz, fluorine et calcite le long de fractures dans le granite de Plombières-les Bains (Vosges, France). *Bulletin du BRGM*, 2, section II, N° 4, p. 383-392.

FRITZ B., RICHARD L. et MACNUTT R.H. (1992) - Geochemical modelling of Sr isotopic signatures in the interaction between granitic rocks and natiral solutions. In *Water-Rock Interaction*, eds. Kharaka et Maest, Balkema, Rotterdam, p. 927-930.

FROGNER T (1990) - The effect of acidic deposition on cation fluxes in artificially acidified catchments in western Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, p. 769-780.

FULLER R.D., DAVID M.B. et DRISCOLL C.T. (1985) - Sulfates adsorption relationships in forest spodosols of the north-eastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, p. 1034-1040.

FURRE G. et STUMM W. (1983) - The role of surface coordination in the dissolution of d-Al_2O_3 in dilute acids. *Chimica*, 37, p. 338-341.

GAC J.Y. (1968) - Les altérations de quelques roches cristallines des Vosges. Études minéralogique et géochimique. *Thèse 3° Cycle*, Strasbourg, 77 p.

GARRELS R. (1984) - Montmorillonite/illite stability diagrams. Clays and Clays Minerals, 32, p. 161-166.

GARRELS R.M. et HOWARD P. (1959) - Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays and clay Minerals*, 6, p. 68-88.

GARRELS, R.M. et MACKENZIE, F.T. (1967) - Origin of the chemical compositions of some springs and lakes, in equilibrium concepts in natural water systems: Washington D.C. *American Chemical Society*, p. 222-242.

GASTON L.A., et SELIM H.M. (1990) - Predicting cation mobility in montmorillonitic media based on exchange selectivities of montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, p. 1525-1530.

Gérard F. (1996) - Introduction d'un terme de débit dans le modèle KINDIS : le modèle géochimique KIRMAT. *Thèse de l'université* de Louis Pasteur (à paraître).

GERKE J. (1994) - Aluminium complexation by humic substances and aluminium species in the soil solution. *Geoderma*, 63, p. 165-175.

GHABRU S.K., MERMUT A.R. et ARNAUD R.J. (1987) - The nature of Weathered Biotite in Sand-Sized Fractions of Gray Luviosils (Boralfs) in Saskatchewan, Canada. *Geoderma*, 40, p. 65-82.

GIOVANOLI R., SCHNOOR J.L., Sigg L., STUMM W., ZOBRIST J. (1988): Chemical weathering of crystalline rocks in the catchment area of acidic Ticino lakes, Switzerland. - *Clay and Clay Minerals*, 36, p. 524-529.

GOLDICH S. (1938) - A study in rock weathering , *Journal of geology*, 46, p.17-58.

GONI J., RAGOT J.P. et SIMA A. (1969) - Méthodes d'étude du champs microfissural des minéraux et des roches et possibilités d'application en géologie. *Bulletin du B.R.G.M.* (deuxième série) Section II, n° 4, p. 51-92.

GORZAWSKI H., FONTBOTÉ L., SUREAU J.F., et CALVEZ J.Y. (1989) - Strontium isotope trends during daigenesis in ore-bearing carbonate basins. *Geol. Rundsch.*, 78, p. 269-290.

GRANT W.H. (1969) - Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clays and clay Minerals*, 17 p. 151-155.

GRANTZ A. J. et BRID P. (1993) - Quartz dissolution theory of rough and smooth surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, p. 977-989.

GRAUSTEIN W.C. (1989) - $^{87}SR/^{86}Sr$ ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems. In Stable Isotopes in Ecological Research, eds. Rundel P.W. Ehleringer J.R. et Nagy K.A.. p. 941-512.

GRESENS, R.L. (1976) - Composition volume relations of metasomatism. *Chemical Geology*, 2, p. 47-65.

GRIFFAULT L. (1987) - Bilan des transferts de matière (majeurs et traces) au cours des altérations hydrothermales des granites. Exemple du granite de Ballon d'Alsace (Vosges méridionales). *Thèse de l'université* de Poitiers, 131 p.

GRIM R.E. (1953) - Clay Minerlaogy. Mac Gran Hill, N°4, 384 p.

GRINSVEN J.M. et RIEMSDIJK W.H. (1992) - Evaluation of batch and column techniques to measure weathering rates in soils. *Geoderma*, 52, p. 41-57.

GUY C et SCHOTT J. (1989) - Mutlisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology*, 78, p. 181-204.

HAMMECKER C., (1993) Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en oeuvre. *Thèse de doctorat de l'université* Louis Pasteur, Strasbourg, 250 p.

HAMMECKER C., METRZ J.D., FISHER C. et JEANNETTE D. (1993) - A geometric model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rock. *Transport in Porous Media*, v. 12, p. 125-141.

HARISON, J.B., (1993) - The catamorphism of igneous rock under humid tropical conditions. *Imp. Bur. Soil Sc.* Harpenden, 79 p.

HATTON A., RANGER J., ROBERT M., NYS C. et BONNAUD P. (1987) - Weathering of a mica introduced into four acidic forest soils. *Journal of Soil Science*, 38, p. 179-190.

HAUHS M. et WRIGHT R.F. (1986) - Regional pattern of acid deposition and forest decline along a cross section through Europe. Water, Air, and Soil Pollution, 31, p. 463-474.

HEDIN L.O., GRANAT L., LIKENS G.E., BUISHAUD T.A., GALLOWAY J.N., BUTLER T.J. et RODHE H. (1994) - Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America. *Nature*, 367, p. 351-354.

HELGESON H. C., MURPHY W. M. et AAGGARD P. (1984) - Thermodynamic and kinetic constants on reactions rates among minerals and hydrolysis of feldspar. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, p.109-103.

HELGESON H.C. et MURPHY W.M. (1983) - Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solutions as a fonction of time and surfce area in geochemical porcesses. I. Computational approach. *Math. Geol.*, 15, p. 109-130.

HELGESON H.C., BROWN T.J., NIGRINI A. et JONES T.A. (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involuving aqueous solutions. *Geochimica Cosmochimica et Acta*, 34, p. 569-592.

HETIER J.M. et TARDY Y. (1969) - Présence de vermiculite-Al, smectite-Al et chlorite-Al et leur répartition dans quelques sols des Vosges. *C. R. Acad. Sci.* Paris, 268, p. 259-261.

HINSINGER PH. DUFEY J.E. et JAILLARD B. (1991) - Biological weathering of micas in the rhizospheres as related to potassium absorption by roots. Plant roots and their environment. Ed. McMichael B.L. et Person H. Elsivers.

HINSINGER PH., et JAILLARD B. et DUFEY J.E. (1992) - Rapid weathering of a tricotaherdal mica by the roots of Regress. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, p. 977-982.

HOLDREN G. R. (1987) - Reaction rate area relationships during the early stages of weathering. II. Data on eight additional feldspars. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, p. 2311-2318.

HOLDREN G. R. et BERNER R. A. (1979) - Mechanism of feldspar weathering: I Experimental studies: *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43, p. 1161-1171.

HOLDREN G. R. et SPEYER P. M. (1985) - Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering/ I. Initial observations. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 49, p. 675-681.

HOLDREN G. R. et SPEYER P. M. (1986) - Stoichiometry of alkali feldspar dissolution at room temperature and various pH values, in Rates of chemical Weathering of rocks and minerals, S.M. Colman and D.P. Dethier (ed.), Academic Press, San Diego, 603 p.

HOLDREN G. R. et SPEYER P. M. (1987) - Reaction rate surface area relationships during early stages of weathering. II data on eight additional feldspars. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, p. 2311-23.18.

HUANG P.M. et LEE S.Y. (1969) - Effect of drainage on weathering transformation of mineral colloids of some Canadian Prairie soils. Proc. Int. *Clay Conf.* 3rd, 1, p.541-551.

HUANG P.M. et VIOLANTE A. (1986) - Influence of organic acids on crystallisation and surface properties of precipitation products of aluminium: in Interactions of Soil Minerals with Natural Organic and Microbes, P. Huang and M. Schnitzer, eds., SSSA Spec., Publ. 17, p. 159-221.

HULL A.B. et HULL J.R. (1987) - Geometric modeling of dissolution kinetics: Application to apatite. *Water Ressou; Res.*, 23, p. 707-714.

HYMAN M.E. (1993) - Rates of mineral weathering in the Cone Pond watershed Grafton County, New Hamsphire. *Masters Thesis*, B.A. Colgate University, 81 p.

INSKEEP W.P., CLAYTON J.L. et MOGK D.W. (1993) - Naturally weathering plagioclases grains from the Idaho Batholith: Observations using scanning electron microscopy. *Soil Sci. A. M. J.*, 57, p. 851-860.

JACKS G. et ÅBERG G. (1989) - Calcium Budgets for Catchments as Interpreted Strontium Isotopes. *Nordic Hydrology*, 20, p. 85-90.

JACKS G., ÅBERG G. et HAMILTON P.L. (1989) - Calcium Budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes. *Nordic Hydrology*, 90, p. 85-96.

JACKSON M.L. (1963a) - Aluminium bonding in soils: A unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, p. 1-10.

JACKSON M.L. (1963b) - Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, 11, p. 29-46.

JACKSON M.L. (1965) - Clay transformation in soil genesis during the quaternary. *Soil Science*, 99, p. 15-22.

JAKOBSEN B.H. (1991) - Multiple processes in the formation of subarctic podzols in Greenland. *Soil Science*, 152, p. 414-426.

JAMES B.R. et RHIA S.J.(1986) - pH buffering in forest soil organic horizons: Relevance to acid precipitation. *J. Envir. Qual.* 15, p. 229-234.

JAYCOCK M. J. et PARFITT G. D. (1981) - Chemical of Interfaces. Ellis Horwood.

JEANNETTE D. (1981) - Modifications superficielles de grès en oeuvres dans les monuments alsaciens. Sci. Géol. Bull., 34, p. 37-46.

JEANNETTE D. et METRZ J.D. (1987) - Epizodes tectoniques et hydrothermaux successifs dans la region de Plombières-les-Bains (Vosges, France). *Bull. Soc. géol.* France, 8, t. III, n°2, p. 379-385.

JEANNETTE D., LIEWIG N., et METRZ D., (1988) - Les structures de la porosité de grès hydrothermalisés. *Bull. Minéral.*, III, p. 613-623.

JENNY H. et LEONARD C.D. (1934) - Functional relationships between soil properties and rainfall, Soil Sci., 38, p. 363-381.

JOHNSON A. et FRIEDLAND A. (1986) - Recent and historic red spruce mortality: evidence of climate influence. Water, Air, and Soil Pollution, 30, p. 319-330.

JOHNSON D.W. et LINDBERG S.E. (1992) - Atmospheric deposition and Forest Nutrient cycling. Ecological Studies 91, Springer-Verlag, New York, 707 p.

JOHNSON D.W., TURNER J. et KELLY J.M. (1986) - The effects of acidi rain on forest nutriment status. *Water Ressr. Res.* 18, p. 449-461

JOHNSON N.M., DRISCOLL C.T., EATON J.S., LIKENS G.E. et MCDOWELL W.H. (1981) - Acid Rain, Dissolved aluminium and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45, p. 1421-1437.

JONES D.P. et GRAHAM R.C. (1993) - Water-Holding characteristics of weathered granitic rock in chaparral and forest ecosystems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, p. 256-261.

KELLER W.D. (1979) - Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs. *Geology*, 6, p. 184

KIRKWOOD D.E. et NESBITT H. (1991) - Formation and evolution of soils from an acidified watershed: Plastic Lake, Ontario, Canada. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, p. 1295-1308.

KITAGAWA R. et MATSUDA T. (1992) - Microtopography of a regulary interstratified mica and smectite. *Clays and Clay Minerals*, 40, p. 114-121.

KNAUSS K. G. et WOLERY T. J. (1986) - Dependence of albite dissolution kinetic on pH and time at 25°C and 70°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, p. 2481-2497.

KNAUSS K. G. et WOLERY T. J. (1988) - The dissolution kinetics of quartz as a function of time at 25°C and 70°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, p. 43-53.

KNAUSS K.G. et WORLEY T.J. (1989) - Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. Geochimica Cosmochimica Acta, 53, p. 1493-1501.

KÖSTER H.M.(1986) - The crystal structure of 2:1 layer silicates; Proc. 7 th Internat. Clay Conf. AIPEA, Bologna-Pavia, Developments in Sedimentology, 35, H. Van Olphen & F. Veniale (Eds.), Elsiver, Amsterdam, p. 41-71.

Krempp G. (1988) - Techniques de prélèvement des eaux naturelles et des gazs associés. Méthodes d'nanalyses des eaux et des roches. Notes Techniques 19, Insititut de géologie, Strasbourg, France, 79 p.

LAIRD D.A. et NETER E.A. (1993) - Nature of the illitic phases associated with randomly interstratified smectite/illite in soils. *Clays and Clay Minerals*, 41, p. 280-287.

LAND L.S. et FISHER R.S. (1987) - Wilcox sandstone daigenesis, Texas Gulf Coast : a regional isotopic comparison with the Frio Formation. In daigenesis of Sedimentary Sequences, eds. J.D. Marshall. *Geol. Soc. Spec. Pub.*, 96, p. 219-235.

LANDMANN G. (1992) - Dépérissement des forêts de poluution atmosphériques ce que nous avons appris -Pollution atmosphérique, 133, p. 81-92.

LANDMANN G., BONNEAU M., (eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York. 461p., 203-225 (in press).

LANSON B. et CHAMPION D. (1991) - The I/S reaction in the late stages diagenesis. *Am. J. Sci.*, 291, p. 473-506.

LARQUÉ P. (1972) - Variations des compositions chimiques des argiles citées dans la littératures. *Rapport interne.* L'aboratoire d'analyses aux rayons X.

LARQUÉ P. et WEBER F. (1978) - Techniques de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons X. *Note techniques de l'institut de géologie*, 4ème édition, 33 p.

LASAGA A. C. (1984) - Chemical Kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89, 4009-4025.

LATRON J. (1990) - Cractérisation géomorphologique et hydrologique du bassin versant du Stregbach (Aubure). *Mémoire de maitrise*, CEREG, ULP, Strasbourg, 96 p.

LEFÈVRE Y. (1988) - Les sols du bassin versant d'Aubure : caractérisation et facteurs de répartition. Ann. Sci. For., 45, p. 417-422.

LELONG F, DURAND P., VANNIER C., GUILLET B. et ROUILLER J. (1989) - Imporatance de la rétention des ions sulfates dans les sols grantiques acides en région de moyenne montagne (Mont Lozère): relation générale avec le pouvoir tampon des sols. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, Série II, p.1996-1989.

LELONG F. et MILLOT G. (1966) - Sur l'origine des minéraux micacés des altérations latéritiques. Diagenèse régressive. Minéraux en transit. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 19, 3-4 p. 271-287.

LENEUF, N., (1959) - L'altération des granites calco-alcalins et des granitoides en Côte d'Ivoire foretière et les sols qui en sont dérivés. *Thèse*, Fac. Sciences, Université Paris VI, Paris 210 p.

LI W., FRANKLUN M.T, MCNUTT R.H., SCHARCZ H.P., GASCOYNE M., MAMINENI D.C. et FRAPE S.K. (1989) - A Sr isotope study of the Eye-Dashwa pluton , Ontario, and the Lac du Bonnet pluton Manitoba : plagioclase/water reaction. Proc. 6th Int. Symp. In *Water-Rock Interaction* p. 441-444.

LIKENS G.E., WRIGHT R., GALLOWY J.N. et BUTLER T.J. (1979) - Acid rain. *Scientific American*, 241, p. 43-51.

LOUGNAN F.C. (1969) - Chemical Weathering of the silicate minerals, Elsiver, New York,

LOW, K.R., NESBITT, H.W. et LONGSTAFFE, F.J. (1991) - Weathering of granitic tills and the genesis of a podzol. *American Journal of Science*, 291, p. 940-976.

LOWEL J.D. and GUILBERT J.M. (1970) - lateral and vertical alteration-mineralisation zoning in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.*, 65, p. 373-408.

LOZET J. et MATHIEU C. (1990) - Dicitonnaire de science du sol, Paris, Lavoisier, 384 p.

LUCAS J. (1962) - La transformation de minéraux argileux dans la sédimentation. Etude des argiles du Trias. *Mem. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 23, 202 p.

LUCAS J. CAMEX T., et MILLOT G. (1959) - Détermination paratique aux rayos X des argiluex simple etb interstratifiés. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 12, p. 21-31.

LUCAS J. et JEHL G. (1961) - Etude de l'action de la chaleur sur la chlorites et la kaolinite par diffraction des rayons X. Application à la distinction des minéraux argileux. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 12, p. 159-171.

LUCAS J., TRAUTH N. et THIRY M; (1975) - Les minéraux argileux des sédiemnts du paléogène du bassin de paris. Evolution des smectites et des interstratifiés (7-14s). *Bul. Gr. Fran. Argiles*, t, XXVI, p. 245-262.

MACINNIS I. N. et BRANTLEY S. L. (1993) - Development of etch pit size distributions on dissolving minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, p. 31-49.

MACKINNON I.D.R. (1987) - The fundamental nature of illite/smectite mixed layer clay particles. A comment on papers by Nadeau P.H. and coworkers. *Clays and Clay Minerals*, 35, p. 74-76.

MADÉ B., CLEMENT A, et FRITZ B. (1990) - Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t 310, Série II, p. 31-36.

MANSELL R.S., BLOM S.A., SELIM H.M., and RHUE R.D. (1986) - Multispecies cation leaching during continuous displacement of electrolyte solutions through soil columns. *Geoderma* 38, p. 61-75.

MARSHALL C.E. (1935) - Layer lattices and base exchange clays. Z. Krist, 91, p. 433-449.

MASSABUAU J.Ch., FRITZ B. et BURTIN B. (1987) - Mise en évidence de ruisseaux acides (pH<5) dasn les Vosges. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 305, Série III, p. 121-124.

MASSARD P. (1980) - Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Aspect cinétique en système fermé et comparaison système ouvert-système fermé dans le cas de l'albite. *Bull. Minerl.*, 104, p. 23-35.

MAST A. (1992) - Geochemical characteristics, in Biogeochemistry of a Subalpine Ecosystem, Jill Baron (ed.) p. 92-107.

MAST M. A. et DERVER J. I. (1987) - The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, p. 2559-2568.

MAST M.A., DREVER J.I. (1990) - Chemical weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Research*, 26, p. 2971-2978.

MATSUDA T. (1984) - Mineralogical study of regular interstratified dioctaedral mica-smectite. *Clay Sci. Soc. of Japan*, 6, p. 118-148.

MATSUDA T. et HEMIN (1983) - Syntheses and properties of regularly interstratified dioctaedral mica-smectite. *Clay Sci. Soc. of Japan*, p. 51-66.

MAY F. (1994) - Weathering or hydrothermal alteration? Examples from the Rhenish Massif, Germany. *Golgschmidt conference Edinburgh*, 1994, p. 577-578.

MCCONNELL D. (1950) - Mechanism of weathering, Bull. Geol. Soc. Am., 62, p. 700.

MCLAUGHLIN S.B. et Adams H.S. (1987) - Growth declines in red spruce. Journal of Forestry, 85, p. 50-51.

MCNUTT R.H., FRAPE S.K. et DOLLAR P. (1987a) - A strontium, oxygen and hydrogen isotopic composition of brines, Michigan and Appalachian Basines, Ontario and Michigan. *Appl. Geochem.*, 2, p. 495-505.

MCNUTT R.H., GASCOYNE M. et KAMINENI D.C. (1987b) - $^{87}Sr/^{86}Sr$ values in the groundwaters of the East Bull Lake Pluton, Superior Province, Ontario, Canada. *Appl. Geochem.*, 2, p. 93-101.

MEILLAC A. et TARDY Y. (1970) - Genèse et évolution des séricites, vermiculutes et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en pays tempérés. *Bull Serv. Géol. Als. Lorr.*, Strasbourg, 23, p. 145-161.

MENILLET F. (1984) - Glaciers. *l'Encyclopédie de l'Alsace*, 6, p. 3382-3387.

MENILLET F. (1988) - Traces des glaciations quaternaires dans les Vosges Bas-rhinoises (Alsace), *Bulletin de l'Association Phylomathique d'Alsace et de Lorraine*, 24, p. 59-67.

MERTZ J. D. (1991) - Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès. *Sci. Géol. Mém.*, 90, 149 p.

MEUNIER A. (1980) - Les mécanismes de l'altération des granites et les rôles des microsystèmes. Étude des arènes du massif granitique de Partheney (Deux-Sèvres). *Mém. de la Soc. Géol. de France*. 140, 80 p.

MEUNIER A., et VELDE B. (1989) - Solid solutions in I/S minerals and illoite. *American mineralogist*, 74, p. 1106-1112.

MEUNIER A., et VELDE B. (1989) - Solid solutions in I/S minerals and illoite. *American mineralogist*, 74, p. 1106-1112.

MEUNIER A., VELDE B., BEAUFORT D. et PARNEIX J.C. (1987) - Dépôts minéraux et altérations liés aux microfracturations des roches: un moyen pour caractériser les circulations hydrothermales. *Bull. Soc. Geol. France*, 8, t. III, n°5, 971-979.

MEYER C. et HEMLEY J.J. (1967) - Wall rock alteration. Geochemistry of hydrothermal ore deposits Rinehondt Winston N.Y. (Barnes ed.), p. 166-235.

MILLER E.K., BLUM J. et FRIEDLAND J.(1993) - Detremination of soil exchnage-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, 362, p. 438-441.

MILLET C.F., STODDARD E.F., BRADFISH L.J., et DOLLASE W.A. (1981) - Composition of plutonic muscovite: Genetic implication. *Can. Miner.*, 19, p. 25-34.

MILLOT G., (1964) - Géologie des argiles. Paris, Masson, 499 p.

MILLOT, G. et BONIFAST, M., (1955) - Transformation isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Geol. Alsace-Lorraine*, 8, p. 11-30.

MONTIGNY R., SHNIEDER C. et ROYER J.V. (1983) - "K-Ar" dating of some plutonic rocks of the Vosges. *Terra cognita*, 3, p. 201.

MOSSMAN, J.R., CLAUER N. et LIEWIG N. (1992) - Dating thermal anomalies in the sedimentary basins: the diagenetic history of clay minerals in the Triassic sandstones of the Paris basin, France. *Caly Minerals*, 27, p. 211-226.

MUIR I.J. et NESBITT H.W. (1992) - Controls on differential leatching of calcium and aluminium from labradorite in dilute electrolyte solutions. Geochimica Cosmochimica Acta, 5, p. 3979-3985.

MURPHY W. M. et HELGESON H.C. (1989) - Thermodynamic and Kinetic constraints on reaction rate among minerals and aqueous solutionq : IV Retrieval of rate constants and activation pramaters for hyrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalousite, quartz and nepheline. *Am. J. of Sci.*, 289, p. 17-101.

NADEAU P.H., WILSON M.J., MCHARDY W.J. et TAIT J.M. (1984) - Interparticle diffraction : Anew concept for interstratified Clays. *Clay Minerals*, 19, p. 757-769.

NAGY K. L. et LASAGA A. C. (1990) -The effect of deviation from equilibrium on the kinetics of dissolution an precipitation of kaolinite and gibbsite. *Chemical Geology*, 84, p. 283-285.

NAGY K. L. et LASAGA A. C. (1992) - Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: Dependence on solution saturation state. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, p. 3093-3111.

NAGY K. L., BLUM A. E. et LASAGA A. C. (1991) - Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Amer. J. Sci.*, 291, p. 649-686.

NAHON D.B. (1991) - Introduction to the petrology of Soils and Chemical Weathering, New York: John Wiley and Sons, Inc. 313 p.

NAKANO T., KAJIWARA Y; et FARRELL C.W. (1989) - Strontium isotope constraint on the genesis of crude oils, oil-field brines, and Kuroko ore deposits from the Green Tuff region of north-eastern Japan. *Geochm. Cosmoch. Acata*, 53, p. 2683-2688.

NESBITT H. W. et MUIR I. J. (1988) - SIMS Depth profiles of weathered plagioclase and processes affecting dissolved Al and Si in some acidic soil solutions. *Nature*, 334, p. 336-338.

NESBITT H.W., MARCOVICS G. ET PRICE R.C. (1980) - Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 1659-1666.

NESBITT, H.W. (1979) - Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, p. 206-210.

NESBITT, H.W. et YUNG, G.M., (1982) - Early Proterozoic climates and plates motions inferred from major elements chemistry of lutites. *Nature*, 299, p. 715-717.

NIKEL E. (1973) - Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal dissolution. *Contributions of Sedimentology*, 1, p. 1-68.

NIXON R.A. (1979) - Difference in incongruent weathering of plagioclases and microcline cations leaching versus precipitates, *Geology*, 7, p. 221-224.

NOMMIK H. and VAHTRS K. (1982) - Retention of ammonium and ammonia in soils. In Steven F.R. (ed.) Nitrogen in agricultural soils. Agrn. Monngr. 22. ASA, CSSA, adn SSSA Madison, WI. p. 123-172.

NORTSU K., WAKITA H. et NAKAMURA Y; (1991) - Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japan. *Applied Geochemistry*, 6, p. 543-551.

OELKERS E. H. SCHOTT J., et DEVIDAL J. L. (1993) - The effect of aluminium, pH and chemical affinity on the rates of alumino-silicate dissolution reactions. *Geochimica Cosmochimica Acta.*

OXBURGH R., DREVER J.I. et SUN Y. (1994) - Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution. *Geoch. Cosmo. Acta.*, 58, p. 661-669.

PACES T. (1983) - Rates constants dissolution derived from measurement of masses balances in hydrological catchments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47, p.18855-1863.

PACES T. (1986) - Weathering of gneiss and depletion of exchangeable cations in soils under environmental catchments. *Journal of Geological Society London*, 143, p. 673-677.

PACHEPSKY Y. A. (1989) - Effect of the composition of soil solutions and exchange cations on water retention and hydraulic conductivity. *Soviet Soil Science*, 21, p. 90-103.

PANCZER G. (1990) - Mineralogie et géochimie de l'altération des phosphates nodulaires du Naguev à la discordance Mishash-Ghareb. *Thèse de l'université* Louis Pasteur de Strasbourg, 184 p.

PAQUET H. (1970) - Evolution géochimique des minéraux dans les altérations et les sols des climats méditerranées et tropicaux à saisons constrastés. *Mem. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 30, 212 p.

PAQUET H., DUPLAY J. and NAHON D. (1981) - Variation in the composition of phyllosilicates monoparticles in a weathering profile of ultrabasic rock. Inter. Clay Conf. Developments in Sedimentology. van Olphen and Veniale ed., Elsiver, 1982, p. 595-603.

PARNEIX J.C. (1987) - Mécanismes de l'altération hydrothermales des granites. Implications pour les stockages des déchets radioactifs des hautes activité. *Thèse de doctorat d'état ès Sciences Naturelles* à l'Université Pierre Marie Curie, Paris 6. 217 p.

PARTY J.P., PROBST A. et DAMBRINE E. (1993) - Détérmination et cartographie des charges critiques en polluants atmosphériques dans les Vosges. *Rapport scientifique* (Porgramme Charges Critiques), 68 p.

PAUWLELS H., ZUDDAS P. et MICHARD G. (1988) - Behaviour of trace elements during feldspar dissolution in near-equilibrium conditions: Preliminary investigation. *Chemical Geology*, 78, p. 255-267.

PEDRO G. (1964) - Constribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. *Ann. Agr*, 2, 3 et 4, p. 344 p.

PEDRO G. (1966a) - Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altérartion supeficielles (cycle alumino-silicique). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 262, Série D, p. 1828-1831.

PEDRO G. (1966b) - Sur l'évolution spontanée du granite ne milieu naturel. Résultats obtenu au bout de 30 ans dans l'expérience lysimétrique de Versailles. *C. R. Acad. Sci., Fr*, 255, p. 22-42.

PETIT J.C., DRAN J.C., DELLA MEA et PACCAGNELLA A. (1989) - Dissolution mechanisms of silicate minerals yielded by intercomprison with glasses and radiation damage studies. *Chemical Geology*, 78, p. 219-227.

PRÉVOSTO B. (1988) - Flus des éléments minéraux dans écosystème forestier dépérissant - Impact de la pollution atmosphérique acide. *Mémoire de 3ème année ENITEF*, INRA-CRF, Nancy, 75 p.

PROBST A. et FRITZ B. (1994)- Deposition and weathering processes - Modelling development. *Final report STEP-ENCORE program, period 1991-1994*, june 1994, 29 p.

PROBST A., DAMBRINE E., VIVILLE D., et FRITZ B. (1990a): Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small catchment (Vosges massif, France). *Journal of Hydrology*, 116, 101-124.

PROBST A., FRITZ B. et STILLE P. (1992b)- Consequence of acid deposition on natural weathering processes: Field studies and modelling. In : Kharaka Y.K. and Maest A.S. (eds), Proceedings of the 7th International Symposium on Water Rock Interaction, WRI7, 13-18 july, Park City, Utah (USA), vol. I, A.A. Balkema Pub., Rotterdam, 581-584.

PROBST A., FRITZ B. et VIVILLE D. (1995a)- Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the Strengbach catchment (Vosges mountains, France). *Water, Air and Soil Pollution*, 79, 39-59.

PROBST A., FRITZ B., AMBROISE B., VIVILLE D. (1988)- Le bassin versant forestier du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin, France) pour l'étude du dépérissement dans les Vosges (Programme DEFORPA): II -Influence des précipitations acides sur la chimie des eaux de surface. Proceedings of the international symposium Air Pollution and Ecosystems, Grenoble 18-22 mai 1987, D. Riedel publishing Company, P. Mathy (ed.), Bruxelles, pp. 829-834.

PROBST A., LELONG F, VIVILLE D., DURAND P., AMBROISE B. et FRITZ B. (1995b)- Comparative hydrochemical behaviour and element budgets of the Aubure (Vosges Massif) and Mont-Lozère (Massif Central) spruce forested catchments. In : Landmann G., Bonneau M., (eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York. 461p., 203-225 (in press).

PROBST A., MASSABUAU J.C., PROBST J.L. et FRITZ B. (1990 b)- Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides: rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *C. R. Acad. Sci., Paris*, t. 311, Série II, 405-411.

PROBST A., PROBST J.L., MASSABUAU J.C. et FRITZ B. (1995c)- Surface water acidification in the Vosges mountains: relation to bedrock and vegetation cover. In : Landmann G., Bonneau M., (eds), Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains. Springer, Berlin, Heildelberg, New York. 461p., 371-386 (in press)

PROBST A., VIVILLE D., AMBROISE B. et FRITZ B. (1991)- Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant forestier des Vosges granitiques en Alsace: Le bassin amont du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). *Rapport scientifique final de contrat programme DEFORPA*, C.E.E, Ministère de l'Environnement, Région alsace, période 1985 - 1991, Décembre 1991, 25 p.

PROBST A., VIVILLE D., AMBROISE B. et FRITZ B. (1995d)- Bilan hydrogéochimique d'un petit bassin versant forestier des Vosges granitiques en Alsace: Le bassin amont du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin). *Rapport scientifique*, C.E.E, Ministère de l'Environnement, Région alsace, période 1993 - 1995, Mars 1995, 29 p.

PROBST A., VIVILLE D., FRITZ B., AMBROISE B, et DAMBRINE E. (1992a) - Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges Massif, France). *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 62, p. 337-347.

RAMPAZZO N. et BLUM E.H. (1992) - Changes in chemistry and mineralogy of forest soils by acid rain. *Water Air and Soil pollution*, 62, p. 209-220.

RANGER J., DAMBRINE E., ROBERT M., RIGHI D. et FELIX C. (1991) - Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite and resins placed within soil horizons. *Geoderma*, 48, p. 335-350.

RANSOM B; et HELGESON H.C. (1989) - On the correlation of expandability with mineralogy and layering in amixed-layer clays. *Clays and Clay Minerals*, 37, p. 189-191.

REUSS J.O. (1983) - Implications of the calcium-aluminium exchange system for the effect of acid precipitation on soils. Journal of Environmental Quality, 12, p. 591-595.

REUSS J.O. et JOHNSON D.W. (1986) - Acid deposition, soil and water. *Ecological Studies Series* N° 50, Springer-Verlag, New York.

REUSS J.O. et JOHNSON D.W. (1986) - Acidic deposition and the acidification of soils and waters, Ecological Studies 59, Srpinger-Verlag, New York, 119 p.

REUSS J.O., COSBY B.J. et WRIGHT R.F. (1987) - Chemical processes governing soil and water acidification. *Nature*, 329, p. 261-264.

REYNOLDS R.C. (1985) NEWMOD © : a computer program for the calculation of on dimensional patters of mixed layer clays. R. C. Reynolds , 8 Brook Road, Hannover, NH 03755, USA.

RICE K. et BRICKER O.P. (1993) - Silicate Weathering and base cation export in granitic watersheds, Sierra Nevada, California, USA. *Chemical Geology*, 107, p. 281-283.

RICHARD L. (1993) - Modélisation des signatures isotopiques dans les interactions eaux-roches. *Thèses de l'université* Louis Pasteur de Strasbourg, 92 p.

RIGHI D. and JADAULT P. (1988) - Improving soil clay minerals studies by high-gradient magnetic separation: *Clay Minerals*. 23, p. 225-232.

RIGHI D. et MEUNIER A; (1991) - Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granitic saprolite. *Clays and Clay Mineral*, 39, 5, p. 519-530.

RIGHI D., PETIT S. et BOUCHET A. (1993) - charcteriszation of interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a Cryorthod. *Clays and Clay Minerals*, 41, p. 484-495.

RIMSTIDT J. D. et BARNES H. L. (1980) - The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, p. 1683-1699.

ROBERT M. et BARSHAD I. (1972) - Sur les propriétés et le détermination des minéraux argileux 2/1 expansibles (vermiculites, smectites). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 275, Série D, p. 1463-1465.

ROLFE B.N. et JEFFRIES C.D. (1953) - Mina weathering in tree soils in New York, USA, Clay Min. Bull., 2, p. 85-94.

ROSE N.M. (1991) - Dissolution rates of prehnite, epidote and albite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, p. 3273-3286.

SCHNEIDER C. (1984) - Les granitoïdes de la partie nord-est des Vosges Moldanubiennes. Évolution magmatique et structurale. *Thèse de 3ème cycle*, université de Strasbourg, 192 p.

SCHNOOR J. L. (1990) - Kinetics of chemical weathering: a comparison of laboratory and field weathering rates. In: Aquatic Chemical Kinetics (eds STUMM) p. 475-504.

SCHOTT J. (1990) - Modelling of the dissolution of unstained multiple oxides: The surface speciation approach. In: Aquatic Chemical Kinetics (eds. STUMM) p. 337-365.

SCHOTT J. et OELKERS E. H. (1993) - The rate of dissolution and crystallization of silicates at hydrothermale conditions. *Proceedings of the 4th International Symposium on Hydrothermal Reactions*. (eds. CRUNEY et CATHELINEAU). Nancy 4th ISHR- 31 august-3Spetember 1993, p. 221-254.

SCHULIN R., PAPRITZ A., FLÜHLER H., et SELIM H.M. (1989) - Calcium and magnesium transport in aggregated soils at variable ionic strength. *Geoderma*, 44, p. 129-141.

SCHWERTMANN U. et TAYLOR R.M. (1977) - In : Minerals in soil environment. Dixon J.B. et Weed S.B. éds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Madison Pubi. p. 145-180.

SERET G., DRICOT E. et WANSARD G. (1990) - Evidence for an early glacial maximum in the French Vosges During the last glacial cycle. *Nature*, Vol. 346, p. 453-458.

SIEGEL D. I. et PFUNKUCH H. O. (1984) - Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, p. 197-201.

SING B.R (1984a) - Sulfate sorption by acid forest soils: 2. Sulfates adsorption isotherms with and without organic matter and oxides of aluminium and iron. *Soil Science*, 138, p. 294-297.

SINGH B.R. (1984b) - Sulfate sorption by acid forest soils. 3. Desorption of sulfate from adsorbed surfaces as a function of time , desorbing ion, pH, and amount of adsorption. Soil Scinece,138, p. 346-353.

SPOSITO G. (1985) - Chemical models of weathering in soils. The chemical of Weathering (J.I. Drever editor). p. 1-18.

SPOSITO G. (1989) - The chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 227 p.

SPURR A.R. (1969) - A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *Ultrastructure research*, 26, p. 31-43.

SRODON J., ANDREOLI C., ELSASS F. et ROBERT M. (1990) - Direct high-resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in betonite rock. *Clays and Clay Minerals*, 38, p. 373-379.

SRODON J., ELSASS F., MCHARDY W.J. et MORGAN D.J. (1992) - Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, 27, p.137-158.

STAUFFER R E et WITTCHEN B.D. (1991) - Effects of silicate weathering on water chemistry in forested, upland, felsic terrane of the USA. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, p. 3253-3271.

STAUFFER R.E. (1990) - Granite Weathering and the sensitivity of alpine lakes to acid deposition. *Limnol. Oceanogr.*, 35, p. 1112-1134.

STETTELER A. et ALLEGRE C.J. (1987) - $^{87}Sr/^{86}Sr$studies of waters in a geothermal area : The cantal , France. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, p. 364-372.

STEVENS R.E. et CARRON M.K. (1948) - Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *American Mineralogist*, 33, p. 31-49.

STEVENSON F.J. (1967) - Organic acid in soil. In McLaren and G.H. Peterson (ed.) Soil Biochemistry, Vol: 1, Marcel Dekker, New York, p. 119-149.

STOFFERS P. et BOTZ R. (1994) - Formation of hydrothermal carbonate in lake Tanganyika East.-Central Africa. *Chemical Geology*, 115, p. 117-122.

STREEFEL C.I. et LASAGA A. (1994) - A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of Science*, 294, p. 529-592.

SUDO T., SHIMODA S., YOTSUMOTO H., et AITA S. (1981) - Developments in sedimentology, electron micrographs of clay minerals, Elsiver 31, 199 p.

SVERDRUP H. U. (1990) - The kinetics for base cation release due to chemical weathering. Lund, Lund University Press, 246 p.

SVERDRUP H.U. et WARFVINGE P. (1988) - Weathering of primary silicates minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. *Water Air and Soil Pollution*, 38, p. 387-408.

SVERDRUP H.U. et WARFVINGE P. (1992) - PROFILE a mechanistic geochemical model for calculation of field weathering rates. In *Water-Rock Interaction*, eds. Kharaka et Maest, Balkema, Rotterdam, p. 585-589.

SVERDRUP H.U. et WARFVINGE P. (1993) - Calculating field weathering rates using à mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochemistry*, 8, p. 273-283.

SWOBODA-COLBERG N. G. et DREVER J. I. (1993) - Mineral dissolution rates in plot-scale flied and laboratory experiments. *Chemical Geology*, 105, p. 51-69.

Talman S.J. et Nesbitt H.W. (1988) - Dissolution of populations of ultrafine grains with applications to feldspars. Geochimica Cosmochimica Acta, 52, p. 1467-1471.

TAMM O. (1930) - Experimentelle studien über die verwitterung und tonbildung von feldspaten. *Chemimie der Erde*, 4, 420-430.

TAMURA T. (1957) - Identification of the 14 Å clay minéral component. *Amer. Min.*, 42, p.107-110.

TARDY Y. (1969) - Géochimie des altération. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Mém. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* 31, 199 p.

TARDY Y. et FRITZ B. (1981) - An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay Minerals*, 16, p. 361-373.

TARDY Y. et GAC J.Y. (1968) - Les minéraux argileux dans quelque sols et arènes des Vosges cristallines. Présence de vermiculite-Al. Hypothèse de la néoformation des vermiculites et montmorillonites. Bull. Serv. *Carte Géol. Als. Lorr.*, 21, 4, p. 285-304.

TARDY Y. et MEILHAC A. (1970 a) - Genèse et évolution des séricites, vermiculites et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en pays tempéré. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 23, p. 145-161.

TARDY Y. et MEILHAC A. (1970 b) - Une nouvelle séquence de minéraux argileux à aluminium interfoliaire dans les granites en pays tempéré. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271, p. 1745-1747.

TARDY Y. PAQUET H. et MILLOT G. (1969) - Trois modes de genèse des montmorillonites dans les altérations des sols. *Bull. Groupe fran. Argiles*, T. XXII, p. 69-77.

TARDY Y., BOCQUIER G., PAQUET H., et MILLOT G. (1973) - Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma*, 10, p. 271-284.

TARDY Y., DUPALY J. et FRITZ B. (1987) - Stability fields of smectites and illites as a function of temperature and chemical composition. Geochemistry and mineral formation at the earth surface. Ed. Clemente R.R., et Tardy Y., 1978, p. 462-494.

TARDY Y., DUPLAY J. et FRITZ B. (1981) - Chemical composition of individual clay particles: an ideal solid solution model. Inter. Clay Conf. Developments in Sedimentoloy. Van Ophen et Veniale ed., p. 441-450.

TESSIER D. (1984) - Etude éxperimentale de l'organisation des matériaux argiles. Hydratation, gonflement et structure au cours de dessication et da l réhumectation. Thèse Univ. Pris VII, INRA Versailles Pub., 360 p.

TETTENHORST R. T., CORBATO C. E. et HALLER R.I. (1990) - The I-S contact in 10Å-17Å interstratified clay minerals. *Clay Minerals*, 25 p. 437-445.

TIXER R. (1979) - Miacroanalyse X des lames minces en micorscopie électronique. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 4, p. 108-186.

TRANTER M. et MILLS R (1989) - Chemical weathering reactions in Alpine galcial meltwaters. In *Water-Rock Interaction*, eds. Miles, Balkema, Rotterdam, p. 687-690.

TURPEAULT M.P. et TROTIGNON L. (1994) - The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO3 at 24°C: Evidence of anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, p. 2761-2775.

ULRICH B, MAYER R; et KHANNA P.K; (1980) - Chemical chages due to acdic deposition in a loess-derived soil in central Enrope. Soil Sci., 130, p. 193-199.

VALI H., HESSE R., et MARTIN R.F. (1994) - A TEM-based definition of 2:1 layer silicates and their interstartified constituents. *American Mineralogist*, 79, p. 644-653.

VALI H., MARTIN R.F., AMARANTIDIS G. et MORTEANI G. (1993) - Smectite-group minerals in deep-sea sediments/ Monomineralic solid-solution or multiphase mixtures? *American mineralogist*, 78, p. 1217-1229.

VANCE G. F. et DAVID M. (1991) - Spodosol cation release and buffering of acidic inputs. *Soil Science*, 151, 362-368.

VELBEL (1992) - Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Bridge. III. Cation budgets and the weathering rate of amphibole. *American Journal of Science*, 292, p. 58-78.

VELBEL M. A. (1993) - Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: Implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology*, 107, p. 89-99.

VELBEL M.A. (1984) - weathering processes of rock-forming minerals, in Fleet, M.E., editor, Short Course in Environmental Geochemistry: *Mineralogical Association of Canada*, p. 67-111.

VELBEL M.A. (1985) - Geochemical balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. *American Journal of Science*, 285, p. 904-930.

VELDE B. (1985) - Clay minerals, a physico-chemical explanation of their Occurrence. Developments in sedimentologie, Elsiver, 40, 421 p.

VERBURG K. et BAVEYE P. (1994) - Hyteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clays minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, 42, p. 207-220.

VIOLANTE A., GIANFREDA L. et VIOLANTE P. (1993) - Effect of prolonged aging on the transformation of short-range ordered aluminium precipitation products formed in the presence of organic and inorganic ligands. *Clays and Clay Minerals*, 41, p. 353-359.

VIVILLE D., AMBROISE B., PROBST A., FRITZ B., DAMBRINE E., GELHAYE D. et DELOZE C. (1988)- Le bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin, France) pour l'étude du dépérissement forestier dans les Vosges (Programme DEFORPA). I-Equipement climatique, hydrologique, hydrochimique. *Proceedings of the international symposium Air Pollution and Ecosystems, Grenoble 18 -22 mai 1987*, D. Riedel publishing Company, P. Mathy (ed.), Bruxelles, pp. 823-828.

VIVILLE D., BIRON P., GRANIER A., DAMBRINE E. et PROBST A. (1993) - Interception in a mountainous declining spruce stand in the Strengbach catchment (Vosges, France). *J. Hydrology*, 144, 273-282.

WARREN E.A. et RANSOM B. (1992) - The influence of analytic error upon the interpretation of chemical variations in clay minerals. *Clay Minerals*, 27, p. 193-209.

WASHBURN E.W. (1921) - The dynamic of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17, 3, p. 273-283.

WEAR J.I. et WHITE J.L. (1951) - Potassium fixation in clay mineral studies as related to crystal structure, Soil Sci., 71, p. 1-14.

WEAVER C.E. (1956) - The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentray rocks. *Am. Miner.*, 41, p. 202-221.

WEAVER C.E. et POLLARD L.D. (1975) - The chemistry if clay minerals. Developments in Sedimentology, 15, Elsiver, Amsterdam, 213 p.

WELCH S. A. et ULLMAN W. J. (1993) - The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, p. 2725-2736.

WHITE A.F. et PETERSON M. (1990) - Role of reactive-surface-area characterization in geochemical models. In D.C. Melchior et R.L. Basset (eds.) Chemical Modeling of Aqueous Systems II. p. 461-475.

WHITE A.F., BLUM A.E., SCHULZ M.S., PETERSON M. et HARDIN J.W. (1995) - Chemical weathering in a soil chronosequence: Solid state weathering rates. *Geochimica Cosmochimica Acta* (in press)

WHITE F. et BLUM A.E. (1995) - Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica Cosmochimica Acta* (in press).

WHITE F., BLUM A.E., BULEN T., PETERSON M.L., SCHULZ M. et HARDEN J.W. (1992) - A tree million year weathering record for a soil chronosequence developed in granitic alluvium, Merced, California USA. In *Water-Rock Interaction*, eds. Kharaka et Maest, Balkema, Rotterdam, p. 607-610.

WICHMAN T. et JACKS G; (1992) - Strontium Isotopes in weathering budgeting. In *Water-Rock Interaction*, eds. Kharaka et Maest, Balkema, Rotterdam, p. 611-614.

WICKMAN T. et JACKS G. (1991) - Strontium isotopes as tools in weathering research. In K Rosén (eds.), Chemical Weathering under filed conditions, p. 27-28. Rep. 63, Department of Forest Soils, Swedish University of Agriculture Sciences, Uppsala, Sweden.

Wiewiora L.D. et Jackson M.L. (1955) - Intrestratified layer silicates in some soils of Northern Wisconsin. Clays and Clay Minerals, 3, p. 322-336.

WILLIAMS D.B. (1984) - Pratical nanalytical microscopy in materials science, Verlag Chemie Intrenational, 153 p.

WILLIAMS D.E.. et COLEMAN N.T. (1950) - Cation exchange properties of plants root surfaces, Plant and Soil, 2, p.243-256.

WILLIAMS G.A., Trenan L. and Kent M. (1986) - Some observations on the chemical weathering of the Dartmoor granite. *Earth Surface Processes and Landforms*, 11, p. 557-574.

WILLIAMS M.W., MELACK J.M. et EVERSON D.A. (1993) - Export of major ionic solutes from two sub-alpine watersheds before and after fine. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 75, 258.

WILSON M.J. (1986) - Mineral Weathering processes in podzolic soils on granitic materials and their implications for surface water acidification. *Journal of Geological Society, London*, 143, p. 691-697.

WILSON M.J. (1987) - Soil smectite and related interstratified minerals: Recent developments: in Porc. Int. Clay Conf. Denver, 1985, L.G. Schultz, H. van Olphen, and F.A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, India, 167-173.

WOLLAST R. et CHOU L. (1992) - Surface reactions during the early stages of weathering of albite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56, p. 3112-3121.

WRIGHT R.F. (1983) - Input-outpout budgets at Langtjern, a small acidified lake in southern Norway. *Hydrobiologia*, 101, p. 1-12.

WRIGHT R.F.(1988) - Influence of acid rain on weathering rates in Physical and chemical Weathering in Geochemical Cycles, A. Lerman and M. Meybeck (ed.), Kluwer Academic Publishers, p. 181-196.

XIE Z. et WALTHER J. (1994) - Dissolution Stoichiometry and adsorption of alkali and alkaline earth elements to the acid-reacted wollastonite surface at 25°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, p. 2587-2598.

YALE D.P. (1984) - Network modelling of flow, storage and deformation in porous rocks. *Ph.D Thesis*, Stanford Univ., 167 p.

YODER K.P. et EUGSTER H.P. (1955) - Synthetic and natural muscovites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 8, p. 225-280.

ZHANG H., BLOOM P. R., et NATER E.A. (1993) - Change in surface area and dissolution rates during hornblende dissolution at pH 4. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, p. 1681-1689.

ZINSZNER B., et MEYNOT Ch. (1982) - Généralités sur les relations entre les propriétés capillaires des roches carbonatés. *Rapport Inst. Fr. Pétrole* 27568, 40 p.

ZULLA Y. et BILLETT M.F. (1994) - Long-term changes in chemical weathering rates between 1945-50 and 1987 in forest soils from north-east Scotland. *European Journal of Soil Science*, 45, p. 327-335.

ANNEXES

Annexe 1a :- Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 8 oxygènes des plagioclases du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site HPT																
	granite sain												microgranite sain				
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
Na2O	9.84	10.9	10.77	10.41	10.48	10	10.4	9.48	10.45	10.11	10.33	10.33	10.95	10.43	10.45	10.38	10.81
K2O	0.49	0.32	0.31	0.43	0.31	0.52	0.21	0.56	0.5	0.51	0.21	0.6	0.32	0.43	0.14	0.37	2
SiO2	65.03	66.89	67.5	66.17	67.85	67.18	66.25	65.93	66.89	66.56	68.14	65.82	66.54	67.3	66.98	67.05	66.82
MnO	0	0	0	0.11	0	0	0	0	0.12	0.89	0	0	0	0.13	0	0	0
CaO	1.76	1.13	0.87	1.21	1.03	1.17	1.59	1.73	1.25	1.55	1.23	1.75	1.1	1.07	1.03	1.05	0.86
Al2O3	21.28	21.1	20.97	21	21.32	21.76	20.97	21.67	21.42	21.57	20.74	21.35	20.88	21.21	21	21.09	20.68
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	98.4	100.3	100.4	99.33	101	100.6	99.42	99.37	100.6	101.2	100.7	99.85	99.79	100.6	99.6	99.94	101.3
Si	2.9	2.92	2.94	2.92	2.94	2.92	2.92	2.9	2.92	2.9	2.96	2.9	2.92	2.93	2.94	2.93	2.92
Al	1.12	1.09	1.08	1.09	1.09	1.11	1.09	1.13	1.1	1.11	1.06	1.11	1.08	1.09	1.09	1.09	1.07
K	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.11
Na	0.85	0.92	0.91	0.89	0.88	0.84	0.89	0.81	0.88	0.85	0.87	0.88	0.93	0.88	0.89	0.88	0.92
Ca	0.08	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.08	0.08	0.06	0.07	0.06	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04

	site HP																			
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na2O	10.89	10.89	10.72	10.88	10.72	10.75	10.47	11.05	11.45	11.08	10.72	10.92	11.17	10.93	10.46	10.81	11	11.48	10.68	11.03
K2O	0.32	0.15	0.06	0.22	0.06	0.18	0.33	0.13	0.01	0.24	0.31	0.08	0.14	0.31	0.4	0.13	0.22	0.12	0.17	0.03
SiO2	67.83	68.3	67.87	67.29	68.5	68.02	67.57	68.17	69.06	68.7	67.24	67.48	67.06	67.01	67.88	66.53	68.08	68.38	67.36	67.47
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0.69	0.59	0.74	0.76	0.48	0.51	0.9	0.51	0.09	0.34	0.87	0.69	0.67	0.88	0.47	0.63	0.29	0	0.29	0.23
Al2O3	20.49	20.28	20.26	20.3	19.95	20.2	20.73	20	19.41	20.04	20.67	20.25	20.26	20.24	20.51	20.36	20.09	20.05	20.47	20.13
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	100.2	100.2	99.65	99.45	99.71	99.66	100	99.86	100	100.4	99.81	99.42	99.3	99.37	99.72	98.46	99.68	100	98.97	98.89
Si	2.96	2.97	2.97	2.96	2.99	2.98	2.95	2.98	3.01	2.99	2.95	2.96	2.95	2.95	2.97	2.95	2.98	2.98	2.97	2.97
Al	1.04	1.03	1.03	1.04	1.01	1.02	1.05	1.02	0.99	1.01	1.05	1.04	1.05	1.05	1.03	1.05	1.02	1.02	1.03	1.03
K	0.02	0.01	0	0.01	0	0.01	0.02	0.01	0	0.01	0.02	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0
Na	0.92	0.92	0.91	0.93	0.91	0.91	0.89	0.94	0.97	0.93	0.91	0.93	0.95	0.93	0.89	0.93	0.93	0.97	0.91	0.94
Ca	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02	0	0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0	0.01	0.01

Annexe 1b :- Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 8 oxygènes des plagioclases du Granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach

	Granite hydrothermalisé du site PP																			
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na2O	11.93	11.65	11.85	11.58	11.94	11.74	11.44	11.59	11.24	11.52	11.45	11.68	11.47	11.27	11.73	11.27	11.12	11.59	11.35	11.4
K2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0	0.07	0
SiO2	69.16	69.09	68.01	68.35	68.66	68.3	67.95	68.06	68.76	68.64	69.05	68.96	68.47	68.64	69.16	68.22	69.21	69.45	69.04	68.37
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0.52	0.09	0.13	0
Al2O3	19.85	20.05	19.59	19.45	19.7	19.75	19.26	19.78	19.88	19.29	19.44	19.77	19.65	19.86	19.64	19.75	20.56	19.99	20.3	19.71
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	100.9	100.8	99.45	99.38	100.3	99.79	98.65	99.43	100.2	99.45	99.94	100.4	99.59	99.77	100.5	99.24	101.5	101.1	100.9	99.48
Si	2.99	2.99	2.99	3	2.99	2.99	3	2.99	2.99	3.01	3.01	3	3	3	3	2.99	2.97	2.99	2.98	2.99
Al	1.01	1.01	1.01	1	1.01	1.01	1	1.01	1.01	0.99	0.99	1	1	1	1	1.01	1.03	1.01	1.02	1.01
K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0
Na	1	0.98	1.01	0.99	1.01	1	0.98	0.99	0.95	0.98	0.97	0.98	0.97	0.95	0.99	0.96	0.93	0.97	0.95	0.97
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0.01	0

	site VS								site HPT									
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na2O	11.58	11.31	11.56	11.7	11.64	11.62	11.35	10.69	11.27	11.12	10.49	11.18	11.1	10.87	11.13	11.4	11.13	11.06
K2O	0.05	0	0	0.18	0.29	0.31	0.26	1.32	0	0.11	0.23	0.2	0	0	0.44	0	0.27	0.27
SiO2	70.49	70.67	70.46	67.87	68.14	69.02	69.16	68.8	68.22	69.21	68.08	68.09	68.08	68.05	67.61	68.57	67.52	67.74
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0.29	0.36	0.24	0.31	0.58	0	0.52	0.67	0.37	0.54	0.82	0.18	0.11	0.9	0.28
Al2O3	19.49	19.4	19.37	19.93	20.05	20.11	19.7	20.2	19.75	20.56	20.29	20.36	20.35	19.98	20.24	19.83	20.38	20.24
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	101.6	101.4	101.4	99.97	100.5	101.3	100.8	101.6	99.24	101.5	99.76	100.2	100.1	99.72	99.6	99.91	100.2	99.59
Si	3.02	3.03	3.02	2.97	2.97	2.98	3	2.97	2.99	2.97	2.98	2.97	2.97	2.98	2.97	2.99	2.95	2.97
Al	0.98	0.98	0.98	1.03	1.03	1.02	1.01	1.03	1.02	1.04	1.05	1.05	1.05	1.03	1.05	1.02	1.05	1.05
K	0	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.07	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0.02	0	0.02	0.02
Na	0.96	0.94	0.96	0.99	0.98	0.97	0.95	0.9	0.93	0.97	0.89	0.94	0.94	0.92	0.95	0.96	0.94	0.94
Ca	0	0	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01

Annexe 2 :- Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 8 oxygènes des orthoses du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site HPT														
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na2O	1.52	1.28	1.03	1.07	0.64	0.79	1.22	0.51	0.9	2.18	1.17	1.59	0.81	0.5	0.5
K2O	13.2	13.86	15.04	13.99	14.89	15.13	14.08	15.38	14.59	13.11	13.76	13.04	14.03	15.9	15.87
SiO2	64.99	64.02	63.95	64.34	64.33	64.61	64.46	64.35	65.23	64.55	66.18	66.19	66.11	64.82	63.41
MnO	0	0.1	0	0.12	0	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0.16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.12	0.1	0
Al2O3	18.79	19.25	18.63	19.17	19.44	18.76	18.84	19.14	19.04	19.08	19.14	19.5	19.07	18.36	18.59
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	98.5	98.67	98.65	98.69	99.3	99.4	98.6	99.38	99.76	98.92	100.3	100.3	100.1	99.68	98.37
Si	3	2.97	2.98	2.98	2.97	2.99	2.99	2.98	2.99	2.98	3.01	3	3.01	2.98	3
Al	1.02	1.05	1.02	1.05	1.06	1.02	1.03	1.04	1.03	1.04	1.02	1.04	1.02	1.03	1
K	0.78	0.82	0.9	0.83	0.88	0.89	0.83	0.91	0.85	0.77	0.8	0.75	0.81	0.94	0.95
Na	0.14	0.12	0.09	0.1	0.06	0.07	0.11	0.05	0.08	0.2	0.1	0.14	0.07	0.04	0.05
Ca	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0

	site VS									site PP				
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na2O	0.85	1.77	1.88	1.72	1.92	1.13	1.59	0.18	1.91	0.44	0.67	1.29	0.82	0.53
K2O	15.62	14.56	14.46	14.7	14.08	15.09	14.54	16.67	14.77	15.32	16.2	15.06	15.4	16.26
SiO2	64.79	65.26	64.77	64.42	65.22	65.99	65.75	66.25	66.58	64.73	64.85	64.47	64.53	64.12
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0	0	0
Al2O3	18.38	18.61	18.85	19.09	18.75	18.85	18.99	18.43	18.8	19.05	18.61	19	18.72	18.74
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	99.64	100.2	99.96	99.93	99.97	101.1	100.9	101.6	102.2	99.54	100.1	99.2	99.94	99.94
Si	3	2.99	2.98	2.97	2.99	3	2.99	3.01	3	2.99	2.99	2.98	2.98	2.97
Al	1	1.01	1.02	1.04	1.01	1.01	1.02	0.99	1	1.04	1.01	1.04	1.02	1.02
K	0.92	0.85	0.85	0.86	0.82	0.87	0.84	0.97	0.85	0.9	0.95	0.89	0.91	0.96
Na	0.08	0.16	0.17	0.15	0.17	0.1	0.14	0.02	0.17	0.04	0.04	0.06	0.12	0.07
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 3 :- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 28 oxygènes des biotites du granite du Brézouard et du gneiss à sillimanite au bassin versant du Strengbach.

	biotites saines																	
	site HPT																	
FeO	21.9	22.1	22.5	22.4	23.1	21.6	20.5	21.7	20.7	20.8	21.7	21.5	22.4	21.8	22.5	21	21.4	24.1
Na2O	0.14	0.27	0.23	0.21	0.23	0.23	0.33	0.33	0.25	0.34	0.27	0.26	0.24	0.33	0.29	0.24	0.32	0.31
K2O	8.81	8.59	9.1	9.15	8.8	8.92	9.08	9.21	9.01	9.01	8.99	8.73	9.36	9.3	9.01	8.52	8.83	8.69
SiO2	36.7	36.3	36.4	36.9	36.4	37.1	36.8	36	37.3	36.5	36.3	36.2	36.8	36.6	35	36.5	35.9	35.5
MnO	0.56	0.28	0.3	0.27	0.39	0.4	2.34	0.39	0.42	0.29	0.28	0.4	0.24	0.21	0.29	0.38	0.26	0.34
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0	0	0
Al2O	20.8	21	20.9	20.9	20.2	21.4	22.2	22	21.4	20.7	21.4	20.3	21.1	21.3	21.3	21.7	21.1	21.2
TiO2	1.91	2.15	2.05	2.3	2.02	1.66	1.6	1.57	1.98	1.55	1.69	2.17	2.59	1.59	2.25	1.83	2.23	2.37
MgO	4.93	4.49	4.83	4.9	4.93	4.9	4.56	4.75	4.94	5.09	5.21	4.92	4.73	5.25	4.29	4.75	4.48	2.3
Total	95.7	95.2	96.3	97.1	96.1	96.2	97.5	96	96	94.1	95.7	94.4	97.4	96.4	95	94.9	94.6	94.8
Si	2.79	2.77	2.76	2.77	2.77	2.79	2.75	2.73	2.8	2.8	2.75	2.78	2.75	2.76	2.7	2.77	2.76	2.76
Al IV	1.21	1.23	1.24	1.23	1.23	1.21	1.25	1.27	1.2	1.2	1.25	1.22	1.25	1.24	1.3	1.23	1.24	1.24
Al VI	0.65	0.66	0.63	0.62	0.59	0.69	0.7	0.7	0.7	0.68	0.66	0.63	0.62	0.66	0.64	0.72	0.67	0.69
Fe	1.39	1.41	1.42	1.41	1.47	1.36	1.28	1.38	1.3	1.33	1.37	1.38	1.4	1.38	1.45	1.34	1.38	1.57
Mg	0.56	0.51	0.55	0.55	0.56	0.55	0.51	0.54	0.55	0.58	0.59	0.56	0.53	0.59	0.49	0.54	0.51	0.27
Ti	0.11	0.12	0.12	0.13	0.12	0.09	0.09	0.09	0.11	0.09	0.1	0.13	0.15	0.09	0.13	0.1	0.13	0.14
Mn	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.15	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
K	0.85	0.84	0.88	0.88	0.86	0.86	0.86	0.89	0.86	0.88	0.87	0.86	0.89	0.9	0.89	0.83	0.86	0.86
Na	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0

	biotites chloritisées									
	site GA							site HPT		
FeO	0.72	17	6.77	8.43	9.99	3.97	15.4	30	3.4	16
Na2O	0.67	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0
K2O	10.6	1.77	6.79	5.97	4.56	7.77	2.73	1.2	7.9	4.4
SiO2	46.9	31.3	42.3	39.9	34.5	46.3	32.4	29	52	41
MnO	0.02	0.27	0.03	0.1	0	0.05	0.41	0.2	0	0
CaO	0	0.06	0	0.03	0	0.1	0	0	0	0
Al2O	36.5	22.3	25.7	23.5	23	28.4	23.6	22	29	26
TiO2	0.29	0.21	0.24	0.4	0.48	1.66	0.9	0.7	0	0.5
MgO	0.58	10.4	2.53	2.76	4.44	1.61	9.22	2.7	2.4	5
Total	96.2	83.3	84.4	81	77	89.9	84.5	86	95	93
Si	3.08	3.28	3.23	3.2	2.96	3.26	2.61	2.48	3.41	2.96
Al IV	0.92	0.72	0.77	0.8	1.04	0.74	1.39	1.52	0.59	1.04
Al VI	1.9	2.04	1.54	1.42	1.28	1.62	0.85	0.72	1.69	1.19
Fe	0.04	1.5	0.43	0.57	0.72	0.23	1.04	2.18	0.19	0.95
Mg	0.06	1.63	0.29	0.33	0.57	0.17	1.11	0.34	0.23	0.54
Ti	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.09	0.05	0.04	0	0.03
Mn	0	0.02	0	0.01	0	0	0.03	0.01	0	0
K	0.89	0.24	0.66	0.61	0.5	0.7	0.28	0.13	0.66	0.4
Na	0.09	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0.01	0	0	0	0.01	0	0	0	0

	biotites altérées																												
	site HPT														site HP														
FeO	1.97	2.13	1.85	0.6	1.45	1.06	1.29	3.16	2.4	2.17	2.45	2.03	1.93	3.07	1.32	0.62	0.81	1	0.8	1.51	0.27	0.33	0	1.32	0.85	0.81	0.16	0.85	1.17	0.77
Na2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.46	0.03	0.08	0.11	0.05	0.16	0.15	0.02	0.06	0	0	0.04	0.02	0.09	0.13	0.04	0.06
K2O	9.07	8.16	8.94	0.43	1.89	2.24	3.34	5.4	7.56	7.98	1.63	8.2	7.81	9.59	9.25	8.17	3.99	6.41	4.03	7.76	1.77	1.52	0.13	5.55	6.43	4.11	1	8.4	6.98	6.36
SiO2	53.1	50.7	52.5	46.3	46.8	49.8	50	48.2	51.3	52	46.5	54.1	53.4	47.2	49.6	48.6	45.4	49	45.4	49.2	45.6	44.7	44.9	47.4	48.7	46.7	44.6	48.7	49.2	48.1
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.21	0	0	0	0	0.06	0	0.14	0	0.12	0	0	0.18	0	0	0
CaO	0	0	0	0.12	0	0	0	0	0	0.17	0.16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.03	0	0	0.06	0	0	0
Al2O	27.1	29.7	29.5	38.8	36.3	36.1	34.6	32.3	29.9	30.2	36.9	28	28.8	32.2	30.4	33.4	35.7	34.1	34.2	33.4	37.6	38	39.4	34	34.4	35.3	38	30.4	34.2	35.4
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0	0	0	0	0.36	0.16	0	0	0.06	0.1	0.11	0	0	0	0.11	0	0.11	0	0	0	0
MgO	3.16	2.23	2.51	0.16	0.68	0.73	1.31	1.15	2.47	2.55	0.45	2.74	2.74	1.24	1.96	1.34	0.64	1.04	0.72	1.18	0.32	0.33	0.01	0.92	0.86	0.66	0.15	1.39	1.29	1.29
Total	94.4	93	95.2	86.4	87.2	89.9	90.5	90.2	93.7	95.1	88	95	94.7	94.2	92.9	92.2	86.6	91.7	85.4	93.3	85.6	85.1	84.5	89.4	91.3	87.7	84.2	89.8	92.9	92
Si	3.51	3.4	3.44	3.14	3.19	3.28	3.31	3.29	3.4	3.4	3.15	3.53	3.49	3.19	3.34	3.26	3.16	3.27	3.21	3.26	3.14	3.1	3.09	3.24	3.26	3.2	3.11	3.36	3.26	3.2
Al IV	0.49	0.6	0.56	0.86	0.81	0.72	0.69	0.71	0.6	0.6	0.85	0.47	0.51	0.81	0.66	0.74	0.84	0.73	0.79	0.74	0.86	0.9	0.91	0.76	0.74	0.8	0.89	0.64	0.74	0.8
Al VI	1.63	1.74	1.71	2.24	2.11	2.09	2	1.88	1.73	1.73	2.1	1.68	1.71	1.75	1.75	1.9	2.08	1.95	2.05	1.88	2.2	2.21	2.3	1.97	1.97	2.06	2.24	1.83	1.92	1.97
Fe	0.11	0.12	0.1	0.03	0.08	0.06	0.07	0.18	0.13	0.12	0.14	0.11	0.11	0.17	0.07	0.03	0.05	0.06	0.05	0.08	0.02	0.02	0	0.08	0.05	0.05	0.01	0.05	0.06	0.04
Mg	0.31	0.22	0.24	0.02	0.07	0.07	0.13	0.12	0.24	0.25	0.05	0.27	0.27	0.12	0.2	0.13	0.07	0.1	0.08	0.12	0.03	0.03	0	0.09	0.09	0.07	0.02	0.14	0.13	0.13
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0.02	0.01	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0
K	0.77	0.7	0.75	0.04	0.16	0.19	0.28	0.47	0.64	0.67	0.14	0.68	0.65	0.83	0.8	0.7	0.35	0.55	0.36	0.66	0.16	0.13	0.01	0.48	0.55	0.36	0.09	0.74	0.59	0.54
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0	0.01	0	0	0.01	0	0.01	0.02	0.01	0.01
Ca	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 4 :- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 28 oxygènes des chlorites du granite du Brézouard et du gneiss à sillimanite au bassin versant du Strengbach.

	site HPT						chlorite des granites										
FeO	33.1	33.5	34.6	34	34.4	35	32.1	33	32.1	31.6	31.9	33.2	32.5	32.9	31.9	34.2	33.8
Na2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.11	0	0	0.15	0	0	0.1
K2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.26	0.2	0.14	0.13	0.2	0.1	0	0.1
SiO2	25	25.2	24.2	25.3	24.7	25	25.2	25.2	25.8	25.1	26	24.3	25.2	25.3	25.8	24.2	24.6
MnO	0.29	0.66	0.49	0.56	0.6	0.41	0.73	0.41	0.34	0.37	0.53	0.26	0.56	0.34	0.51	0.54	0.55
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	22.6	23	21.9	22.2	22.9	22.8	23.2	22.5	22.9	22.9	23.1	23	23	23.4	22.1	23.1	23.1
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0	0	0	0
MgO	5.76	6.46	5.49	6.07	5.98	5.63	5.92	5.81	6.03	5.92	5.81	6.59	5.84	5.8	6.27	6.52	6.08
Total	86.8	88.8	86.6	88.1	88.5	88.8	87.1	86.9	87.2	86.3	87.6	87.5	87.2	88	86.7	88.5	88.3
Si	2.77	2.73	2.72	2.77	2.7	2.73	2.76	2.78	2.82	2.77	2.82	2.67	2.76	2.75	2.84	2.65	2.69
Al IV	1.23	1.27	1.28	1.23	1.3	1.27	1.24	1.22	1.18	1.23	1.18	1.33	1.24	1.25	1.16	1.35	1.31
Al VI	1.72	1.67	1.62	1.63	1.65	1.66	1.76	1.71	1.76	1.76	1.78	1.66	1.75	1.76	1.7	1.62	1.67
Fe	3.07	3.03	3.25	3.12	3.15	3.19	2.94	3.05	2.93	2.92	2.9	3.06	2.98	2.99	2.94	3.13	3.09
Mg	0.95	1.04	0.92	0.99	0.98	0.92	0.97	0.96	0.98	0.98	0.94	1.08	0.96	0.94	1.03	1.06	0.99
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.03	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.07	0.04	0.03	0.03	0.05	0.02	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05
K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0	0.01
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0	0	0.03	0	0	0.02
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	site GA							chlorite du gneiss																
FeO	26.8	26.9	28.1	26.9	26.3	28.3	27.8	28.2	26.9	26.7	28.4	21.6	20.7	19.9	21.1	21.3	23.5	24.1	24.2	23.8	25.1	24	21.8	24.3
Na2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K2O	0	0.31	0	0	0.12	0	0	0	0	0	0	0.59	0.11	0.4	0.53	0.77	0.19	0.23	0.7	0.21	0.14	0.16	0.62	0.18
SiO2	26.9	27.4	27.2	27.7	26.9	26.8	27.1	26.9	26.9	27.8	26.9	27.7	26.5	27.9	26.4	27.3	25.6	25.6	26.7	25.1	25.6	25.8	27	26.7
MnO	0.31	0.24	0.29	0.15	0.26	0.32	0.02	0.39	0.33	0.27	0	0.6	0.85	0.71	0.64	0.5	0.74	0.79	0.98	0.82	0.94	2.53	0.55	0.8
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.08	0	0.04	0.05	0	0	0	0.03	0.01	0	0	0.06
Al2O	20.7	20.9	19.8	21	19.6	20.5	19.4	20.5	20	20.3	20.6	21.6	21.9	21.7	22.3	21.2	21.5	21.6	22.3	21.5	21.8	22.2	22	22
TiO2	0.1	0.53	0	0	0.19	0.15	0	0.09	0.11	0.03	0.23	0.12	0.13	0.14	0.06	0.15	0.07	0.19	0.22	0.33	0.29	0.23	0.13	0.4
MgO	12.2	11.5	12.7	12.6	11.8	12.6	11.6	12.2	12.7	12.7	11.8	13.1	12.5	11.7	11.8	12	12.5	12.8	12.2	12.4	12.6	12.9	12	13.1
Total	87.1	87.8	88	88.3	85.2	88.7	86.1	88.2	87	87.8	87.8	85.2	82.8	82.4	82.9	83.3	84.1	85.3	87.4	84.1	86.6	87.9	84	87.5
Si	2.86	2.89	2.88	2.9	2.93	2.82	2.94	2.85	2.87	2.93	2.86	2.93	2.89	3.02	2.88	2.96	2.8	2.76	2.81	2.75	2.74	2.72	2.91	2.79
Al IV	1.14	1.11	1.12	1.1	1.07	1.18	1.06	1.15	1.13	1.07	1.14	1.07	1.11	0.98	1.12	1.04	1.2	1.24	1.19	1.25	1.26	1.28	1.09	1.21
Al VI	1.46	1.5	1.36	1.48	1.44	1.37	1.42	1.4	1.39	1.45	1.43	1.63	1.69	1.79	1.74	1.68	1.55	1.5	1.58	1.52	1.49	1.48	1.7	1.52
Fe	2.39	2.37	2.49	2.35	2.4	2.5	2.52	2.5	2.4	2.35	2.52	1.91	1.88	1.8	1.92	1.93	2.14	2.18	2.13	2.18	2.24	2.12	1.96	2.13
Mg	1.94	1.8	2	1.96	1.91	1.98	1.88	1.92	2.02	1.98	1.86	2.06	2.02	1.89	1.92	1.94	2.03	2.07	1.92	2.02	2.01	2.03	1.92	2.05
Ti	0.01	0.04	0	0	0.02	0.01	0	0.01	0.01	0	0.02	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03
Mn	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0	0.03	0.03	0.02	0	0.05	0.08	0.07	0.06	0.05	0.07	0.07	0.09	0.08	0.09	0.23	0.05	0.07
K	0	0.04	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0.08	0.02	0.06	0.07	0.11	0.03	0.03	0.09	0.03	0.02	0.02	0.09	0.02
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.01

Annexe 5a- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des muscovites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site HPT																										
	muscovite																										
FeO	1.89	1.66	1.73	1.85	2	1.68	1.49	1.69	1.75	1.68	1.79	1.71	1.78	1.51	2.06	1.9	2.09	2.05	1.99	2.22	1.88	1.8	1.8	2.08	1.7	1.76	2.14
Na2O	0.76	0.91	0.94	0.79	0.85	0.61	0.9	0.67	0.56	0.72	0.86	0.67	0.65	0.89	0.73	0.78	0.76	0.82	0.92	0.78	0.91	0.78	0.76	0.85	0.83	0.84	0.78
K2O	9.98	9.96	9.64	10.2	10.1	9.64	9.82	10.2	10.6	10.1	9.76	10.5	9.58	9.94	9.54	9.15	9.78	9.36	9.43	9.39	9.7	9.52	9.38	9.56	9.67	9.48	9.57
SiO2	45.9	46.3	45.7	45.9	45.7	45.4	46	46.6	47.3	46	45.7	46.3	45.8	46.1	45.9	46	46.7	45.4	46.2	46.1	45.9	45.9	45.7	46.4	46.7	45.5	46.1
MnO	0	0	0	0	0.15	0.42	0	0	0	0	0	0	0.11	0	0	0	0	0	0.13	0	0	0	0	0.11	0	0.11	0.09
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	34.1	35.2	34.7	35.2	34.3	34.5	34.4	34.6	33.7	35.4	34.9	34.1	33.7	34.8	33.8	34	33.9	33.3	34.2	34.1	33.9	33.9	33.9	34.4	34.1	33.7	33.7
TiO2	0.23	0.11	0.15	0.05	0.19	0.21	0.21	0	0	0	0	0	0	0.43	1.07	0.63	0.72	0.29	0.44	0.37	0.41	0.55	0.7	0.52	0.48	0.38	0.41
MgO	0.85	0.78	0.87	0.83	0.72	0.68	0.86	0.92	0.99	0.85	0.74	0.96	0.95	0.78	0.98	0.82	0.94	0.94	0.88	0.95	1	0.91	0.92	0.93	0.94	1	0.94
Total	93.8	95	93.8	94.7	94	93.2	93.7	94.7	95	94.8	93.7	94.2	92.5	94.4	94.2	93.3	94.8	92.1	94.2	93.9	93.7	93.3	93.2	94.8	94.4	92.7	93.7
Si	3.11	3.09	3.09	3.08	3.09	3.09	3.11	3.12	3.16	3.08	3.09	3.12	3.13	3.09	3.09	3.11	3.12	3.12	3.11	3.11	3.11	3.11	3.1	3.1	3.13	3.11	3.12
Al IV	0.89	0.91	0.91	0.92	0.91	0.91	0.89	0.88	0.84	0.92	0.91	0.88	0.87	0.91	0.91	0.89	0.88	0.88	0.89	0.89	0.89	0.89	0.9	0.9	0.87	0.89	0.88
Al VI	1.83	1.86	1.85	1.86	1.83	1.86	1.85	1.85	1.82	1.87	1.87	1.83	1.85	1.84	1.78	1.83	1.79	1.82	1.82	1.82	1.81	1.82	1.82	1.81	1.82	1.82	1.81
Fe	0.11	0.09	0.1	0.1	0.11	0.1	0.08	0.09	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1	0.08	0.12	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13	0.11	0.1	0.1	0.12	0.1	0.1	0.12
Mg	0.09	0.08	0.09	0.08	0.07	0.07	0.09	0.09	0.1	0.08	0.07	0.1	0.1	0.08	0.1	0.08	0.09	0.1	0.09	0.1	0.1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.1	0.09
Ti	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0.02	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
Mn	0	0	0	0	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0.01
K	0.86	0.85	0.83	0.87	0.87	0.84	0.85	0.87	0.91	0.86	0.84	0.9	0.84	0.85	0.82	0.79	0.83	0.82	0.81	0.81	0.84	0.82	0.81	0.82	0.83	0.83	0.83
Na	0.1	0.12	0.12	0.1	0.11	0.08	0.12	0.09	0.07	0.09	0.11	0.09	0.09	0.12	0.1	0.1	0.1	0.11	0.12	0.1	0.12	0.1	0.1	0.11	0.11	0.11	0.1
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	site VS														site HP												
	muscovite														muscovite												
FeO	1.45	2.99	1.75	1.66	2.35	1.81	1.88	1.85	1.86	1.73	1.92	1.83	2.14	1.5	1.56	1.65	1.58	1.88	1.55	1.47	1.38	1.63	1.26	1.88	1.58	1.5	1.4
Na2O	0.89	0.84	0.86	0.93	0.95	0.94	0.8	0.93	0.85	0.71	0.95	0.57	0.94	0.74	0.99	0.71	0.86	0.63	0.83	0.85	0.9	0.82	0.83	0.92	0.9	0.92	0.91
K2O	10.2	10.3	10.5	10.5	10	10.4	10.8	10.4	10.1	10.3	10.2	10.4	10.1	10.4	10.2	9.83	10	10.3	10.2	10.3	10.3	9.99	9.99	10.1	10.3	10.2	9.99
SiO2	45.3	45.9	46.7	45.8	46.2	45.5	46.5	46.3	46.1	45.7	45.9	45.7	46.2	45.5	46.1	45.7	46.1	46	46	46	45.7	46.3	46	46.5	46.7	46.3	45.4
MnO	0.05	0.02	0.09	0.17	0	0	0	0.03	0	0.14	0	0.03	0.22	0	0	0.02	0.08	0	0	0.06	0	0.2	0	0.06	0	0.04	0
CaO	0	0	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	34.7	33.6	35	35.3	33.9	35.5	35	34.9	34.7	34.9	33.7	35	34.8	34.7	34.9	34.3	33.9	33.6	33.9	34.7	34.3	33	33.6	34.2	34.5	34.7	34.2
TiO2	0.26	0.01	0.26	0.4	0.28	0.6	0.52	0.23	0.02	0.09	0.29	0.15	0.22	0.09	0	0.79	0.44	0.24	0.13	0.54	0.4	0.57	0.41	0.34	0.43	0.58	0.43
MgO	0.85	1.31	0.91	0.88	1	0.84	0.91	0.91	0.92	0.94	1.06	0.82	0.98	0.92	0.69	0.75	0.88	0.99	0.83	0.83	0.81	0.91	0.81	0.93	0.56	0.75	0.67
Total	93.7	95	96.1	95.6	94.6	95.6	96.5	95.5	94.6	94.4	94.1	94.5	95.6	93.8	94.4	93.7	93.9	93.6	93.5	94.8	93.8	93.4	93	94.9	94.9	95	93
Si	3.07	3.09	3.09	3.05	3.11	3.03	3.08	3.08	3.1	3.08	3.11	3.08	3.08	3.08	3.1	3.09	3.11	3.12	3.12	3.08	3.09	3.15	3.13	3.11	3.12	3.1	3.1
Al IV	0.93	0.91	0.91	0.95	0.89	0.97	0.92	0.92	0.9	0.92	0.89	0.92	0.92	0.92	0.9	0.91	0.89	0.88	0.88	0.92	0.91	0.85	0.87	0.89	0.88	0.9	0.9
Al VI	1.85	1.77	1.83	1.82	1.8	1.83	1.8	1.82	1.84	1.84	1.8	1.85	1.81	1.85	1.86	1.82	1.82	1.81	1.84	1.83	1.83	1.79	1.83	1.81	1.84	1.83	1.84
Fe	0.08	0.17	0.1	0.09	0.13	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.11	0.1	0.12	0.08	0.09	0.09	0.09	0.11	0.09	0.08	0.08	0.09	0.07	0.11	0.09	0.08	0.08
Mg	0.09	0.13	0.09	0.09	0.1	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.08	0.1	0.09	0.07	0.08	0.09	0.1	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.06	0.07	0.07
Ti	0.01	0	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Mn	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0
K	0.88	0.89	0.89	0.89	0.86	0.88	0.91	0.88	0.87	0.88	0.88	0.89	0.86	0.9	0.87	0.85	0.87	0.89	0.89	0.88	0.89	0.87	0.87	0.86	0.88	0.87	0.87
Na	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.1	0.12	0.11	0.09	0.12	0.07	0.12	0.1	0.13	0.09	0.11	0.08	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 5d- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des muscovites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site CA																							
	Muscovite issues des biotites																							
FeO	0.96	1.2	1.45	1.32	0.86	1.23	1.67	1.84	1.66	1.5	1.58	1.98	1.61	1.85	1.27	1.1	1.29	1.69	1.93	1.24	0.88	0.62	1.72	2.99
Na2O	0	0.07	0.02	0.03	0.03	0.05	0.28	0.23	0.47	0.79	0.57	0.44	0.61	0.77	0	0.04	0.76	0.67	0.11	0.05	0.18	0.26	0.29	0.09
K2O	10.4	10.7	9.97	10.6	10.3	10.8	10.9	11	10.8	10.8	10.7	10.6	10.8	10.7	10.4	10.3	10.9	10.6	10	10.6	10.5	10.7	8.92	10.3
SiO2	47.6	48.7	50.2	47.1	48.3	48.9	48.1	47.1	47	45.7	46.5	47.1	46.1	46.9	50.7	48.9	46.5	46.4	50.3	49.1	47.5	47.4	48.2	47.6
MnO	0	0.07	0	0	0	0.2	0	0.02	0.01	0	0	0.11	0.07	0.1	0.08	0.08	0	0.02	0.02	0.08	0	0	0	0
CaO	0	0.08	0.03	0.01	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0.09	0	0	0	0	0
Al2O	34.5	35.1	34.8	35.1	35.7	34	34.1	33.9	33.5	35.1	35.5	34.6	35.4	35.2	33.2	33.4	35.4	34.8	31.7	33.7	35.2	35.3	31.9	32.4
TiO2	0.03	0.02	0.04	0.01	0.2	0	0.58	0.65	1.52	0.68	0.39	0.53	0.64	0.75	0.1	0.16	0.18	0.61	0.1	0.13	0	0	0	0
MgO	0.64	0.76	0.89	0.6	0.6	1.15	1.08	0.99	1.12	1.01	1.02	1.06	1.06	1.03	1.13	0.89	0.94	0.87	1.24	0.72	0.69	0.56	1.27	0.58
Total	94.1	96.6	97.4	94.7	96.1	96.3	96.7	95.7	96	95.6	96.2	96.5	96.3	97.3	96.9	94.8	96	95.7	95.5	95.6	95	94.7	92.3	93.9
Si	3.18	3.18	3.23	3.14	3.16	3.21	3.16	3.13	3.11	3.05	3.07	3.11	3.05	3.07	3.29	3.24	3.08	3.09	3.32	3.23	3.34	3.22	3.24	3.19
Al IV	0.82	0.82	0.77	0.86	0.84	0.79	0.84	0.87	0.89	0.95	0.93	0.89	0.95	0.93	0.71	0.76	0.92	0.91	0.68	0.77	0.66	0.78	0.76	0.81
Al VI	1.9	1.87	1.87	1.9	1.9	1.83	1.8	1.79	1.74	1.81	1.83	1.8	1.81	1.79	1.82	1.85	1.85	1.81	1.78	1.85	1.77	1.85	1.79	1.89
Fe	0.05	0.07	0.08	0.07	0.05	0.07	0.09	0.1	0.09	0.08	0.09	0.11	0.09	0.1	0.07	0.06	0.07	0.09	0.11	0.07	0.09	0.07	0.1	0.05
Mg	0.06	0.07	0.09	0.06	0.06	0.11	0.11	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.11	0.09	0.09	0.09	0.12	0.07	0.14	0.07	0.11	0.06
Ti	0	0	0	0	0.01	0	0.03	0.03	0.08	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0	0.01	0.01	0.03	0	0.01	0	0.01	0.02	0.01
Mn	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0.89	0.89	0.82	0.9	0.86	0.9	0.91	0.93	0.91	0.92	0.9	0.89	0.91	0.89	0.86	0.87	0.92	0.9	0.84	0.89	0.89	0.88	0.9	0.89
Na	0	0.01	0	0	0	0.01	0.04	0.03	0.06	0.1	0.07	0.06	0.08	0.1	0	0.01	0.1	0.09	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0
Ca	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0

	site HPT																							
	muscovite dans l'andalousite														muscovite altérées									
FeO	1.79	1.58	2.12	2.01	1.54	1.28	1.54	1.55	1.22	1.09	1.4	1.22	1.52		1.81	1.94	1	0.55	1.78	0.79	1.38	2.23	0.54	0.53
Na2O	0.75	0.87	0.62	0.42	0.7	0.88	0.85	0.96	0.87	0.83	0.95	0.75	0.81		0	0.15	0	0.11	0.79	0	0	0.17	0.26	0.23
K2O	9.79	9.73	9.78	10	9.48	9.13	9.2	9.34	9.38	9.53	9.61	9.59	9.64		6.74	7.36	4.63	0	9.78	2.08	3.01	9.33	9.15	9.79
SiO2	46.1	45.7	46	47.3	46.6	46	45.9	45.3	46.6	46	44.9	46.3	46.9		48.9	49.9	48.4	46	46.3	43.5	46.7	45.5	46.3	47.7
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	34.1	34.3	33.5	32.2	34.2	36	36.5	36.6	35.3	36.8	36	36.5	35.3		33.9	33.8	32.9	39.5	33.9	40.1	37.6	36.7	38.3	36.6
TiO2	0.69	0.99	1.82	1.45	0.94	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0.62	0	0	0	0	0
MgO	1.1	0.95	1.16	1.38	1.02	0.63	0.64	0.66	0.6	0.52	0.62	0.7	0.83		1.52	1.6	1.38	0.1	0.94	0.37	0.65	0.42	0.43	0.2
Total	94.3	94.2	94.9	94.8	94.5	94	94.6	94.4	94	94.7	93.4	95.1	95		92.9	94.8	88.3	86.4	94.1	86.8	89.4	94.3	95	95.1
Si	3.1	3.08	3.08	3.17	3.12	3.08	3.05	3.03	3.12	3.06	3.04	3.07	3.11		3.24	3.26	3.31	3.11	3.12	2.98	3.13	3.04	3.04	3.14
Al IV	0.9	0.92	0.92	0.83	0.88	0.92	0.95	0.97	0.88	0.94	0.96	0.93	0.89		0.76	0.74	0.69	0.89	0.88	1.02	0.87	0.96	0.96	0.86
Al VI	1.8	1.8	1.72	1.71	1.81	1.92	1.92	1.91	1.9	1.93	1.91	1.92	1.88		1.9	1.86	1.96	2.26	1.81	2.22	2.11	1.94	2	1.97
Fe	0.1	0.09	0.12	0.11	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07	0.06	0.08	0.07	0.08		0.1	0.11	0.06	0.03	0.1	0.05	0.08	0.12	0.03	0.03
Mg	0.11	0.1	0.12	0.14	0.1	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.07	0.08		0.15	0.16	0.14	0.01	0.09	0.04	0.06	0.04	0.04	0.02
Ti	0.03	0.05	0.09	0.07	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0
K	0.84	0.84	0.84	0.86	0.81	0.78	0.78	0.8	0.8	0.81	0.83	0.81	0.82		0.57	0.61	0.4	0	0.84	0.18	0.26	0.8	0.77	0.82
Na	0.1	0.11	0.08	0.05	0.09	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.1	0.1		0	0.02	0	0.01	0.1	0	0	0.02	0.03	0.03
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 6a- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des séricites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	séricites des feldspaths potassiques																									
	site GA										site CA															
FeO	0.61	0.77	1.47	0.94	1.55	1.91	0.84	2.08	2.3	1.39	1.35	1	1.28	1.5	1.24	1.52	0.67	0.95	1.01	1.56	0.6	0.77	1.13	1.48	2.91
Na2O	0.57	0.56	0.57	0.41	0.22	0.39	0	0.27	0.18	0.35	0.06	0.08	0.17	0.03	0.03	0.09	0.1	0.13	0.11	0	0.1	0.02	0.02	0	0.06
K2O	10.5	10.7	9.94	10	9.69	9.7	9.35	9.66	9.9	9.93	10.1	11.1	10.9	10.4	10.5	10.1	10.4	10.7	10.4	10.5	10.1	10.3	10.6	10.4	11.3
SiO2	47.8	47.9	48.4	49.8	50.3	46.4	50.2	49.1	48.3	48.7	48.5	47	47.9	49.1	46.9	48.4	46.8	47.7	48.5	47.5	47.5	47.1	47.9	49	48.2
MnO	0	0	0	0.05	0.1	0	0.07	0	0.03	0.03	0.08	0	0	0.11	0	0.01	0	0.06	0	0	0	0	0	0.12	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0.02	0.01	0	0	0.02	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0.54	0
Al2O	36.9	36.3	34.1	33.4	31.7	34.7	32.8	31	31.3	33.6	33	34.6	33.3	32.3	33.9	32.8	34.5	34.9	33.6	32.7	34.3	34.4	33.6	33.4	33.2
TiO2	0.27	0.01	0.04	0.07	0.04	0.07	0.13	0.07	0.03	0.08	0.09	0.03	0	0.04	0.08	0.04	0.1	0.08	0.18	0.07	0.07	0.12	0.2	0.07	0.04
MgO	0.54	0.57	0.81	1.33	1.85	1.18	1.44	2.04	2.08	1.32	0.82	0.58	0.75	0.78	0.57	0.79	0.65	0.44	0.63	0.68	0.54	0.54	0.67	0.61	0.8
Total	97.1	96.8	95.3	96	95.4	94.3	94.9	94.1	94.1	95.3	94	94.4	94.4	94.2	93.3	93.7	93.1	94.9	94.3	93	93.2	93.3	94.1	95.6	96.6
Si	3.1	3.12	3.2	3.25	3.31	3.11	3.29	3.29	3.25	3.21	3.24	3.15	3.21	3.28	3.17	3.25	3.16	3.17	3.23	3.23	3.2	3.17	3.21	3.24	3.19
Al IV	0.9	0.88	0.8	0.75	0.69	0.89	0.71	0.71	0.75	0.79	0.76	0.85	0.79	0.72	0.83	0.75	0.84	0.83	0.77	0.77	0.8	0.83	0.79	0.76	0.81
Al VI	1.91	1.91	1.85	1.83	1.77	1.85	1.83	1.73	1.73	1.82	1.85	1.89	1.84	1.83	1.88	1.84	1.9	1.9	1.87	1.85	1.91	1.9	1.86	1.83	1.79
Fe	0.03	0.04	0.08	0.05	0.09	0.11	0.05	0.12	0.13	0.08	0.08	0.06	0.07	0.08	0.07	0.09	0.04	0.05	0.06	0.09	0.03	0.04	0.06	0.08	0.16
Mg	0.05	0.06	0.08	0.13	0.18	0.12	0.14	0.2	0.21	0.13	0.08	0.06	0.07	0.08	0.06	0.08	0.07	0.04	0.06	0.07	0.05	0.05	0.07	0.06	0.08
Ti	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0
Mn	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0
K	0.86	0.88	0.84	0.83	0.81	0.83	0.78	0.83	0.85	0.84	0.86	0.95	0.94	0.89	0.9	0.86	0.89	0.9	0.88	0.91	0.86	0.89	0.9	0.87	0.96
Na	0.07	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0	0.04	0.02	0.05	0.01	0.01	0.02	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0.01	0	0	0	0.01
Ca	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0	

	séricites des muscovites																											
	site CA										site VS					site GA											
FeO	0.7	1.17	0.61	0.95	1.38	1.63	1.55	1.13	1.18	1.16	1.94	2.26	1.24	1.88	1.75	0.93	0.73	0.72	0.96	2.46	2.44	1.3	1.24	1.71	2.98	2.77	0.65	1.57
Na2O	0.12	0.08	0.1	0.03	0.05	0.04	0.08	0.07	0.31	0.1	0.15	0.08	0.09	0.03	0.05	0.54	0.61	0.61	0.54	0.16	0.79	0.27	0.34	0.16	0.46	0.19	0.6	0.44
K2O	9.15	9.18	8.69	8.55	10.2	10	10	9.86	10.4	10.3	8.53	9.5	9.02	8.78	9.15	10.4	10.8	10.6	10.3	9.91	11.3	10.3	9.86	10	10.3	9.26	10.9	10.3
SiO2	49.3	49.5	50.8	51.8	49.4	49.5	49.2	49.8	47.4	48.2	52.3	49.4	48.6	51.8	51.3	46.1	47	46.8	47.5	47.6	46	48.7	49.2	48.9	46.5	50.4	46.4	47.6
MnO	0	0	0.06	0.08	0	0.2	0.05	0.21	0	0.18	0.15	0.01	0.1	0	0.14	0.05	0	0	0	0	0.1	0.11	0.05	0.1	0.07	0	0	0.04
CaO	0.06	0	0.14	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.01	0.19	0.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0	0.18	0	0.02
Al2O	35.2	35.1	35.4	34.3	33	34.1	34.1	33.2	34.1	33.8	33.1	33.6	35.4	31.1	31	36.1	35.7	36.6	34.2	31	36	32.8	33.9	31.7	31.9	31.8	35.9	34
TiO2	0	0	0.03	0.14	0.21	0.04	0.01	0.09	0.17	0.04	0	0.02	0.04	0.07	0	0.07	0.34	0	0	0	0.69	0	0.04	0	0	0	0	0.1
MgO	0.53	0.72	0.53	0.64	0.68	0.55	0.81	1.12	0.84	0.59	0.86	0.79	0.72	1.54	1.57	0.75	0.61	0.57	0.99	1.95	0.51	1.79	1.23	1.92	2.61	1.87	0.9	1.31
Total	95	95.7	96.4	96.5	94.9	96.1	95.8	95.5	94.5	94.3	97	95.7	95.2	95.4	95	95	95.7	95.9	94.5	93	97.9	95.3	95.9	94.5	94.8	96.5	95.3	95.4
Si	3.22	3.22	3.26	3.32	3.27	3.24	3.23	3.27	3.17	3.22	3.35	3.24	3.19	3.38	3.37	3.07	3.11	3.08	3.17	3.24	3.02	3.23	3.22	3.26	3.14	3.29	3.08	3.16
Al IV	0.78	0.78	0.74	0.68	0.73	0.76	0.77	0.73	0.83	0.78	0.65	0.76	0.81	0.62	0.63	0.93	0.89	0.92	0.83	0.76	0.98	0.77	0.78	0.74	0.86	0.71	0.92	0.84
Al VI	1.94	1.91	1.94	1.9	1.84	1.87	1.86	1.84	1.86	1.87	1.85	1.84	1.92	1.78	1.77	1.9	1.88	1.92	1.86	1.73	1.81	1.79	1.84	1.76	1.68	1.74	1.89	1.82
Fe	0.04	0.06	0.03	0.05	0.08	0.09	0.09	0.06	0.07	0.06	0.1	0.12	0.07	0.1	0.1	0.05	0.04	0.04	0.05	0.14	0.13	0.07	0.07	0.1	0.17	0.15	0.04	0.09
Mg	0.05	0.07	0.05	0.06	0.07	0.05	0.08	0.11	0.08	0.06	0.08	0.08	0.07	0.15	0.15	0.07	0.06	0.06	0.1	0.2	0.05	0.18	0.12	0.19	0.26	0.18	0.09	0.13
Ti	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0	0
K	0.76	0.76	0.71	0.7	0.86	0.84	0.84	0.83	0.89	0.87	0.7	0.8	0.75	0.73	0.77	0.88	0.91	0.89	0.88	0.86	0.95	0.87	0.82	0.85	0.89	0.77	0.92	0.87
Na	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.07	0.08	0.08	0.07	0.02	0.1	0.03	0.04	0.02	0.06	0.02	0.08	0.06
Ca	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0

Annexe 5b- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des muscovites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site PP							muscovite								site HPT microgranite			muscovite						
FeO	1.61	2.58	2.49	2.33	1.47	1.68	1.85	1.66	1.69	1.85	1.72	2.13	2.03	0.86	0.52	0.72	2.02	2.33	2.19	2.28	1.9	2.15	2.5	2.34	2.2	2.08
Na2O	0.71	0.81	0.76	0.83	0.55	0.74	0.7	0.75	0.96	0.78	0.94	0.77	0.83	0.87	0.8	0.83	0.65	0.49	0.71	0.53	0.78	0.71	0.71	0.68	0.68	0.75
K2O	10.2	10.2	9.89	10.1	10.5	10	10	10.1	9.88	10.3	9.95	10.3	10.1	10.3	10.3	10	8.75	9.72	9.3	9.62	9.28	9.34	9.44	9.44	9.5	9.66
SiO2	44.5	45.3	45.1	45.7	45.1	45.8	45.8	45.5	45.8	46.6	46.5	46.6	46.8	44.4	44.4	44.7	46.9	46.8	46.5	46.6	46.3	47.3	46.7	47.1	47.1	46.6
MnO	0	0	0.1	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.17	0	0	0.07	0	0	0.1	0	0	1.18	0	0	0	0.11
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0	0
Al2O	34.2	33.4	33	33.9	34.8	34.9	34.7	35.2	34.7	34.7	34.7	33.1	33.4	36.8	38.2	36.7	35.9	36	35.6	35.9	36.4	35.8	35	35.2	35.5	36.7
TiO2	0.62	0.43	0.4	0.4	0.74	0.18	0.33	0.29	0.55	0.42	0.33	0.42	0.35	0.1	0	0	0.4	0.1	0.18	0.12	0.38	0.2	0	0.22	0.18	0.23
MgO	1.11	1.36	1.41	1.3	0.89	0.96	0.94	0.91	0.8	0.89	0.8	1.32	1.18	0.17	0.06	0.05	0.33	0.43	0.3	0.32	0.35	0.36	0.36	0.32	0.39	0.38
Total	92.9	94.1	93.2	94.7	94	94.3	94.3	94.4	94.4	95.6	94.9	94.8	94.8	93.5	94.2	93.1	95	95.8	94.9	95.4	95.4	97.3	94.7	95.3	95.6	96.5
Si	3.05	3.08	3.09	3.08	3.05	3.08	3.08	3.06	3.08	3.1	3.11	3.13	3.14	3.01	2.97	3.03	3.1	3.09	3.09	3.09	3.06	3.09	3.12	3.13	3.11	3.06
Al IV	0.95	0.92	0.91	0.92	0.95	0.92	0.92	0.94	0.92	0.9	0.89	0.87	0.86	0.99	1.03	0.97	0.9	0.91	0.91	0.91	0.94	0.91	0.88	0.87	0.89	0.94
Al VI	1.81	1.76	1.76	1.77	1.82	1.85	1.83	1.85	1.83	1.82	1.84	1.76	1.78	1.95	1.99	1.96	1.9	1.89	1.89	1.9	1.9	1.84	1.88	1.87	1.88	1.89
Fe	0.09	0.15	0.14	0.13	0.08	0.09	0.1	0.09	0.09	0.1	0.1	0.12	0.11	0.05	0.03	0.04	0.11	0.13	0.12	0.13	0.11	0.12	0.14	0.13	0.12	0.11
Mg	0.11	0.14	0.14	0.13	0.09	0.1	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.13	0.12	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
Ti	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0	0	0.02	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0.01	0.01	0.01
Mn	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.07	0	0	0	0.01
K	0.89	0.88	0.86	0.87	0.91	0.86	0.86	0.86	0.85	0.88	0.85	0.88	0.86	0.89	0.88	0.87	0.74	0.82	0.79	0.81	0.78	0.78	0.8	0.8	0.8	0.81
Na	0.09	0.11	0.1	0.11	0.07	0.1	0.09	0.1	0.13	0.1	0.12	0.1	0.11	0.11	0.1	0.11	0.08	0.06	0.09	0.07	0.1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.1
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0

	site CA									muscovite												
FeO	1.79	1.67	1.65	1.92	1.44	1.67	1.61	1.55	1.34	2.49	1.18	1.82	1.66	1.19	1.38	0.44	0.49	0.52	0.72	0.96	1.83
Na2O	1.01	0.08	0.66	0.71	0.54	0.55	0.61	0.31	0.5	0.62	0.62	0.66	0.52	0.59	0.1	0.23	0.66	0.78	0.69	0.44	0.77
K2O	10.6	10.6	10.5	10.6	10.6	10.5	10.8	9.99	10.8	10.7	10.7	10.7	10.8	10.6	10.7	10.8	10.8	10.6	10.7	10.3	10.2
SiO2	46.3	46.6	47.4	47.1	46.5	46.7	46.4	48.5	46.8	46.5	46.4	46	46.5	45.9	48.7	46.8	46	45.2	45.1	46	46
MnO	0.05	1.09	0.27	0	0.08	0.07	0.03	0.05	0	0.14	0.08	0.05	0.25	0.05	0.01	0	0	0.1	0.07	0.05	0.1
CaO	0	0	0	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0.04	0	0	0.01	0	0.08	0
Al2O	35.6	35.6	34.9	35.3	35.1	35.4	35.2	34.1	34.7	33.9	35.4	34.5	34.2	34.6	34.2	37.1	38.2	37.4	37.2	35.3	34.5
TiO2	0.13	0.57	0.31	0.23	0.95	0.38	0.43	0.32	0.52	0.38	0.27	0.43	0.65	0.53	0.06	0	0	0	0	0	0.58
MgO	0.98	0.92	0.86	0.91	0.75	0.91	0.88	0.88	0.9	1.1	0.85	0.75	0.9	0.85	0.64	0.29	0.05	0.08	0.12	0.18	0.94
Total	96.5	97.2	96.5	96.8	96	96.1	96	95.7	95.6	95.8	95.4	95	95.6	94.3	95.8	95.7	96.2	94.7	94.5	93.3	94.9
Si	3.06	3.06	3.12	3.09	3.08	3.08	3.07	3.19	3.11	3.1	3.08	3.09	3.1	3.09	3.21	3.08	3.02	3.02	3.02	3.11	3.08
Al IV	0.94	0.94	0.88	0.91	0.92	0.92	0.93	0.81	0.89	0.9	0.92	0.91	0.9	0.91	0.79	0.92	0.98	0.98	0.98	0.89	0.92
Al VI	1.83	1.82	1.82	1.83	1.82	1.84	1.83	1.84	1.83	1.77	1.86	1.82	1.79	1.84	1.86	1.96	1.97	1.96	1.96	1.93	1.81
Fe	0.1	0.09	0.09	0.11	0.08	0.09	0.09	0.09	0.07	0.14	0.07	0.1	0.09	0.07	0.08	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.1
Mg	0.1	0.09	0.08	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.08	0.08	0.09	0.09	0.06	0.03	0	0.01	0.01	0.02	0.09
Ti	0.01	0.03	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0	0	0	0	0	0	0.03
Mn	0	0.06	0.02	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01
K	0.9	0.89	0.88	0.89	0.89	0.88	0.91	0.84	0.91	0.91	0.9	0.92	0.92	0.91	0.9	0.9	0.91	0.91	0.91	0.89	0.87
Na	0.13	0.01	0.08	0.09	0.07	0.07	0.08	0.04	0.06	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	0.01	0.03	0.08	0.1	0.09	0.06	0.1
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0

Annexe 5c- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des muscovites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	site GA		muscovite																					
FeO	0.59	0.27	0.92	0.73	0.67	0.64	0.52	0.78	0.69	0.74	0.7	0.36	0.59	0.75	3.5	0.88	0.63	0.74	1.04	0.93	1.17	0.78	1	0.67
Na2O	0.76	0.72	0.65	0.49	0.66	0.68	0.57	0.47	0.65	0.65	0.65	0.53	0.49	0.59	0.13	0.55	0.62	0.66	0.42	0.58	0.55	0.66	0.57	0.58
K2O	10.3	10.5	10.4	10.3	10.1	10.1	10.3	10.5	10.2	10.4	10.2	10.6	10.4	10.5	9.65	10.6	10.4	10.7	10	10	10.1	10.5	10.6	10.2
SiO2	47.3	46.6	47.2	47.5	46.1	46.6	46.3	47.7	47	47.5	47.1	46.6	46.4	46.2	49.2	45.4	45.9	46.2	46.5	46	45.8	46.2	46.6	46.6
MnO	0	0	0	0.08	0.05	0	0	0	0	0	0.1	0.12	0	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	35.7	36.2	36.4	35.9	36.5	35.8	36.6	35.9	36.1	36.6	35.6	36.2	35.9	35.6	30.4	35.3	35.8	36	36.1	36	35.5	36.5	35.8	35.9
TiO2	0.16	0.22	0.43	0.17	0.16	0.2	0.3	0	0.23	0.12	0.07	0	0.68	0	0.09	0.59	0.49	0.05	0.31	0.47	0.25	0.08	0.12	0.27
MgO	0.55	0.09	0.46	0.76	0.35	0.45	0.54	0.69	0.61	0.54	0.68	0.5	0.63	0.74	1.86	0.54	0.51	0.54	0.81	0.57	0.86	0.69	0.78	0.52
Total	95.4	94.5	96.4	95.9	94.6	94.5	95.2	96.1	95.6	96.6	95	95	95.1	94.4	94.8	93.8	94.3	94.9	95.2	94.6	94.2	95.3	95.4	94.8
Si	3.12	3.1	3.09	3.12	3.07	3.1	3.07	3.13	3.1	3.1	3.12	3.09	3.08	3.09	3.29	3.07	3.07	3.08	3.08	3.07	3.07	3.06	3.09	3.1
Al IV	0.88	0.9	0.91	0.88	0.93	0.9	0.93	0.87	0.9	0.9	0.88	0.91	0.92	0.91	0.71	0.93	0.93	0.92	0.92	0.93	0.93	0.94	0.91	0.9
Al VI	1.9	1.94	1.89	1.9	1.93	1.92	1.92	1.9	1.91	1.92	1.9	1.93	1.89	1.9	1.69	1.88	1.9	1.91	1.89	1.9	1.88	1.91	1.89	1.91
Fe	0.03	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.2	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.07	0.04	0.06	0.04
Mg	0.05	0.01	0.04	0.07	0.03	0.04	0.05	0.07	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06	0.07	0.19	0.05	0.05	0.05	0.08	0.06	0.09	0.07	0.08	0.05
Ti	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0.03	0	0	0.03	0.02	0	0.02	0.02	0.01	0	0.01	0.01
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0.87	0.89	0.87	0.86	0.86	0.85	0.87	0.88	0.86	0.87	0.86	0.9	0.88	0.89	0.82	0.91	0.88	0.91	0.85	0.85	0.86	0.89	0.89	0.87
Na	0.1	0.09	0.08	0.06	0.09	0.09	0.07	0.06	0.08	0.08	0.08	0.07	0.06	0.08	0.02	0.07	0.08	0.09	0.05	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	muscovite dans des palgioclases																			
	site CA											site HPT								
FeO	1.48	1.53	1.13	1.47	0.9	1.18	1.52	0.37	1.16	1.37	1.6	0.88	0.62	1.72	2.99	1.75	1.57	0.18	0.27
Na2O	0	0	0	0	0	0	0	0.38	0	0	0	0.18	0.26	0.29	0.09	0.2	0.11	0	0.15
K2O	9.48	9.64	9.81	9.71	9.81	9.69	9.32	10	9.57	9.78	9.8	10.5	10.7	8.92	10.3	10.4	10.2	10.4	10.7
SiO2	50.9	50.6	49.7	50.8	49.3	49.2	49.9	47.2	48.4	50.3	50.3	47.5	47.4	48.2	47.6	48	46.8	45.5	46.2
MnO	0	0	0.11	0.14	0	0	0	0	0	0.15	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0.13
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	35.1	34.2	34.1	32.6	34.8	33.5	34.1	36.6	33.7	33.5	32.8	35.2	35.3	31.9	32.4	33.4	34.2	37	37.4
TiO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0.58	0.64	0.79	1	0.69	0.64	0.67	0.18	0.69	0.75	0.7	0.69	0.56	1.27	0.58	0.72	0.52	0.06	0.1
Total	97.6	96.6	95.6	95.7	95.5	94.2	95.5	94.8	93.6	95.8	95.4	95	94.7	92.3	93.9	94.5	93.3	93.1	94.9
Si	3.25	3.27	3.25	3.32	3.23	3.27	3.26	3.12	3.24	3.29	3.31	3.15	3.15	3.27	3.22	3.21	3.16	3.06	3.06
Al IV	0.75	0.73	0.75	0.68	0.77	0.73	0.74	0.88	0.76	0.71	0.69	0.85	0.85	0.73	0.78	0.79	0.84	0.94	0.94
Al VI	1.9	1.88	1.88	1.83	1.91	1.88	1.89	1.97	1.89	1.86	1.85	1.9	1.91	1.82	1.81	1.84	1.89	2	1.98
Fe	0.08	0.08	0.06	0.08	0.05	0.07	0.08	0.02	0.06	0.07	0.09	0.05	0.03	0.1	0.17	0.1	0.09	0.01	0.01
Mg	0.06	0.06	0.08	0.1	0.07	0.06	0.07	0.02	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.13	0.06	0.07	0.05	0.01	0.01
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.01
K	0.77	0.8	0.82	0.81	0.82	0.82	0.78	0.84	0.82	0.82	0.82	0.89	0.9	0.77	0.89	0.89	0.88	0.89	0.9
Na	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0	0.02
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 6b- Analyses chimiques et formules structurales calculées sur la base de 22 oxygènes des séticites du granite du Brézouard au bassin versant du Strengbach.

	Site CA					séricites des veines								site PP				séricites des veines					
FeO	1.17	1.64	1.53	1.76	1.42	0.69	1.1	1.17	1.42	1.52	0.86	1.32	1.66	1.71	1.39	1.27	1.37	1.32	1.22	2.42	1.3	1.23	1.24
Na2O	0	0.08	0.04	0.05	0.04	0.06	0.09	0.05	0.05	0.08	0.03	0.04	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K2O	10.4	10.3	10.3	10.2	10.2	10.4	10.5	10.6	10.6	10.6	9.92	10.1	9.84	9.23	9.52	9.46	9.41	9.55	9.31	8.12	9.1	9.25	9.16
SiO2	48.8	49.3	48.8	49.2	48.4	49.1	48.1	47.9	47.9	48.4	48.3	48.1	48.9	50	50.7	50.5	50.9	50.4	51.1	51.7	49.4	48.9	51.4
MnO	0	0.11	0	0.1	0.08	0.02	0.01	0.03	0.03	0.11	0.01	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0.07	0	0	0.01	0	0	0.01	0.04	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	33.1	32.5	33.2	33	31.7	33.3	34.6	34	34	33.8	34.1	34.4	33.7	31.6	32.2	32	31.3	31.6	32.6	31.2	31.9	32.5	32.3
TiO2	0	0	0.07	0.05	0.09	0.1	0.09	0	0	0.01	0	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0.74	0.92	0.7	0.65	0.78	0.69	0.66	0.68	0.68	0.75	0.71	0.52	0.68	1.77	1.68	1.67	1.9	1.8	1.71	1.58	1.71	1.58	1.54
Total	94.2	94.8	94.6	95.1	92.7	94.3	95.1	94.5	94.8	95.2	93.9	94.7	94.8	94.4	95.4	94.9	94.9	94.6	95.9	95	93.5	93.5	95.6
Si	3.26	3.28	3.25	3.26	3.29	3.26	3.19	3.19	3.19	3.21	3.22	3.2	3.24	3.32	3.32	3.33	3.35	3.33	3.32	3.38	3.3	3.27	3.34
Al IV	0.74	0.72	0.75	0.74	0.71	0.74	0.81	0.81	0.81	0.79	0.78	0.8	0.76	0.68	0.68	0.67	0.65	0.67	0.68	0.62	0.7	0.73	0.66
Al VI	1.86	1.82	1.85	1.84	1.83	1.87	1.88	1.87	1.87	1.85	1.9	1.89	1.87	1.79	1.8	1.8	1.78	1.79	1.81	1.79	1.81	1.83	1.82
Fe	0.07	0.09	0.09	0.1	0.08	0.04	0.06	0.07	0.08	0.08	0.05	0.07	0.09	0.09	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.13	0.07	0.07	0.07
Mg	0.07	0.09	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.05	0.07	0.17	0.16	0.16	0.19	0.18	0.17	0.15	0.17	0.16	0.15
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0.88	0.87	0.87	0.87	0.88	0.88	0.88	0.91	0.9	0.89	0.84	0.86	0.83	0.78	0.8	0.79	0.79	0.81	0.77	0.68	0.78	0.79	0.76
Na	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	site VS					séricites des veines								site HPT				séricites des veines					
FeO	1.02	0.97	0.88	1.11	1.23	0.84	0.84	2.05	0.81	1.17	1.32	1.16	2.33	2.01	1.62	0.35	1.6	1.66	1.62	1.68	1.76	1.43	1.63
Na2O	0.06	0	0	0	0	0	0	0.09	0.03	0.04	0	0	0.02	0.09	0.15	0.25	0.14	0.19	0.13	0.13	0.11	0.16	0.09
K2O	8.86	8.97	9.19	8.72	8.97	9.11	9.14	8.26	8.79	9.42	9	9.2	9.31	10.1	9.04	10.4	9.66	10	10.6	10.5	10.4	9.67	9.34
SiO2	52.4	52.3	52.4	51.8	51.2	51.8	52.3	51.5	53.4	51.7	52.7	52.2	51.9	49	51.4	46.1	50.7	48.4	48.9	48.7	47.7	49.5	50.1
MnO	0	0	0	0	0	0.12	0.17	0.12	0.13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.14	0	0	0	0
CaO	0.1	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2O	31.6	31.7	31.4	31.4	31.6	31.5	31.5	31.4	31.2	31.5	30.9	31.6	30.1	31.3	29.8	36.9	31.7	31.8	32.4	31.5	31.3	31.7	29.8
TiO2	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0.09	0	0	0.01	0.01	0.12	0.5	0	0.09	0	0	0	0.13	0	0
MgO	1.73	1.64	1.79	1.67	1.64	1.74	1.77	1.57	1.74	1.62	1.83	1.59	1.54	1.51	2.22	0.24	1.62	1.41	1.25	1.43	1.4	1.23	1.76
Total	95.8	95.7	95.6	94.7	94.7	95.2	95.7	95	96.1	95.4	95.8	95.8	95.1	94.1	94.7	94.3	95.5	93.5	95	93.9	92.8	93.7	92.8
Si	3.39	3.39	3.4	3.39	3.36	3.38	3.39	3.37	3.43	3.37	3.42	3.39	3.41	3.29	3.39	3.07	3.33	3.26	3.25	3.28	3.26	3.31	3.38
Al IV	0.61	0.61	0.6	0.61	0.64	0.62	0.61	0.63	0.57	0.63	0.58	0.61	0.59	0.71	0.61	0.93	0.67	0.74	0.75	0.72	0.74	0.69	0.62
Al VI	1.8	1.81	1.8	1.81	1.81	1.8	1.8	1.79	1.8	1.8	1.78	1.8	1.75	1.76	1.71	1.97	1.78	1.79	1.79	1.78	1.77	1.81	1.75
Fe	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.05	0.11	0.04	0.06	0.07	0.06	0.13	0.11	0.09	0.02	0.09	0.09	0.09	0.09	0.1	0.08	0.09
Mg	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.17	0.17	0.15	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.15	0.22	0.02	0.16	0.14	0.12	0.14	0.14	0.12	0.18
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0.01	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0
K	0.73	0.74	0.76	0.73	0.75	0.76	0.76	0.69	0.72	0.78	0.74	0.76	0.78	0.86	0.76	0.88	0.81	0.86	0.9	0.9	0.91	0.83	0.8
Na	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Ca	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Annexe 7- Compositions chimiques en g d'oxydes pour 100 g des roches totales (SrO est en ppm), le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengabch.

Affleurement de surface HPT

SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
73.91	13.59	0.27	0.44	1.55	0.02	0.18	3.20	5.09	0.23	99.13	0.13	0.63	0.17	45
73.80	15.60	0.24	0.44	0.90	0.02	0.17	4.23	5.09	0.26	98.51	0.12	0.78	0.14	58
73.80	13.20	0.21	0.23	0.80	0.02	0.14	3.61	4.97	0.33	98.26	0.10	0.91	-0.16	58

Site VC

Porf (cm)	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
100 C	73.35	14.10	0.26	0.38	1.12	0.02	0.18	2.82	5.76	0.26	99.32	0.14	1.06	0.08	33.8
100 B	73.74	14.44	0.28	0.27	1.12	0.02	0.18	2.81	5.86	0.25	100.21	0.18	1.23	-0.02	33.5
200 C	72.04	14.99	0.27	0.25	1.28	0.01	0.17	2.60	7.17	0.26	100.62	0.20	1.55	-0.05	42.3
200 B	73.87	14.46	0.27	0.26	1.25	0.01	0.16	2.33	5.82	0.21	99.95	0.22	1.28	0.01	34.6
250 C	75.21	13.53	0.28	0.41	1.06	0.02	0.21	2.56	5.19	0.26	99.92	0.17	1.18	0.11	27.8
270 C	73.15	14.11	0.23	0.34	1.12	0.01	0.15	2.56	7.29	0.28	100.42	0.16	1.16	0.01	45
300 C	74.80	13.34	0.22	0.36	1.03	0.03	0.17	2.80	4.82	0.23	98.64	0.20	0.83	0.09	29

site HP

Porf (cm)	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
120 C1	74.20	13.60	0.16	0.18	0.59	0.01	0.14	2.57	5.73	0.25	98.72	0.24	1.24	-0.11	45
120 C2	74.68	13.21	0.37	0.17	0.66	0.01	0.16	0.17	6.93	0.24	98.44	0.32	1.88	-0.11	43.7
120 B	74.22	14.54	0.42	0.16	0.66	0.02	0.16	0.19	7.50	0.24	100.05	0.33	2.05	-0.12	60.2
185 C	71.44	15.17	0.28	0.27	0.74	0.02	0.15	2.45	6.19	0.23	98.57	0.29	1.74	0	46.3
220 C	71.40	15.29	0.23	0.26	0.39	0.02	0.15	2.52	6.30	0.26	98.34	0.22	1.61	-0.04	43
220 B	70.06	15.99	0.20	0.23	1.18	0.07	0.11	2.48	7.71	0.28	99.73	0.30	1.50	-0.1	56.6
230 C	74.56	14.81	0.26	0.29	0.83	0.01	0.20	2.44	5.55	0.25	100.94	0.21	1.72	-0	40.9

site HS

Porf (cm)	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
170 C	75.91	13.02	0.47	0.17	1.15	0.01	0.18	0.07	6.23	0.23	99.41	0.17	2.04	-0.1	42.3
190 C	71.17	15.89	0.40	0.06	1.73	0.03	0.15	0.70	7.17	0.17	100.33	0.52	2.90	-0.14	72
266 C	76.06	14.06	0.54	0.04	1.32	0.01	0.14	0.07	6.53	0.12	100.98	0.19	2.14	-0.1	40.9
266 B	75.90	14.24	0.61	0.03	1.32	0.02	0.14	0.08	6.30	0.12	101.05	0.25	2.33	-0.11	42.4
285 C	71.93	14.60	0.61	0.03	1.24	0.02	0.14	0.18	6.27	0.12	98.13	0.74	2.99	-0.11	47.2
285 B	71.99	15.00	0.64	0.04	1.48	0.02	0.15	0.07	6.23	0.11	98.45	0.45	2.76	-0.09	32.70

site CA

Porf (cm)	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
250 C	77.26	12.88	0.30	0.30	1.13	0.02	0.15	0.05	4.51	0.20	98.85	0.05	2.10	0.07	3.50
300 C	73.29	15.07	0.41	0.26	1.45	0.03	0.17	0.05	5.44	0.21	98.77	0.21	2.42	0.01	4.70
300 C*	72.78	13.88	0.45	0.21	1.66	0.02	0.17	0.13	7.56	0.24	99.16	0.64	2.02	-0.07	43.00

* granite à un dergè d'altération hyrothermale moins imporatant

site GA

Porf (cm)	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	Fe2O3	Mn3O4	TiO2	Na2O	K2O	P2O5	Som	110°C	1000°	CaO*	SrO
95 C	72.65	15.42	1.11	0.13	2.63	0.02	0.69	0.05	4.96	0.18	100.94	0.28	3.17	-0.08	80.6
95 B	68.92	15.88	1.33	0.10	3.63	0.03	0.74	0.05	5.31	0.17	99.64	0.24	3.45	-0.1	91.1
155 C	70.37	16.19	1.24	0.15	3.17	0.02	0.77	0.05	5.11	0.18	100.49	0.17	3.27	-0.06	49.1
155 B	67.84	15.53	1.31	0.29	3.77	0.03	0.77	0.06	5.04	0.19	98.26	0.24	3.39	0.07	45.1
230 C1	69.01	17.94	1.02	0.16	2.37	0.01	0.86	0.06	5.68	0.15	100.67	0.23	3.33	-0.02	39.1
230 C2	69.60	17.09	0.89	0.14	1.82	0.03	0.74	0.07	5.64	0.18	99.32	2.02	3.12	-0.07	39.2
230 B	69.12	16.59	1.08	0.17	3.35	0.03	0.93	0.11	5.18	0.18	100.04	0.23	3.23	-0.04	18.4

C : prelèvements dans les coeurs; B : bordures des roches
CaO* : teneur en calcium corrigé de l'apport de l'apatite

Annexe 8- Compositions chimiques de la terre fine (<2 mm) le long des profils d'altération dans le bassin versant du Strengbach

	prof	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	somme	100°c	1000°c	CaO*
Profil BF	30	67.64	15.73	0.35	0.14	1.82	0.02	0.21	1.89	6.10	0.30	98.57	1.00	4.31	-0.21
	90	69.00	16.39	0.48	0.20	2.17	0.07	0.27	1.94	5.68	0.22	99.17	0.58	2.71	-0.06
	180	70.69	15.75	0.66	0.30	2.59	0.07	0.35	1.72	5.40	0.22	100.44	0.56	2.66	0.043
	270	70.90	13.50	0.27	0.10	1.20	0.01	0.25	1.57	5.49	0.20	98.65	0.67	5.30	-0.13
Profil VS	30	68.76	14.96	0.45	0.06	2.44	0.01	0.34	1.04	4.73	0.13	99.59	1.66	6.7	-0.09
	60	68.24	15.15	0.5	0.08	3.72	0.01	0.35	1.01	4.68	0.17	99.89	1.41	5.93	-0.12
	100	66.95	18.85	0.71	0.18	3.14	0.11	0.27	1.89	5.93	0.18	101.22	1.03	2.95	-0.03
	150	64.71	20.16	0.68	0.14	2.78	0.02	0.26	2.07	6.21	0.18	100.68	1.09	3.41	-0.07
	200	63.6	19.5	0.68	0.12	2.5	0.06	0.19	2.12	5.83	0.17	n.d	n.d	n.d	-0.08
Profil HP	35	63.5	16.28	0.36	0.2	2.2	0.04	0.29	1.73	5.06	0.62	n.d	n.d	n.d	-0.52
	77	59.32	18.26	0.46	0.2	2.79	0.05	0.29	1.88	4.87	0.55	n.d	n.d	n.d	-0.44
	100	63.26	18.66	0.54	0.2	2.36	0.08	0.36	1.66	5.19	0.4	n.d	n.d	n.d	-0.27
	120	67.65	17.45	0.47	0.19	1.44	0.09	0.19	1.59	6.18	0.27	99.22	0.85	3.7	-0.13
	155	65	19.31	0.49	0.21	2.42	0.1	0.23	2.13	5.87	0.3	99.92	0.96	3.85	-0.14
	220	65.04	18.88	0.43	0.2	3.38	0.15	0.2	2.41	5.32	0.35	100.19	0.89	3.79	-0.21
Profil HS	15	65.38	17.97	0.7	0.06	2.73	0.04	0.25	0.65	6.09	0.2	100.99	1.86	6.95	-0.17
	60	64.71	19.47	0.64	0.05	2.81	0.04	0.2	0.37	6.78	0.11	99.46	1.12	4.27	-0.08
	150	65.85	19.61	0.63	0.05	2.16	0.04	0.16	0.73	7.04	0.14	100.17	1.05	3.74	-0.11
	190	66.76	19.52	0.49	0.07	1.93	0.02	0.19	1.33	6.52	0.13	100	0.83	3.48	-0.08
	285	65.99	20.64	0.84	0.04	2.08	0.07	0.18	0.31	6.79	0.12	101.08	1.32	4.05	-0.1
Profil CA	30	69.4	16.1	0.44	0.03	1.8	0.026	0.26	0.38	5	0.21	98.48	0.74	4.79	-0.22
	65	68.7	17.8	0.51	0.11	1.9	0.039	0.26	0.27	5.33	0.29	99.56	0.76	4.41	-0.23
	135	66.3	18.4	0.49	0.3	1.6	0.06	0.28	1.24	6.47	0.45	98.8	0.61	3.25	-0.23
	175	65.7	19.8	0.71	0.31	1.8	0.078	0.21	0.89	6.1	0.44	99.72	0.92	3.76	-0.2
	225	64.8	19.7	0.75	0.2	1.9	0.077	0.21	0.83	6.28	0.32	99.06	1.36	4.04	-0.17
Profil GA	30	62.84	15.25	1	0.2	5.72	0.15	0.77	0.42	3.44	0.43	n.d	n.d	n.d	-0.3
	65	69.61	15.2	1.35	0.13	5.27	0.09	0.71	0.38	3.93	0.24	101.05	0.79	4.22	-0.15
	135	68	15.41	1.22	0.09	5.99	0.09	0.7	0.25	4.23	0.23	100.03	0.6	3.87	-0.18
	175	71.88	15.61	1.02	0.24	3.11	0.04	0.56	0.05	4.71	0.23	100.33	0.43	3.02	-0.03
	225	64.97	16.11	0.86	0.12	9.26	0.16	0.59	0.1	4.69	0.19	100.5	0.63	3.52	-0.1

n.d. : non déterminée, CaO* : teneur en calcium de la roche corrigée de l'apport calcique de l'apatite, Prof. : profondeur

Annexe 9a- Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes des illites des arènes granitiques du bassin versant du Strengbach; analyses sur particules non traitées.

	Profil HS (250 cm)							Profil VS (250 cm)								Profil CA (250 cm)				
Fe_2O	3.06	3.92	3.66	1.48	3.12	0.00	1.66	1.27	2.85	2.91	3.15	3.35	3.39	3.77	4.23	5.74	5.22	2.70	2.16	1.05
K_2O	5.90	6.48	6.53	6.70	7.48	9.42	10.20	6.90	7.38	7.38	8.65	7.33	8.18	6.63	7.97	6.49	7.00	7.07	9.31	14.80
SiO_2	58.20	57.60	54.00	52.90	57.60	58.40	52.50	57.00	47.40	59.80	50.40	62.30	49.80	63.10	59.70	59.60	58.00	58.90	63.60	64.20
Ca0	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Al_2O_3	33.80	32.00	35.80	39.00	31.80	31.90	35.60	34.80	42.40	29.90	37.70	27.10	37.70	26.50	28.10	28.10	29.70	31.40	24.50	20.00
MgO	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Total	101.0	100	100	100	100	99.70	100	100	100	100	100	100	99.00	100	100	100	100	100	99.50	100
Si	3.49	3.51	3.31	3.22	3.52	3.59	3.27	3.46	2.93	3.65	3.14	3.79	3.13	3.82	3.67	3.65	3.57	3.58	3.91	4.05
Al_T	0.51	0.49	0.69	0.78	0.48	0.41	0.73	0.54	1.07	0.35	0.86	0.21	0.88	0.18	0.33	0.35	0.43	0.42	0.09	-0.10
Al_{Oc}	1.88	1.81	1.89	2.02	1.82	1.89	1.89	1.95	2.03	1.79	1.91	1.73	1.91	1.72	1.71	1.68	1.72	1.83	1.69	1.54
Fe	0.14	0.18	0.17	0.07	0.14	0.00	0.08	0.06	0.13	0.13	0.15	0.15	0.16	0.17	0.20	0.26	0.24	0.12	0.10	0.05
K	0.45	0.50	0.51	0.52	0.58	0.74	0.81	0.53	0.58	0.57	0.69	0.57	0.66	0.51	0.63	0.51	0.55	0.55	0.73	1.19

H : valeur inférieur à la limite de mesure

Annexe 9b- Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes des illites d'arènes des gneiss du bassin versant du Strengbach; analyses sur particules non traitées.

Fe_2O_3	3.33	22.70	9.68	4.29	0.00	4.75	3.66	5.53	5.97	6.38	8.87	14.00	6.15	4.40	3.81
K_2O	3.33	3.39	3.67	4.57	4.71	4.75	5.59	5.66	6.38	6.38	6.51	6.76	6.87	6.88	7.66
SiO_2	53.90	50.20	50.90	58.10	62.80	53.30	59.80	57.50	53.20	52.60	53.10	53.60	58.00	56.30	55.20
Ca0	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Al_2O_3	36.80	23.60	35.70	33.00	32.50	34.10	30.90	31.30	34.40	34.60	31.60	25.70	29.00	32.50	33.30
MgO	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Total	97.40	100	100	100	100	96.9	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	3.32	3.25	3.14	3.51	3.72	3.34	3.61	3.51	3.29	3.26	3.32	3.41	3.57	3.45	3.40
Al_T	0.68	0.75	0.86	0.49	0.28	0.66	0.39	0.49	0.71	0.74	0.69	0.59	0.43	0.55	0.60
Al_{Oc}	1.99	1.05	1.74	1.85	1.98	1.87	1.82	1.76	1.79	1.78	1.64	1.34	1.68	1.80	1.82
Fe	0.15	1.11	0.45	0.19	0.00	0.22	0.17	0.25	0.28	0.30	0.42	0.67	0.29	0.20	0.18
K	0.26	0.28	0.29	0.35	0.36	0.38	0.43	0.44	0.50	0.50	0.52	0.55	0.54	0.54	0.60

H : valeur inférieur à la limite de mesure

Annexe 10a : Compositions chimiques des argiles gonflantes dans les profils du bassin versant du Strengbach; analyses sur particules non traitées.

	Fe_2O_3	K_2O	SiO_2	Ca0	Al_2O_3	MgO	Total
250cm	2.54	0.00	66.60	0.00	30.80	H	99.90
	1.35	0.00	65.40	H	33.20	H	100
	0.00	0.00	64.40	H	35.60	H	100
	0.00	0.00	68.00	H	32.00	H	100
	0.00	0.00	62.90	H	33.40	3.74	100
	1.05	0.00	69.10	1.07	24.00	4.09	99.20
	2.61	0.00	61.40	H	31.90	4.09	100
	1.05	0.00	57.20	1.07	34.90	4.87	99.10
	2.23	2.17	56.50	H	39.20	H	100
	3.10	3.13	61.10	H	32.70	H	100
	3.13	3.17	61.30	H	32.40	H	100
	3.52	3.23	58.90	H	34.30	H	100
	4.13	1.36	53.50	H	39.20	1.78	100
	4.13	2.76	61.40	1.39	27.30	2.95	100
	2.41	3.28	60.40	H	31.80	2.07	100
	3.70	3.49	58.00	1.08	30.70	2.97	100
250cm	0.82	0.00	60.00	H	39.20	H	100
	0.62	0.62	60.40	H	38.30	H	100
	0.89	1.15	62.70	H	35.20	H	100
	1.46	1.19	66.60	H	24.30	6.38	100
	1.32	2.08	67.00	H	26.00	3.58	100
100cm	3.35	2.52	59.20	H	34.90	H	100
	2.23	2.82	65.80	H	29.20	H	100
	3.15	3.22	59.00	H	34.70	H	100
	3.59	3.42	58.50	H	34.50	H	100
	9.67	3.42	55.30	H	31.60	H	100

H : valeur inférieur à la limite de mesure

Annexe 10b: Compositions chimiques des argiles gonflantes dans les profils du bassin versant du Strengbach; analyses sur coupes ultraminces non traitées.

	Fe_2O_3	K_2O	SiO_2	Ca0	Al_2O_3	MgO	Total
250cm	1.27	1.03	69.38	H	24.34	3.95	100
	4.82	1.44	67.84	2.28	21.83	1.77	100
	1.76	1.67	70.41	H	22.03	4.10	100
	4.48	2.00	74.90	H	16.55	2.05	100
	4.14	2.13	65.24	H	24.98	3.48	100
	4.35	4.01	57.47	H	30.66	3.50	100
	2.52	5.08	5.70	1.20	33.60	0.65	100
100cm	4.95	1.14	56.79	H	37.11	H	100
	4.78	3.76	58.54	H	32.90	H	100
	8.38	5.02	53.57	H	33.01	H	100
	3.77	5.03	56.83	H	34.35	H	100
	2.55	5.11	63.74	H	28.58	H	100
	7.59	5.40	54.25	H	32.74	H	100
	3.66	5.83	61.80	H	28.70	H	100

H : valeur inférieur à la limite de mesure

Annexe 11 : Compositions chimiques et formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes des argiles gonflantes des arènes granitiques du bassin versant du Strengbach; analyses sur coupes ultraminces traitées au citrate de sodium et saturées au $CaCl_2$.

	150 cm										250 cm						
Fe_2O_3	9.02	5.92	5.51	5.31	3.67	3.63	0.25	6.03	2.19	1.83	2.96	0.93	0.00	1.60	4.21	3.28	3.56
K_2O	4.82	2.41	3.33	1.26	0.00	0.62	1.01	1.56	1.50	0.77	0.88	2.82	4.07	3.48	1.28	2.33	1.69
SiO_2	62.50	63.20	60.20	67.80	65.30	67.50	62.90	67.50	68.90	69.30	69.80	68.70	59.40	61.30	64.80	63.60	65.30
CaO	H	2.09	2.05	1.14	1.79	1.66	0.84	2.74	1.67	2.06	2.95	1.93	3.85	4.20	2.45	3.74	3.17
Al_2O_3	21.00	23.60	29.00	22.50	27.80	22.90	35.00	21.30	23.40	22.50	21.80	21.10	32.70	29.40	25.80	23.30	25.30
MgO	2.69	2.77	H	2.06	1.49	3.69	H	0.85	2.42	3.60	2.95	4.51	H	H	1.40	3.73	0.92
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	101	100	100	100	100	100	100
Si	3.83	3.81	3.64	4.00	3.82	3.97	3.65	4.02	4.03	4.05	4.05	4.06	3.57	3.68	3.84	3.82	3.88
Al_T	0.17	0.20	0.36	0.00	0.18	0.03	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.44	0.32	0.16	0.18	0.12
$Al_{Oc.}$	1.35	1.48	1.70	1.56	1.74	1.55	2.05	1.52	1.64	1.59	1.54	1.52	1.88	1.77	1.65	1.47	1.65
Fe	0.42	0.27	0.25	0.24	0.16	0.16	0.01	0.27	0.10	0.08	0.13	0.04	0.00	0.07	0.19	0.15	0.16
Mg	0.25	0.25	0.00	0.18	0.13	0.32	0.00	0.08	0.21	0.31	0.25	0.40	0.00	0.00	0.12	0.33	0.08
K	0.38	0.18	0.26	0.09	0.00	0.05	0.07	0.12	0.11	0.06	0.07	0.21	0.31	0.27	0.10	0.18	0.13
Ca	0.00	0.14	0.13	0.07	0.11	0.10	0.05	0.17	0.10	0.13	0.18	0.12	0.25	0.27	0.16	0.24	0.20

H : valeur inférieur à la limite de mesure

Annexe 12- Compositions chimiques et isotopiques des pluies, des pluviolessivats et des solutions du sol du bassin versant du Strengbach (Probst et al. en préparation).
(les éléments majeurs sont en µmoles/l, le strontium est en ppb)

Échantillons	Côte	Date	pH	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Al^{3+}	H_4SiO_4	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Sr (ppb)	Sr/Ca
Pluies																
89478	PA	Sep. 89	4.22	3	2	67	2	8	7	53	46	n.d.	<1	0.70965	1.1	1.57E-03
89658	PA	Dec. 89	5.08	16	1	8	2	2	19	5	8	n.d.	<1	0.70964	0.4	2.28E-03
90115	PA	Fev. 90	5.10	8	2	5	<1	2	11	9	5	n.d.	<1	0.71011	0.5	2.85E-03
90250	PA	Avr. 90	4.12	19	3	64	4	12	24	58	40	n.d.	<1	0.71139	1.7	1.62E-03
92822	PA	Sep. 92	4.93	13	9	34	2	5	13	19	12	n.d.	<1	0.71035	0.6	1.37E-03
Pluviolesivats																
89483	PL5	Sep. 89	3.91	34	75	144	17	75	57	215	144	n.d.	5	0.71209	8.6	1.31E-03
89663	PL	Dec. 89	4.28	55	45	53	9	31	74	91	91	n.d.	2	0.71227	4.2	1.55E-03
90114	PL	Fev. 90	4.70	33	14	7	3	5	43	16	11	n.d.	<1	0.71195	0.8	1.83E-03
90249	PL	Avr. 90	3.71	72	82	180	26	94	78	213	237	n.d.	5	0.71248	11.7	1.42E-03
92829	PL5	Sep. 92	4.99	30	42	17	5	19	42	40	27	<1	<1	0.71299	1.6	9.61E-04
92828	PLH	Sep. 92	6.03	17	69	4	2	7	26	16	20	<1	2	0.71238	0.9	1.47E-03
Solutions du sol																
	Lys (-5 cm)	Sep. 92	4.14	17	108	74	1	11	100	51	37	7	20	0.72122	1.5	1.56E-03
	Lys(-10 cm)	Sep. 92	4.16	26	73	59	4	14	90	44	49	20	17	0.72788	2.4	1.96E-03
	Lys(-30 cm)	Sep. 92	4.29	41	27	8	6	20	98	88	55	45	58	0.72271	2.6	1.48E-03
	Lys(-60 cm)	Sep. 92	4.44	45	50	10	7	33	93	181	61	37	71	0.72233	4.3	1.49E-03
	Lys(-70 cm)	Sep. 92	5.01	64	119	4	8	40	24	24	62	28	41	0.72965	5.3	1.51E-03

Annexe 13- Compositions chimiques et isotopiques des sources et du ruisseau du bassin versant du Strengbach(Probst et al. en préparation).
(les éléments majeurs sont en μmoles/l, le strontium est en ppb)

Échantillons	Côte	Date	pH	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Al^{3+}	H_4SiO_4	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Sr (ppb)	Sr/Ca
Sources																
89474	CR	Sep. 89	6.38	93	21	<1	21	84	49	29	90	n.d.	165	0.72408	13.1	1.78E-03
89675	CS1*	Dec. 89	5.16	77.3	18.2	<1	24.6	79.5	43.3	64.1	97.9	n.d.	137.2	0.72711	13.6	1.95E-03
90083	CS1*	Fev. 90	5.25	71	17	<1	24	76	42	61	99	n.d.	128	0.72751	13.3	2.00E-03
90787	CS3	Dec. 90	6.2	98	26	<1	19	93	47	62	94	n.d.	163	0.72291	12.1	1.48E-03
91532	CS1	Sep. 91	6.17	93	18	<1	25	77	48	57	91	n.d.	166	0.72553	12.2	1.81E-03
91533	CS2	Sep. 91	6.41	93	20	<1	22	78	46	49	88	n.d.	165	0.72477	12.2	1.79E-03
91534	CS3	Sep. 91	6.34	96	24	<1	17	79	43	42	87	n.d.	168	0.72282	10.6	1.53E-03
91535	CS4	Sep. 91	6.25	96	25	<1	21	83	47	39	88	n.d.	171	0.72323	13.2	1.82E-03
91537	CS	Sep. 91	6.28	97	29	<1	37	107	69	70	117	n.d.	147	0.72249	16.2	1.73E-03
92831	CS	Sep. 92	6.3	95	22	<1	21	83	47	48	88	n.d.	166	0.72439	12.3	1.69E-03
Ruisseau																
89473	RS	Sep. 89	6.53	91	12	<1	28	85	54	8	96	n.d.	145	0.72406	13.5	1.81E-03
89645	RS*	Dec. 89	6.54	112	97	1	41	117	167	49	117	n.d.	143	0.72794	17.5	1.71E-03
89650	RS*	Dec. 89	6.27	102	51	2	31	93	135	28	98	n.d.	122	0.72494	13.6	1.67E-03
90080	RS*	Fev. 90	5.6	67	31	<1	27	85	53	57	95	n.d.	100	0.72494	12.6	1.69E-03
90098	RS*	Fev. 90	6.38	68	29	<1	27	100	53	52	82	n.d.	102	0.72251	13	1.48E-03
91539	RS	Sep. 91	6.53	93	27	<1	29	83	64	13	92	n.d.	147	0.72461	13.3	1.83E-03
92830	RS	Sep. 92	6.5	93	25	<1	30	89	63	18	97	n.d.	144	0.72449	13.5	1.73E-03

* prélèvements en périodes de crues

Annexe 14- Rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ et teneur en strontium dans les limons fins et grossiers et les sables moyens le long du profil PP dans le bassin versant du Strengbach

		Avant échange		Après échange	
	Profondeur (cm)	Sr (ppm)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Sr (ppm)	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Limons fins 2-20 µm	0-8	448.60	0.740455±7	256.51	0.748272±6
	60-80	140.01	0.756339±6	162.39	0.760001±6
	120-140	122.71	0.740471±6	111.68	0.742518±6
	200-220	74.51	0.767696±6	69.87	0.772352±5
Limons grossiers 20-50 µm	0-8	78.35	0.791575±7	18.49	0.800758±5
	60-80	63.41	0.775887±6	530.90	0.775403±6
	120-140	119.94	0.744559±6	117.66	0.744804±5
	200-220	83.22	0.784007±6	82.29	0.783446±7
Sables moyens 500-1000 µm	0-8	44.96	0.810966±5		
	60-80	75.68	0.786998±6		
	120-140	89.42	0.778798±5		
	200-220	68.67	0.796040±6		

Liste des figures

Fig. 1- Bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin)... 5
Fig. 2- Carte des peuplements du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut Rhin)... 7
Fig. 3- Carte des sols du bassin versant du Strengbach à Aubure (Haut-Rhin)... 9
Fig. 4- Carte de localisation des profils d'échantillonnages et des affleurements... 11
Fig. 5 - Carte géologique du bassin versant du Strengbach... 17
Fig. 6- Coupe NNE-SSW de la partie sommitale du bassin du Strengbach... 17
Fig. 7- Variations des compositions chimiques des biotites altérées ... 23
Fig. 8- Projection des compositions chimiques des biotites ... 23
Fig. 9- Projection des compositions chimiques des séricites ... 25
Fig. 10- Projection des compositions chimiques des muscovites du granite ... 25
Fig. 11- Projection des compositions chimiques des séricites ... 27
Fig. 12- Évolution des compositions des séricites dans un ... 27
Fig. 13- Bilans isotitanes du granite des différents profils d'altération ... 29
Fig. 14- Évolution de la concentration en calcium dans la solution... 31
Fig. 15- Diagramme de stabilité pour la réaction de transformation ... 31
Fig. 16- Cinétique de prise de poids en eau (carrés vides) ... 42
Fig. 17- Comparaison des cinétiques de prise de poids en eau ... 44
Fig. 18- Comparaison des cinétiques de migrations ... 44
Fig. 19- Corrélation entre les coefficients A et B et la porosité (Nt) ... 46
Fig. 20- Évolution de la perméabilité (K) en fonction de l'augmentation ... 48
Fig. 21- Comparaison des perméabilités des différents faciès granitiques... 48
Fig. 22- Carte de distribution des profondeurs de la couche de transition ... 52
Fig. 23- Évolutions granulométriques le long des profils d'altération dans ... 55
Fig. 24- Variations des bilans isotitanes de Si, Al, Fe et Mg ... 57
Fig. 25- Variations des bilans isotitanes de Ca, P, K et Na le ... 58
Fig. 26- Évolution de la capacité totale d'échange (C_T), de la somme ... 65
Fig. 27- Évolution du taux de saturation (T) de la terre fine le long des profils... 67
Fig. 28- Évolutions des teneurs en bases échangeables de la terre fine... 69
Fig. 29- Diffractogrammes RX -préparation glycolée- des argiles... 75
Fig. 30- Diffractogrammes RX - préparation glycolée- des argiles traitées... 75
Fig. 31- Évolution de teneur en aluminium... 76
Fig. 32- Diffractogrammes RX des argiles dans le profils (VS)... 78
Fig. 33- Diffractogrammes RX simulés des interstratifiés ... 80
Fig. 34- Diffractogrammes RX du profil (HS) sur granite cataclasé... 80
Fig. 35- Diffractogrammes RX du profil (BF) sur moraine glaciaire... 82
Fig. 36- Diffractogrammes RX des argiles du profil ... 82
Fig. 37- Diffractogramme RX le long du profil CA... 85
Fig. 38- Comparaison des diffractogrammes RX ... 85
Fig. 39- Caractéristiques de l'évolution ... 89
Fig. 40- Caractéristiques de l'évolution des compositions ... 89
Fig. 41- Projection des compositions chimiques ... 91
Fig. 42- Projection des compositions chimiques ... 91
Fig. 43- Comparaison de l'évolution des concentrations ... 99
Fig. 44- Comparaison des réserves en cations basiques ... 102
Fig. 45- Comparaison de l'évolution des concentrations ... 105
Fig. 46- Diffraction au RX des matières en suspension recueillies au cours ... 108
Fig. 47- Diffraction RX des biotites extraites après 80 jours de macération... 108
Fig. 48- Évolution de l'indice de saturation de l'eau du lysimètre à -60 cm ... 112
Fig. 49- Comparaison des évolutions des concentrations en éléments ... 115

Fig. 50- Évolution des caractéristiques du complexe d'échange de ... 117
Fig. 51- Évolution des concentrations en éléments chimiques ... 119
Fig. 52- Évolution du rapport isotopique et de la teneur en strontium ... 125
Fig. 53- Diagramme t de BOER de l'adsorption de l'azote ... 127
Fig. 54- Comparaison de l'évolution du rapport isotopique... 129
Fig. 55- Comparaison de l'évolution du rapport isotopique... 131
Fig. 56- Comparaison entre les valeurs du rapport isotopique... 132
Fig. 57- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des eaux ... 136
Fig. 58- Profil d'évolution géochimique du strontium... 138
Fig. 59- Évolution du facteur de concentration des éléments chimiques... 139
Fig. 60- Projection des rapport isotopiques des feldspaths et du granite ... 142
Fig. 61- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ ... 144
Fig. 63- Déscription des principaux événements ... 148
Fig. 64- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$... 150
Fig. 65- Schéma théorique montrant les possibilités... 151
Fig. 66- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$... 153
Fig. 67- Évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$... 154
Fig. 68- Schéma de l'organisation des agrégats ... 158
Fig. 69- Calcul des proportions d'apports par les pluviolessivats ... 160
Fig. 70- Cycle et bilan en g/ha.an du strontium dans le bassin versant ... 162
Fig. 71- Schéma des circulations hydrodynamiques des solutions ... 162
Fig. 72- Bilan complet en g/ha.an du strontium dans le bassin versant ... 164
Fig. 73- Bilan complet en kg/ha.an du calcium dans le bassin ... 164
Fig. 74- Relation entre vitesses d'altération des plagioclases ... 172
Fig. 75- Principe du fonctionnement du modèle PROFILE ... 174

Liste des tableaux

Tableau 1- Composition chimique moyenne (1986-1989) des eaux ... 8
Tableau 2- Composition minéralogique des faciès ... 26
Tableau 3- Compositions chimiques moyennes des roches ... 28
Tableau 4- Porosité moyenne et densité des différents ... 38
Tableau 5- Evolution de la porosité totale des différents ... 39
Tableau 6- Relation entre la porosité et les paramètres... 45
Tableau 7- Ordre de mobilité des éléments chimiques sur... 60
Tableau 8- Évolution de la teneur des minéraux dans... 61
Tableau 9- Bilans d'altération moyens en $Kg.ha^{-1}.an^{-1}$ dans... 62
Tableau 10- Composition minéralogique moyenne de la fraction argileuse... 83
Tableau 11: Évolution des interstratifiés le long du profil CA... 86
Tableau 12- Temps d'interaction eau-roche dans les différentes... 104
Tableau 13- Comparaison des vitesses d'altération des plagioclases... 111
Tableau 14- Compositions isotopiques des minéraux du granite du Brézouard... 127
Tableau 15- Surface spécifique déterminée par BET et *t-plot* du granite broyé... 128
Tableau 16- Constantes des vitesses de dissolution et surfaces spécifiques ... 128
Tableau 17- Compositions isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{87}Rb/^{86}Sr$... 141
Tableau 18- Composition chimique en pourcentage d'oxydes de la francolite... 145
Tableau 19- Surfaces spécifiques des minéraux de l'arène... 147
Tableau 20- Rapports isotopiques et teneurs en strontium ... 157
Tableau 21- Bilans hydrochimiques complets de la réserve ... 168
Tableau 22- Matrice des coefficients stoechiométriques ... 170
Tableau 23- Comparaison des vitesse d'altération des plagioclases ... 173
Tableau 24- Carte d'acquisition des caractéristiques... 176
Tableau 25- Carte d'acquisition des dépôts secs et humides ... 176
Tableau 26- Résultats de la reconstitution de la spéciation ... 175
Tableau 27- Calcul des bilans géochimiques d'altération dans ... 177

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I :PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH ET DES SITES DE PRÉLÈVEMENT 4

I)- PRÉSENTATION DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 4
A)- SITUATION GÉOGRAPHIQUE 4
B)- ÉQUIPEMENT HYDROGÉOCHIMIQUE ET CLIMATOLOGIQUE DU BASSIN 4
C)- CARACTÉRISTIQUES CLIMATOLOGIQUES 6
D)- CARACTÉRISTIQUES HYDROLOGIQUES 6
F)- COUVERT VÉGÉTAL 6
E)- FORMATIONS SUPERFICIELLES 6
1)- CARACTÉRISTIQUES DES SOLS 6
2)- CARACTÉRISTIQUES DE L'ARÈNE GRANITIQUE 8
G)- SUBSTRATUM GÉOLOGIQUE DU BASSIN 8
H)- CARACTÉRISTIQUES HYDROGÉOCHIMIQUES 8
1)- CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE DU BASSIN 8
2)- BILANS HYDROCHIMIQUES DU BASSIN 10

II- DESCRIPTION DES PROFILS D'ALTÉRATION *IN SITU* 10
A)- PROFIL DE LA "VALLÉE SEUIL" (VS) 12
B)- PROFIL DE LA "HÊTRAIE PLACETTE" (HP) 12
C)- PROFIL DE LA "HÊTRAIE SOURCE" (HS) 12
1)- DESCRIPTION DE L'ARÈNE DES PROFILS NORD ET EST 12
2)- DESCRIPTION DE L'ARÈNE DU PROFIL SUD 13
D)- PROFIL "DU BAS FOND" (BF) 13
E) PROFIL DE LA "CARRIÈRE"(CA) 13
F) PROFIL DU "GNEISS DE L'ANTENNE" (GA) 14
G)- CONCLUSION 14

CHAPITRE II : ÉTUDE PÉTROGRAPHIQUE ET PÉTROPHYSIQUE 15

INTRODUCTION 15

I- CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE DU SUBSTRATUM DU BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 15
A)- DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DE LA ROCHE MÈRE 15
1)- LES ROCHES PRÉLEVÉES DANS LES FOSSES D'ÉCHANTILLONNAGE 15
2)- DESCRIPTION DU GRANITE ISSU DES AFFLEUREMENTS DE SURFACE 16
B) CARTE GÉOLOGIQUE DU BASSIN DU STRENGBACH 16
1)- GRANITE À CORDIÉRITE 18
2)- GNEISS À SILLIMANITE 18
3)- MICROGRANITE 18
C) ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES ROCHES DU SUBSTRATUM 18
1)- CARACTÉRISATION DU GRANITE DE RÉFÉRENCE (SITE HPT) 18
2)- ÉTUDE MICROSCOPIQUE DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE DU SUBSTRATUM DU BASSIN DU STRENGBACH 19
a)- Granite 19
b)- Cortège filonien des granites 20
c)- Gneiss à sillimanite 21
3)- CONCLUSION 21
D)- ÉTUDES GÉOCHIMIQUES DES ALTÉRATIONS HYDROTHERMALES 21

1)- COMPOSITIONS CHIMIQUES DES MINÉRAUX DES ROCHES DU BASSIN 22
a)- Les feldspaths 22
b)- Les biotites 22
d)- La chlorite 24
e)- Les muscovites 24
f)- Les séricites 26
2)- VARIATION DE COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES DIFFÉRENTS FACIÈS DU GRANITE DANS LE BASSIN DU STRENGBACH 26
3)- VARIATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ROCHES DANS LE BASSIN 28

G)- MODÉLISATION DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE DES PLAGIOCLASES 30
1)- MODÉLISATION CINÉTIQUE 30
2)- DONNÉES INITIALES 30
3)- RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION 30
F)- DÉTERMINATION DE L'ÂGE DE L'ALTÉRATION HYDROTHERMALE 32
G)- CONCLUSION 33

II)- CARACTÉRISATIONS PÉTROPHYSIQUES DES ROCHES DU SUBSTRATUM DU BASSIN DU STRENGBACH 34
A)- VISUALISATION DU MILIEU POREUX 34
1) TECHNIQUES 34
a)- Coloration rouge 34
b)- Coloration double: rouge et bleu 34
2)- DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DU MILIEU POREUX 34
a)- Le granite de référence (site HPT) 34
b)- Le granite peu hydrothermalisé de l'arène peu profonde (site VS) 35
c)- Le granite très hydrothermalisé (site CA) 35
d)- Le granite fracturé de l'arène peu profonde (site HS) 35
e)- Le granite de l'arène profonde (site HP) 36
f)- les gneiss 36
B)- POROSITÉS ET PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DES FACIES DE GRANITE DU BASSIN 36
1)- POROSITÉ 37
a)- Méthodes 37
b)- Résultats 38
2)- IMBIBITION CAPILLAIRE 40
a)- Méthodes 40
b)- Étude expérimentale de l'imbibition capillaire 41
b)- Résultats 43
3)-PERMÉABILITÉ 47
a)- Méthodes 47
b)- Résultats 49
C)- CONCLUSION 49

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE, MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE 51

INTRODUCTION 51

I)- ÉTUDE DES ÉPAISSEURS DES FORMATIONS SUPERFICIELLES 51

II)- CARACTÉRISTIQUES GÉOCHIMIQUES DE LA FRACTION FINE DE L'ARÈNE 53
A)- GRANULOMÉTRIE DE LA TERRE FINE 54
B)- CALCUL DES BILANS ISOTITANES 56
1)- MÉTHODE DE CALCUL DES BILANS ISOTITANES 56

2)- ÉVOLUTION DES BILANS ISOTITANES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION 56
3)- MOBILITÉS RELATIVES 59
C)- ÉVOLUTION DE LA PROPORTION DES MINÉRAUX DANS LA TERRE FINE 60
D)- ESTIMATION DES BILANS ISOVOLUMIQUES 62
E)- ÉTUDE DU COMPLEXE D'ÉCHANGE DE LA TERRE FINE DE L'ARÈNE 63
1)- CARACTÉRISTIQUES DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE 63
2)- VARIATION DES CHARGES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION 64
3)- MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE 64
4)- VARIATION DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DANS LES PROFILS D'ALTÉRATION 64
5)- ÉVOLUTION DU TAUX DE SATURATION 66
6)- SPÉCIATION DES BASES ÉCHANGEABLES 68
7)- ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES SULFATES 70

III)- CARACTÉRISATION DE LA FRACTION ARGILEUSE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 71
A)- GENÈSE DES MINÉRAUX ARGILEUX 71
B)- CRITÈRES DE DÉFINITION DES MINÉRAUX ARGILEUX 72
C)- ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 73
1)- MÉTHODOLOGIE 73
2)- MINÉRAUX ARGILEUX DE LA TERRE FINE DES PROFILS D'ALTÉRATION 74
3)- CARACTÉRISATION DES ARGILES À INTERGRADES PAR LE CITRATE DE SODIUM 76
4)- CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX ARGILEUX DES BLOCS DE GRANITE 77
5)- ÉVOLUTION DES MINÉRAUX ARGILEUX DANS LES ARÈNES DES PROFILS D'ALTÉRATION 77
a)- Profils non perturbés (VS, CA et HP) 77
b)- Profil sur granite cataclasé (HS) 79
c)- Profil sur moraine glaciaire (BF) 81
d)- Profil sur gneiss (GA) 81
e)- Conclusion 81
6)- ORIGINE DES MINÉRAUX ARGILEUX DANS LE BASSIN DU STRENGBACH 83
a)- La chlorite 83
b)- L'illite 83
c)- Les minéraux gonflants: la smectite et les interstratifiés à smectites 84
7)- DISCUSSIONS - CONCLUSIONS 86
D)- ÉTUDE DES MINÉRAUX ARGILEUX AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE (MET ET STEM) 87
1)- PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS 87
2)- CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DES ARGILES 88
3)- ANALYSES CHIMIQUES PONCTUELLES AU STEM 88
a)- Composition chimique des argiles de type mica 90
b)- Composition chimique des argiles gonflantes non traitées : analyses sur particules 90
c)- Composition chimique des argiles gonflantes : analyses sur coupes ultraminces 90
E)- DOMAINES DE STABILITÉ DES ARGILES DU BASSIN 92
1)- DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE 92
2)- COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION 93
F)- FILIATION DES MINÉRAUX ARGILEUX 94

IV)- CONCLUSIONS 94

CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE ET SON ARÈNE 96

INTRODUCTION 96

I- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MACÉRATION DES GRANITES 97
A- INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION ALTÉRANTE 97
1- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 98
2)- RÉSULTATS 98
3)- DISCUSSION 100
B)- INFLUENCE DU FACIÈS GÉOCHIMIQUE DU GRANITE 101
1)- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 101
2)- RÉSULTATS 101
3)- DISCUSSION-CONCLUSIONS 102
C)- INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION ALTÉRANTE 103
1)- PRÉPARATION DU GRANITE BROYÉ 103
2)- CHOIX DU TEMPS D'INTERACTION EAU-ROCHE 104
3)- RÉSULTATS DE LA MACÉRATION 104
4)- DISCUSSION 106
5)- FORMATION DE MINÉRAUX SECONDAIRES AU COURS DE LA MACÉRATION 107
6)- ÉTAT D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX PRIMAIRES 107
7)- CALCUL DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DES ALBITES 109
a)- Détermination des surfaces réactives 109
b)- Calcul de la vitesse expérimentale de dissolution de l'albite 110
c)- Évolution de l'indice de saturation des minéraux au cours de la macération 111
d)- Calcul de la vitesse de dissolution de l'albite sur le terrain 113
D)- DISSOLUTION DES ARÈNES GRANITIQUES BRUTES 114
1)- RÉSULTATS 114
2)- DISCUSSION 116
3)- MODIFICATION DU COMPLEXE D'ÉCHANGE AU COURS DE LA MACÉRATION 118

II)- ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'ARÈNE GRANITIQUE EN MODE DE PERCOLATION 118
1)- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 120
2)- RÉSULTATS-DISCUSSION 120

III)- CONCLUSION 120

CHAPITRE V : ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES PROCESSUS D'ALTÉRATION : UTILISATION DES ISOTOPES DU STRONTIUM COUPLÉ OU NON AU MODÈLE KINDIS 122

INTRODUCTION 122

I- MODÉLISATION CINÉTIQUE DE L'ALTÉRATION DU GRANITE DU BRÉZOUARD 123
A)- PRINCIPE DE LA MODÉLISATION DES INTERACTIONS EAU-ROCHE 123
B)- INTRODUCTION DES ISOTOPES DU STRONTIUM DANS LE MODÈLE KINDIS 123
C)- SIMULATION DU COMPORTEMENT DES ISOTOPES DU STRONTIUM AU COURS DE LA DISSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU GRANITE DU BRÉZOUARD PAR LE MODÈLE KINDIS COUPLÉ AU Sr 124
1)- ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Sr AU COURS DE LA DISSOLUTION EXPÉRIMENTALE DU GRANITE 125

2)- SIMULATION DE LA DISSOLUTION CINÉTIQUE DU GRANITE BROYÉ 126
a) Compositions isotopiques des minéraux primaires du granite 126
b)- Détermination des surfaces réactives 127
c)- Résultats de la simulation de la dissolution du granite broyée 128
d)- Conclusion 134

II- SIMULATION DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DE L'ARÈNE GRANITIQUE 134
A)- ÉVOLUTION DU STRONTIUM DANS LES EAUX DE SURFACE 135
1)- COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES PRÉCIPITATIONS 135
2)- COMPOSITION ISOTOPIQUE DU Sr DES SOURCES ET DU RUISSEAU 135
3)- ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DES SOLUTIONS LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION 137
a)- Évolution des solutions de sol 137
b)- Discussion-Conclusions 140
B)- CARACTÉRISATION ISOTOPIQUE DES PHASES MINÉRALES 140
1)- ÉTUDE DE SIGNATURES ISOTOPIQUES DU STRONTIUM DU GRANITE DU BASSIN 140
2)- ÉTUDE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES LE LONG D'UN PROFIL D'ALTÉRATION 143
a)- Évolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des fractions granulométriques le long du profil PP 143
b)- Évolution des teneurs en strontium des fractions granulométriques 145
c)- Origine et évolution de la francolite 145
C) SIMULATION DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION 146
1)- DÉTERMINATION DU RAPPORT EAU-ROCHE 146
2)- DESCRIPTION DE LA SIMULATION DE LA DISSOLUTION DU GRANITE 149
3)- RECONSTITUTION DES SOLUTIONS DE SOL PAR KINDIS À PARTIR DES EAUX MÉTÉORIQUES 151
a)- A partir de la pluie 151
b)- A partir du pluviolessivat 151
4)- RECONSTITUTION PAR KINDIS DES EAUX DE SOURCES ET DU RUISSEAU 155
5) CONCLUSION 155

III)- DÉTERMINATION DU CYCLE DU STRONTIUM ET DU CALCIUM 156
A)- UTILISATION DE LA MÉTHODE DU $\Delta^{87}SR$ 156
B)- RAPPORT ISOTOPIQUE DU COMPLEXE D'ÉCHANGE 156
C)- BILAN DU STRONTIUM DANS LE BASSIN DU STRENGBACH 159
1) PRÉSENTATION DE LE MÉTHODE DE CALCUL DU $\Delta^{87}SR$ 159
2) DÉTERMINATION DU CYCLE DU STRONTIUM 161
3) DÉTERMINATION DU BILAN DU STRONTIUM ET DU CALCIUM 163
a)- Bilan du strontium 163
b)- Bilan du calcium 163

CHAPITRE VI : DYNAMIQUE DE L'ALTÉRATION MÉTÉORIQUE DANS LE BASSIN VERSANT DU STRENGBACH 166

INTRODUCTION 166

I)- QUANTIFICATION DE L'ALTÉRATION 167
A)- BILANS HYDROCHIMIQUES 167
B)- BILAN PAR RÉACTIONS GÉOCHIMIQUES D'ALTÉRATION 168
1)- LES RÉACTIONS D'ALTÉRATIONS DES MINÉRAUX 169
2)- PRODUITS D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX PRIMAIRES 169
3)- CALCUL DES VITESSES D'ALTÉRATION DES MINÉRAUX DU GRANITE 170

4)- ÉTUDE COMPARATIVE DE LA DYNAMIQUE D'ALTÉRATION DES PLAGIOCLASES 171

II)- MODÉLISATION DES BILANS D'ALTÉRATION PAR LE MODÈLE PROFILE 173
A)- DESCRIPTION DU MODÈLE PROFILE 174
B)- DONNÉES INITIALES 175
C)- RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION 175

III)- CONCLUSION - DISCUSSION 177

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 179

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ANNEXES
PLANCHES
LISTES DES FIGURES
LISTES DES TABLEAUX
TABLES DE MATIÈRES

PLANCHES PHOTOS

Planche 1- Photos au microscope optique des roches dans le bassin du Strengbach.

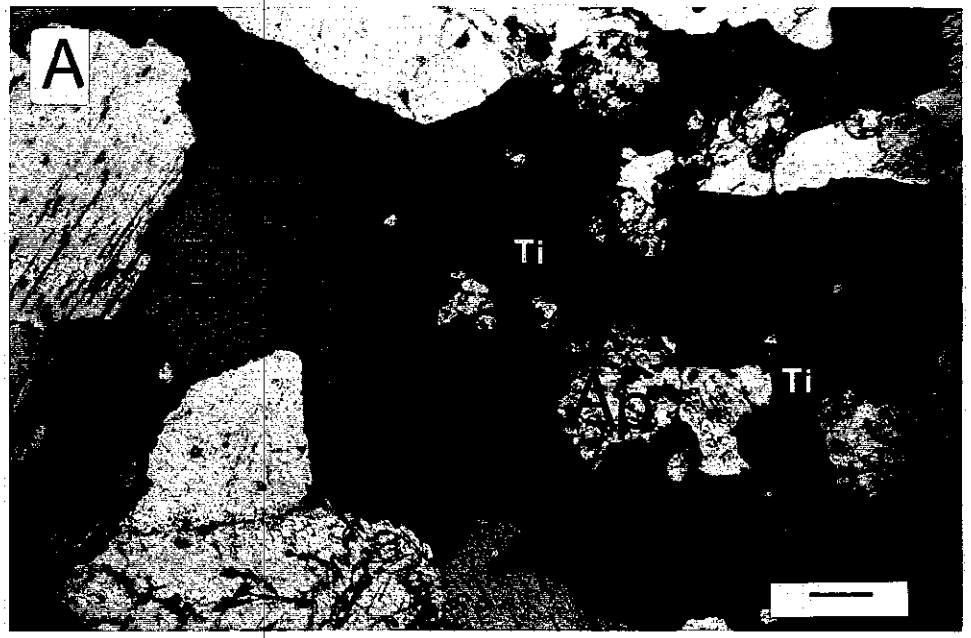
Sur les 4 photographies l'échelle indiquée par le trait correspond à 150 µm.

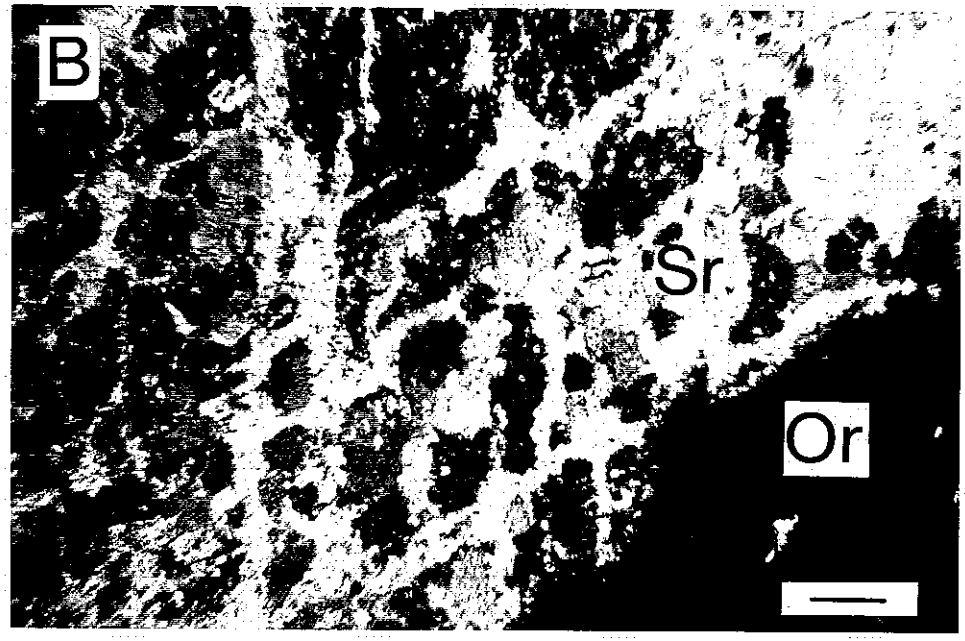
A- Biotites du granite du tore en lumière polarisée analysée.
Bt=Biotite; Ti=Oxydes de titanes; Ap=Apatite.

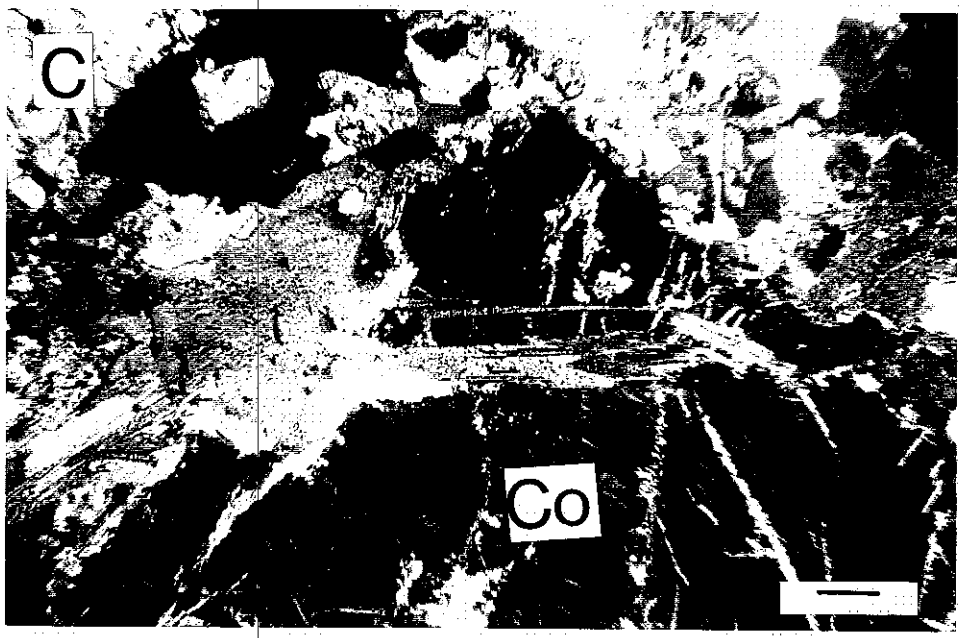
B- Orthose en voie de séricitisation dans granite en la lumière polarisée analysée.
Or=Orthose; Sr= Séricite.

C- Cordiérite du granite du tore
Co=Cordiérite

D- Muscovite légèrement hydrothermalisé dans le granite
Mu= Muscovite


A
Ti
Ti


B
Sr
Or


C
Co

D
Mu

Planche 2- Photos au microscope optique des roches dans le bassin du Strengbach.

Sur les 2 photographies (A et B) l'échelle indiquée par le trait correspond à 150 µm.

A- Granite en voie de séricitisation.
Or=Orhtose; P=Plagioclase; Sr=Séricite; Ab=Auréole de nourrissage albitique.

B- Granite en voie de séricitisation.
Or=Orthose; P=Plagioclase; Sr=Séricite; Ab=Auréole de nourrissage albitique.

Sur les 2 photographies (C et D) l'échelle indiquée par le trait correspond à 3 mm.

C- Filon de séricite et de quartz dans les orthose du granite hydrothermalisé
Sr=Séricite en filon; Q=Quatz en filon; Or=Orthose

D- Gneiss à sillimanite dans le bassin versant du Strengbach.

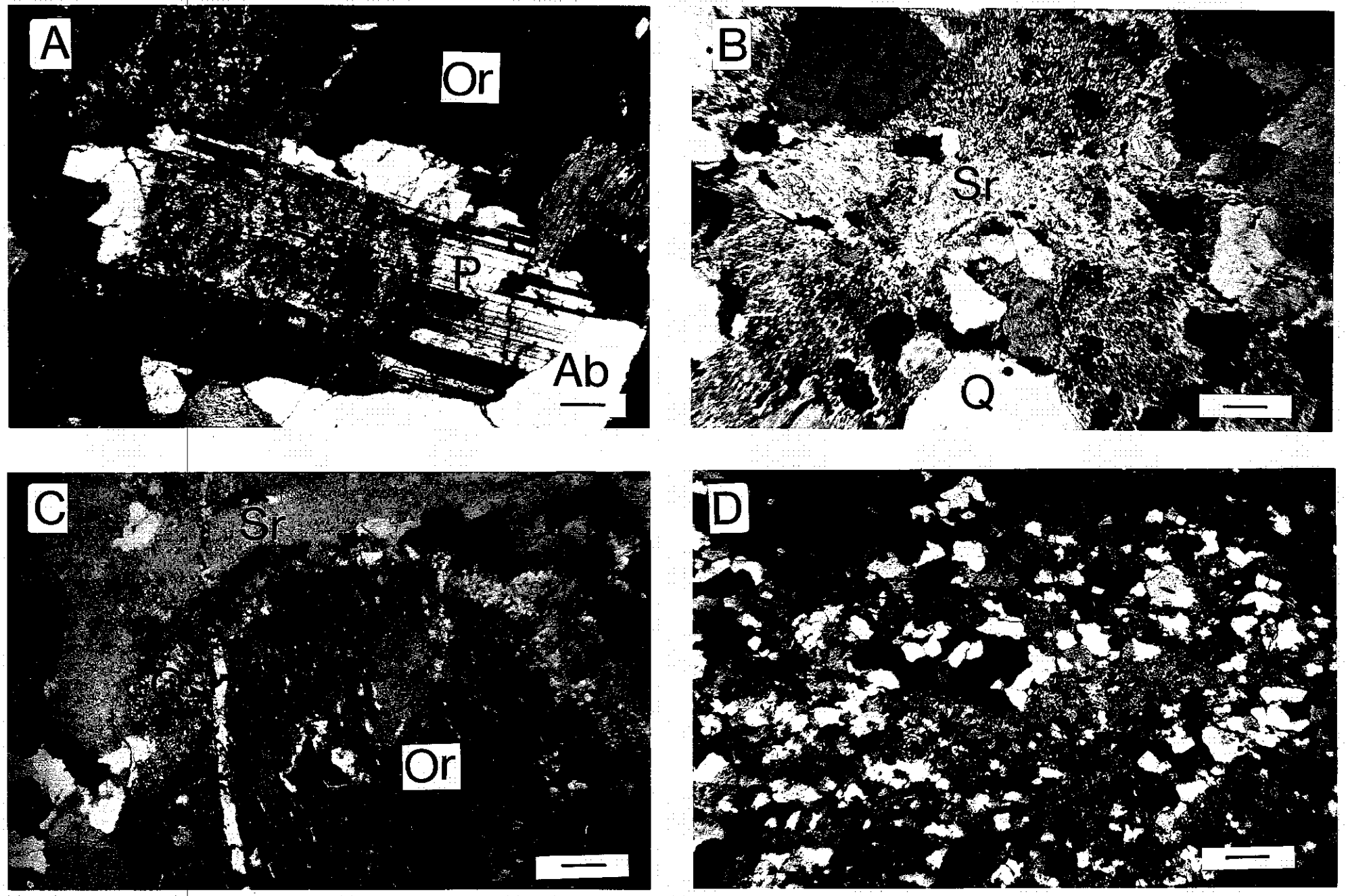
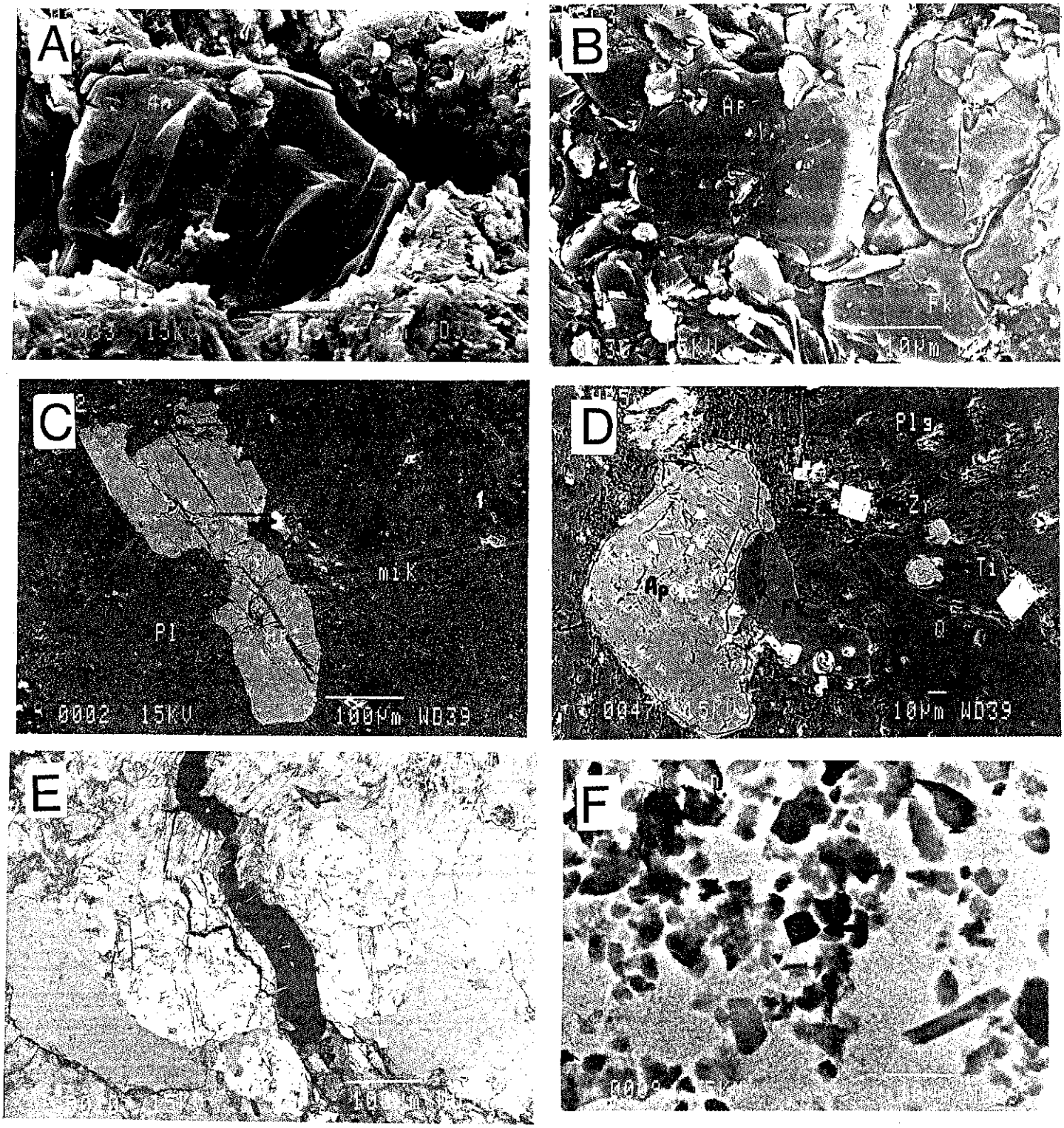

A
Or
P
Ab
B
Sr
Q
C
Sr
Or
D

Planche 3- Photos au microscope électronique à balayage des cristaux d'apatite.



A- Cristal d'apatite dans un plagioclase altéré du granite.

B- Cristal d'apatite envahie de séricites dans un granite hydrothermalisé.

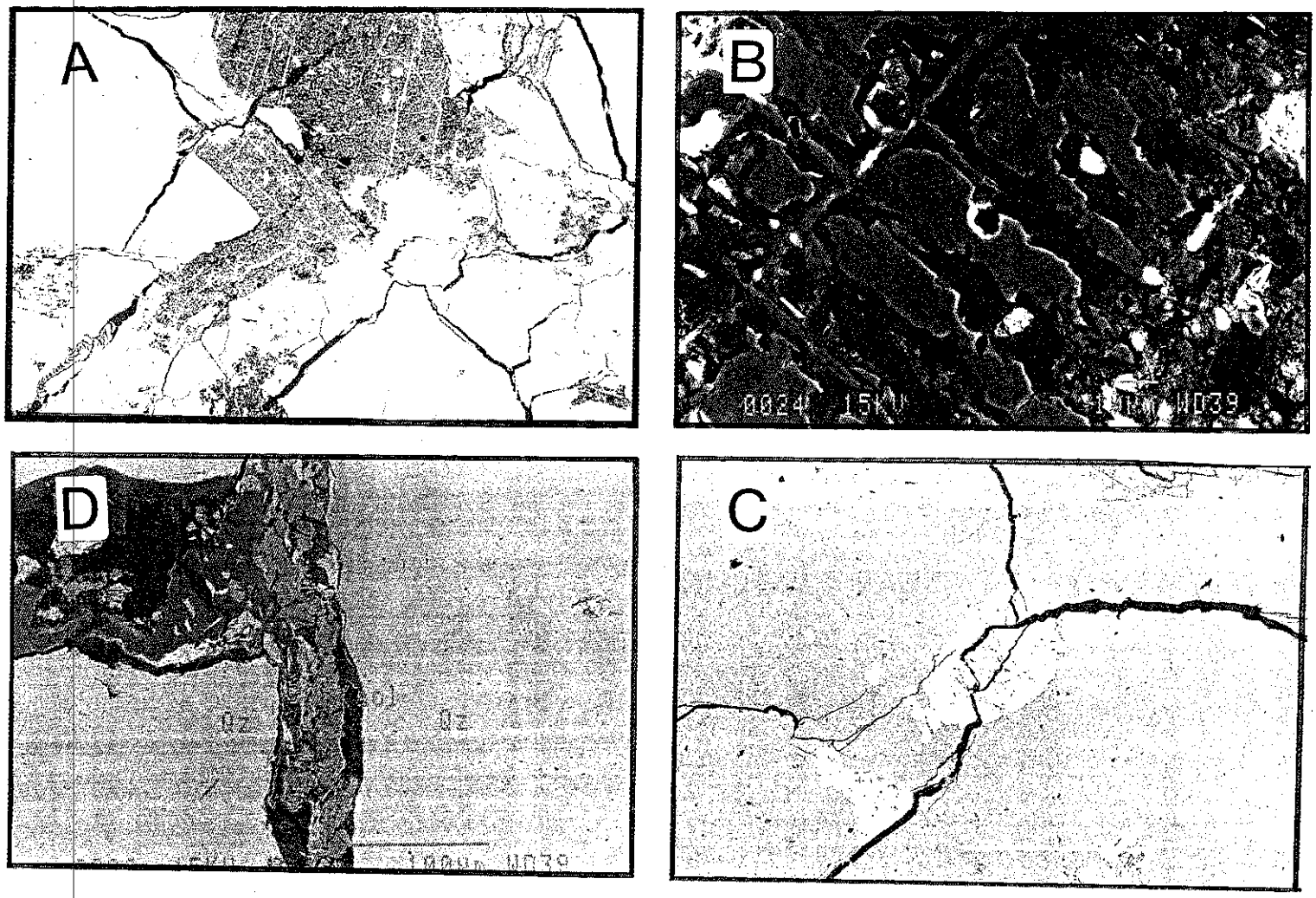
C- Cristal d'apatite fracturé dans un granite hydrothermalisé.

D- Minéraux traces associé au cristaux d'apatites.
Ap=Apatite; Q= Quartz; Fk= Orthose; Plg=Plagioclase;
Ti=Oxydes de titanes, Zr= Zircon.

E- Cristal d'apatite broyée et fracturé dans le granite cataclasé.

F- Limons fins (2-20μm) pris à 2 cm de profondeur.
La flèche indique un cristal de francolite.

Planche 4- Photos au microscope électronique à balayage des lames rouges de granite.



La porosité est en coloration noire.

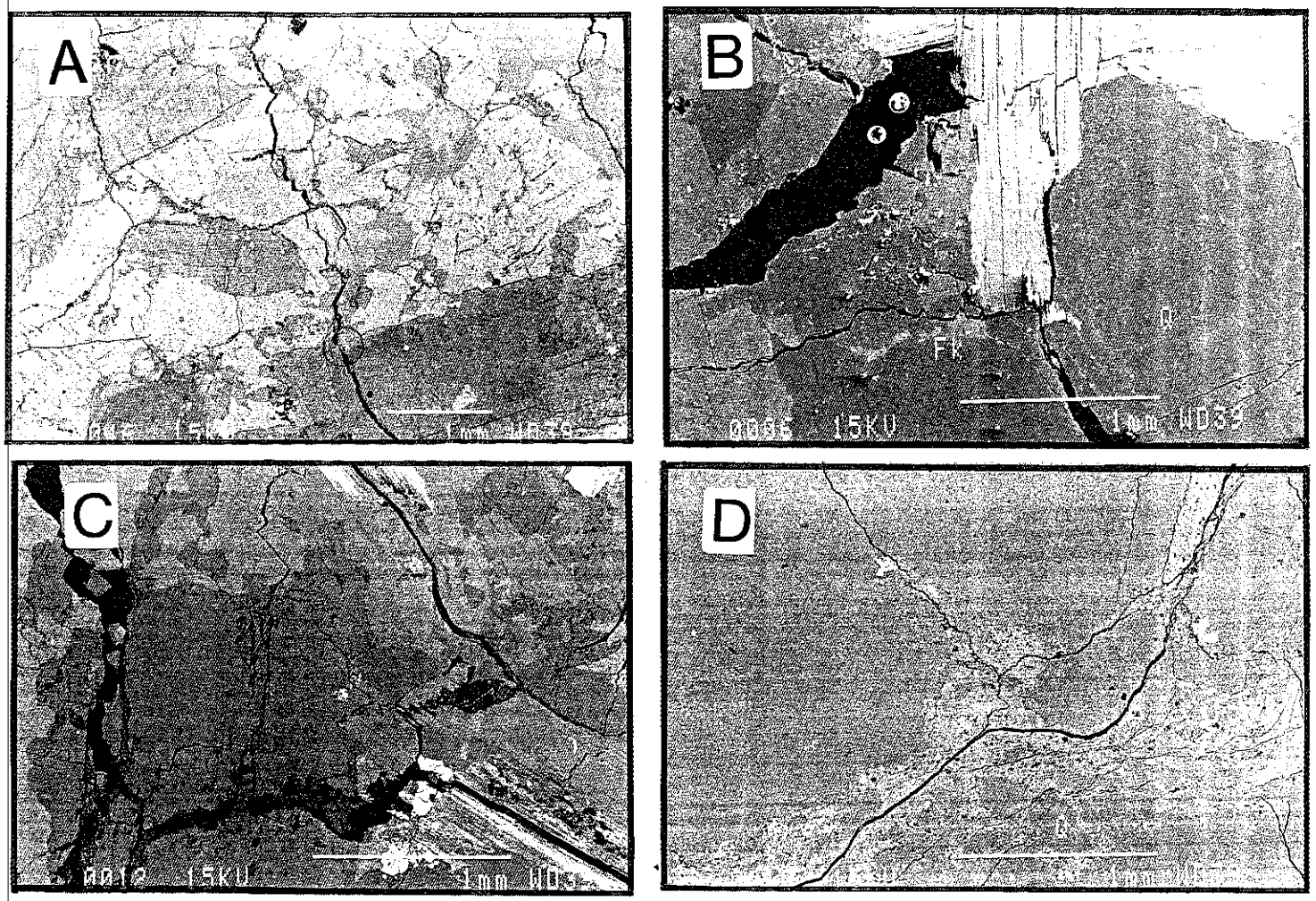
A- Granite du tore (site HPT).

B- Macropores dans le granite du tore (site HPT).

C- Granite à un stade plus avancé d'altération météorique (site VS).

D- Granite très hyrothermalisé (site CA).

Planche 5- Photos au microscope électronique à balayage des lames rouges de granite.



La porosité est en coloration noire.

A- Granite fracturé du (Site HS).

B- Figures de dissolution des plagioclases (Site HS).

C- Granite d'arène profonde (Site HP).

D- Détail des fractures du granite (site HP).

Planche 6- Photos au microscope optique des lames colorées de granite.

Sur les 4 photographies l'échelle indiquée par le trait correspond à 150 µm.

A- Plagioclases montrant une fine porosité le long des plans de macles.
P=Plagioclases; Ab=Albite secondaire.

B- Lame à double coloration du granite du tore
P=Plagioclases; Q=Quartz.

C- Lame à double coloration du granite d'arène profonde.
Q=Quartz

D- Lame à double coloration du granite cataclasé (site HS).
Q=Quartz; P=Plagioclase; Ox=Oxydes de fer.

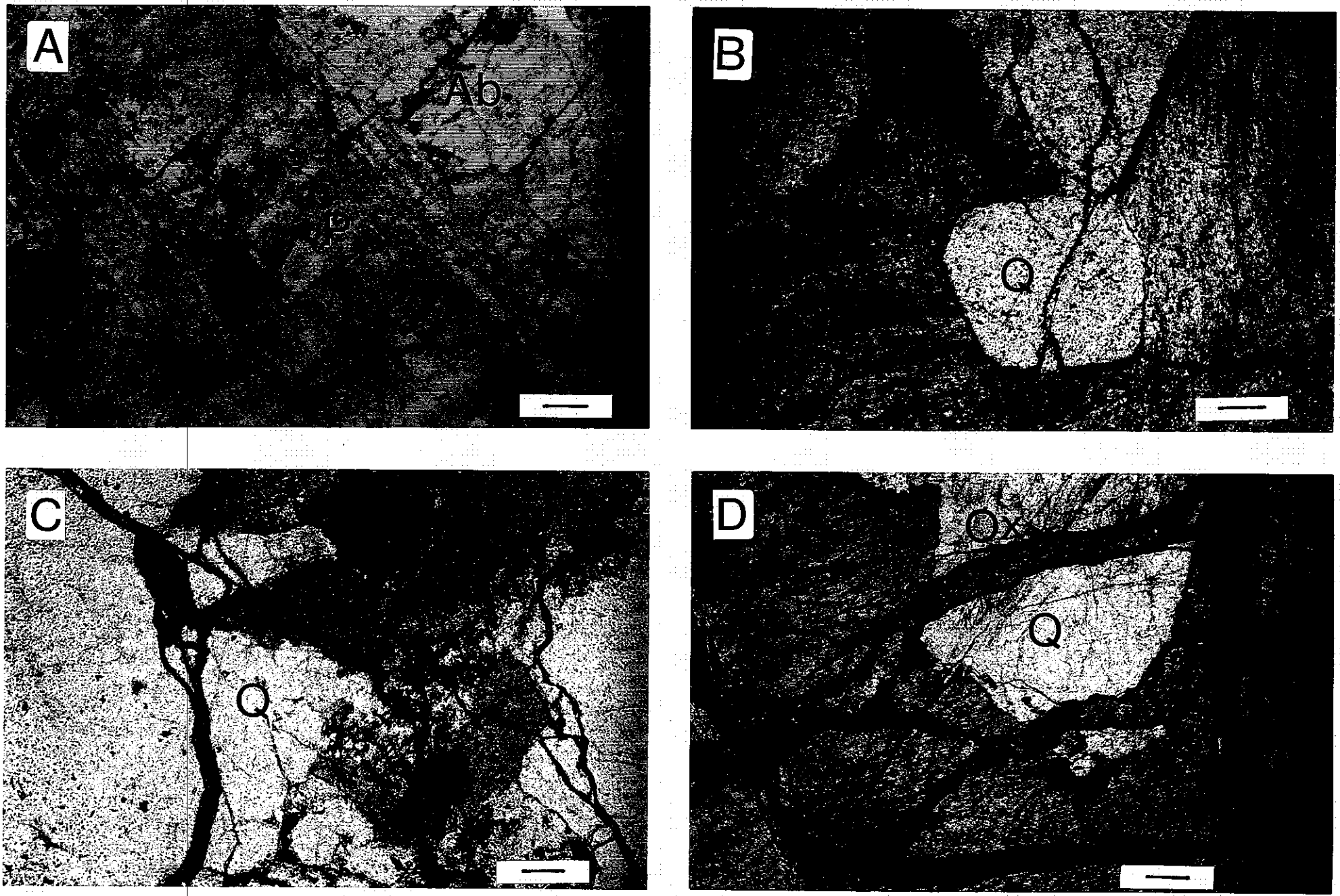
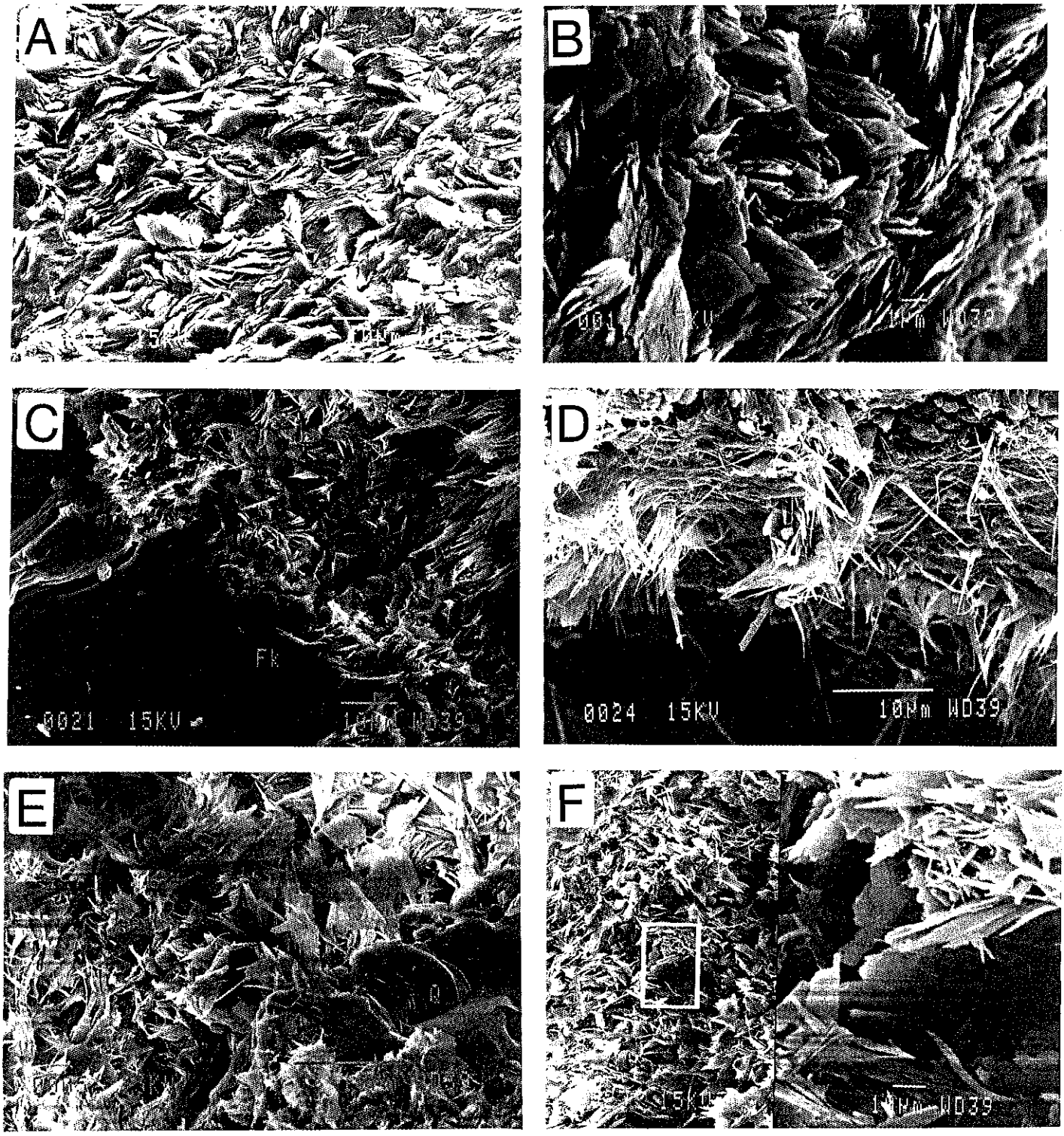

A
Ab
B
Q
C
Q
D
Ox
Q

Planche 7- Photos aux microscope électronique à balayage des séricites.



A- Séricite dans le granite très hydrothermalisé (Site CA).

B- Détail de la séricite du granite très hydrothermalisé.

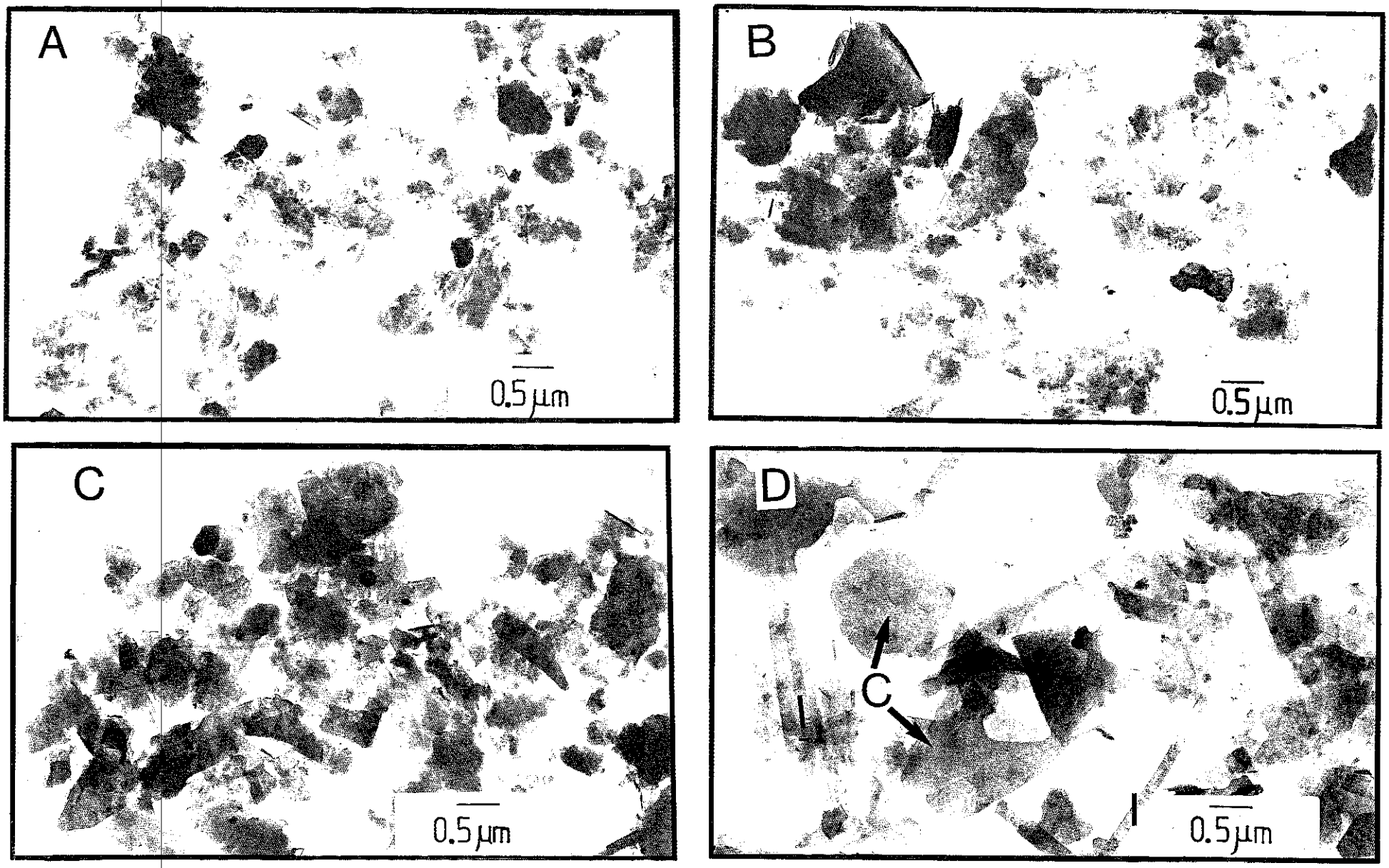
C- Orthose en voie de séricitisation.

D- Séricite en baguettes dans le granite hydrothermalisé et cataclasé (site HS).

E- Séricite associée à des quartz dans le granite très hydrothermalisé (site CA).

F- Séricite de morphologies variables dans le granite très hydrothermalisé (site CA).

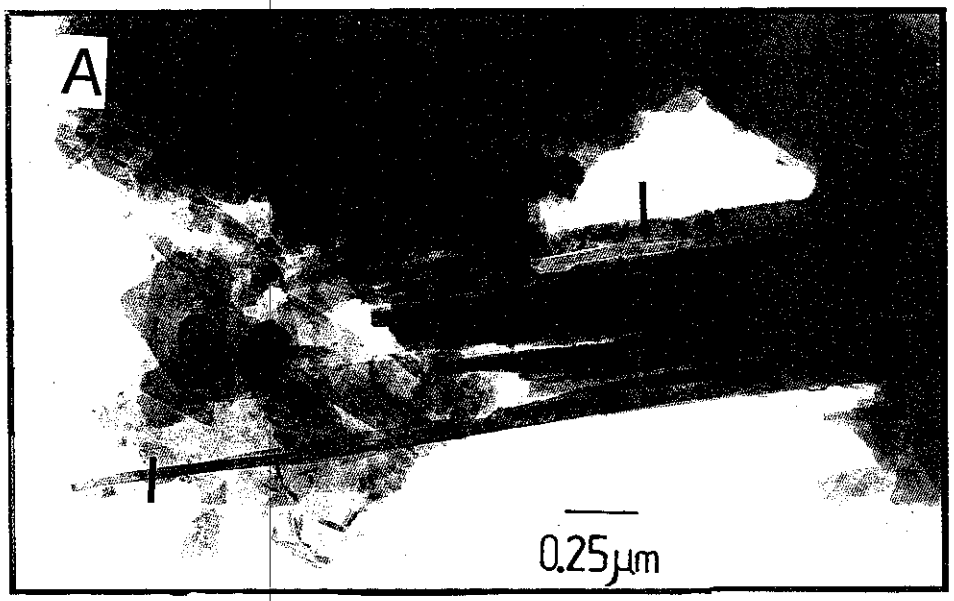
Planche 8- Vue d'ensemble d'argiles le long des profils d'altération

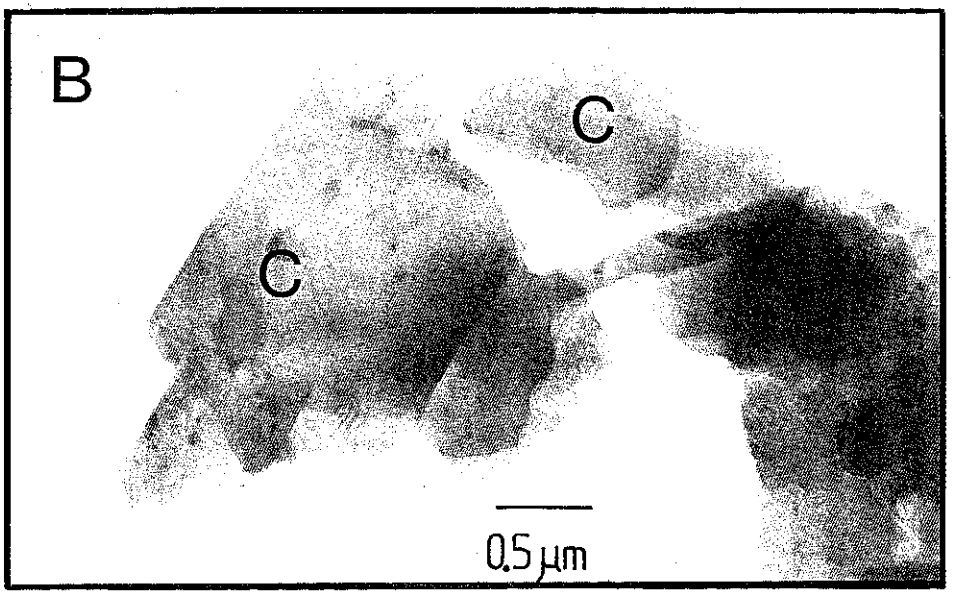


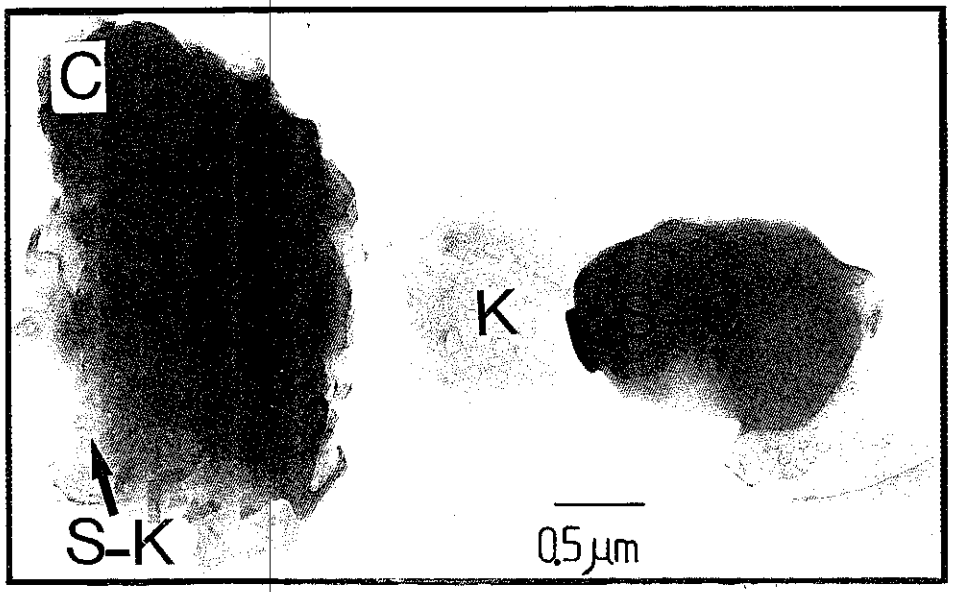
A, B et C- Argiles dans les profils d'altération vues au microscope électronique a transmission (MET) à des profondeurs respectives de 15, 100 et 250 cm.

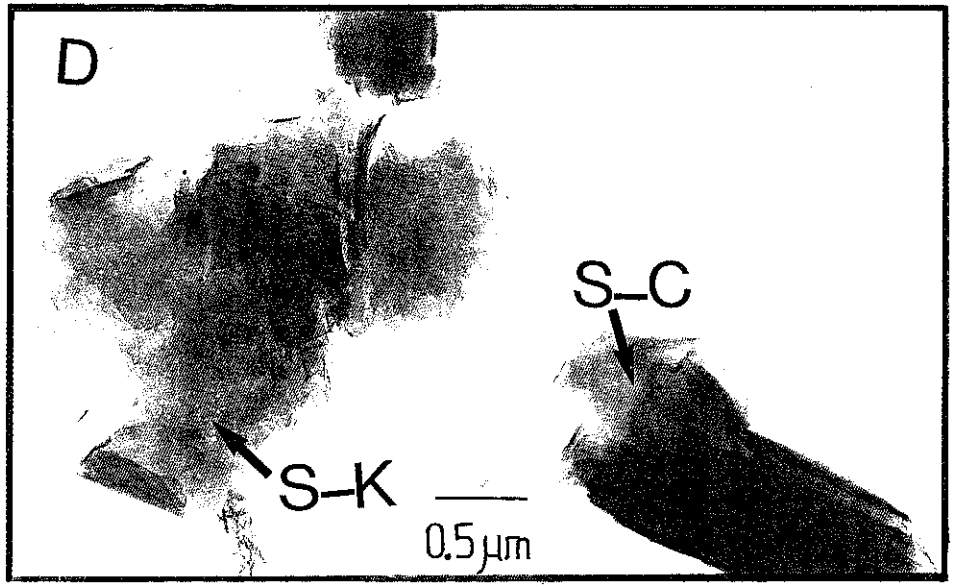
D- Argiles du profil sur gneiss à 250 cm de profondeur
C : Chlorite

Planche 9- Photos des particules argileuses au MET





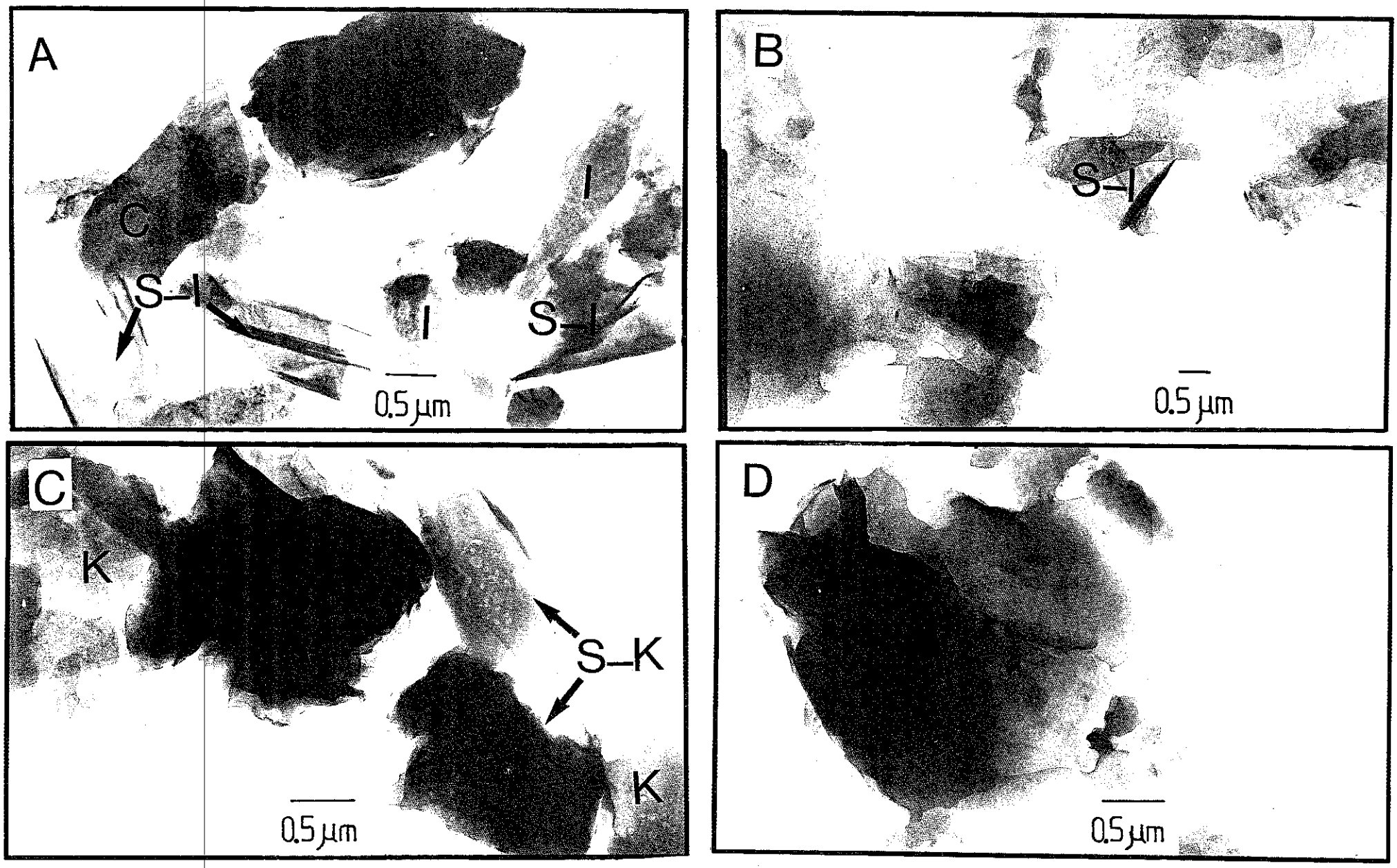




A et B - Illites en baguettes et des chlorites dans le profil sur gneiss
C : chlorite
I : illite

C et D - Particules argileuses dans les profils sur granite
K : kaolinite;
S-K : interstratifié smectite-kaolinite ;
S-C : interstratifié smectite-chlorite.

Planche 10- Photos des particules argileuses des profils sur granite au MET

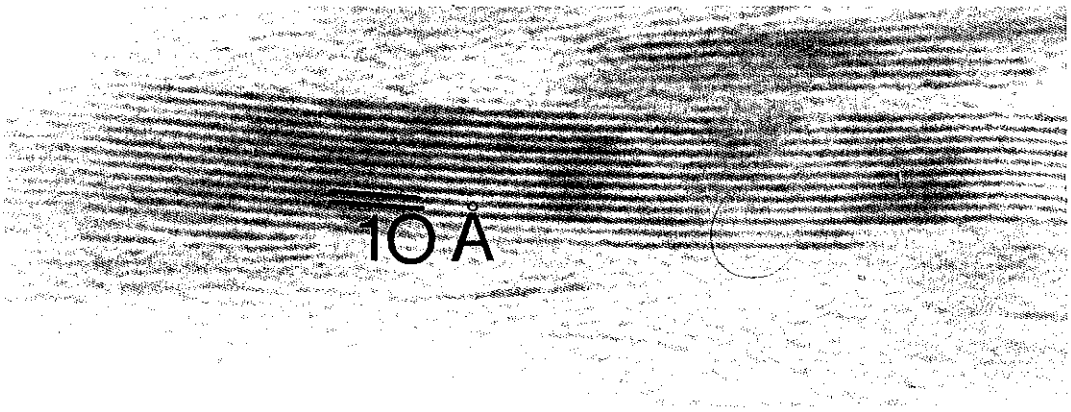


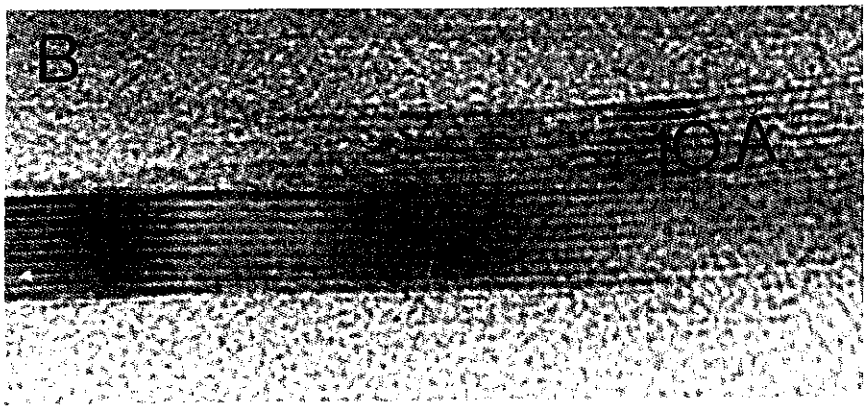
A et B = Interstratifiés smectite-illite
C : chlorite;
I : illite;
S-I : smectite-illite.

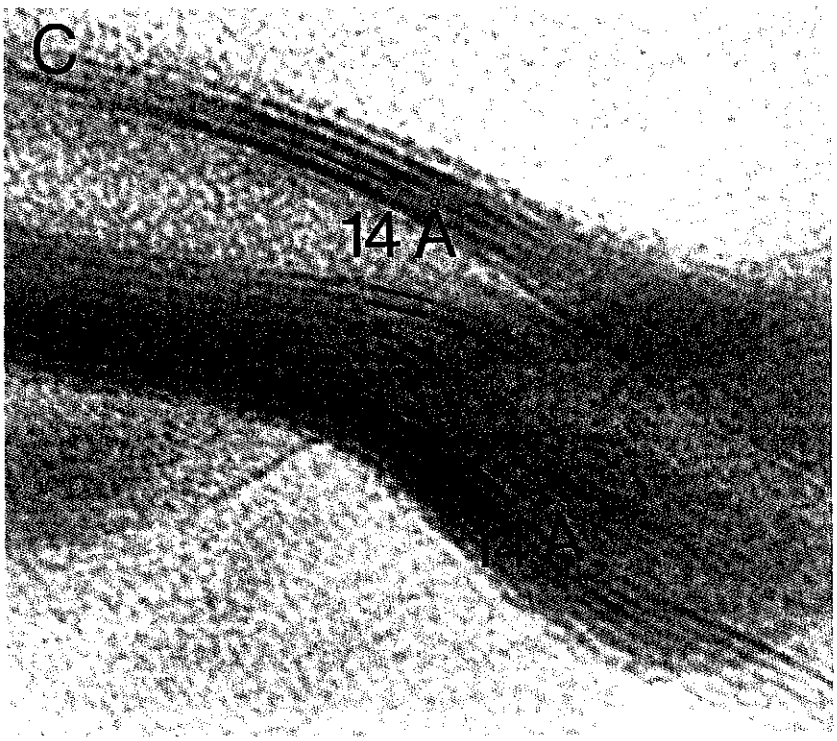
C- Interstratifiés smectite-kaolinite
K : kaolinite ;
S-K : smectite-kaolinite.

D- Interstratifiés smectite-chlorite

Planche 11- Photos au STEM des coupes ultraminces d'argiles des profils d'altération sur granite.





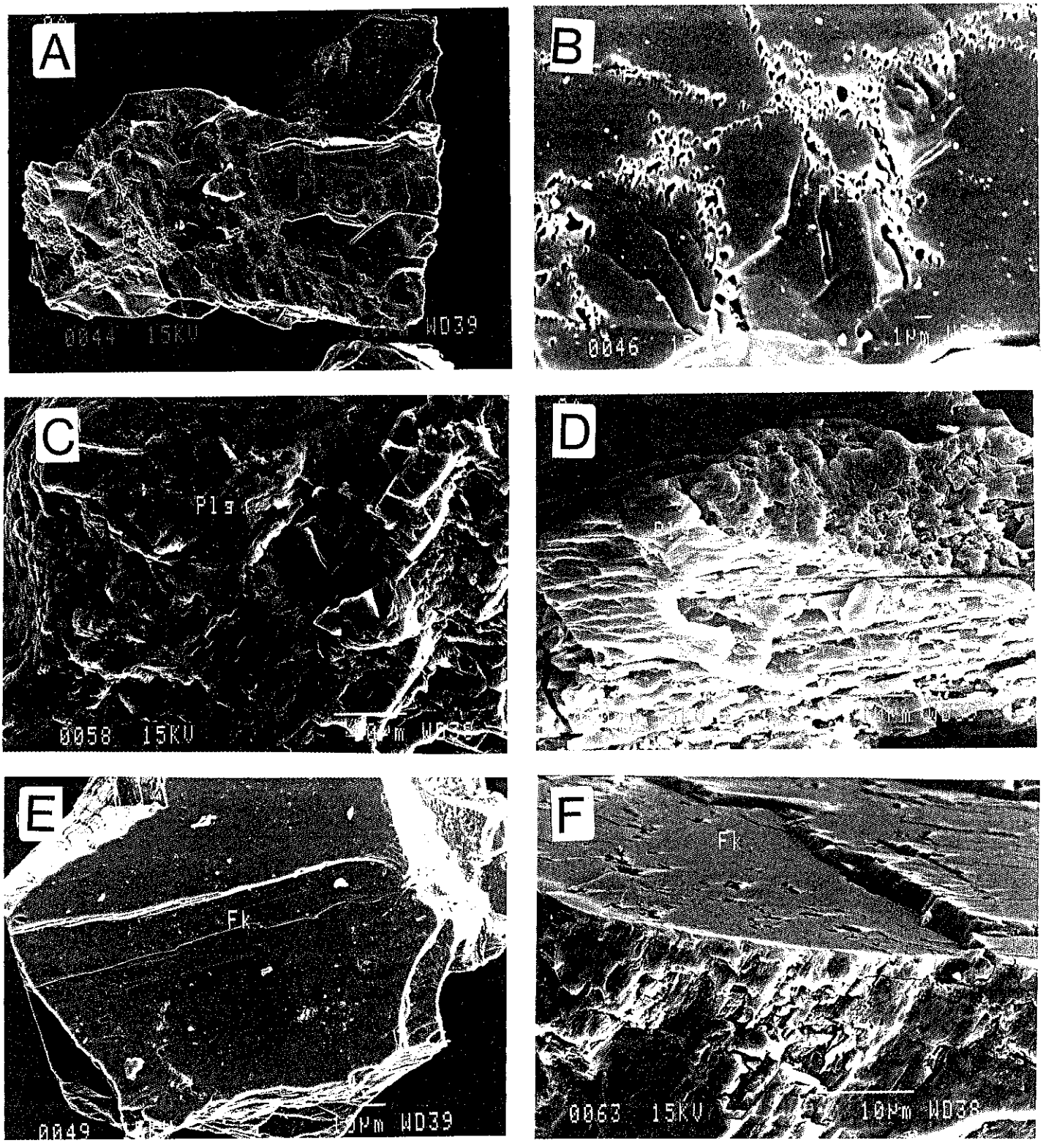


A et B - Coupes ultraminces d'illites des profils d'altération sur granite

C - Coupes ultraminces d'argiles gonflantes des arènes des profils d'altération sur granite

D - Coupes ultraminces d'interstratifiés smectite-illite des profils d'altération sur granite

Planche 12- Observations au MEB des feldspaths du granite HPT broyé avant et après macération dans l'eau du lysimètre à -60 cm.



A- Grain de plagioclases avant la macération.

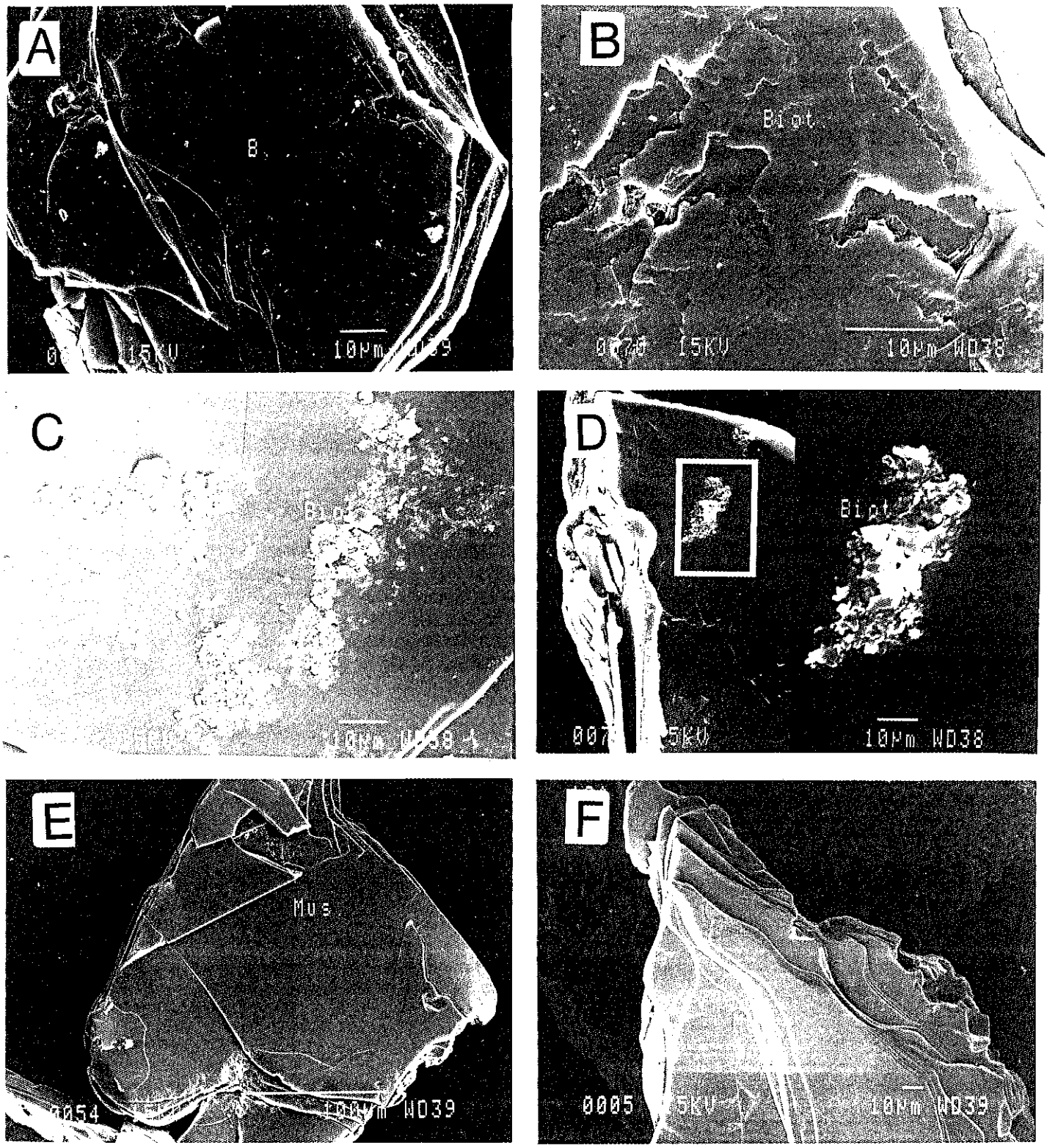
B- Détail de la surface microporeuse des plagioclases avant la macération.

C et D- Surface de plagioclases après 80 jours de macération.

E- Orthose avant la macération.

F- Orthose après 80 jours de macération.

Planche 13- Observations au MEB des micas du granite du HPT broyé avant et après macération dans l'eau du lysimètre à -60 cm.



A- Biotite avant la macération

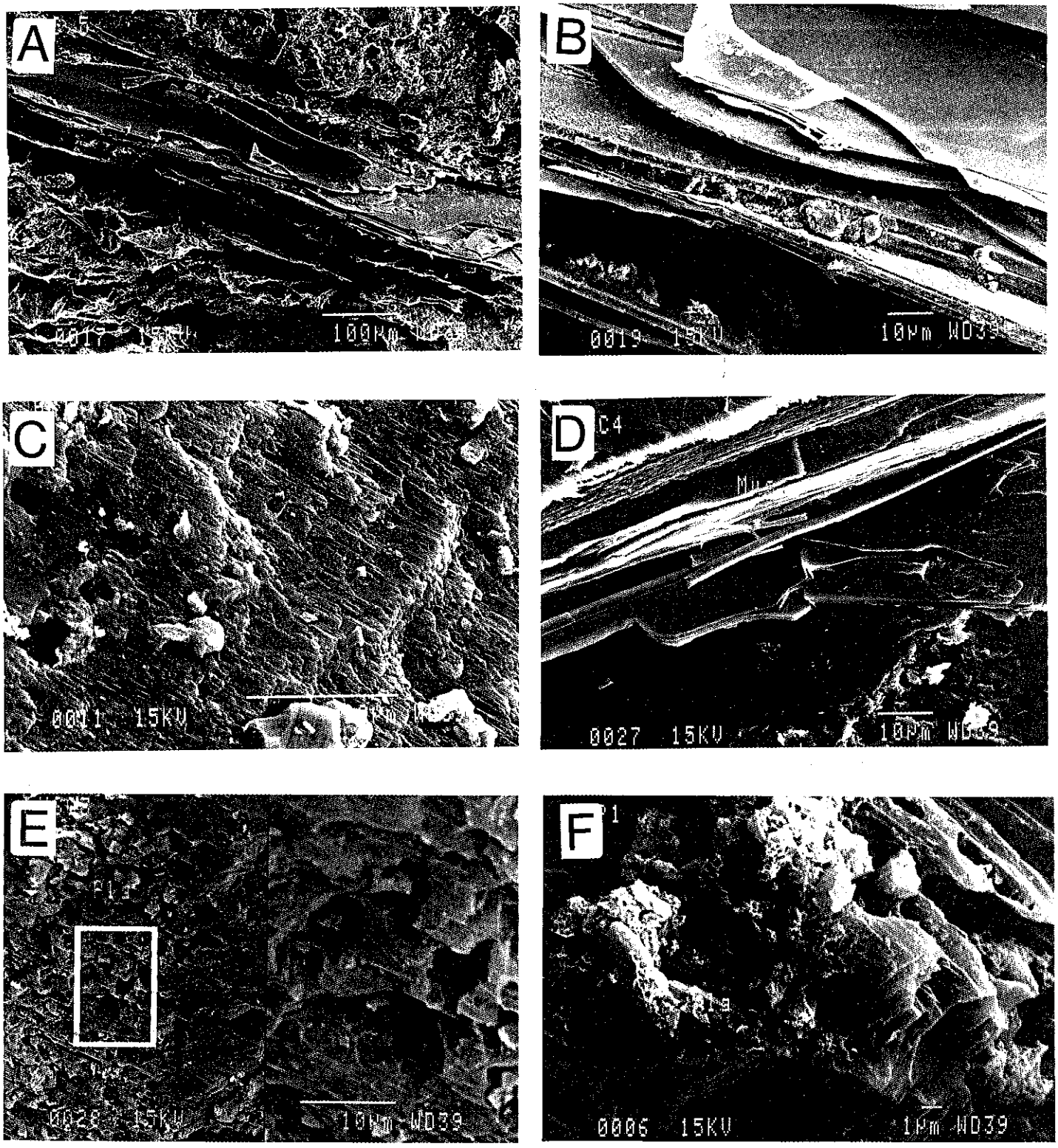
B- Figures de dissolution sur la face 001 de la biotite après 80 jours de macération

C et D- Particules observées sur la face 001 des biotites après 80 jours de macératio.

E- Muscovite avant la macération

F- Muscovite après la macération

Planche 14 : Observations au microscope électronique à balayage des minéraux du granite altéré sur le bassin versant du Strengbach.



A- Biotite ouverte par altération.

B- Détail des feuillets de la biotite ouvert avec précipitation des oxydes de titane.

C- Détail de la surface d'orthose.

D- Détail de la surface de la muscovite.

E et F - Détail des surfaces des plagioclases.

RESUME

L'étude des processus d'altération et d'échange cationique impliqués dans la neutralisation des dépôts atmosphériques acides a été réalisée dans le bassin versant du Strengbach (Vosges). Elle consiste en une combinaison d'études hydrochimiques et d'études physique et chimique du solide sur le terrain et au laboratoire complétée par une modélisation géochimique. Les caractéristiques pétrographiques et pétrophysiques de la roche et les caractéristiques minéralogiques et géochimiques de l'arène granitique ont permis de caractériser le matériel solide et les réactions d'altération et d'échanges associées. Les principales réactions d'altération mises en évidence sont la dissolution des plagioclases et la transformation des biotites chloritisées et des séricites en interstratifiés smectites-micas. Ces réactions ont été identifiées aussi bien dans l'arène que dans les blocs de granite très poreux (porosité de 10%). Les argiles gonflantes, présentes en intergrades alumineux, contrôlent la mobilité de l'aluminium des eaux de surface de ce bassin. Ces réactions d'altération expliquent la teneur en silice et en partie celle du sodium des eaux de surface.

L'étude géochimique expérimentale et la modélisation géochimique utilisant le modèle KINDIS, de ces réactions d'altération, montrent que la réserve en calcium et en strontium dans la roche mère ou dans l'arène sont très limitées.

L'étude du cycle du strontium a confirmé que les réactions d'échange contrôlent essentiellement le calcium et le strontium des eaux de surface. Dans le sol, le complexe d'échange très désaturé et acide, présente un taux de calcium et de strontium principalement d'origine atmosphérique. En revanche, ce sont les réactions d'altération qui alimentent en cations basiques le complexe d'échange des arènes profondes.

La reconstitution des processus d'altération et d'échange par le modèle PROFILE a permis de montrer que le fonctionnement biogéochimique du bassin versant du Strengbach évolue dans un état non stationnaire. En particulier, les trois-quarts du calcium exporté hors du bassin proviennent de la désaturation du complexe d'échange.

Mots Clefs : bassin versant, Strengbach, granite du Brézouard, altération météorique, bilans isotitanes, bilans isovolumiques, échange cationique, intergrades alumineux, transformations des micas, interstratifié smectite-mica, dissolution expérimentale, isotopes du strontium, modélisation géochimique KINDIS et PROFILE, cycle du strontium et du calcium, altération hydrothermale.

ABSTRACT

Since 1985, the effect of acid atmospheric input on weathering processes have been investigated by the way of hyrochemical studies. A combined approach between catchment hydrochemical budget, field and laboratory investigations have pointed out that both weathering and exchangeable processes are involved in neutralisation of acidic deposition. Weathering reactions mainly concern plagioclases dissolution and the transformation of chloritised biotite and sericite to an interstratified smectite-micas. The neoformed interstratified smectite-mica present as hydroxyaluminium interlayered clay control the mobility of the aluminium. The lab experiment and the geochemical modelling using KINDIS code of the weathering reactions in the bedrock and in the saprolite show a low supply of calcium and strontium.

Strontium cycle shows that the exchange processes control the calcium and the strontium in surface waters. These elements are mainly originated from atmospheric deposition in the upper soil profile and from weathering of primary minerals in the deep saprolite. As a consequence, the exchangeable capacity of the saprolite is the main supply of base cations (calcium, magnesium).

A simulation of the weathering and exchange processes using the PROFILE model show that this basin is not in a steady-state. Three-quarters of calcium leached from the catchment originate from the exchangeable complex.

Keys-words : Strengbach catchment, Brézouard granite, weathering of crystalline rock, mass balance from titanium, exchange processes, hydroxyaluminium interlayered clays, interstratified smectite-mica, transformation of micas, experimental dissolution, strontium isotopes, KINDIS and PROFILE modelling, strontium cycle, calcium cycle, hydrothermal alteration.