



HAL
open science

Étude isotopique du cycle biogéochimique du magnésium à haute précision : impact de la biologie terrestre

Imene Bedja

► **To cite this version:**

Imene Bedja. Étude isotopique du cycle biogéochimique du magnésium à haute précision : impact de la biologie terrestre. Géochimie. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0162 . tel-03428390

HAL Id: tel-03428390

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03428390v1>

Submitted on 15 Nov 2021

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

SIReNa



CRPG

École Doctorale SIReNA - Région Lorraine - Université Lorraine

Centre des Recherches Pétrographiques et Géochimiques CRPG

15 rue notre dame des pauvres 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France.

Étude Isotopique du Cycle Biogéochimique du Magnésium à Haute Précision : Impact de la Biologie Terrestre

Par

Imene BEDJA

Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine en
Géosciences

Soutenance le 06 Septembre 2021 devant le jury composé de :

Rapportrice	Professeur Cécile Quantin	U. Paris Saclay
Rapportrice	Docteur Nathalie Vigier	LOV, Villefranche sur Mer
Examinatrice	Docteur Sophie Opfergelt	UCL Louvain
Examinatrice	Professeur Mary Ford	CRPG Nancy
Examinateur	Professeur François Chabaux	ITES Strasbourg
Examinateur	Docteur Gregory Van Der Heijden	INRA Champenoux
Directeur	Professeur Étienne Deloule	CRPG Nancy

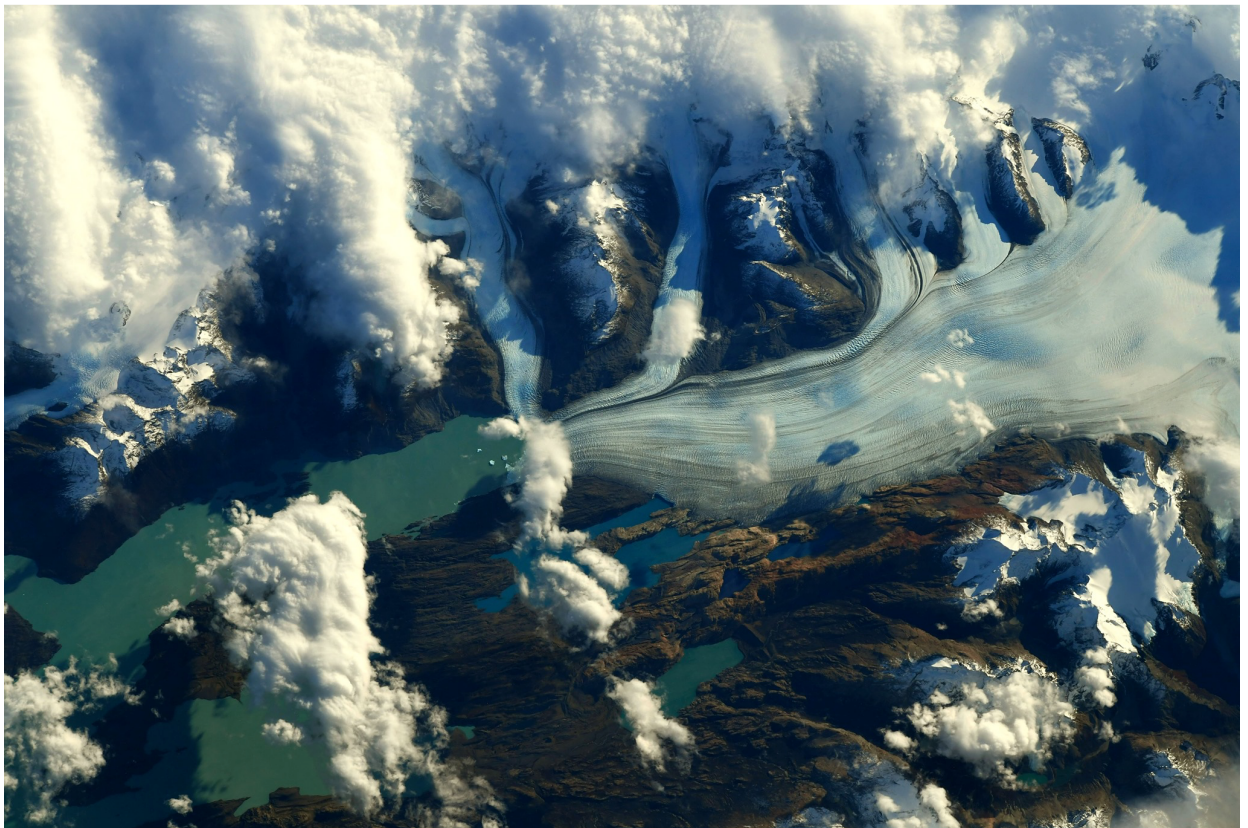


Photo publiée par Thomas Pesquet du Glacier Upsala depuis la station spatiale internationale lors de la mission Alpha (<https://flic.kr/p/2kYETAw>)

Remerciements

Le travail de recherche est par dessus tout un travail de patience et de persévérance. Sans l'aide et l'appui de mon entourage, l'aboutissement de ce travail aurait été impossible. Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidées et soutenues durant toutes mes années de travail au sein du CRPG.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Étienne Deloule de m'avoir encadré et épaulé durant ce travail. Je tiens aussi à remercier la direction du CRPG Raphaël Pik, Mary Ford et Yves Marrochi qui ont été à l'écoute des doctorants.

Un immense merci aux membres du jury de thèse pour leur temps et leur expertise apportée sur ce projet : Cécile Quantin, Nathalie Vigier, Sophie Opfergelt, Mary Ford, Gregory Van der Heijden et François Chabaux.

Au cours de ces années, j'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes. Il y en a tellement à remercier que je m'excuse d'avance auprès de ceux que j'ai pu oublier. Merci à l'ensemble des ITA et chercheurs du CRPG et à François et Karine sans oublier Tix pour votre bonne humeur, sans vous le laboratoire perdrait son âme. Au quotidien, le CRPG est habité par une équipe de thésards qui animent le labo en le rendant agréable chaque jour comme ma so girly co-bureau Cécile, Arbia, Nina, Antoine, Apoline, David, Marine, Julien, Valentin, Mathis...Ect. De plus, ce laboratoire a vu défiler des thésards en or qui ont pris leur envol : Yumi, Léa, les Guillaumes, Gaëlle, Christine, Jess, Lionel et tous ceux

que je pourrai oublier. À Paul et Rémi mes amazing ex co-bureau merci pour votre amitié, votre écoute et de m'avoir épaulé durant les difficultés. Un grand merci spécialement à toi Yara Rahme, pour ton soutien inconditionnel et ta joie de vivre mais surtout pour tous nos fou-rires.

À ma chère famille,

Évidemment, sans vous je ne serai jamais devenue ce que je suis aujourd'hui. À ma chère maman (Noura Hamani) et à toi mon cher papa (Madjid BEDJA) merci de m'avoir aimée, épaulée, encouragée à poursuivre mes études en dépit de tout. J'ai eu la chance de naître dans une famille nombreuse qui m'a toujours soutenu, aujourd'hui je tiens à remercier toutes mes sœurs : Nawel, Karima, Mounia et Selma. Vous êtes mes meilleures amies et je remercie Dieu chaque jour de vous avoir à mes côtés. À mes frères : Said, Yazid, et Adel.

Je laisse le meilleur pour la fin ...À mon cher et tendre époux Fahim Badji. Merci pour ton soutien indéfectible et inconditionnel depuis toutes ses années. Tu es à la fois, un ami et un époux aimant et affectueux. Tu m'as soutenu en veillant sur moi durant les moments laborieux depuis l'école polytechnique d'Alger jusqu'à la Khudi au Népal et encore. Je pense que le mot merci est très peu pour ce que tu m'as offert durant ses merveilleuses années avec toi. Je sais que sans toi, rien de cela n'aurait été possible. Ton nom doit être à côté du mien sur ce manuscrit. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir poussé à réaliser mes rêves.

À mes filles : Ines et Maylis je vous aime tellement mes petites princesses. vous avez égayé ma vie. Vous enlacer à la fin de chaque journée me rends plus forte et illumine ma vie.

*À la mémoire de mes grands parents
Said et Aicha Bedja et Rabah Hamani*

Résumé

La surface terrestre est soumise à des changements continus sous l'effet des processus géologiques, biologiques, physiques et chimiques. L'identification des interactions entre ces processus est intimement liée à la compréhension des cycles biogéochimiques des éléments tel que le magnésium. Le Mg est un oligo élément abondant dans les roches, les plantes et les eaux. Ce travail de recherche a pour but de retracer les interactions chimiques entre la biologie, la lithologie et l'hydrologie à l'échelle d'une zone critique (ZC) en utilisant les isotopes stables du Mg comme traceur des processus biogéochimiques. La ZC fonctionne comme le réceptacle vivant des cycles biogéochimiques et hydrologiques en fonction de l'évolution géomorphologique terrestre. La ZC est considérée comme le siège des transferts de la matière et de l'énergie au sein de la fine pellicule terrestre qui conditionne la qualité des sols et la chimie des eaux de surface. L'altération chimique des roches est fortement influencée par l'activité biologique et joue un rôle important sur la régulation du climat et la composition chimique des océans. Ces interactions font l'objet d'un débat actuel. La signature isotopique du Mg ($\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$) est un très bon proxy des interactions biogéochimiques, les isotopes lourds du Mg (^{26}Mg) sont préférentiellement captés lors du prélèvement racinaire des plantes et de la re-précipitation des minéraux silicatés secondaires (argile). D'autre part, les isotopes légers (^{24}Mg) sont captés lors de la formation des minéraux carbonatés. Afin d'atteindre l'objectif de cette étude, nous avons analysé les rapports isotopiques ($^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) et ($^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) notés $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ respectivement, des eaux de surface et des rivières dans deux ZCs.

Nous avons étudié l'importance des processus biologiques dans le contexte érosif des bassins versants du Sud ouest des Alpes (WSA) Néo-zélandaises. Dans cette ZC, l'altération chimique des roches est dominée par la dissolution rapide et incongruente des phases minérales silicatées comme la biotite. Cependant, malgré la forte activité biologique sur les bassins versant du WSA, les données isotopiques et élémentaires confirment que l'effet des processus biologiques est négligeable sur le cycle biogéochimique du Mg. Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{26}\text{Mg}$ mesurées dans WSA peuvent être expliquées par un modèle de fractionnement stationnaire de la dissolution incongruente de la biotite ($\alpha_{\text{Biotite-Solution}}=1.0004$). De plus, la discussion de la dynamique de fractionnement du Mg en utilisant le facteur de fractionnement $\beta = 0.504 \pm 0.025$ confirme une dynamique de fractionnement cinétique du Mg due probablement à l'effet de l'altération incongruente de la biotite dans les bassins versants du WSA de la Nouvelle Zélande.

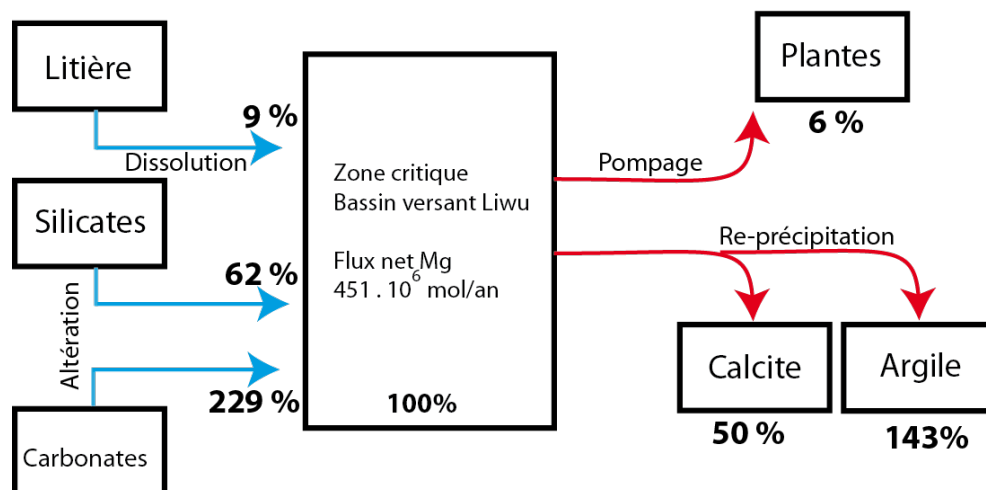


FIGURE 1 – Représentation du cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu, Taïwan. Les contributions des différents processus sont normalisées au flux net annuel sortant du bassin.

Dans une seconde étude nous avons retracé le cycle biogéochimique du Mg en quantifiant les flux relatifs aux processus lithologiques et biologiques sur le bassin versant

du Liwu à Taïwan en respectant l'hydrologie du bassin Liwu. Nous avons développé un modèle multi-élémentaire comprenant les flux du Na, Ca, Mg, K et Si couplés à la composition isotopique du Mg du Liwu.

Ce modèle montre que l'altération chimique des roches carbonatées et silicatées joue un rôle important sur la chimie du Liwu. Par ailleurs, les processus de pompage biologique semblent être en pseudo équilibre avec les processus de re-minéralisation de la matière organique, impliquant un effet négligeable des processus biologiques sur le cycle du Mg. In fine, l'étude du cycle biogéochimique du Mg dans les deux ZCs à des échelles différentes (WSA < 1km² et Liwu > 100km²), montre un effet négligeable des processus biologiques sur le cycle du Mg dissous dû probablement au pseudo équilibre entre la dégradation de la matière organique et le pompage biologique des nutriments à l'échelle d'une zone critique comme le Liwu mais aussi à l'intensification des processus d'altération rapide des minéraux comme le cas des bassins de WSA de la NZ.

Mot Clés : Zone critique, cycle biogéochimique, nutriment, isotopes stables, Magnésium, dynamique de fractionnement, cinétique, biologie.

Abstract

Earth surface is continuously affected by changes under geological, biological, physical and chemical processes. Understanding the biogeochemical cycling of elements such as magnesium is a key to identify the interactions between these processes. This study aims to highlight the biogeochemical interactions between terrestrial surface systems in the critical zone (CZ), which is characterised by complex interactions between the atmosphere, the geosphere, the hydrosphere and the biosphere. Mg is an oligo element widely distributed in biological, geological and hydrological reservoirs. However, chemical weathering, strongly mediated by biological activity, plays a large role on the climate control and the ocean chemistry. Deciphering their controls and their fluxes remains a major challenge to better understand the interactions between biological and lithological earth systems. Stable isotopes of Mg (^{24}Mg , ^{25}Mg and ^{26}Mg) behave differently during biological and geological processes. Several studies have shown that heavy Mg is preferentially taken up by biomass and precipitated in secondary phyllosilicate. The light Mg (^{24}Mg) is preferentially scavenged during carbonates precipitation. In order to discriminate the importance of combined lithological and biological processes on biogeochemical cycle of Mg isotopes, we measured the isotopic ratios of Mg ($^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) and ($^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) expressed as $\delta^{25}\text{Mg}$ and $\delta^{26}\text{Mg}$ respectively, in stream and rivers waters in two CZs. First, we study the biological processes in a highly active erosion of West South Alps (WSA) in New Zealand dominated by a rapid weathering of the most reactive phases of silicates minerals such as biotite. Despite, the intense biological activity

in WSA, biological processes effects seem be negligible in the measured $\delta^{26}\text{Mg}$. The $\delta^{26}\text{Mg}$ in WSA is best explained by a steady state model fractionation of incongruent biotite weathering ($\alpha_{\text{Biotite-Solution}}=1.0004$). The discussion of dynamic of fractionation of Mg isotope using $\beta = 0.504 \pm 0.025$ confirms a kinetic fractionation of Mg, in relation with the biotite incongruent dissolution during the rapid lanslide alteration in the WSA in New Zeland.

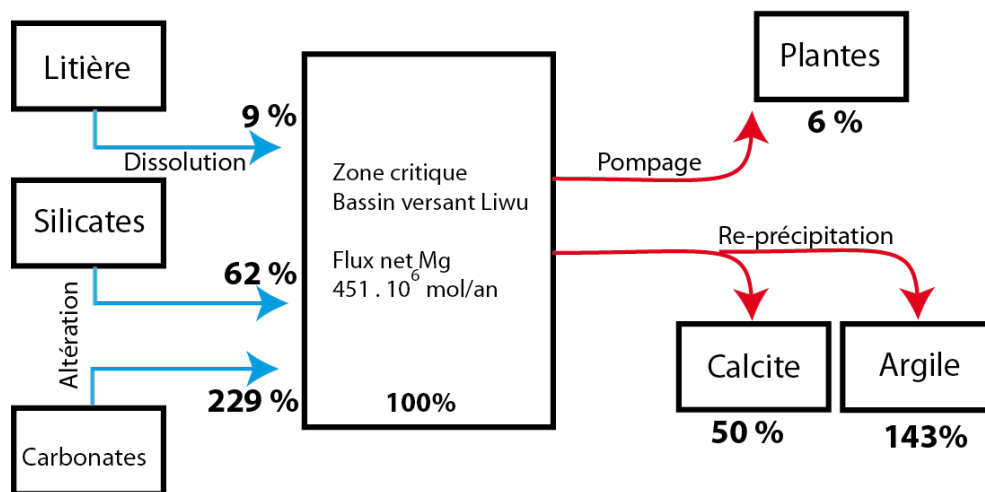


FIGURE 2 – biogeochemical cycle of Mg in Liwu catchment, Taiïwan. The contributions of the different processes are normalized to the annual net flow of Liwu basin.

In the second part of this work, we study the discrimination of lithological and biological processes in the Liwu catchment of Taiïwan based on the hydrological pathway of Liwu river. We analysed $\delta^{26}\text{Mg}$ in the Liwu River in order to characterise the biogeochemical cycle of Mg and consequently to quantify the feedback of biological and lithological factors on the river chemistry. We developed a multi elementary model including : Na, Ca, Mg, K and Si fluxes coupled to the isotopic composition ($\delta^{26}\text{Mg}$). Here, lithological processes seem be the main major process controlling the Mg biogeochemical cycle in the Liwu river dominated by minerals weathering of carbonates and silicates

dissolution. The biological processes had little influence on the biogeochemical cycling of Mg in this catchment. The biological uptake of nutrients seems to be balanced by the litter decomposition process. Consequently, studies of biogeochemical cycle of Mg in the two critical zones at different scales (WSA < 1 km², Liwu > 100 km²) support the hypothesis of a negligible biological effect contribution to the dissolved Mg because of a balanced effect between the litter degradation and biomass uptake of nutrients in the critical zone such as Liwu catchment and the intensification of rapid mineral weathering such as WSA of NZ.

Key words : Critical zone, biogeochemical cycle, nutrient, stable isotopes, Magnesium, dynamics of fractionation, kinetic, biology.

Table des matières

1	Introduction Générale	37
1.1	Contexte Général	37
1.2	Motivation et Objectifs	41
1.3	Structure de la thèse	43
1.4	État de l'art : Interactions et processus de surface	45
1.4.1	L'interaction entre les roches et le climat	46
1.4.2	L'action du climat sur l'altération des roches	48
1.4.3	Le rôle de la végétation sur l'altération des roches et sur le climat	50
2	Le cycle biogéochimique du magnésium (Mg) à l'échelle du globe	53
2.1	Géochimie du Mg	53
2.2	Le fractionnement isotopique du Mg	54
2.2.1	Le fractionnement isotopique Thermodynamique	55
2.2.2	Le fractionnement isotopique cinétique	56
2.3	Distribution du Mg dans les réservoirs terrestres	58
2.3.1	Le Mg dans le réservoir géologique	59
2.3.2	La composition isotopique du Mg du réservoir géologique	61
2.3.3	Le Mg dans le réservoir hydrologique	68
2.3.4	La composition isotopique du Mg dans l'hydrosphère	69
2.4	Le Mg dans le réservoir biologique	73

2.5	Fractionnement isotopique lors des processus géochimiques : Altération chimique	75
2.5.1	Le fractionnement isotopique du Mg durant le processus de précipitation des minéraux secondaires	77
2.5.2	Les apports atmosphériques et anthropiques	79
2.6	Le cycle biogéochimique du magnésium (Mg) dans la zone critique par méthodes conventionnelles	81
3	Objets d'étude	87
3.1	Les bassins versants du Sud Ouest des Alpes (WSA) de la Nouvelle Zélande (NZ) :	89
3.1.1	Localisation et géographie de la Nouvelle Zélande :	89
3.1.2	Paramètres géologiques et tectoniques	89
3.1.3	Paramètres climatiques et hydrogéologiques	92
3.1.4	Les processus de surface de la Nouvelle Zélande (NZ)	93
3.1.5	Site d'étude : Sud ouest des Alpes (WSA) de la Nouvelle Zélande (NZ)	96
3.2	Bassin versant du Liwu à Taïwan	100
3.2.1	Localisation et géographie	100
3.2.2	Paramètres géologiques et tectoniques	100
3.2.3	Paramètres climatiques et hydrogéologiques	104
3.2.4	Les processus de surface de Taïwan	105
3.2.5	Site d'étude : Liwu Taïwan	106
4	Méthodes analytiques	111
4.1	La mesure de la composition isotopique du Mg	112
4.1.1	Séparation chimique du Mg par Chromatographie ionique	112
4.1.2	Mesure des rapports isotopiques du Mg par MC ICP-MS	116

4.2	Précision et justesse des mesures	119
4.3	Correction des apports atmosphériques	120
5	Les processus biologiques dans une zone critique : La signature isotopique du Mg dans les bassins versants du Sud-Ouest des Alpes (WSA) de Nouvelle Zélande (NZ)	123
5.1	Méthodes	130
5.2	Résultats :	131
5.3	Discussion	132
5.3.1	Les processus biologiques	133
5.3.2	L'effet de la dissolution rapide de la biotite	139
5.4	Conclusion	145
6	Cycle Biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu : couplage d'une approche hydrologique et isotopique	147
6.1	Introduction	147
6.2	Matériel et Méthodes	149
6.3	Résultats	150
6.4	Discussion	156
6.5	Les processus de fractionnement isotopique du Mg	156
6.5.1	Notations :	164
6.6	Modélisation des processus de fractionnement bruts du Mg	168
6.6.1	La composition isotopique des processus biogéochimiques sources et puits	172
6.7	Discussion de la modélisation des flux bruts	176
6.7.1	Les flux bruts dans RSR	178
6.7.2	Les flux bruts dans SSR	190
6.7.3	Les flux bruts dans DG	200

6.8	Conclusion Générale	207
7	Conclusions Générales	213
8	Annexes	217
8.1	La chimie élémentaire	217
8.2	script du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Circu}}$:	221
8.3	Les sources du Mg dissous dans le Liwu :	222
8.4	Modélisation des flux bruts	228
8.4.1	RSR	228
8.4.2	Le réservoir SSR	229
8.4.3	Le réservoir DG	230
8.5	Le lac de Pavin	231
9	Bibliographie	235

Table des figures

1	Représentation du cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu, Taïwan. Les contributions des différents processus sont normalisées au flux net annuel sortant du bassin.	10
2	biogeochemical cycle of Mg in Liwu catchment, Taïwan. The contributions of the different processes are normalized to the annual net flow of Liwu basin.	14
1.1	Les systèmes terrestres : géologie, hydrologie, climat et biologie	37
1.2	L'évolution de la température de la planète et de la concentration du CO ₂ dans l'atmosphère depuis 800 000 ans (<i>écart de la température par rapport à la moyenne 1000-2000 en °C, et concentration en CO₂ en ppm</i>) (<i>Sources : forages glaciaires EPICA Dome C et Law</i>).	39
1.3	Représentation d'une zone critique (Chorover et al., 2007) à droite et schématisation des interactions d'une zone critique à gauche (source www.critex.fr)	40
1.4	Schématisation des interactions entre la géologie, le climat et l'hydrologie (http://lgltpc.ens-lyon.fr/recherche/surface-et-lithosphere).	45
1.5	L'impact de la lithologie sur la chimie des rivières (Gaillardet et al., 1999)	46

1.6	La relation entre le taux d'altération chimique et physique des roches avec la température, le relief et le ruissellement de surface (Gaillardet et al., 1999).	49
1.7	Illustration des processus biologiques qui peuvent augmenter l'altération chimique des roches (A.Galy cours M2).	51
2.1	Représentation graphique des modes de fractionnement isotopique dépendant de la masse thermodynamique et cinétique (Young et Galy, 2004). La variation du $\Delta^{25}Mg'$ est représentée par les zones grises. Le point (0.0) représente la composition isotopique du réservoir initial du Mg (chondritique). 58	58
2.2	Représentation d'une synthèse bibliographique de la composition isotopique du Mg ($\delta^{26}Mg$) publiée dans la littérature (Galy et al., 2002 ; Tipper et al., 2006 ; Young et al., 2004 ; Black et al., 2006,2008 ; Tipper et al., 2006 a et b ; Bolou-Bi et al., 2010 ; Li et al. 2010 ; Higgins et al., 2010 ; Mavromatis et al., 2014 ; Lin Ma et al., 2015).	60
2.3	L'effet des sources hydrothermales sur la concentration du Mg au niveau des dorsales océaniques (Bischoff et Dickson, 1975 ; Edmond et al., 1979 ; Seyfried et Bischoff 1979 ; Von Damm 1990 ; Mottl et Wheat, 1994 ; Von Damm et al., 1985a). Interaction de l'eau de mer chargée en Mg (>1000 ppm) avec les zones de dorsales océaniques produisent des eaux hydrothermales très pauvres en Mg (~5ppm).	62
2.4	La composition isotopique du Mg dans la croûte supérieure terrestre en couleur jaune avec la composition isotopique du manteau terrestre à -0.25‰ en couleur verte (Teng et al., 2017)	63
2.5	Représentation du $\delta^{26}Mg$ mesuré dans le réservoir silicaté. Figure modifiée d'après Teng et al., 2017.	63

2.6	Compilation de la composition isotopique des roches carbonatées et silicatées publiée dans la littérature par J.Meng et al., 2019; La bande grise représente le $\delta^{26}\text{Mg}$ des chondrites = -0.26 ‰ (Galy et al., 2002; Yang et al., 2009; Bourdon et al., 2010; Wang et al., 2014; Huang et al., 2015; Geske et al., 2015; Li et al., 2016; Dong et al., 2016; Zhoa et al., 2017).	64
2.7	L'estimation de la composition isotopique de la Terre basée sur la mesure du $\delta^{26}\text{Mg}$ des basaltes océaniques et des péridotites, la bande jaune représente la valeur moyenne $-0.28 \pm 0.07\text{‰}$ (Teng et al., 2010).	66
2.8	Synthèse de la composition isotopique des roches carbonatées en haut et les carbonates biogéniques LMC (Low Mg Calcite) et HMC (High Mg Calcite) en bas (Teng et al., 2017).	67
2.9	Représentation du cycle du Mg océanique en rapportant les flux de Mg apportés ou piégés par les différents processus géochimiques (Elderfield et al., 1996; Holland, 2005; Nielsen et al., 2006; Huang et al., 2018).	69
2.10	Composition isotopique des différents réservoirs hydrologiques (Teng et al., 2017)	70
2.11	Exemple de l'importance du contrôle lithologique sur la composition isotopique des rivières himalayennes (Tipper et al., 2006b).	71
2.12	Schématisation de l'influence des processus lithologiques sur la composition isotopique des eaux profondes (Zhang et al., 2018).	72
2.13	La composition isotopique du Mg mesurée dans les différentes parties des plantes. Figure synthétique de Teng et al., 2017 des données de Bolou-Bi et al., 2012.	74
2.14	La composition isotopique du Mg mesurée dans la chlorophylle et les feuilles (Black et al., 2007).	75

2.15	Diagramme $\delta^{26}\text{Mg}$ vs $\delta^{25}\text{Mg}$ mettant en évidence la différence entre les compositions isotopiques des silicates, carbonates, les eaux de rivières et l'océan. Le trait gris représente la pente du fractionnement isotopique à l'équilibre de Young et al., 2002. Figure modifiée d'après Beinlich et al., 2014, données de Bourdon et al., 2010; Beinlich et al., 2014.	76
2.16	Figure illustrant la différence entre les compositions isotopiques des spéléothèmes, l'eau de la grotte (ruissellement et gouttes d'eau sur les spéléothèmes) et la calcite précipitée (Immenhauser et al., 2010).	78
2.17	La comparaison entre la composition isotopique d'une argile (brucite) en précipitation expérimentale et la solution résiduelle associée à cette expérience. Un fractionnement isotopique de l'ordre de 0.5‰ à été rapporté à des pH neutre (Wimpenny et al., 2014).	79
2.18	Représentation des processus biogéochimiques qui impactent les flux de Mg entrant (en bleu) et sortant (en rouge). Les processus biologiques sont représentés par le recyclage des nutriments par les processus de dégradation de la matière organique et le prélèvement racinaire en couleur noire.	82
2.19	Les flux annuels de Mg (Kg/ha.an) étudiés par chrono-séquence sur le site expérimental de la forêt Breuil-Chenue (Van der Heijden et al., 2013). . .	84
3.1	Localisation du site d'étude Bassin versant Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).	87
3.2	Localisation du site d'étude dans le sud ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. En vert (A) Haremare Creek, (B) Gaunt Creek. En bleu la localisation des rivières étudiées (modifiée d'après Emberson et al., 2016a). . .	88

3.3	Carte de bathymétrie mettant en évidence les limites entre la plaque océanique et continentale en convergence. La bathymétrie varie de 0 m (violet vif) à 5000 m (rouge vif). Figure tirée de la thèse de H.Pouderoux, 2012 modifiée d'après CANZ, 1996).	90
3.4	Carte géologique de la Nouvelle Zélande formée par la subduction de la plaque océanique du sud ouest du Pacifique et de la plaque continentale Australienne (<i>Source : site web de Geology and Nuclear sciences of New Zealand</i>). Le carré rouge représente la zone d'étude couvrant une lithologie : schiste pauvre en carbonate et quartz-feldspath-biotite caractérisé par une minéralogie uniforme : quartz, plagioclase, biotite, muscovite, apatite, ilménite et tourmaline (Roser et Cooper 1990).	91
3.5	Figure modifiée d'après Cox et al., 2007 des précipitations annuelles de la période 1971 - 2000 (Tait et al., 2006) de l'île sud de la Nouvelle Zélande.	93
3.6	La charge dissoute totale dans différentes localités en Nouvelle Zélande. River : représente les grandes rivières du sud ouest de la NZ. Runoff : Ruissellement de surface non affectée par les glissements de terrain. A(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Haremare Creek. A(L) : ruissellement local du bassin Haremare Creek. B(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Gaunt Creek. B(L) : ruissellement local du bassin Gaunt Creek. C(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Jackson Bay. C(L) : ruissellement local du bassin Jackson Bay (Emberson et al.2016a).	94
3.7	Charge solide totale dissoute ($\mu\text{mol/l}$) mesurée en fonction du volume normalisé des glissements de terrain d'après Emberson et al., 2016a dans les rivières de la Nouvelle Zélande. Les symboles carrés représentent des rivières drainant des glaciers. Le trait en pointillé représente la courbe de tendance suivant l'équation $\text{TDS}_{\text{modern}}$	95

3.8	(a) Représentation de la situation tectonique de l'île du Sud de la Nouvelle Zélande. (b) La carte géologique de la zone d'étude (WSA) qui montre les lithologies drainées par Haremare Creek, Gaunt Creek et les rivières étudiées. La faille Alpine est représentée par le trait orange (Schuck et al., 2019).	97
3.9	Image illustrant les glissements de terrain échantillonnés sur les bassins versants Néo-zélandais Haremare Creek et Gaunt Creek (Emberson et al., 2016a). A droite, image des eaux drainant une surface sans végétation (prélèvement racinaire quasi nul) sur le bassin Haremare Creek. La présence de troncs d'arbres et de morceaux de bois met en évidence les processus de dégradation de la matière organique sur les zones affectées par le glissement de terrain sur les deux bassins Haremare et Gaunt Creek. A gauche, 3 escarpements de glissement de terrain. L'un, ancien en jaune, recolonisé par la forêt. Un autre plus récent, en arrière plan, colonisé par des herbes et un glissement de terrain actif (en bloc en premier plan). . . .	98
3.10	Carte de la configuration géodynamique de Taïwan, formé par la compression active de la plaque Eurasiatique et la plaque de la mer des Philippines le long de la fosse de Ryukyu à l'est et la subduction de Manille au Sud (Ho et al., 1986; Chen et al., 2000).	101
3.11	La figure illustre la situation tectonique de l'île à la limite de convergence de la plaque océanique de la mer des Philippines et de l'arc volcanique Luzon (Sibuet et al., 2004). L'orientation des failles limitant le bassin par rapport à un vecteur de convergence ($8.3\text{cm}/\text{an}$) vers 49°N (Yu et al., 1997).	102
3.12	Carte géologique de Taïwan (d'après C.H Chen et al. 2000 et Teng et al., 2004). Le cercle rouge délimite la zone d'étude : le bassin versant du Liwu.	103
3.13	(A) Carte des températures moyennes annuelles du Taïwan. (B) carte des précipitations moyennes annuelles à Taïwan (Chi-Chien Kuo et al., 2017).	104

3.14 Estimation des taux d'érosion sur l'ensemble de Taïwan, figure modifiée d'après Dadson et al., 2003. L'estimation est basée sur les observations de la charge sédimentaire. Les flèches noires indiquent le flux annuel moyen de sédiment en suspension transporté par les rivières jusqu'à l'océan. . . .	106
3.15 Carte géologique du bassin versant Liwu (Kuo et al., 2013). La grande partie du bassin est composée de schistes noirs et verts et de carbonates métamorphiques avec des gneiss et des migmatites. L'ouest du bassin est composé d'argiles, ardoises et des filons de grès quartzeux. Les échantillons ont été collectés en amont de la station Lushui gauging (carré rouge) (Calmels et al., 2011).	107
3.16 Variation du rapport élémentaire Sr/Ca en fonction de Na/Ca (Calmels et al.2011)	108
3.17 Séparation hydrographique des trois circulations RSR, SSR et DG. La circulation RSR est la plus rapide, suivi par SSR et finalement par DG (Calmels et al., 2011).	110
4.1 Schématisation simplifiée d'un MC ICP-MS (www.thermofisher.com) utilisé pour les mesures des compositions isotopiques du Mg <i>Neptune Plus</i> basé au CRPG, Nancy.	117
4.2 Mesures des standards Cambridge 1 et DSM3 par MC ICP-MS pour l'ensemble de cette étude.	118
5.1 Illustration des échantillonnages Landslide Seepage et Vegetated Stream dans les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek.	125
5.2 Rapport K/Mg et Na/Mg en fonction de la charge totale dissoute (TDS) des différents échantillons étudiés. Données modifiées d'après Emberson et al., 2017.	128

5.3	Rapport Ca/Na et Sr/NA en fonction de la charge totale dissoute (TDS) des différents échantillons étudiés. Données modifiées d'après Emberson et al., 2017. (même légende que dans la figure 5.2).	129
5.4	Modélisation des processus biologiques dans le bassin versant Haremare Creek et Gaunt Creek.	136
5.5	Dynamique de fractionnement des isotopes stables du Mg en utilisant $\delta^{26}\text{Mg}'$ et $\delta^{25}\text{Mg}'$ des Landslide Seepage de Haremare Creek afin de calculer le facteur de fractionnement $\beta = 0.504$ en utilisant la méthode de Young et al., 2002.	141
5.6	Graphique du $\delta^{26}\text{Mg}'$ en fonction de $\delta^{25}\text{Mg}'$ afin de calculer le facteur de fractionnement β . La différence entre (a) et (b) est la taille des barres d'erreurs qui sont plus petites dans (b). Les erreurs considérées n'affectent pas la valeur de β mais influence son incertitude.	142
5.7	Modélisation du fractionnement isotopique du Mg lors de la dissolution rapide de la biotite avec des facteurs de fractionnement variables α^{Mg} comme le montre la légende du graphique dans le but de couvrir le domaine d'incertitude de α^{Mg} . $K_d^{K/Mg} = 0.3$	143
5.8	Modélisation de l'évolution isotopique du Mg lors de la dissolution rapide de la biotite avec différents facteurs de partage $K_d^{K/Mg}$ et un facteur de fractionnement constant $\alpha^{Mg} = 1.0004$	144
6.1	Le modèle hydrologique de la rivière Liwu modifié d'après Calmels et al., 2011. $f_{RSR_{Mg}}$, $f_{SSR_{Mg}}$ et $f_{DG_{Mg}}$ représentent les fractions de contribution de chaque pôle de mélange RSR, SSR et DG respectivement au flux de Mg total de la rivière du Liwu. La circulation DG contribue en moyenne de $\sim 74.5\%$ du flux de Mg total dissous dans le Liwu. Les chiffres en bleu représentent le débit de contribution en eau des différentes circulations.	148

6.2	représentation des rapports Sr/Ca en fonction de Na/Ca qui montre les proportions de mélange de RSR, SSR et DG dans le Liwu. Les échantillons étudiés en symbole ouvert (rose) couvrent des proportions variables de la contribution des trois circulations RSR, SSR et DG.	150
6.3	représentation des compositions isotopiques ($\delta^{26}\text{Mg}$) mesurées dans les échantillons du Liwu en fonction du rapport Sr/Ca ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$).	151
6.4	Principe de modélisation de la composition isotopique des réservoirs RSR, SSR et DG en utilisant du <i>Monte Carlo</i> pour la propagation d'erreurs à droite. Nous testons les différentes valeurs à droite pour vérifier le mélange des réservoirs RSR, SSR et DG.	154
6.5	Représentation des solutions optimales de la modélisation de la composition isotopique du Mg des trois réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG par simulation de <i>Monte Carlo</i> $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{RSR}} = 0.15 \pm 0.35\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSR}} = -3.91 \pm 1.2\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DG}} = -1.21 \pm 0.23\text{‰}$. Les traits discontinus montrent le mélange entre RSR, SSR et DG. Les différentes fractions $f_{\text{RSR}_{\text{Mg}}}$, $f_{\text{SSR}_{\text{Mg}}}$ et $f_{\text{DG}_{\text{Mg}}}$ ont été calculées par Calmels et al., 2011.	155
6.6	Le modèle hydrologique du Liwu (Calmels et al., 2011)	157
6.7	Concept de modélisation des flux bruts dans les réservoirs RSR, SSR et DG.	158
6.8	La modélisation du fractionnement isotopique des argiles à basses températures. La ligne en pointillée représente l'évolution du $\delta^{26}\text{Mg}$ du fluide résiduel lors de la précipitation des argiles. Cette figure est tirée de la thèse de Edward Carder, Université de Cambridge, Novembre 2006, page 59.	173
6.9	représentation des hypothèses de modélisation des flux bruts dans les réservoirs RSR, SSR et DG.	175

6.10	La variation des flux bruts de Ca dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios	178
6.11	La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios	179
6.12	La variation des flux bruts de K dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios	180
6.13	La variation des flux bruts de Si dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.16$. (B), (C) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$	181
6.14	La variation des flux bruts de Ca (%) dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A) et (F) $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -2.7 \text{ ‰}$. (B) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$. (C) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$. (D) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$. (E) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -2.7 \text{ ‰}$	182
6.15	La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A) et (F) $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -2.7 \text{ ‰}$. (B) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$. (C) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$, $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 6.91$. (D) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$, $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 7.25$. (E) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -2.7 \text{ ‰}$, $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 6.25$	183
6.16	La variation des flux bruts de K dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A), (B), (C), (D) , (E) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 5$. (F) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 1$	184
6.17	La variation des flux bruts de Si dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A), (B), (C), (D) , (E) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$. (F) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$	185
6.18	La variation des flux bruts de Ca dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) et (B) avec $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -3 \text{ ‰}$. (C) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$	186
6.19	La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) et (B) $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -3 \text{ ‰}$. (A) : $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 1$. (B) : $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 4.64$. (C) : $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$ et $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 7.7$	187

6.20	La variation des flux bruts de K dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 5$. (B), (C) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 1$	188
6.21	La variation des flux bruts dans RSR_{max} de Si en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.1$. (B), (C) $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.1$	189
6.22	La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios	190
6.23	La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios	191
6.24	La variation des flux bruts de K dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios.	192
6.25	La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios	193
6.26	La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios	194
6.27	La variation des flux bruts de K dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios	195
6.28	La variation des flux bruts de Si dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios	195
6.29	La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios	196
6.30	La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios	197
6.31	La variation des flux bruts de K dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios	198
6.32	La variation des flux bruts de Si dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios	199

6.33	La variation des flux bruts de Ca dans DG_{mean} en fonction des différents scénarios	201
6.34	La variation des flux bruts de Mg dans DG_{mean} en fonction des différents scénarios	202
6.35	La variation des flux bruts de Ca dans DG_{min} en fonction des différents scénarios	203
6.36	La variation des flux bruts de Mg dans DG_{min} en fonction des différents scénarios	204
6.37	La variation des flux bruts de K dans DG_{min} en fonction des différents scénarios	205
6.38	La variation des flux bruts de Ca dans DG_{max} en fonction des différents scénarios	206
6.39	La variation des flux bruts de Mg dans DG_{max} en fonction des différents scénarios	207
6.40	Cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu	208
6.41	Cycle biogéochimique du Ca dans le bassin versant Liwu	209
6.42	Cycle biogéochimique du K dans le bassin versant Liwu	210
6.43	Cycle biogéochimique du Si dans le bassin versant Liwu	210
8.1	Modélisation de l'effet combiné de la lithologie et de la décomposition de la litière pour les circulations RSR en couleur verte et SSR en couleur bleue ($\delta^{26}Mg_{litière} \cong -0.3 \pm 0.5\%$, le domaine violet et rose représentent la propagation de l'erreur associée), $\Delta^{26}Mg_{Circu-Litho-litière} \neq 0$	227

Liste des tableaux

2.1	Les différentes teneurs en Mg dans les réservoirs terrestres (source : http://earthref.org/GERMRD/e:12/) (pds% : Pourcentage en Poids)	59
2.2	Flux (Kg.ha.an) et temps (an) de résidence du Mg dans la litière et les forêts boréales, tempérées et méditerranéennes (Feger et al., 1997)	74
2.3	Exemples des apports atmosphériques du Mg par les eaux de pluie dans certaines régions côtières.	79
4.1	Composition chimique des standards Volvic et Contrex	113
4.2	Lavage des résines <i>Biorad AG50-X12</i> et <i>Biorad AG1X8</i> avant la séparation chimique du Mg par élution	114
4.3	Protocole d'élution du Mg sur trois colonnes de résine <i>AG50-X12</i>	115
4.4	Validation du protocole de séparation du Mg par chromatographie en utilisant les standards Volvic et Contrex.	119
4.5	La précision des mesures isotopiques sur MC ICP-MS en comparant les mesures de notre étude aux mesures isotopiques des standards DSM3 et Cambridge 1 publiées dans la littérature	120
4.6	La composition chimique de la pluie pondérée au volume moyen sur le bassin MaiMai en $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Emberson et al., 2016; Verhoeven et al., 1987)122	
4.7	La composition chimique de la pluie échantillonnée à Liwu et à Piluchi en $\mu\text{mol/l}$ (Calmels et al., 2011)	122

6.1	Les compositions isotopiques des standards Volvic, DSM3 et Cambridge1 utilisés pour valider le protocole de séparation du Mg des eaux du Liwu.	153
6.2	Les flux nets des réservoirs RSR, SSR et DG (Calmels et al., 2011).	157
6.3	Les flux entrants dans chaque réservoir en 10^6 mol/an	161
6.4	Les coefficients lithologiques des silicates ϖ_d	166
6.5	Les coefficients de biomobilité ϖ_B des plantes (Joanna et al., 2012; Broadley et al., 2004).	168
6.6	Les flux nets min, max et mean des réservoirs RSR, SSR et DG (Calmels et al., 2011).	177
8.1	Concentration des cations en ($\mu\text{mol}/\text{l}$) dans les échantillons prélevés de la rivière du Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).	217
8.2	Concentration des anions en ($\mu\text{mol}/\text{l}$) dans les échantillons prélevés de la rivière du Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).	218
8.3	La composition chimique élémentaire des différents types d'échantillons étudiés dans les bassins versants du sud-ouest des Alpes Néo-Zélandaise. La notation * signifie que les valeurs sont corrigées des apports atmosphériques.	219
8.4	La composition isotopique des différents types d'échantillons étudiés dans les bassins versants du sud-ouest des Alpes Néo-Zélandaises (toutes les valeurs sont corrigées des apports atmosphériques)	220
8.5	La fraction de contribution f des roches carbonatées et silicatées dans les circulations RSR, SSR et DG du Liwu.	224
8.6	La comparaison entre $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Lithologie}}$ estimé de chaque réservoir hydrologique et $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Circu}}$ mesuré.	224
8.7	modélisation des flux bruts de la circulation RSR_{mean}	228
8.8	modélisation des flux bruts de la circulation SSR	229
8.9	modélisation des flux bruts de la circulation DG	230

8.10 La composition isotopique du Mg mesurée dans les échantillons du lac de Pavin	231
8.11 Localisation et concentration en Mg des échantillons du Pavin	232

Chapitre 1

Introduction Générale

1.1 Contexte Général

L'évolution de la surface terrestre s'inscrit dans un ensemble de systèmes dynamiques en mouvement continu comme le système géologique, hydrologique, biologique et climatique (figure 1.1). Le fonctionnement et l'interaction entre ces différents systèmes représentent un complexe constitutif de la vie sur Terre. La structure chimique de la Terre



FIGURE 1.1 – Les systèmes terrestres : géologie, hydrologie, climat et biologie

est basée sur le recyclage permanent de la matière présente dans la croûte terrestre lors

de sa formation. Un flux continu de certains éléments anime la biosphère et la lithosphère sur des échelles de temps allant d'une seconde à des milliers d'années. Cette activité des éléments chimiques sur l'ensemble du globe terrestre décrit des cycles.

Les cycles biogéochimiques sont définis comme les échanges de la matière intervenant entre les systèmes biologiques et géologiques par le biais des processus chimiques. La détermination des relations complexes entre les systèmes terrestres, représente un challenge important pour l'homme afin de répondre à des questions fondamentales comme le fonctionnement de certains systèmes terrestres comme le fonctionnement du climat et l'origine de la vie.

Les cycles biogéochimiques sont différents d'un élément à un autre et dépendent de la réactivité chimique de l'élément et des paramètres physico-chimiques de son environnement. Les cycles biogéochimiques des éléments comme le carbone, l'oxygène, l'hydrogène ...etc., représentent des éléments clés pour la compréhension de la vie sur Terre. En particulier, le cycle du carbone qui est étroitement lié aux variations climatiques du globe au cours du temps (Melillo et al., 2002). L'étude des cycles biogéochimiques représente un atout essentiel pour la compréhension des interactions entre le système biologique et géologique (Schmitt et al., 2012 ; Bolou-Bi et al., 2012 ; Dessert et al., 2015. Uhlig et al., 2018 ; Kimming et al., 2018).

Les facteurs de régulation du système climatique terrestre sont très vastement étudiés, comme la circulation océanique, la quantité de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 ...etc.), les paramètres astronomiques, la circulation atmosphérique...etc. Par ailleurs, des études ont montré le lien étroit entre le cycle du carbone et le climat (figure 1.2). La compréhension du cycle biogéochimique des éléments comme le carbone est un atout prépondérant pour la prédiction des changements climatiques au cours du temps. Mais en raison de sa complexité (Gruber et al., 2004), des études récentes ont montré l'importance de

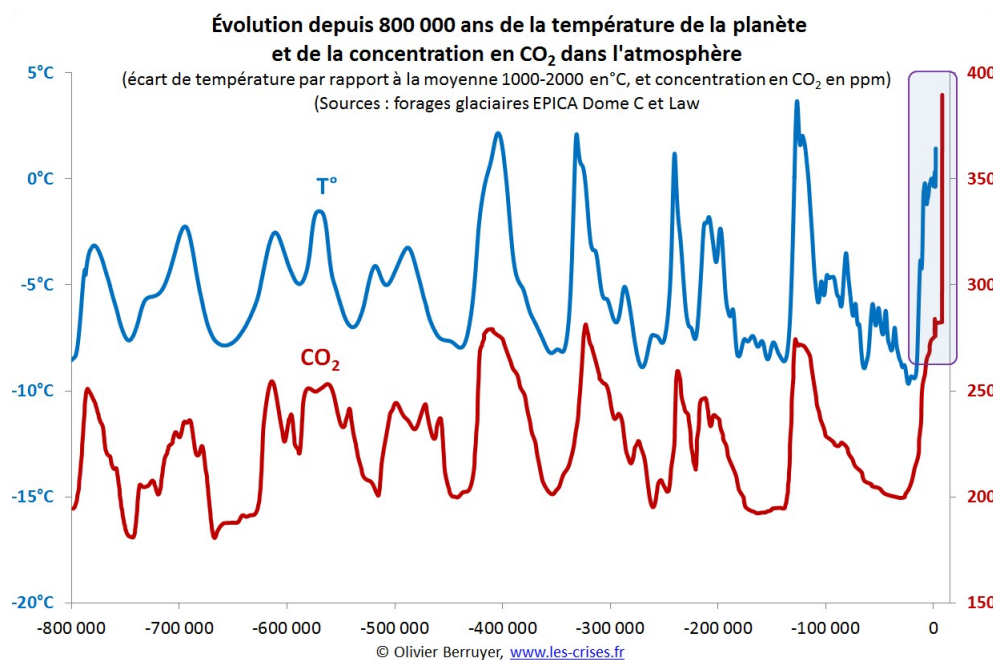


FIGURE 1.2 – L'évolution de la température de la planète et de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère depuis 800 000 ans (écart de la température par rapport à la moyenne 1000-2000 en °C, et concentration en CO₂ en ppm) (Sources : forages glaciaires EPICA Dome C et Law).

l'observation et l'étude des zones critiques (figure 1.3) pour comprendre les interactions entre les différents systèmes terrestres. Une zone critique est définie par l'U.S. National Research Council en 2001, comme le foyer des interactions entre l'hydrologie, la lithologie, la morphologie, la tectonique et la biologie sur une échelle de temps allant de l'ordre de la seconde (s) à des milliers d'années (kyr). La zone critique (ZC) est caractérisée par des échanges et des interactions très complexes (figure 1.3). Elle fonctionne comme le receptacle vivant des cycles biogéochimiques et hydrologiques de la Terre en fonction de son évolution géomorphique au cours du temps (Chorover et al., 2011). La ZC est considérée comme le siège de transfert de la matière et de l'énergie au sein de la fine pellicule terrestre qui conditionne la qualité des sols et la chimie des eaux de surface. La qualité hydrochimique des eaux drainant la ZC est affectée par la répartition

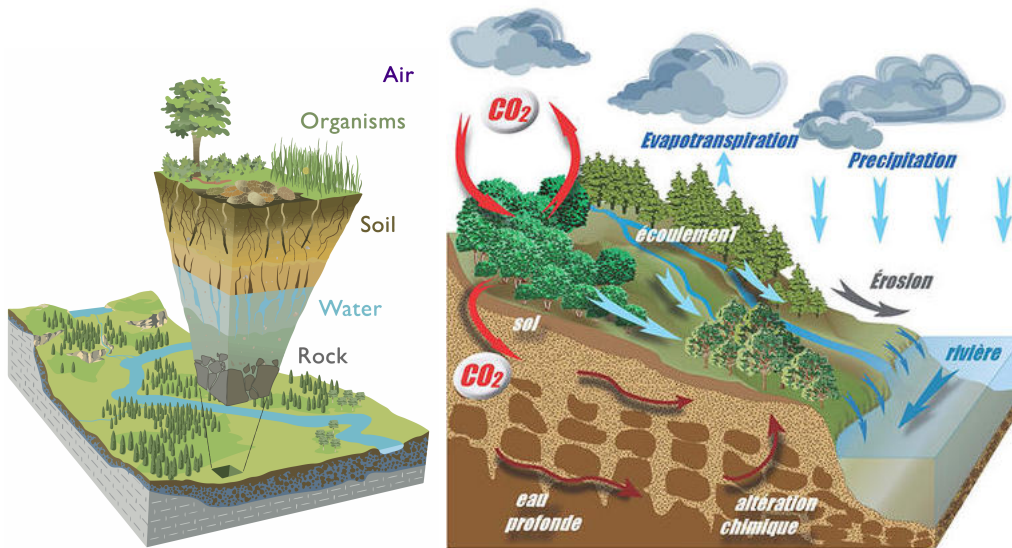


FIGURE 1.3 – Représentation d’une zone critique (Chorover et al., 2007) à droite et schématisation des interactions d’une zone critique à gauche (source www.critex.fr)

de la végétation, les agents atmosphériques et la profondeur des régolithes (Chorover et al., 2011).

Ce travail de thèse s’inscrit dans le contexte de la compréhension des interactions entre la lithologie, la biologie et l’hydrologie à l’échelle d’une zone critique. La maîtrise des échanges et des interactions à l’échelle de cette zone est un enjeu majeur pour une meilleure compréhension des cycles des éléments nutritifs comme le magnésium dans un milieu naturel. Le magnésium est un élément important à la fois pour le réservoir lithologique et biologique. C’est un composant essentiel des roches silicatées (argiles comme la smectite et l’illite, la biotite, l’olivine... etc.) et les roches carbonatées (dolomie, calcite...etc.). De plus, le Mg représente un élément nutritif pour la biomasse. L’étude du cycle biogéochimique du Mg est moins complexe que celle du cycle biogéochimique du carbone et nous permet de mieux contraindre les interactions entre la roche, la plante et l’eau. Dans le cadre de ce travail nous avons choisi d’étudier le cycle biogéochimique du

Mg dans deux zones critiques : le bassin versant Liwu à Taïwan et les bassins versants du sud-ouest des Alpes (WSA) de la Nouvelle Zélande (NZ) : Haremare Creek, Gaunt Creek et une dizaine de larges rivières drainant différents bassins du sud ouest des Alpes de la NZ.

Dans le cadre de notre étude nous utilisons la chimie des rivières comme outil principal de travail avec des conditions d'interaction eau-roche et plante optimales : Un milieu naturel sans empreinte anthropique, une importante couverture végétale, une forte érosion physique couplée à une tectonique active. L'étude de la chimie des rivières permet d'établir les bilans de masse et le profil du sol drainé par ses eaux afin de reconstituer les processus et les interactions qui ont lieu à l'échelle d'un bassin versant (e.g. Gaillardet et al., 1999; Galy et al., 1999, France-Lanord et al., 2003; West et al., 2005).

1.2 Motivation et Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le cycle biogéochimique du magnésium en utilisant un outil isotopique à l'échelle d'un grand bassin versant, cas du bassin Liwu à Taïwan (superficie supérieure à 100 km²) et à l'échelle de petits bassins (superficie inférieure à 1 km²) cas, des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek situés au Sud-ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. L'intérêt scientifique d'étudier le cycle biogéochimique du Mg est multiple :

- Le cycle biogéochimique du Mg est intimement lié au cycle du carbone (équation 1.1 et 2.2).
- Le Mg est un élément très abondant dans la croûte terrestre notamment dans les minéraux primaires et secondaires, carbonatés et silicatés.
- Le Mg est un élément nutritif pour la biomasse terrestre et il est essentiel à la

structure de la photosynthèse.

Cette étude a pour but d'utiliser une approche isotopique afin de contraindre le cycle du Mg sur des bassins de montagne tectoniquement actifs et en milieu humide. De plus, cela nous permettra d'évaluer l'impact des processus biologiques et lithologiques sur le flux dissous de Mg. Enfin, nous pourrons tester les hypothèses développées par des études antérieures sur la dissolution et la précipitation des éléments chimiques à l'échelle d'une zone critique.

Afin d'étudier le cycle biogéochimique du Mg, l'étude des eaux de rivières drainant les zones critiques représentent un outil essentiel pour retracer les processus de surface impactant le cycle du Mg. Le magnésium est notamment un élément très soluble dans l'eau ce qui facilite l'échantillonnage et l'analyse isotopique de ce dernier. Ce travail de recherche tente de répondre aux objectifs suivants :

- Retracer le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'une zone critique.
- Utiliser un outil isotopique pour retracer les processus d'interaction entre le système hydrologique, biologique et géologique.
- Déterminer les processus biogéochimiques qui contrôlent la chimie des rivières d'une manière générale et plus précisément déterminer le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'une zone critique.
- Discuter et évaluer l'importance de l'influence des processus de pompage biologique et de la dégradation de la matière organique sur le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'un bassin versant situé dans un climat humide avec une couverture végétale très importante.
- Discuter la dynamique de fractionnement isotopique du Mg dans le contexte d'une érosion physique intense.
- Déterminer les processus de fractionnement des isotopes stables du Mg à l'échelle d'une zone critique > 100 km² en couplant deux approches : hydrologique et

isotopique.

Enfin, en perspective l'étude de la chimie des rivières peut aider à définir les conditions nécessaires pour développer des procédés agricoles raisonnables et respectueux de l'environnement et du contexte climatique actuel.

1.3 Structure de la thèse

Ce manuscrit de thèse se décompose en sept chapitres, dont les points essentiels sont présentés ci dessous.

Chapitre 1 : Introduction générale : Ce chapitre présente le contexte général dans lequel s'inscrit ce travail de thèse et les questionnements scientifiques auxquels il peut répondre.

Chapitre 2 : Le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle du globe : Ce chapitre présente le cycle biogéochimique des isotopes stables du Mg sur le globe terrestre. En second partie, une synthèse bibliographique de la composition isotopique du Mg des différents réservoirs terrestres et de l'importance de la chimie élémentaire et de ses limites.

Chapitre 3 : Les objets d'études : dans ce chapitre, sont présentés les paramètres géologiques, climatiques et biologiques des zones étudiées. Les échantillons ont été prélevés dans deux localisations différentes soit : le bassin versant Liwu à Taïwan et les bassins versants du Sud ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. Ces deux localités représentent des zones critiques stratégiques qui illustrent l'interaction roche eau et plante avec une empreinte anthropique limitée.

Chapitre 4 : Méthodes analytiques : ce chapitre détaille les méthodes de validation des protocoles de séparation chimique et de la méthode de mesure à haute précision des rapports isotopiques du Mg suivi tout au long de ce travail de recherche. De plus, une description du spectromètre de Masse MC ICP-MS utilisé pour les mesures des isotopes stables du Mg dans les échantillons d'eau étudiés.

Chapitre 5 : Les processus biologiques dans une zone critique : la signature isotopique du Mg dans les bassins versants du sud ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande : l'objet principal de cette étude est d'évaluer l'importance des processus biologiques et géochimiques sur le cycle du Mg dans une zone critique < 1 km² cas des bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek du WSA de la NZ.

Chapitre 6 : Cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu : Couplage d'une approche hydrologique et isotopique : dans ce chapitre nous avons étudié le cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu à Taïwan. Le but de cette étude est la compréhension du cycle biogéochimique du Mg dans un bassin à grande échelle supérieur à 100 km², en utilisant une approche isotopique couplée à une approche hydrologique.

Chapitre 7 : Conclusions Générales

1.4 État de l’art : Interactions et processus de surface

Les interactions entre les systèmes terrestres comme la tectonique, la biomasse et le climat sont très complexes et font l’objet d’un débat scientifique très soutenu. Il est difficile d’évoquer dans les détails les processus d’interaction entre certains systèmes comme la tectonique et le climat. La discrimination entre l’influence de la tectonique sur le climat d’un côté et le rôle que peut avoir le climat sur les agents érosifs d’un autre côté reste à ce jour très complexe en raison de la multitude des boucles de rétroaction (figure 1.4). En effet, la formation des grandes orogènes est à l’origine de perturbations climatiques, comme par exemple la mise en place de la mousson asiatique qui est liée à la formation de la chaîne de montagne Himalayenne et le plateau Tibétain.

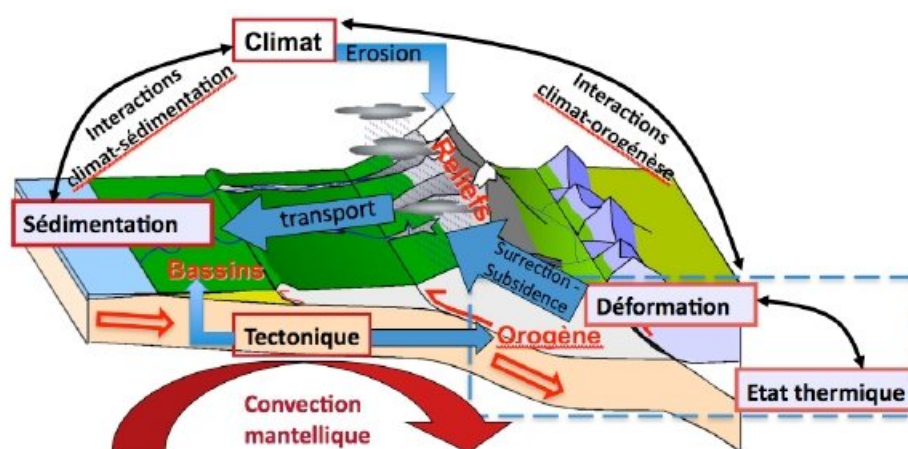


FIGURE 1.4 – Schématisation des interactions entre la géologie, le climat et l’hydrologie (<http://lgtpe.ens-lyon.fr/recherche/surface-et-lithosphere>).

La déformation de la lithosphère est contrôlée par l’érosion physique des roches. Le taux d’érosion dépend de la hauteur des surfaces et les facteurs climatiques (pluies) (Bloom et al., 1978). La géodynamique interne couplée à l’érosion physique intensifiée par le climat sculptent les paysages et forment les reliefs des continents. Cependant, l’incision

des rivières et l'érosion climatique modifient fortement les structures et la dynamique des chaînes de montagne (Molnar et al., 1990).

1.4.1 L'interaction entre les roches et le climat

Durant l'altération, les roches sont dissoutes par l'action de l'eau acidifiée par le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère. Les éléments dissous tels que le Strontium (Sr), Potassium (K), Magnésium (Mg), Calcium (Ca) et le Sodium (Na)...etc. issus de l'érosion chimique des roches (figure 1.5), sont transportés par les rivières jusqu'aux océans (Berner et al., 1983 ; Gaillardet et al., 1999).

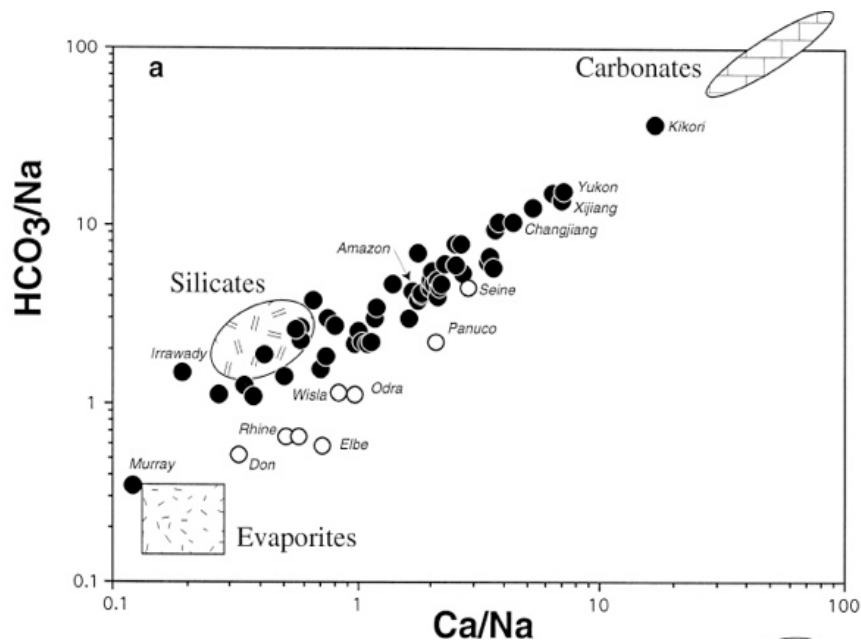
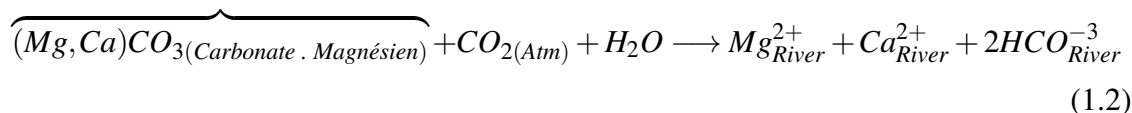
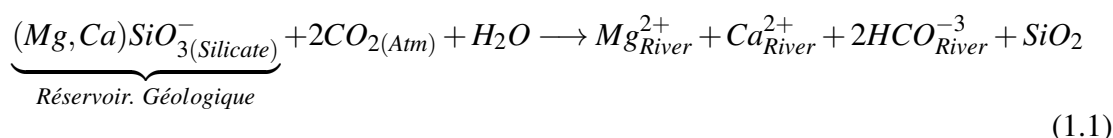


FIGURE 1.5 – L'impact de la lithologie sur la chimie des rivières (Gaillardet et al., 1999)

L'action de l'eau de surface est prépondérante. Elle représente à la fois un vecteur de transport des éléments dissous et un agent d'acidité qui agit sur l'altération chimique des roches. Les éléments lessivés sont transportés par les rivières sous forme d'élément dissous et sous forme particulaire pour les éléments insolubles. Les particules solides

sédimentent et participent à la formation des minéraux secondaires comme les argiles.

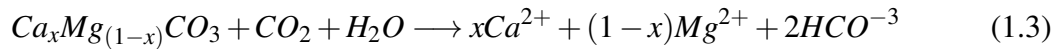
Des études ont montré que l'érosion chimique des roches peut jouer un rôle important dans la régulation du climat terrestre (Berner et al., 1983 ; Raymo and Ruddiman, 1988 ; Gislason et al., 2009). Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère et dans les sols issu de la dégradation de la matière organique peut se dissoudre dans l'eau de pluie et former de l'acide carbonique (H_2CO_3). Cet acide représente un agent principal de la dissolution des roches (équation 1.1 et 1.2).



Le phénomène de dissolution chimique des roches piège le CO_2 atmosphérique sous la forme dissoute induisant la diminution de la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} \searrow$). Or la diminution de la quantité de gaz à effet de serre comme le CO_2 , entraîne un refroidissement du globe. Par conséquent, l'altération chimique des roches participe à la régulation du climat terrestre (Berner et al., 1983).

La réaction d'Ebelman–Urey (Ebelmen 1845 ; Urey 1952) illustre le transfert du CO_2 du réservoir atmosphérique au réservoir géologique (équation 1.1 et 1.2) et montre le lien étroit entre le cycle du carbone (C) et les cations libérés (Ca et Mg) par le processus d'altération chimique des silicates et des carbonates magnésiennes. Ceci dit, cette hypothèse reste très débattue (par exemple : Berner et Berner 2012. Gaillardet et al., 2018). Le carbone dissous est transporté par les rivières vers les océans et participe à la formation des carbonates marins. Ce processus joue un rôle important dans le cycle

biogéochimique du carbone et compense l'altération continentale des roches carbonatées comme le montre l'équation 1.3 suivante (Gaillardet et al., 2018) :



Le flux de carbone atmosphérique piégé dans les océans provenant de l'altération des carbonates est estimé à environ $\simeq 0.29$ Gt/an (Gaillardet et al., 1999; Beaulieu et al., 2012). Ce flux représente 6% du flux anthropique séquestré par la biomasse ou les océans durant l'année 2009 (Le Quéré et al., 2009).

1.4.2 L'action du climat sur l'altération des roches

Les roches en surface subissent des désagréments par les processus mécaniques (pluies, vent et tectonique). Une partie des matériaux érodés participe à la formation des sols. Tandis qu'une autre partie subit une décomposition chimique des composantes minérales. Ces dernières sont mobilisées par l'eau sous forme dissoute pour les éléments solubles ou sous forme de matière en suspension pour les éléments insolubles. Les éléments produits par l'altération chimique sont transportés vers les océans pour former des dépôts sédimentaires.

Le phénomène d'altération des roches est une réaction thermodynamique qui dépend principalement de la cinétique de dissolution des minéraux. Cette dernière est contrôlée par la lithologie et par plusieurs facteurs chimiques et environnementaux comme l'hydrologie, la température et le pH du milieu (Lasaga et al., 1984; Meybeck et al., 1986; Bastian et al., 2017; Gaillardet et al., 2018). Les zones marquées par de fortes précipitations seront donc caractérisées par une forte érosion physique et par conséquent, par une altération des roches plus importante (Gaillardet et al., 1999) comparées aux zones

arides (figure 1.6).

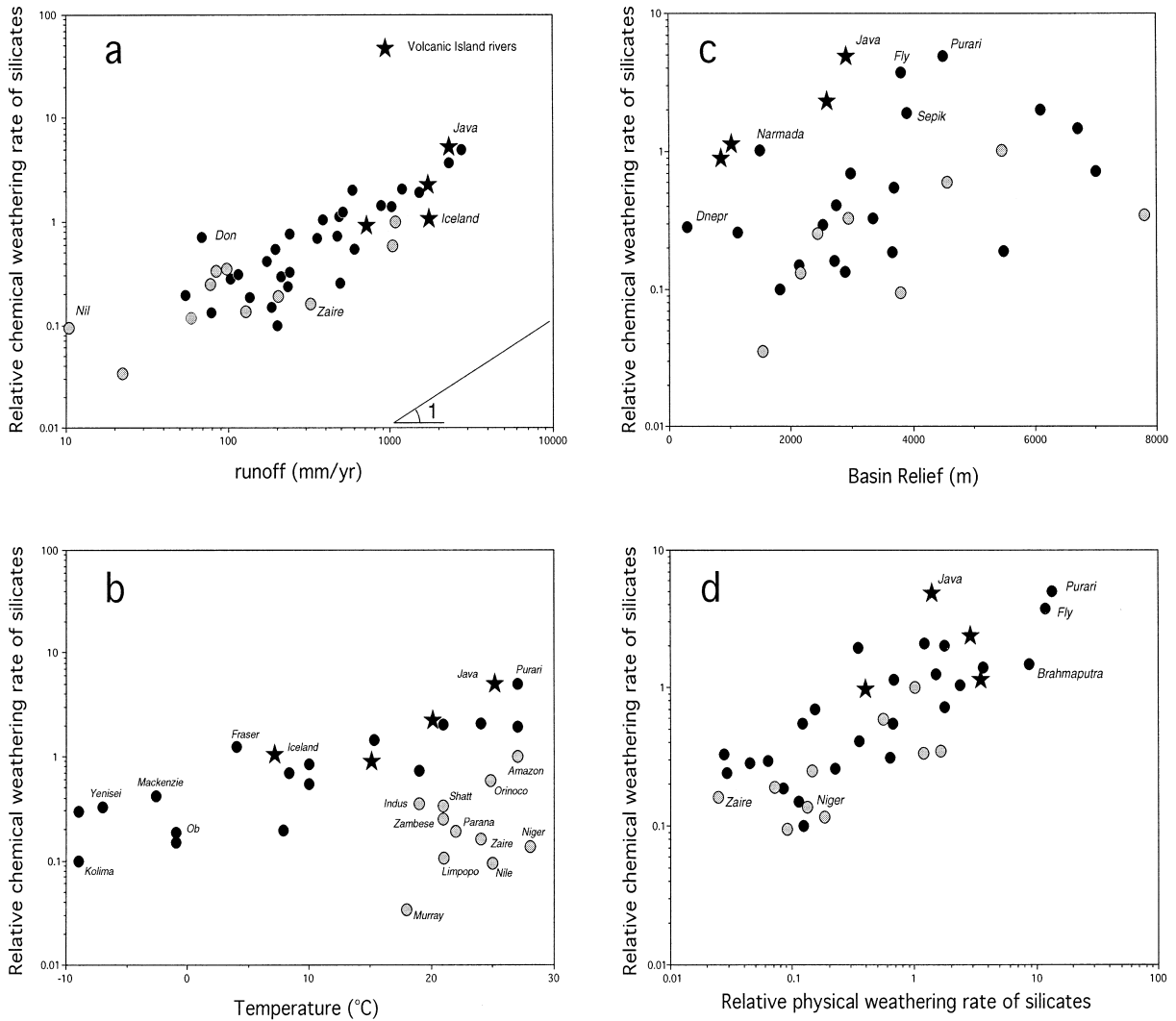


FIGURE 1.6 – La relation entre le taux d’altération chimique et physique des roches avec la température, le relief et le ruissellement de surface (Gaillardet et al., 1999).

1.4.3 Le rôle de la végétation sur l'altération des roches et sur le climat

Le découplage de l'action du climat sur la biomasse et l'action des plantes sur le cycle de l'eau est à ce jour un processus très vastement étudié. La biomasse affecte le climat terrestre par des mécanismes directs, par l'incorporation du CO₂ atmosphérique durant le processus de photosynthèse et par l'intensification du cycle d'eau lors des processus d'évapotranspiration. De plus, la fragmentation mécanique des sols par les racines peut jouer un rôle important dans l'accentuation de l'érosion physique des sols à l'échelle d'une zone critique. Cependant, la biomasse terrestre peut aussi influencer le climat par des mécanismes indirects, en accentuant l'altération chimique des roches (Berner 1994, 1997). L'apparition des plantes vasculaires et leur diversification au Dévonien (380-350 Ma) est marquée par une hausse de l'altération des roches silicatées due à l'augmentation de la quantité du CO₂ atmosphérique à cette période (Lovelock et al., 1982 ; Berner, 1993, 1997 ; Algeo et al., 1995 ; Retallack 1997). Cet effet a fait l'objet d'études de Moulton et ses collaborateurs en 1998, qui ont ainsi montré que le taux d'altération des roches est plus important dans les bassins versants végétalisés, comparés aux bassins versants dépourvus de végétation. En effet, la végétation peut accentuer le processus d'altération des roches par la production de l'acide carbonique lié à la respiration des plantes dans les sols (partie racinaire) (Knoll et James, 1987) et à la dégradation de la matière organique dans le sol (Shukla et al., 1982) comme le montre la figure 1.7.

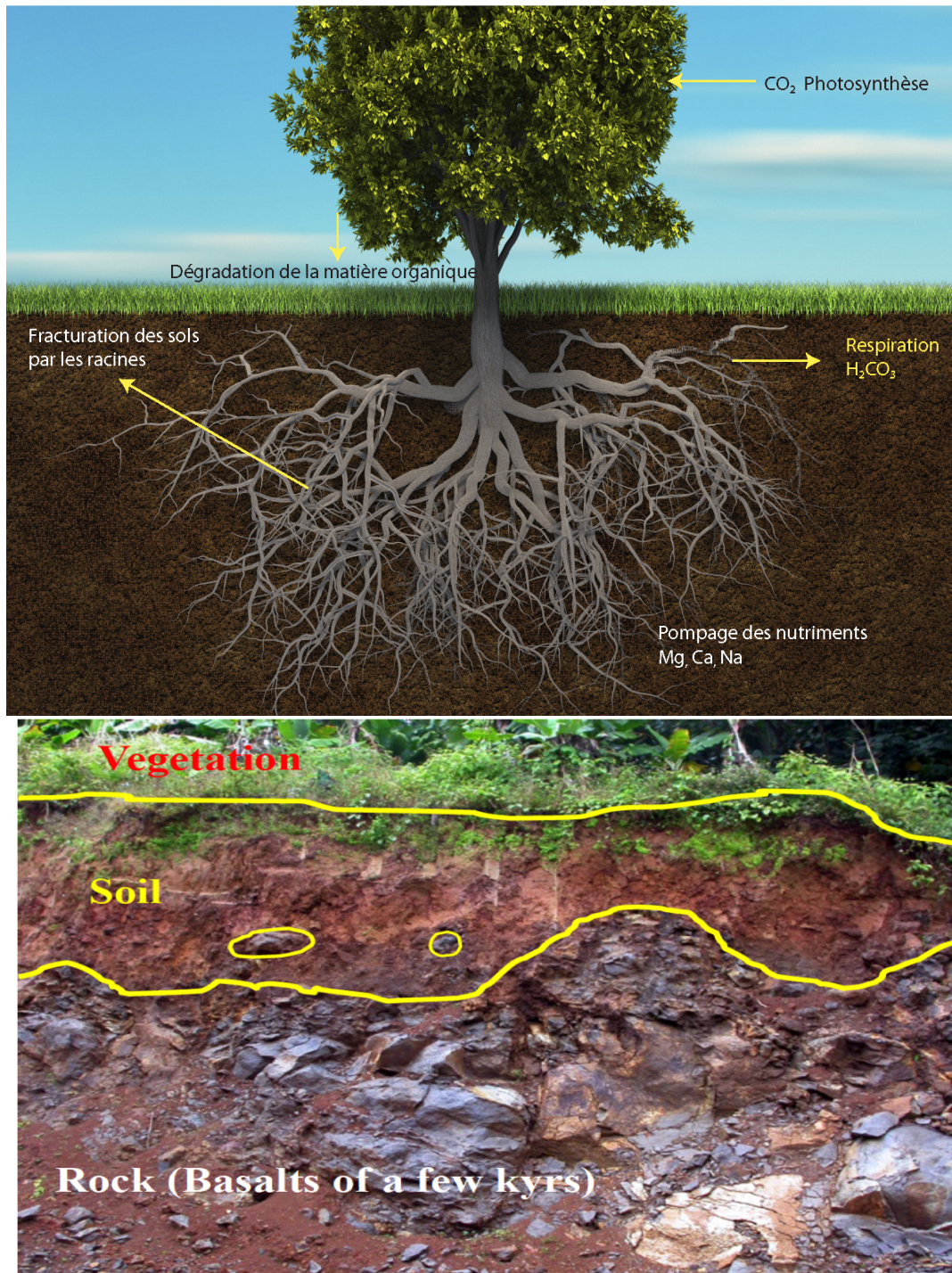


FIGURE 1.7 – Illustration des processus biologiques qui peuvent augmenter l'altération chimique des roches (A.Galy cours M2).

Chapitre 2

Le cycle biogéochimique du magnésium (Mg) à l'échelle du globe

2.1 Géochimie du Mg

Le magnésium est un métal alcalino-terreux $\text{Mg}_{12}^{24,305}$, caractérisé par une masse atomique standard de 24,305u (CIAAW 2015) et un numéro atomique de 12. La structure électronique du magnésium $[\text{Mg}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ a une faible énergie d'ionisation et tend préférentiellement à perdre deux électrons afin d'atteindre une configuration stable. Ainsi le Mg prend une charge positive Mg^{2+} . Le Mg dispose de trois isotopes stables : ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg avec des abondances naturelles de 78.99%, 10%, 11.01% respectivement (White et al., 1948 ; Catanzaro et al., 1966).

Le développement du MC-ICP MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) permet de mesurer avec précision les rapports isotopes $\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}$ et $\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}$ notés sous la forme $\delta^{25}\text{Mg}(\text{‰})$ et $\delta^{26}\text{Mg}(\text{‰})$ respectivement. Cette notion δ permet de calculer les rapports isotopiques relatifs vu la difficulté de mesurer les rapports absolus en raison du fractionnement instrumental qui introduit une large incertitude dans les mesures (Galy

et al., 2001).

δ^xMg est défini comme le rapport de l'isotope lourd sur le plus léger dans un échantillon donné relatif au même rapport isotopique (lourd/ Léger) dans un matériel standard de référence (McKinney et al., 1950). Dans le cas des mesures des rapports isotopiques du Mg, le DSM3 (Dead Sea Metal) représente le principal standard de référence. Il est constitué de 10g de métal pur de Mg provenant de la mer Noire, développé par le département des sciences de la Terre de l'Université de Cambridge (Galy et al., 2003).

$$\delta^xMg_{DSM3}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{xMg}{^{24}Mg}\right)_{Sample}}{\left(\frac{xMg}{^{24}Mg}\right)_{DSM3}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2.1)$$

Le SRM980 développé par The National Institute of Standards and Technology (Catanzaro et al., 1966) a été antérieurement connu comme étant le matériel de référence pour les mesures isotopiques du Mg. Ceci dit, des problèmes d'hétérogénéité de l'ordre de 8‰ sur les isotopes ^{26}Mg et ^{24}Mg ont été observés par Galy et al., 2003 au niveau de ce précédent standard qui a été ensuite remplacé par le DSM3.

2.2 Le fractionnement isotopique du Mg

La différence des propriétés physico-chimiques des isotopes confère des effets isotopiques cinétiques et thermodynamiques. Le fractionnement isotopique $\delta_{(a-b)}$ dépendant de la masse est un processus naturel liant deux composés a et b dont les rapports isotopiques sont distingués et définis par un coefficient de fractionnement α

$$\delta_{a-b} = 1000 \times \ln(\alpha_{a-b}) \quad (2.2)$$

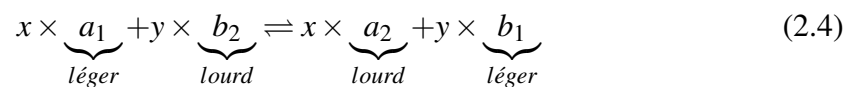
Nous définissons $\Delta_{(A-B)}$ comme étant la différence entre deux compositions isotopiques :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (2.3)$$

Le fractionnement isotopique est associé à des états énergétiques différents des atomes avec des masses atomiques différentes. Cette énergie résulte des effets de vibration et de mouvement de ses atomes.

2.2.1 Le fractionnement isotopique Thermodynamique

Le fractionnement isotopique des éléments à trois isotopes comme le Mg représente un fractionnement de masse en puissance et il est caractérisé par deux types de fractionnements : thermodynamique et cinétique. Le processus de fractionnement thermodynamique est lié à des réactions physiques ou chimiques d'échange isotopique. Ce système réactionnel favorise la redistribution des isotopes lourds et légers des composés a et b de façon à minimiser l'énergie libre du système (équation 2.4).



- . a_1, b_1 : isotopes légers.
- . b_2, a_2 : isotopes lourds.
- . x, y : constantes

Le coefficient de fractionnement thermodynamique $\alpha_{\text{Thermodynamique}}$ correspond au quotient des rapports isotopiques mesurés. Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$\alpha_{\text{Thermodynamique}} = K_{eq} \quad (2.5)$$

$$\alpha_{25/24} = K'_{eq} = \frac{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_a}{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_b} \quad (2.6)$$

$$\alpha_{26/24} = K''_{eq} = \frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_a}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_b} \quad (2.7)$$

Ainsi pour un système à trois isotopes à l'équilibre, il est possible de calculer le facteur de fractionnement nommé dans ce cas β comme suit :

$$\beta = \frac{\ln\alpha_{25/24}}{\ln\alpha_{26/24}} = \frac{(1/m_1 - 1/m_2)}{(1/m_1 - 1/m_3)} = \frac{(m_2 - m_1)/(m_2 \times m_1)}{(m_3 - m_1)/(m_3 \times m_1)} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \times \frac{m_3}{m_2} \quad (2.8)$$

m_1 , m_2 et m_3 représentent les masses atomiques des trois isotopes : ^{24}Mg (23.985042), ^{25}Mg (24.985837) et ^{26}Mg (25.982593)

$$\alpha_{25/24} = \alpha_{26/24}^\beta \quad (2.9)$$

Dans le cas du fractionnement isotopique thermodynamique ou d'équilibre, β dépend de la masse atomique des trois isotopes du Mg (Young et al., 2002).

2.2.2 Le fractionnement isotopique cinétique

Le processus de fractionnement cinétique reflète une réaction chimique unidirectionnelle et incomplète. Ce type de fractionnement est lié à des processus biologiques comme le prélèvement racinaire ou à des phénomènes de transport par diffusion. Ce type de réaction favorise la mobilité des isotopes légers dans un sens réactionnel plus que les isotopes lourds ce qui introduit un facteur de fractionnement α défini par la loi de fractionnement suivante :

$$\frac{\ln\alpha_{25/24}}{\ln\alpha_{26/24}} = \frac{\ln(M_1/M_2)}{\ln(M_1/M_3)} \quad (\text{Young et al., 2004}) \quad (2.10)$$

$$\beta = \frac{\ln(M_1/M_2)}{\ln(M_1/M_3)} \quad (2.11)$$

Ainsi M_1 , M_2 et M_3 correspondent aux masses atomiques des isotopes des espèces mises en jeu par les réactions chimiques ou physiques. La valeur du facteur de fractionnement β est variable en fonction des masses atomiques.

Afin de prédire le mode de fractionnement isotopique une linéarisation des δ et Δ sous la co-notation δ' et Δ' est imposée. La linéarisation permet malgré les faibles différences entre les pentes β des deux types de fractionnement de discriminer la dynamique de fractionnement thermodynamique et cinétique du Mg. Notons :

$$\delta^x Mg' = 10^3 \times \ln \left[\frac{(\delta^x Mg + 10^3)}{10^3} \right] \quad (2.12)$$

Young et al., 2004, ont défini le $\Delta^{25} Mg'$ afin de linéariser la relation entre $\delta^{25} Mg'$ et $\delta^{26} Mg'$ et d'amplifier la différence de pente entre le mode de fractionnement cinétique et thermodynamique.

$$\Delta^{25} Mg' = \delta^{25} Mg' - 0.521 \times \delta^{26} Mg' \quad (2.13)$$

Finalement, dans un système isotopique à trois isotopes le facteur de fractionnement β représente la pente entre le δ^{25} et δ^{26} pour les deux types de fractionnement. Par conséquent le $\Delta^{25} Mg'$ est par définition l'écart du fractionnement isotopique thermodynamique avec un $\Delta^{25} Mg' = 0$, contrairement au fractionnement cinétique qui est caractérisé par un $\Delta^{25} Mg' \neq 0$ comme le montre la figure (2.1).

Au cours de cette thèse, nous allons essayer de déterminer le mode de fractionnement isotopique du Mg dans des bassins versants situés à Taïwan et en Nouvelle Zélande. Le diagramme (figure 2.1) nous servira de modèle en rapportant nos données dessus.

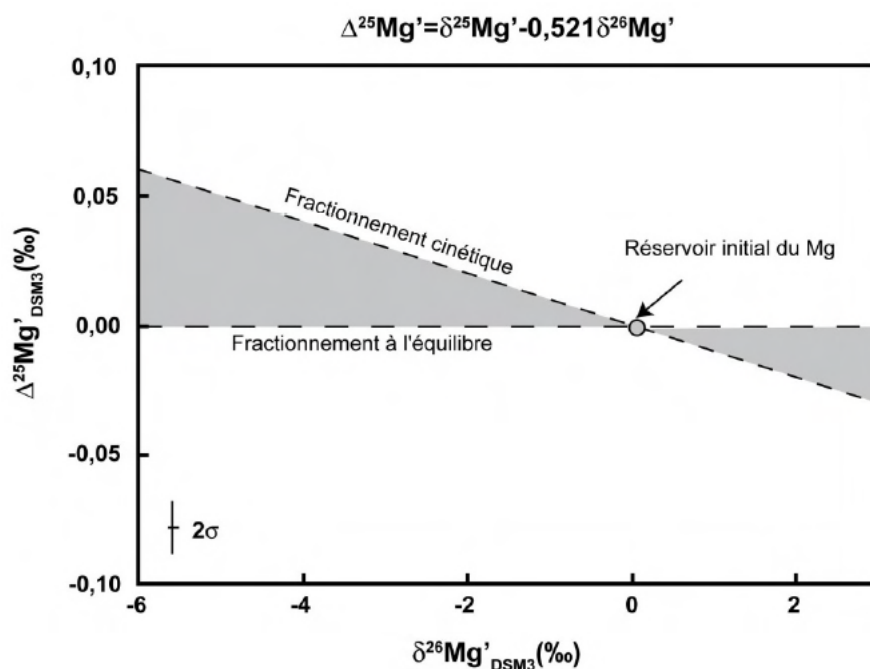


FIGURE 2.1 – Représentation graphique des modes de fractionnement isotopique dépendant de la masse thermodynamique et cinétique (Young et Galy, 2004). La variation de $\Delta^{25}\text{Mg}'$ est représentée par les zones grises. Le point (0,0) représente la composition isotopique du réservoir initial du Mg (chondritique).

2.3 Distribution du Mg dans les réservoirs terrestres

Le Mg est un élément abondant dans les réservoirs terrestres. Il représente le quatrième élément le plus abondant sur Terre après l'oxygène (O), le fer (Fe) et le silicium (Si) (McDonough et Sun 1995). Il représente également, le second cation le plus abondant dans les océans après le sodium (Na) (Pilson et al., 2013). Le Mg est un composant principal des roches et un nutriment essentiel pour les plantes terrestres (voir tableau 2.1). Dans cette partie nous discuterons de l'abondance du Mg dans les trois réservoirs terrestres : géologique, biologique et hydrologique.

TABLE 2.1 – Les différentes teneurs en Mg dans les réservoirs terrestres (source : <http://earthref.org/GERMARD/e:12/>) (pds% : Pourcentage en Poids)

Réservoir		Mg (pds %)
Réservoir Géologique	Chondrite	9.4 à 16.7
	Manteau	22.8 à 38.6
	MORB	5.62 à 8.37
	Carbonates	0.79 à 8.98
	Croûte océanique	4.96
	Croûte Continentale Inférieure	3.8
	Croûte Continentale Supérieure	1.33
Total Terre silicatée		22.8
Réservoir Hydrologique	Océan	0.129
	Rivières	0.00041
Total		0.129
Réservoir Biologique		0.19

La composition isotopique du Mg dans les différents échantillons terrestres varie d'environ $\sim -5.7 \text{ ‰}$ à $+1 \text{ ‰}$. Les réservoirs géologiques, biologiques et hydrologiques se distinguent par leur composition isotopique allant jusqu'à 6 ‰ de variation comme le montre la figure (2.2).

2.3.1 Le Mg dans le réservoir géologique

Le Mg est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre (Taylor et Mac Lennan 1985). Il est présent sous la forme oxydée (MgO) dans les roches silicatées et carbonatées. Le manteau représente le plus grand réservoir terrestre du Mg et renferme 99.9% du Mg du globe avec une teneur très élevée en MgO égale à 37.8 pds% (McDonough et al., 1995). Il est suivi par la croûte continentale avec 0.064% et puis par la croûte océanique (OC) avec 0.031% du Mg terrestre total.

La teneur en MgO de l'ensemble de la croûte continentale est estimée à 4.66 pds% (Rudnick and Gao 2004). Le Mg représente 2.5% de la croûte terrestre qui est composée

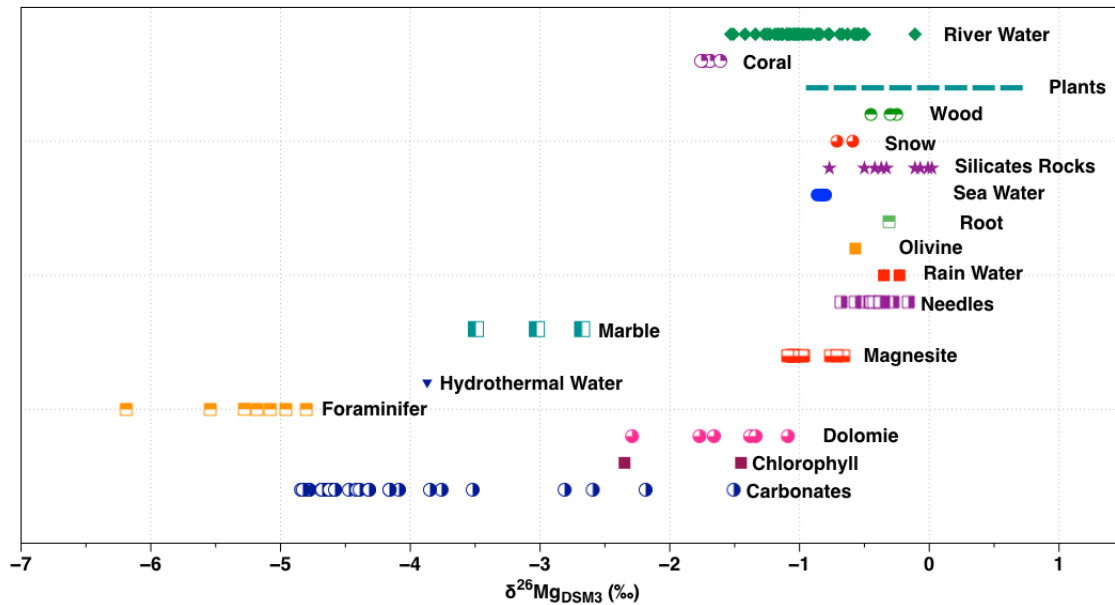


FIGURE 2.2 – Représentation d’une synthèse bibliographique de la composition isotopique du Mg ($\delta^{26}Mg$) publiée dans la littérature (Galy et al., 2002 ; Tipper et al., 2006 ; Young et al., 2004 ; Black et al., 2006,2008 ; Tipper et al., 2006 a et b ; Bolou-Bi et al., 2010 ; Li et al. 2010 ; Higgins et al., 2010 ; Mavromatis et al., 2014 ; Lin Ma et al., 2015).

à son tour de 92% de roches silicatées. Le Mg est présent dans plusieurs minéraux silicatés primaires et secondaires comme : l’olivine, le mica, le grenat, l’argile, l’amiante, la serpentine, la biotite, le talc...etc. Il participe activement à la formation des roches carbonatées comme le calcaire et la dolomite. En effet, les roches acides sont caractérisées par une concentration en MgO comprise entre 0.3 et 2 pds %, tandis que les roches ultrabasiques présentent une concentration en MgO entre 6 et 34 pds %. La calcite contient entre 0.79 et 8.98 pds% de Mg, contrairement à l’aragonite qui contient très peu de Mg ~ 0.84 pds%. Nous distinguons deux types de calcite, les faiblement magnésiennes LMC avec une teneur en Mg < 3.37 pds % avec un rapport Mg/Ca < 0.15 (mol/mol) (Lipmann, 1973) et les hautement magnésiennes (HMC).

La précipitation des minéraux secondaires argileux et carbonatés représente des puits primaires du Mg dissous provenant de l'altération chimique des roches et de la dégradation de la matière organique. La formation des minéraux magnésiens comme la dolomite ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$) et les argiles magnésiennes, comme la smectite et l'illite (Hardie 1996; Holland and Zimmerman 2000) nécessite l'incorporation du Mg sous la forme dissoute Mg^{2+} . Ce phénomène est fortement observé au niveau des sources hydrothermales et à des températures supérieures à 45°C, où le Mg est abondamment précipité sous forme de solide dans la formation des minéraux secondaires comme la chlorite et la smectite (e.g. Bischoff et Dickson 1975; Mottl et Wheat 1994; Seyfried et Bischoff 1979). Cette réaction chimique représente un puits important au niveau des dorsales océaniques où la température de l'eau peut atteindre jusqu'à 350°C entraînant une extraction massive du Mg de l'eau pour la formation des argiles. Ce processus induit une baisse très significative de la concentration du Mg dans les eaux hydrothermales (illustration dans la figure 2.3), nous parlons alors de "l'hypothèse du zéro Mg" (Bischoff et Dickson, 1975; Edmond et al., 1979; Seyfried et Bischoff 1979; Von Damm 1990; Mottl et Wheat, 1994; Von Damm et al., 1985a).

Ce phénomène représente un puits important de Mg dans les fonds océaniques (Huang et al., 2019) comme l'illustre la figure (2.3). De ce fait, la présence des sources hydrothermales à l'échelle d'une zone critique peut jouer un rôle non négligeable dans le cycle biogéochimique du Mg. Les sources hydrothermales à l'échelle d'un bassin versant peuvent affecter la chimie du Mg des eaux profondes et modifier le cycle biogéochimique du Mg (Walter et al., 2015).

2.3.2 La composition isotopique du Mg du réservoir géologique

Bien que les roches granitiques représentent 80% de la masse totale de la croûte continentale, l'estimation d'une composition isotopique moyenne de cette dernière couvre

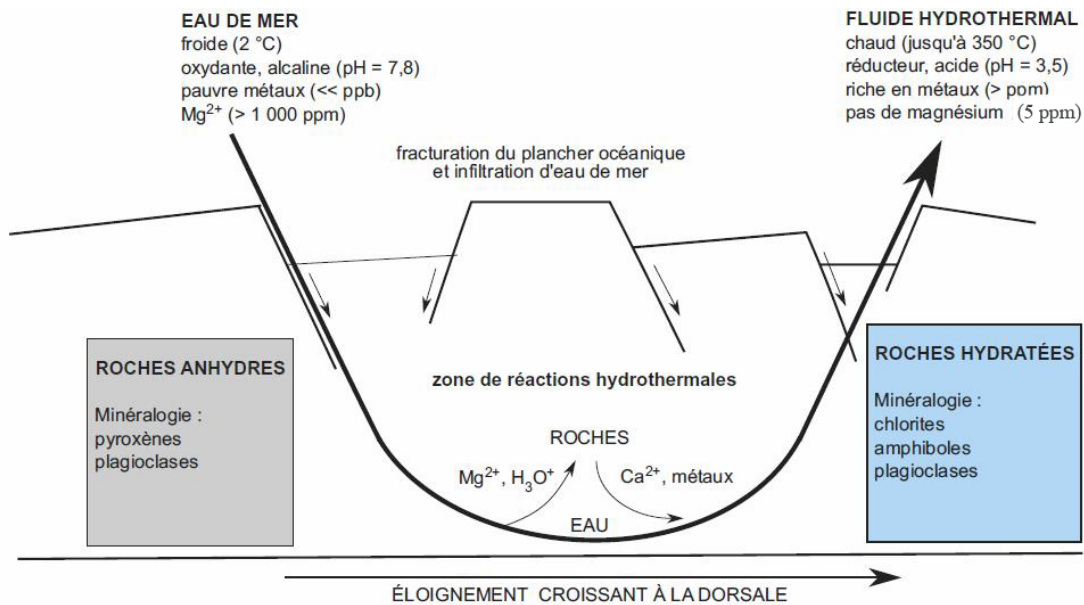


FIGURE 2.3 – L'effet des sources hydrothermales sur la concentration du Mg au niveau des dorsales océaniques (Bischoff et Dickson, 1975 ; Edmond et al., 1979 ; Seyfried et Bischoff 1979 ; Von Damm 1990 ; Mottl et Wheat, 1994 ; Von Damm et al., 1985a). Interaction de l'eau de mer chargée en Mg (>1000 ppm) avec les zones de dorsales océaniques produisent des eaux hydrothermales très pauvres en Mg (~5ppm).

un intervalle de variation allant jusqu'à 2‰ de différence. Cette variation est due à l'hétérogénéité minéralogique et géologique de la croûte continentale supérieure, ce qui rend l'estimation d'une valeur moyenne difficile (figure 2.4). La croûte terrestre est composée principalement de roches silicatées basaltiques provenant des intrusions magmatiques et de roches sédimentaires. Le Mg est un cation prépondérant pour la formation de ces roches. Cependant, la croûte continentale est très appauvrie en Mg par rapport au manteau terrestre. Cette tendance est liée au processus de différenciation du magma lors de son ascension.

La composition isotopique des roches terrestres a fait l'objet de plusieurs études (e.g. Galy et al., 2002 ; Pearson et al., 2006 ; Shen et al., 2009 ; Li et al., 2010, 2014 ; Liu et al., 2010 ; Teng et al., 2010a, 2015a ; Bizzarro et al., 2011 ; Pogge von Strandmann ;

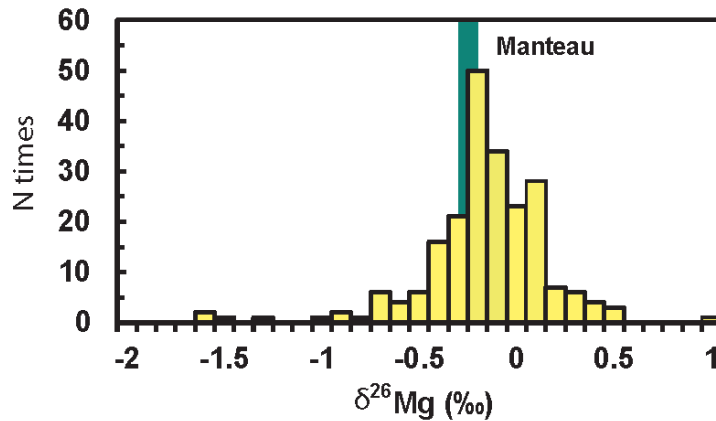


FIGURE 2.4 – La composition isotopique du Mg dans la croûte supérieure terrestre en couleur jaune avec la composition isotopique du manteau terrestre à -0.25‰ en couleur verte (Teng et al., 2017)

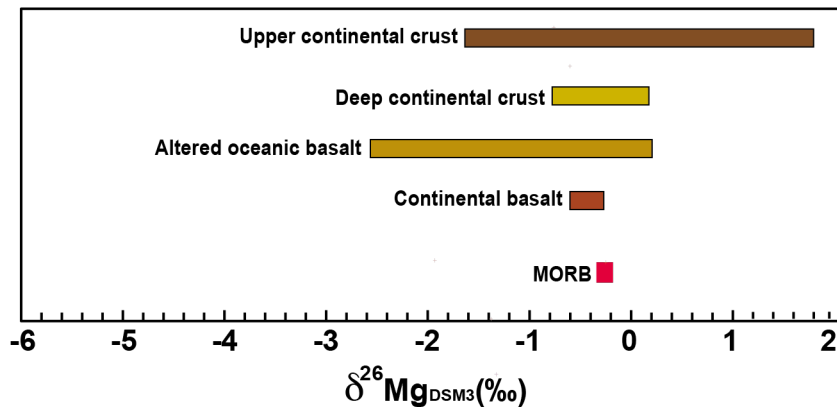


FIGURE 2.5 – Représentation du $\delta^{26}\text{Mg}$ mesuré dans le réservoir silicaté. Figure modifiée d'après Teng et al., 2017.

Mavromatis et al., 2013, 2014; Ling et al., 2013; Huang et al., 2013; Wimpenny et al., 2014b; Wang et al., 2015b; Higgins et al., 2016). Ceci dit, les données publiées sur des processus naturels de fractionnement isotopique (altération et/ou précipitation) restent restreintes et faibles. Par ailleurs, la mesure directe du rapport isotopique $^{26}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ dans les roches est largement étudiée caractérisé par $\delta^{26}\text{Mg}$ variant de -5.7‰ à $+1\text{‰}$ dans

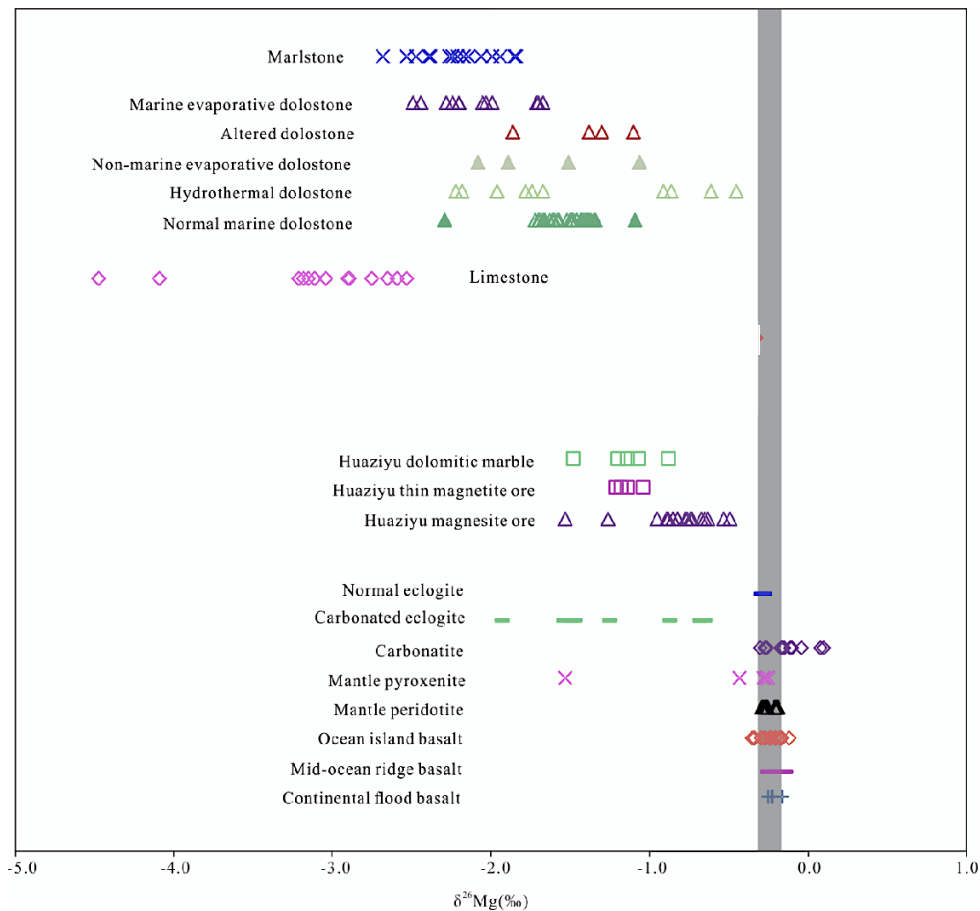


FIGURE 2.6 – Compilation de la composition isotopique des roches carbonatées et silicatées publiée dans la littérature par J.Meng et al., 2019; La bande grise représente le $\delta^{26}\text{Mg}$ des chondrites = -0.26 ‰ (Galy et al., 2002; Yang et al., 2009; Bourdon et al., 2010; Wang et al., 2014; Huang et al., 2015; Geske et al., 2015; Li et al., 2016; Dong et al., 2016; Zhao et al., 2017).

le milieu naturel ou expérimental. Le processus de fractionnement isotopique est contrôlé par plusieurs facteurs comme la minéralogie, la température, le taux d'altération et la cinétique de fractionnement des isotopes de Mg (e.g. Galy et al., 2004; Wimpenny et al., 2010; Mavromatis et al., 2017). Nous distinguons une signature isotopique différente entre les roches silicatées et les roches carbonatées impliquant une incorporation différente des isotopes stables du Mg d'un minéral à un autre (figure 2.6).

Les roches silicatées se distinguent des roches calcaires par une composition isotopique plus riche en isotope lourd (^{26}Mg), avec une composition isotopique moyenne $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{mean-silicate}} \simeq -0.25\text{‰}$ (Teng et al., 2017). Les roches carbonatées sont enrichies en isotope léger ^{24}Mg et appauvries en isotope lourd ^{26}Mg , avec une composition moyenne $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{mean-carbonate}} \simeq -2.2\text{‰}$ (Teng et al., 2017).

Les roches silicatées

La composition isotopique du Mg des roches silicatées est différente de celle des roches carbonatées. Les silicates sont significativement plus enrichis en isotope lourd (^{26}Mg) que les carbonates et les évaporites (Young et Galy, 2004; Pearson et al., 2006; Teng et al., 2007, 2015 et 2017; Wiechert et al., 2007; Handler et al., 2009; Huang et al., 2009; Wombacher et al., 2009; Yang et al., 2009; Bourdon et al., 2010; Chakrabarti et Jacobson, 2010; Jacobson et al., 2010; Li et al., 2010; Wimpenny et al., 2010, 2011; Bizzarro et al., 2011). La composition isotopique mesurée dans la roche totale dans les basaltes, les granites et les MORBs varie entre -1‰ et 0‰ (figure 2.5). La composition moyenne des roches silicatées est estimée à $-0.25 \pm 0.07\text{‰}$ (Teng et al., 2017). Cette signature est proche de la composition isotopique chondritique. De ce fait, nous suggérons que la Terre a une composition isotopique du Mg chondritique (Teng et al., 2017). La mesure de la composition isotopique des chondrites est très homogène variant de -0.35‰ à -0.23‰ (Young et al., 2004; Teng et al., 2010a, 2017).

Le manteau terrestre représente le plus grand réservoir du Mg, la mesure de sa composition isotopique est très importante pour la compréhension du cycle géologique du Mg. La détermination de la composition isotopique du manteau est représentée par des mesures directes dans des échantillons de roches mantelliques comme les basaltes océaniques et continentales, les péridotites et les xénolites (figure 2.7). La mesure de la composition isotopique des basaltes océaniques montre un enrichissement en

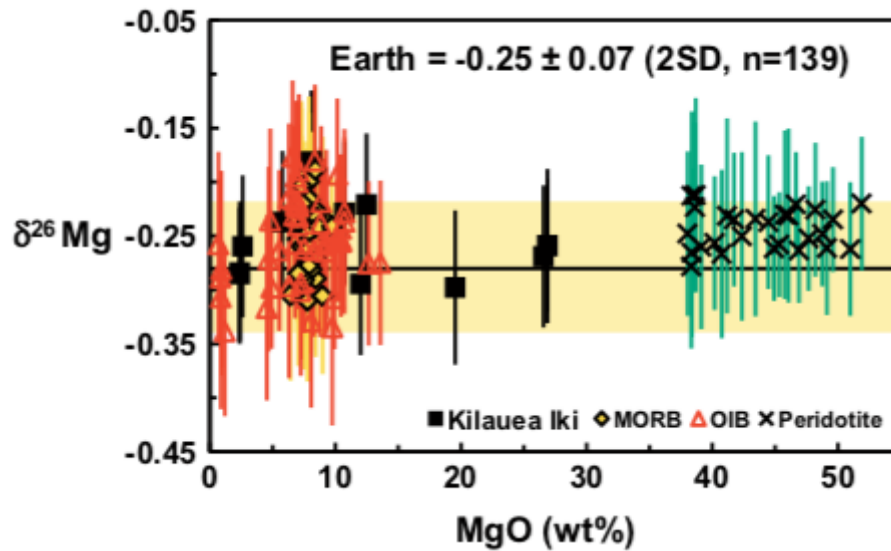


FIGURE 2.7 – L'estimation de la composition isotopique de la Terre basée sur la mesure du $\delta^{26}\text{Mg}$ des basaltes océaniques et des péridotites, la bande jaune représente la valeur moyenne -0.28 ± 0.07 ‰ (Teng et al., 2010).

isotope lourd marqué par un $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{moyen}} \simeq -0.26 \pm 0.06$ ‰ dans les MORBs (Middle Oceanic Ridge Basalt) et les OIBs (Ocean Island Basalt) (Bourdon et al., 2010; Teng et al., 2010). Cette composition est très similaire à la composition mesurée dans les péridotites $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{péridotites}} = -0.25$ ‰ (Teng et al., 2010; Hu et al., 2016a) et les forsterites $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{forstérites}} \simeq -0.26$ ‰ (Wimpenny et al., 2012; Liu et al., 2016; Bourdon et al., 2010). Par conséquent, nous attribuons la composition isotopique du manteau terrestre à -0.25 ‰ (Teng et al., 2017).

Les roches carbonatées

La mesure du $\delta^{26}\text{Mg}$ dans les roches carbonatées varie de -4.80 ± 0.08 ‰ à -0.5 ± 0.06 ‰ (Galy et al., 2002; Tipper et al., 2006; Buhl et al., 2007; Immenhauser et al., 2010; Li et al., 2012; Riechelmann et al., 2012; Mavromatis et al., 2014, 2017).

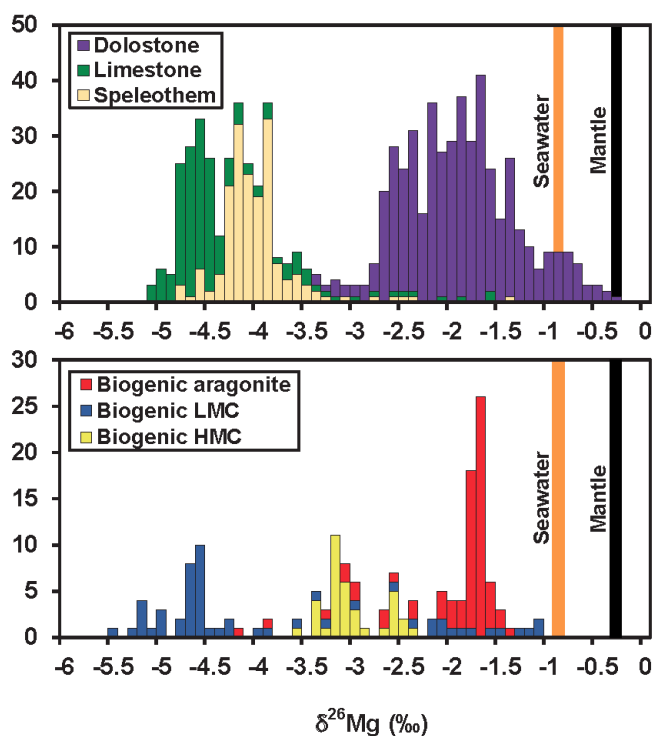


FIGURE 2.8 – Synthèse de la composition isotopique des roches carbonatées en haut et les carbonates biogéniques LMC (Low Mg Calcite) et HMC (High Mg Calcite) en bas (Teng et al., 2017).

La composition isotopique du Mg mesurée dans les roches carbonatées montrent un enrichissement en isotope léger du Mg (figure 2.8 en haut), comme le marbre avec une composition moyenne de $\delta^{26}\text{Mg} \simeq -3.25\text{‰}$ (Tipper et al., 2006a; Buhl et al., 2007; Immenhauser et al., 2010; Azmy et al., 2013; Fantle and Higgins et al., 2014; Kasemann et al., 2014). Par ailleurs, la composition isotopique des roches dolomitiques rapportée dans la littérature varie de -3.25‰ à -0.38‰ (Galy et al., 2002, Mavromatis et al., 2013, 2014; Beinlich et al., 2014). Ces dernières peuvent être plus enrichies en isotopes lourds comparées à la calcite et l'aragonite.

L'étude de la composition isotopique du Mg des carbonates biogéniques comme les tests des foraminifères planctoniques, brachiopodes, coccolithophoridés montre une variation de -5.57‰ à -1‰ comme le montre figure (2.8) en bas (Chang et al., 2003, 2004; Hippler et al., 2009; Wombacher et al., 2011; Yoshimura et al., 2011), avec un $\delta^{26}\text{Mg} \simeq -5.57\text{‰}$ dans les foraminifères planctoniques. Cette composition est beaucoup plus enrichie en isotope léger ^{24}Mg que la composition isotopique en Mg des eaux de mer qui est de $\sim -0.83\text{‰}$ (Teng et al., 2017) impliquant un fractionnement isotopique lors de la précipitation des carbonates biogéniques.

2.3.3 Le Mg dans le réservoir hydrologique

Le Mg est un élément très soluble dans l'eau avec des concentrations variables selon les sources hydrologiques. Les océans représentent le plus grand réservoir hydrologique de Mg avec 0.13 (pds %) (Pilson 2013). Par conséquent, les océans contrôlent majoritairement le cycle hydrologique du Mg terrestre. Le Mg est capital pour la vie dans les océans. Il représente un sel essentiel des eaux marines et il est aussi un constituant des tests des foraminifères. Le Mg est le deuxième cation le plus abondant après le sodium dans les océans.

Par sa forte solubilité, le Mg est drainé par les eaux de surface principalement les rivières qui constituent le second réservoir hydrologique du Mg dissous avec une concentration allant de 1 à 50 ppm. Les rivières ne représentent que $\sim 1\%$ du réservoir hydrologique terrestre et elles jouent un rôle clé dans le transport et l'apport du Mg vers les océans. La concentration des éléments dissous comme le Mg dans les rivières, dépend des paramètres géologiques et climatiques comme les fortes précipitations (Livingstone et al., 1963; Holland et al., 1978), les processus d'érosion physique et l'altération chimique des roches (Gaillardet et al., 1999). La dissolution des minéraux carbonatés et dolomitiques des surfaces continentales est à l'origine de $\sim 60\%$ du flux de Mg déversé dans les océans (Gaillardet et al., 1999). Le Mg dissous représente 11% des ions contenus dans les eaux

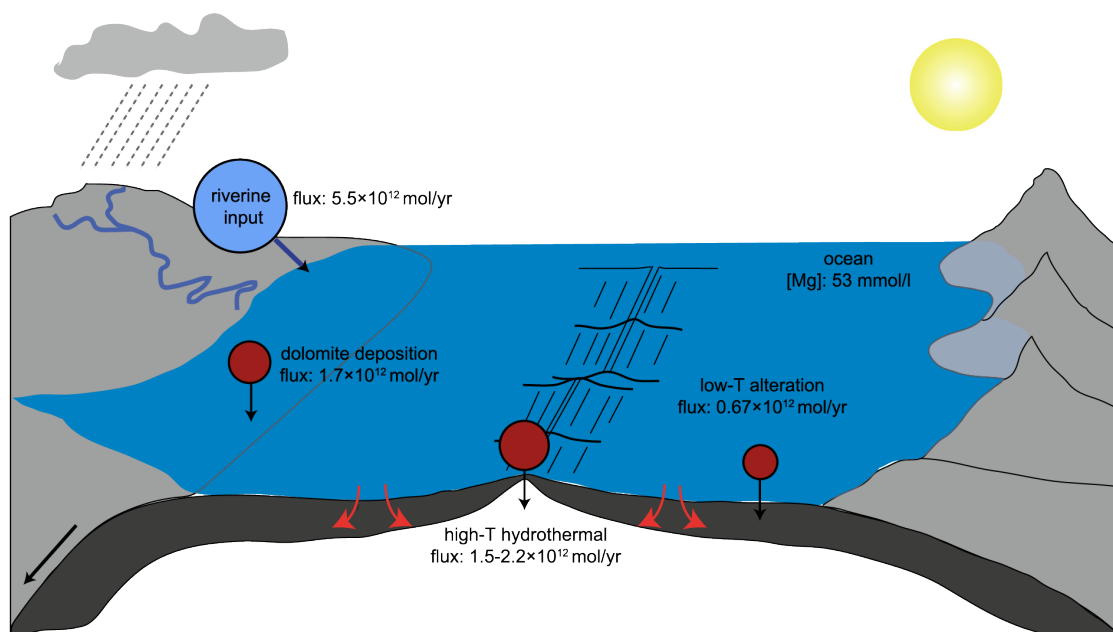


FIGURE 2.9 – Représentation du cycle du Mg océanique en rapportant les flux de Mg apportés ou piégés par les différents processus géochimiques (Elderfield et al., 1996 ; Holland, 2005 ; Nielsen et al., 2006 ; Huang et al., 2018).

des rivières mondiales (Meybeck et al., 2003). Les rivières déversent un flux annuel de 1.7×10^9 t de Mg vers les océans (Gaillardet et al., 1999) comme le montre la figure (2.9).

2.3.4 La composition isotopique du Mg dans l'hydrosphère

Les océans représentent le plus grand réservoir hydrologique terrestre $\sim 97\%$ des eaux terrestres et sa concentration moyenne en Mg est de 53.07 mmol/l (Carpenter et Manella 1973). Cette concentration est très stable au cours du temps. En effet, des études ont montré que la concentration du Mg dans l'eau de mer est homogène quelque soit la latitude et/ou la profondeur de l'océan. Cette stabilité est due au temps de résidence du Mg dans les océans qui est estimé à 13-15 Ma (Bernier et al., 1987). Ce temps de résidence est très largement supérieur au temps de mélange des masses d'eau océaniques qui est d'environ 1500 à 2000 ans (Broecker et al., 1982). De ce fait, la composition isotopique et élémentaire en

Mg des eaux océaniques est très homogène sur l'ensemble du globe terrestre estimée à $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{seawater}} \sim -0.83 \pm 0.09\text{‰}$ (Teng et al., 2017; Foster et al., 2010; Ling et al., 2011).

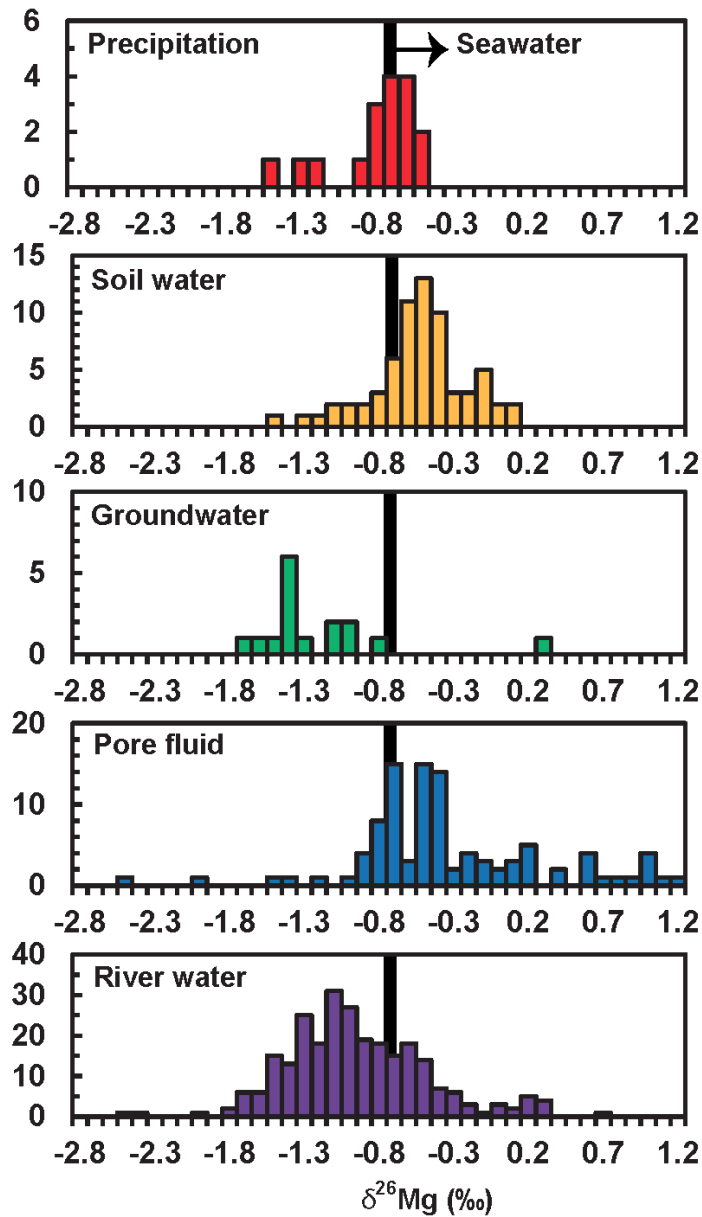


FIGURE 2.10 – Composition isotopique des différents réservoirs hydrologiques (Teng et al., 2017)

Par ailleurs, la composition isotopique du Mg des eaux de pluie est très proche de celle mesurée dans les océans. Cette tendance est due au lien étroit entre l'atmosphère terrestre et les processus d'évaporation des océans. En effet, l'air se charge en humidité dans les océans et précipite sur les continents avec un $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{précipitation-moy}} \sim -0.85\text{‰}$ (Tipper et al., 2010; Riechelmann et al., 2012b). Des études portant sur la composition isotopique des eaux de pluie ont montré par moment des variations entre -1.59 à -0.51‰ probablement dues à l'interaction avec des aérosols et des poussières sur des sites localisés loin des océans (Tipper et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2012; Riechelmann et al., 2012b).

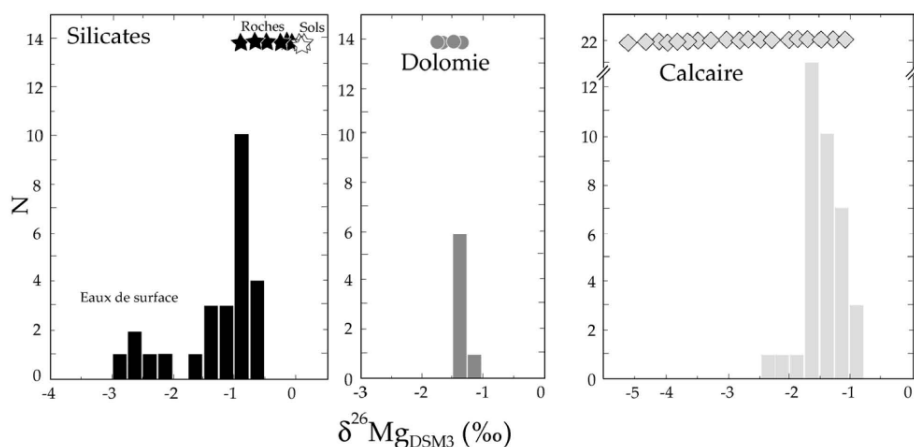


FIGURE 2.11 – Exemple de l'importance du contrôle lithologique sur la composition isotopique des rivières himalayennes (Tipper et al., 2006b).

La composition isotopique du Mg des rivières varie entre -2.50‰ à $+0.64\text{‰}$ avec une composition moyenne de -1.09‰ (De Villiers et al., 2005; Tipper et al., 2006a,b, 2008, 2012; Brenot et al., 2008; Strandmann et al., 2008 a, b; Jacobson et al., 2010; Wimpenny et al., 2011; Sin-Woo Lee et al., 2013; Opfergelt et al., 2014; Lee et al., 2014; Mavromatis et al., 2014; Ma et al., 2015; Dessert et al., 2015). L'étude des paramètres qui influencent la chimie des rivières montre que la chimie des solutés des rivières est fortement influencée par les interactions des facteurs climatiques, lithologiques et

biologiques. Par exemple : l'étude de Tipper et al., 2006b montre l'importance du contrôle lithologique et de l'altération chimique des roches continentales sur la chimie des grandes rivières (figure 2.11). La composition isotopique des eaux profondes est largement plus

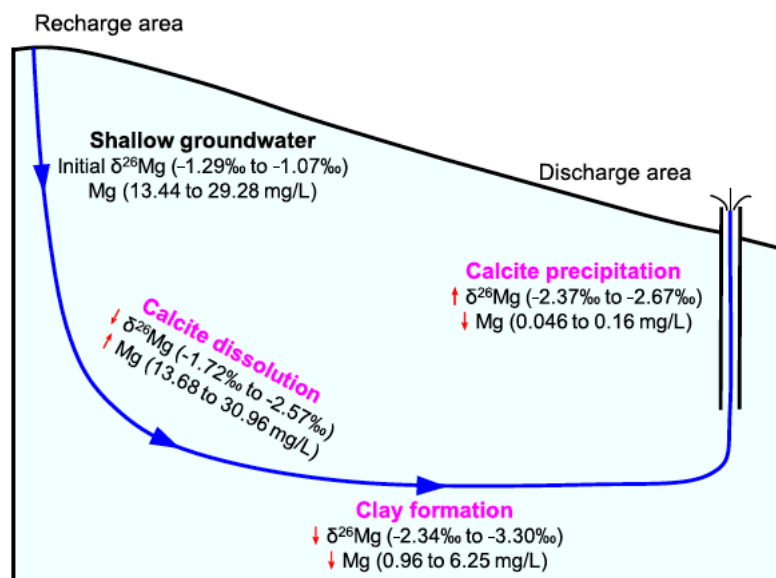


FIGURE 2.12 – Schématisation de l'influence des processus lithologiques sur la composition isotopique des eaux profondes (Zhang et al., 2018).

lourde que les eaux des rivières $\sim 0.23\text{‰}$ (Pogge von Strandmann et al., 2008a. Zhang et al., 2018), ceci est dû principalement à la précipitation des minéraux secondaires carbonatés qui prélèvent préférentiellement l'isotope léger du Mg et enrichissent l'eau résiduelle en isotopes lourds. En effet, les eaux interstitielles et les eaux profondes ont un temps de résidence plus long par rapport aux eaux de rivière et de ruissellement de surface. De plus, l'interaction entre la roche et l'eau interstitielle contrôle principalement la composition isotopique des eaux profondes. Des études sur les eaux de porosité dans des sédiments marins montrent une variation du $\delta^{26}\text{Mg}$ entre -2.67 à 1.13 ‰ (Higgins et al., 2010; Zhang et al., 2018). Cette composition dépend de plusieurs paramètres minéralogiques mais aussi de la profondeur de prélèvement de ses eaux (Mavromatis et al.,

2014 ; Geske et al., 2015b). L'eau présente dans les pores d'une roche située en profondeur interagit plus longtemps avec la roche car le système est relativement fermé qu'en surface et les interactions avec le milieu externe sont restreintes (figure 2.12).

2.4 Le Mg dans le réservoir biologique

Le Mg est un nutriment essentiel à la vie biologique terrestre et marine. Il est capital pour le fonctionnement du processus de photosynthèse des plantes car il représente l'élément activateur de la molécule de chlorophylle. De plus le Mg présent dans les plantes régule les courants ioniques à travers les membranes végétales (Marschner 1995). Le Mg est absorbé par les plantes sous forme dissoute Mg^{2+} et l'accumule en quantité importante qu'elle peut restituer au sol lors de la dégradation de la matière organique. Le Mg représente le troisième métal le plus présent dans les plantes par gramme de matière organique sèche après le potassium (K) et le calcium (Ca) (E.g : Epstein et Bloom 2005). La décomposition de la litière des branches dans les écosystèmes forestiers constituent une source importante du Mg (table 2.2). Ce processus peut restituer jusqu'à 90% du Mg emmagasiné dans les chutes de litière dans les sols (Cole et al., 1981 ; Johnson et al., 1992 ; Tian et al., 1992). La biomasse mondiale représente le troisième réservoir continental du Mg à la surface. Il est constitué de 2.4×10^9 tonnes de Mg. La restitution du Mg par la dégradation de la matière organique dépend de la vitesse de dégradation de cette dernière en fonction du climat et du pH du milieu (Feger et al., 1997).

La composition isotopique en Mg de la biosphère

Lors du prélèvement racinaire des plantes un fractionnement isotopique du Mg a lieu entre la solution nutritive et la plante (Kitagawa et al., 2007 ; Black et al., 2008 ; Boulou-Bi et al., 2010 ; Kimming et al., 2018) mais aussi entre les racines et les feuilles (figure 2.13). Les plantes captent préférentiellement l'isotope lourd du Mg lors de l'absorption

TABLE 2.2 – Flux (Kg.ha.an) et temps (an) de résidence du Mg dans la litière et les forêts boréales, tempérées et méditerranéennes (Feger et al., 1997)

Région	Flux litière (Kg.ha.an)	Flux de Mg (Kg.ha.an)	Temps de résidence (an)
Forêt Boréale Résineux	322	0.3	45
Forêt Boréale Feuillus	2645	9.7	14.2
Forêt Méditerranéenne	3842	9	2.2
Forêt tempérée Résineux	4377	5.6	12.9
Forêt tempérée Feuillus	5399	11	3.4

des nutriments induisant un enrichissement en isotope léger de la solution nutritive (Black et al., 2006, 2008). Le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la chlorophylle est caractérisé par une signature plus riche en ^{26}Mg que celles des feuilles et des racines des plantes (Black et al., 2007; Bolou-Bi et al., 2012) comme le montre la figure 2.13 et 2.14.

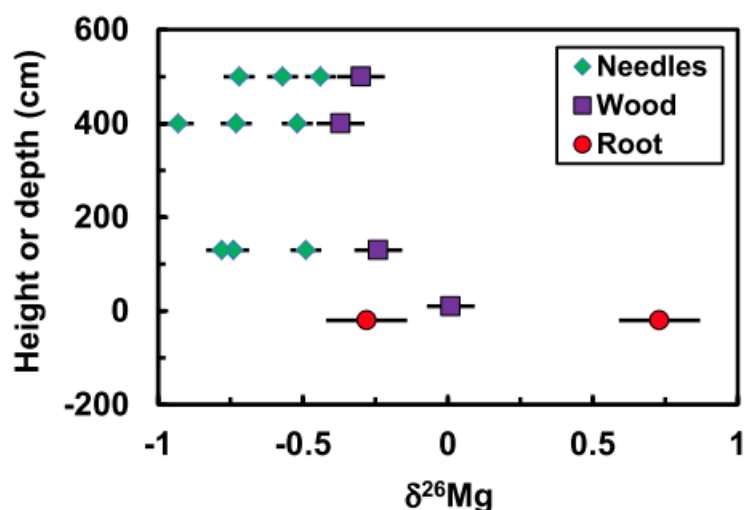


FIGURE 2.13 – La composition isotopique du Mg mesurée dans les différentes parties des plantes. Figure synthétique de Teng et al., 2017 des données de Bolou-Bi et al., 2012.

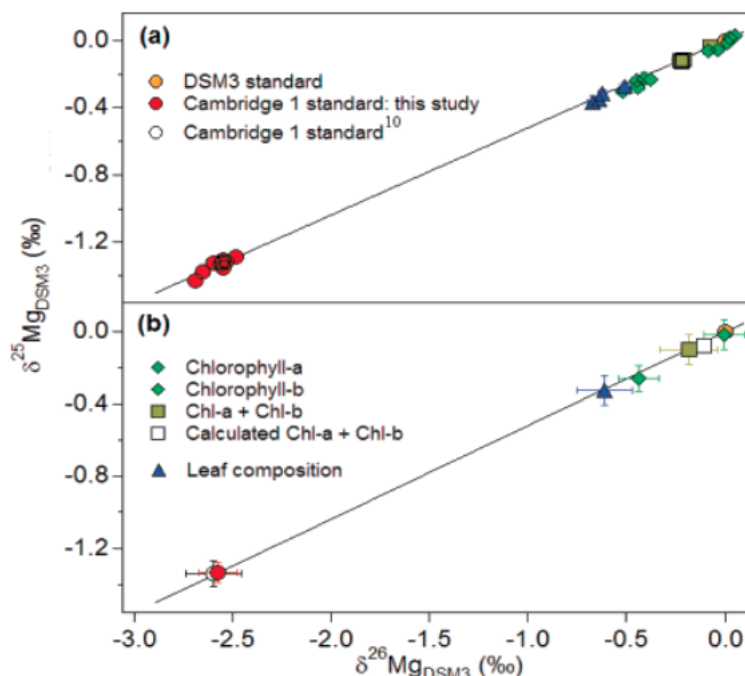


FIGURE 2.14 – La composition isotopique du Mg mesurée dans la chlorophylle et les feuilles (Black et al., 2007).

2.5 Fractionnement isotopique lors des processus géochimiques : Altération chimique

Les systèmes atmosphériques, hydrologiques et géologiques de surface sont liés par des processus géochimiques comme l'altération chimique des roches. L'altération continentale joue un rôle majeur dans le cycle biogéochimique du Mg. Ce processus représente l'un des plus importants processus de fractionnement des isotopes stables du Mg à la surface du globe. L'étude de la chimie des rivières nous permet de mieux contraindre le fractionnement isotopique du Mg lors du processus d'altération chimique, de la re-précipitation des minéraux secondaires, ainsi que des processus biologiques exemple : Tipper et al., 2006b; Brenot et al., 2008; Opfergelt et al., 2012; Bolou-Bi et al., 2012.

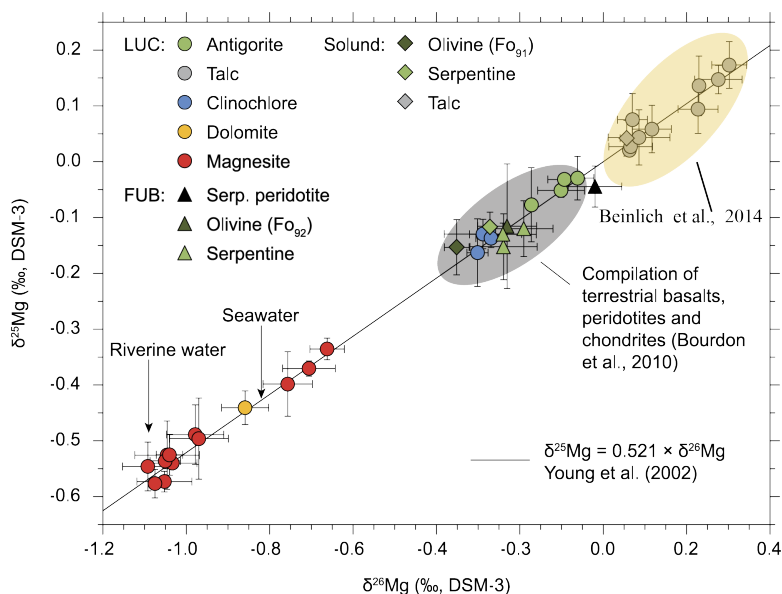


FIGURE 2.15 – Diagramme $\delta^{26}\text{Mg}$ vs $\delta^{25}\text{Mg}$ mettant en évidence la différence entre les compositions isotopiques des silicates, carbonates, les eaux de rivières et l'océan. Le trait gris représente la pente du fractionnement isotopique à l'équilibre de Young et al., 2002. Figure modifiée d'après Beinlich et al., 2014, données de Bourdon et al., 2010 ; Beinlich et al., 2014.

La figure 2.15 de Beinlich et al., 2014 a pour but de montrer la différence entre les compositions isotopiques des eaux de rivières et des minéraux carbonatés (talc, dolomite) et silicatés (basalte, chondrite). La composition isotopique du Mg des rivières dépend fortement de la lithologie (Tipper et al., 2006a ; Brenot et al., 2008 ; Lee et al., 2014 ; Ma et al., 2015). En effet, les rivières drainant des roches purement silicatées se caractérisent par une signature isotopique riche en isotope léger de Mg. Par contre, les rivières drainant des roches carbonatées ont tendance à être riches en isotopes lourds de Mg (Tipper et al., 2006a). Ces observations montrent un fort fractionnement isotopique du Mg durant l'altération chimique des roches silicatées qui ont tendance à céder plus rapidement l'isotope léger du Mg (^{24}Mg) et des roches carbonatées qui captent préférentiellement le ^{24}Mg et céderaient alors plus facilement les isotopes lourds du Mg. De plus, la composition isotopique des eaux de rivières est généralement plus faible que celle des

résidus argileux $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{river}} < \delta^{26}\text{Mg}_{\text{suspended-soil}}$ (Tipper et al., 2012a). En revanche, cette tendance peut s'inverser lorsque les rivières drainent des roches dolomitiques avec $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{river}}$ plus élevé et une précipitation des minéraux secondaires carbonatés qui pompent préférentiellement les isotopes légers du Mg (Tipper et al., 2008a; Lee et al., 2014). Ces études montrent l'importance de l'altération chimique sur le fractionnement isotopique du Mg à l'échelle d'un bassin versant.

2.5.1 Le fractionnement isotopique du Mg durant le processus de précipitation des minéraux secondaires

Lors de la précipitation des minéraux secondaires carbonatés dans un milieu naturel, un captage préférentiel des isotopes légers de Mg a été observé (Galy et al., 2002; Immenhauser et al., 2010; Mavromatis et al., 2017). L'étude de Galy et al., 2002 a permis de mesurer le fractionnement isotopique du Mg lors de la précipitation de la calcite. Cette étude s'est basée sur l'étude d'échantillons de spéléothèmes prélevés lors de leur précipitation dans quatre grottes situées en France (Alpes) et à Jérusalem. La mesure du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{calcite}}$ dans des échantillons de spéléothèmes montre une variation allant jusqu'à $-4.84 \pm 0.04\text{‰}$ comme le montre la figure 2.16. Le $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Spéléo}}$ est différent du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{eau-grotte}}$ ce qui implique un fractionnement isotopique du Mg lors de la précipitation de la calcite avec un enrichissement préférentiel en isotope léger ^{24}Mg de la calcite des spéléothèmes, avec un écart entre le $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite}}$ et le $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{eau-grotte}}$ noté $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Carbonates-solution}} \simeq -2.7\text{‰}$. Ce processus de fractionnement dépend principalement de la température et de la composition isotopique de l'eau présente dans la grotte qui constitue une source importante pour la formation de la calcite des spéléothèmes (Galy et al., 2002; Mavromatis et al., 2017).

Lors de la précipitation des minéraux secondaires argileux, un fractionnement isotopique du Mg a été également rapporté (Wimpenny et al., 2010 et 2014). En effet,

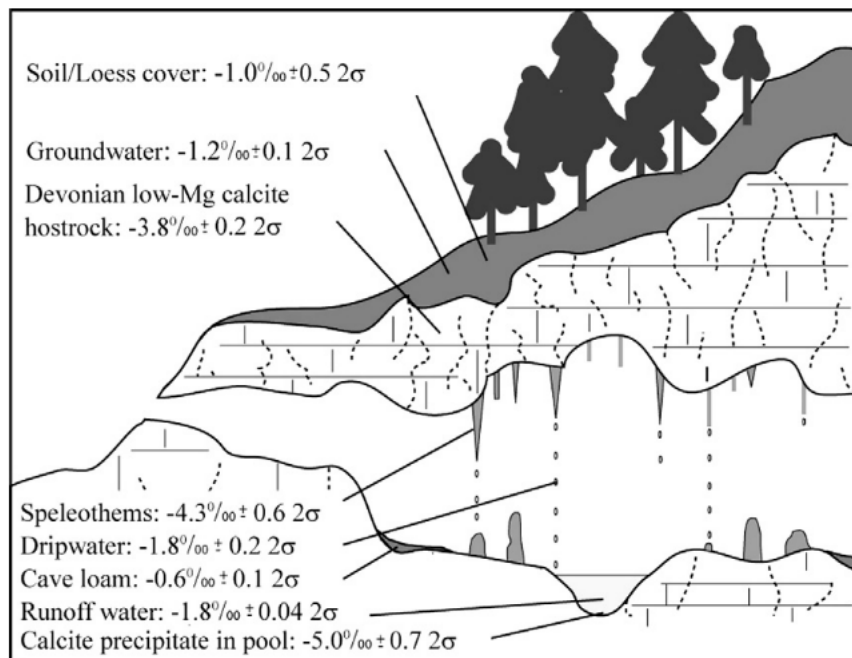


FIGURE 2.16 – Figure illustrant la différence entre les compositions isotopiques des spéléothèmes, l'eau de la grotte (ruissellement et gouttes d'eau sur les spéléothèmes) et la calcite précipitée (Immenhauser et al., 2010).

les argiles prélèvent préférentiellement les isotopes lourds de Mg et enrichissent en conséquence l'eau résiduelle en isotopes légers (Wimpenny et al., 2014). La mesure de la composition isotopique des sols argileux montre un enrichissement en ^{26}Mg (Opfergelt et al., 2012; Huang et al., 2012; Ma et al., 2015). Une expérience de précipitation de la brucite en laboratoire par Wimpenny et al., 2014 (figure 2.17), montre un fractionnement isotopique de Mg noté $\alpha_{\text{solution-solide}}$ allant jusqu'à 1.0005, reflétant une absorption importante du ^{26}Mg par rapport au ^{24}Mg .

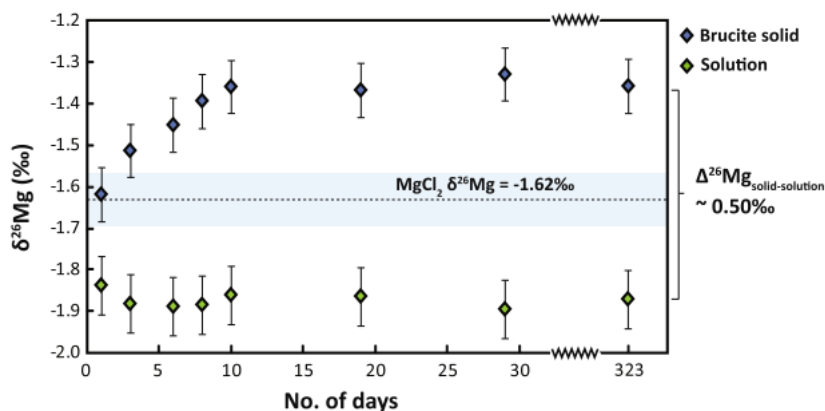


FIGURE 2.17 – La comparaison entre la composition isotopique d’une argile (brucite) en précipitation expérimentale et la solution résiduelle associée à cette expérience. Un fractionnement isotopique de l’ordre de 0.5‰ à été rapporté à des pH neutre (Wimpenny et al., 2014).

2.5.2 Les apports atmosphériques et anthropiques

Le Mg est présent dans l’atmosphère terrestre par le biais des aérosols et des poussières qui sont transportés par les vents et les pluies. Ces dépôts atmosphériques peuvent être une source potentielle de Mg. Cette source dépend étroitement de la pollution d’air en aérosols.

TABLE 2.3 – Exemples des apports atmosphériques du Mg par les eaux de pluie dans certaines régions côtières.

Localisation	Magnésium (Kg/ha/an)	Source Bibliographique
Malaisie	3	Sherrocks et al., 1965
Zaire	3.33	Meyer et al., 1959
Cameroun		
Yaoundé	7.2	Boyer et al., 1973
Côte d’Ivoire		
Kade	11.3	Nye et al., 1961

Le Mg est un métal très fortement utilisé dans l'industrie et la production des pesticides destinés à l'agriculture. La concentration du Mg dans l'air dans les milieux industriels est par conséquent plus importante que dans les zones non industrialisées et non cultivées. Des études ont montré que les concentrations du Mg dans l'atmosphère dans les zones urbaines des États-Unis d'Amérique (USA) peuvent atteindre jusqu'à 0.00721 mg/m^3 (Tanner et al., 1974). Meyer et Dupiez (1959) ont conclu que l'origine du Mg dans l'air est principalement locale et qu'il provient des sols supérieurs et des cendres végétales. D'autre part, l'étude de Monnet et al., 1970 a montré l'importance des apports atmosphériques du Mg par le biais des aérosols marins qui constituent une source aussi importante que les apports anthropiques. Cet apport peut être une source non négligeable des cations apportés par les eaux de pluie dans les régions maritimes ou océanique (<https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-magnesium-eau/alt/water-magnesium-eau-eng.pdf>). Il est donc nécessaire de ne pas sous-estimer les apports atmosphériques dans l'étude du cycle biogéochimique du Mg dans une zone critique.

2.6 Le cycle biogéochimique du magnésium (Mg) dans la zone critique par méthodes conventionnelles

L'étude du cycle biogéochimique des nutriments à longtermes été débattue dans la littérature (Cleaves et al., 1970; Gosz J.R et al., 1973; Likens et al., 1977). Ces études sont basées sur des méthodes conventionnelles qui consistent à mesurer le transfert d'un élément donné entre l'atmosphère, le sol et la biomasse. Autrement dit, l'étude du cycle biogéochimique par méthode conventionnelle revient à établir un schéma des flux d'entrée et de sortie d'un élément donné dans un écosystème. L'estimation du flux d'un élément comme le Mg permet d'établir un bilan de masse en évaluant le taux d'accumulation et/ou de perte de cet élément chimique par un réservoir terrestre donné. Dans cette partie, on présentera les études du cycle biogéochimique du Mg basées sur la méthode conventionnelle. Les limites de cette méthode seront ensuite discutées.

Les études du cycle élémentaire des nutriments tels que le Mg se sont multipliées car elles portent un intérêt agricole et commercial important pour l'homme. Le cycle biogéochimique du Mg étudié par la méthode conventionnelle consiste à retracer le cycle du Mg en suivant le bilan de masse du Mg élémentaire dans une zone critique donnée. Elle est basée sur le suivi de la quantité des nutriments contenus dans les sols au cours d'une période de temps donnée afin d'estimer la fertilité des sols en quantifiant les réserves des nutriments et leur évolution au cours du temps. La détermination de la fertilité chimique des sols est primordiale pour les écosystèmes forestiers et agricoles afin de préconiser les apports anthropiques nécessaires pour la survie de l'écosystème.

Quantifier l'évolution des réserves en nutriments du sol sur une période de temps par la méthode conventionnelle consiste à calculer les flux entrants et les flux sortants d'un élément X^i , dans notre cas le Mg (équation 2.14). Le bilan de masse du Mg en fonction

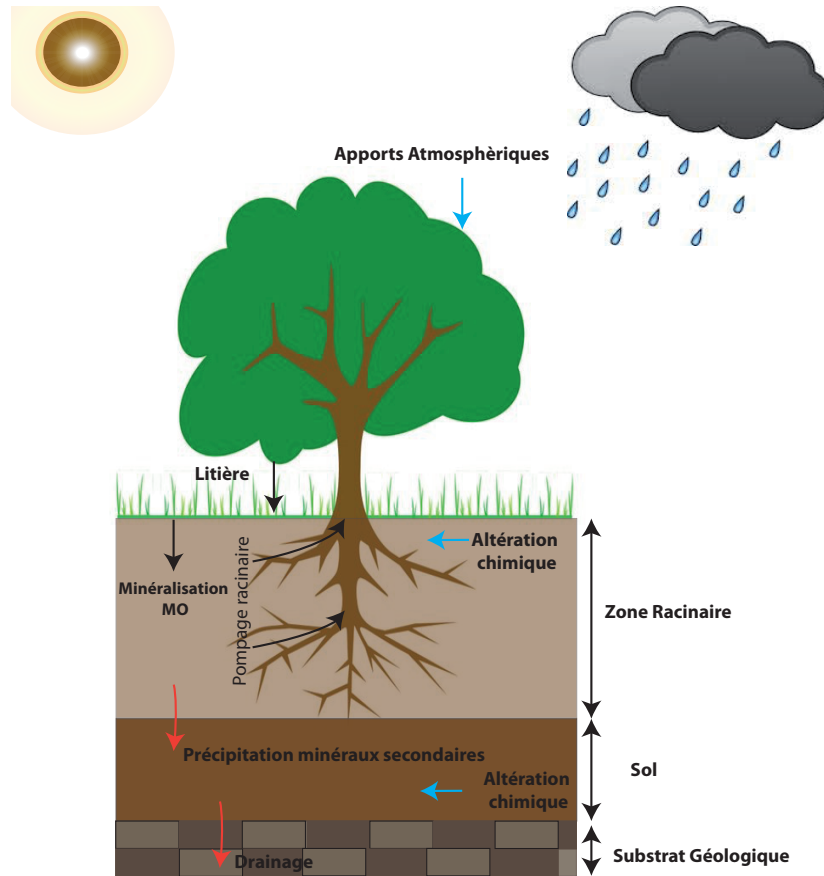


FIGURE 2.18 – Représentation des processus biogéochimiques qui impactent les flux de Mg entrant (en bleu) et sortant (en rouge). Les processus biologiques sont représentés par le recyclage des nutriments par les processus de dégradation de la matière organique et le prélèvement racinaire en couleur noire.

des apports et des pertes de ce dernier dans la zone critique étudiée et qui sont schématisés dans la figure (2.18).

$$Flux^{Mg} = Flux_{In}^{Mg} - Flux_{Out}^{Mg} \quad (2.14)$$

Le flux de Mg entrant dans un écosystème provient des apports atmosphériques par dépôts associés aux apports provenant de l'altération chimique des roches. Nous rappelons

que l'altération chimique des roches est la source primaire des nutriments dans les sols.

$$Flux_{In}^{Mg} = Flux_{atmosphère}^{Mg} + Flux_{altération}^{Mg} \quad (2.15)$$

Par ailleurs, le Mg peut être immobilisé par la biomasse aérienne et non restitué au sol. Il est noté $Flux_{immobilis-Plante}^{Mg}$ et il est associé à des pertes par drainage en bas du profil du sol étudié.

$$Flux_{Out}^{Mg} = Flux_{immobilisé-Plante}^{Mg} + Flux_{Drainage}^{Mg} \quad (2.16)$$

$$Flux^{Mg} = Flux_{atmosphère}^{Mg} + Flux_{altération}^{Mg} - (Flux_{immobilisé-Plantes}^{Mg} + Flux_{Drainage}^{Mg}) \quad (2.17)$$

Cette méthode a longtemps été utilisée pour étudier la dynamique de la quantité des nutriments dans les sols sur des zones critiques à différentes échelles allant de la placette forestière au bassin versant (Bormann et al., 1967; Boyle et al. 1973; Norton and Young 1976; Swank and Douglass 1977; Likens et al. 1977; Henderson et al., 1978; Lowrance et al., 1983; Timmer et al., 1983; Binkley et al., 1987; Bruijnzeel 1991; Bonneau et al., 1995; Lesack et al., 1996; Hornbeck et al., 1997; Sverdrup et al., 1998; Johnson and Todd 1998; Dambrine et al. 2000; Watmough et al., 2003; Laclau et al., 2005; Sverdrup et al., 2006; Akelsson et al., 2007; Brumme et al. 2009; Van der Heijden et al. 2011).

Ces études ont montré qu'il est possible de retracer le cycle biogéochimique du Mg en utilisant des méthodes dites conventionnelles e.g Bailey et al., 2005; Watmough et al., 2005; Warby et al., 2007; Bedison et al., 2010; Van der Heijden et al., 2011; Jonard et al., 2012. De plus, l'étude des bilans de masse des nutriments sur une période de temps (chrono-séquence) permet de suivre l'évolution de la fertilité des sols comme le montre la figure 2.19 de l'étude de Van der Heijden et al., 2013.

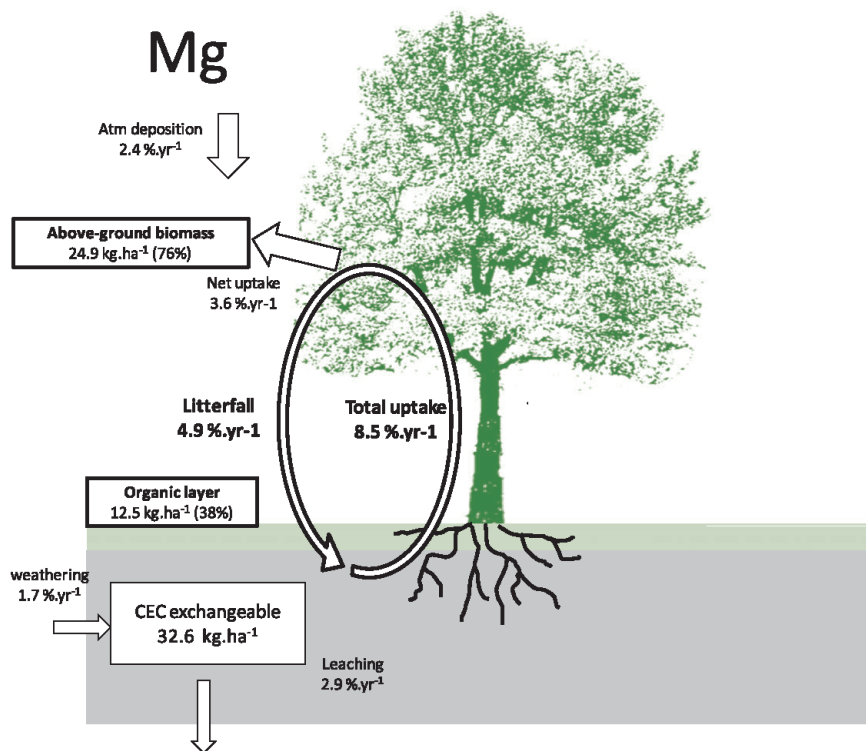


FIGURE 2.19 – Les flux annuels de Mg (Kg/ha.an) étudiés par chrono-séquence sur le site expérimental de la forêt Breuil-Chenué (Van der Heijden et al., 2013).

Cette étude quantifie les flux de Mg en pourcentage par an (%/yr) provenant des différents processus biologiques et géochimiques à l'échelle de la forêt Breuil-Chenué en utilisant une méthode conventionnelle associée à un traçage isotopique.

Les limites des approches conventionnelles sont liées dans un premier lieu au manque de mesures ou estimations directes des flux des nutriments comme le Mg dans les sols, les plantes et les roches. La mesure directe d'un flux brut de Mg provenant de l'altération des roches reste à ce jour très difficile. De plus, cette approche ne permet pas de déterminer l'importance d'un réservoir donné telle que l'altération des roches sur le flux de Mg dissous dans le sol. Par conséquent, la relation entre les différents réservoirs roche, eau et plante ne peut pas être identifiée. Enfin, la méthode conventionnelle est insuffisante pour

l'étude du cycle biogéochimique du Mg et la difficulté majeure dans l'étude des bilans de masse des nutriments par cette approche, réside dans la mesure d'une petite différence alors que la variabilité spatiale est largement plus forte.

L'utilisation des méthodes conventionnelles est un outil essentiel à l'étude du cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'une zone critique. Les limites de ses méthodes peuvent être comblées en utilisant la signature isotopique du Mg afin de retracer la contribution des différents processus biogéochimiques sur le cycle du Mg (e.g. Van der Heijden et al., 2013). Dans le chapitre 6 de ce manuscrit portant sur l'étude du cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'un bassin versant (> 400 km²) à Taïwan, une approche isotopique associée à ses méthodes conventionnelles de calcul des flux va être utilisée afin de retracer les interactions des processus biologiques et géochimiques sur le cycle du Mg.

Chapitre 3

Objets d'étude

Dans le cadre de cette étude nous avons analysé des échantillons d'eau provenant de la rivière du Liwu drainant le bassin versant du Liwu à Taïwan (figure 3.1) et de trois localités différentes dans le sud-ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande soient : les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek et une dizaine de rivières drainant les bassins versants du sud-ouest des Alpes Néo-zélandaises (figure 3.2).

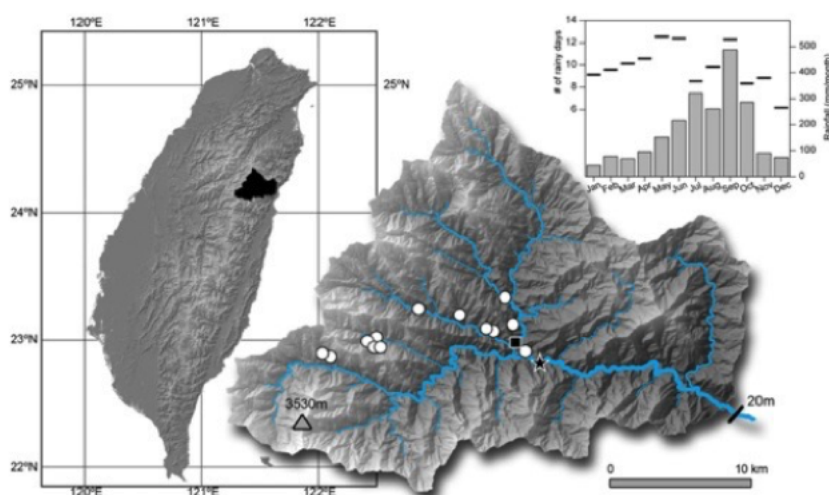


FIGURE 3.1 – Localisation du site d'étude Bassin versant Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).

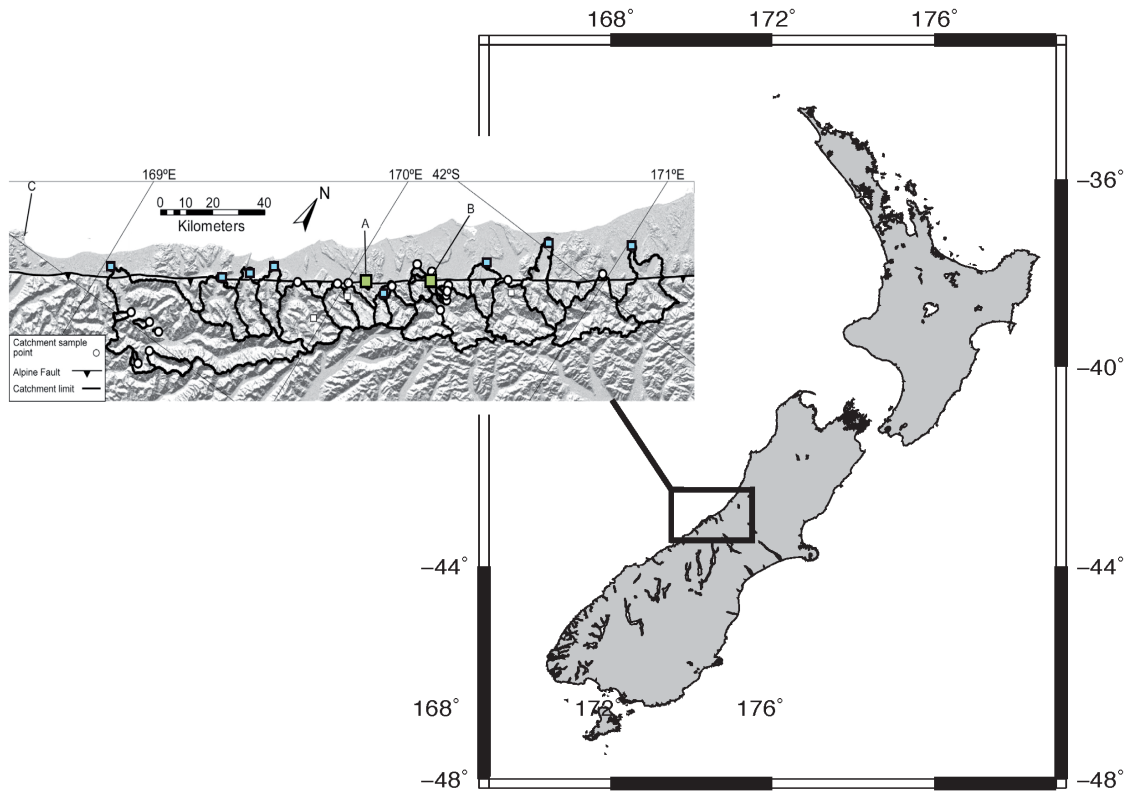


FIGURE 3.2 – Localisation du site d'étude dans le sud ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. En vert (A) Haremare Creek, (B) Gaunt Creek. En bleu la localisation des rivières étudiées (modifiée d'après Emberson et al., 2016a).

Ces localités ont été stratégiquement sélectionnées pour l'étude des interactions eau, roche et plante, intervenant dans le cycle du Mg. Ce chapitre présente en détail les zones critiques étudiées et la stratégie adoptée afin d'atteindre les objectifs voulus. En effet, Taiwan et la Nouvelle Zélande représentent des zones tectoniques associées à une importante altération physique des roches. Les bassins versants des deux localités sont caractérisés par des pentes abruptes et des glissements de terrain intenses accentués par les fortes pluies.

3.1 Les bassins versants du Sud Ouest des Alpes (WSA) de la Nouvelle Zélande (NZ) :

3.1.1 Localisation et géographie de la Nouvelle Zélande :

La Nouvelle Zélande est composée de deux grandes îles principales située au Sud-ouest de l'océan Pacifique : l'île du Nord (*en maori : Te Ika a Maui*) et l'île du Sud (*en maori : Te Wai Pounamu*). Le pays est aussi composé de plusieurs petites îles (Antipodes, Auckland, Chatham, les Tokelau...etc.). L'île du sud est formée par le massif des Alpes Néo-zélandaises qui représentent l'épine dorsale de l'île. La chaîne de montagne des Alpes Néo-zélandaises atteint une altitude maximale de 3724 m au sommet de l'Aoraki de la chaîne montagneuse Mont Cook. L'île du Sud abrite aussi plusieurs autres sommets culminant à environ 3000 m et les plaines de Canterbury. De plus, La Nouvelle Zélande est réputée pour ses denses forêts primaires et ses grands glaciers et fjords comme Franz Josef et Milford Sound dans l'île du Sud.

3.1.2 Paramètres géologiques et tectoniques

La Nouvelle Zélande se situe dans un contexte géodynamique très complexe de collision entre la plaque océanique du sud ouest du Pacifique et la plaque continentale Australienne (Walcott, 1978). La croûte océanique du Pacifique est subductée le long des fosses de Hikurangi et Puysegur (figure 3.3) dans un mouvement à forte composante décrochante dextre (Walcott, 1987; Chanier et al., 1999; Barnes et Nicol, 2004; Nicol et Wallace 2007). Nous distinguons deux marges de subductions opposées. Au Sud, au niveau de la fosse de Puysegur, la plaque Australienne est subductée sous la plaque du Pacifique. Parallèlement, au Nord au niveau de la marge Kermadec - Hikurangi, la plaque du Pacifique est subductée à son tour sous la plaque Australienne. La transition entre ses deux marges de subduction est marquée par la collision intracontinentale oblique

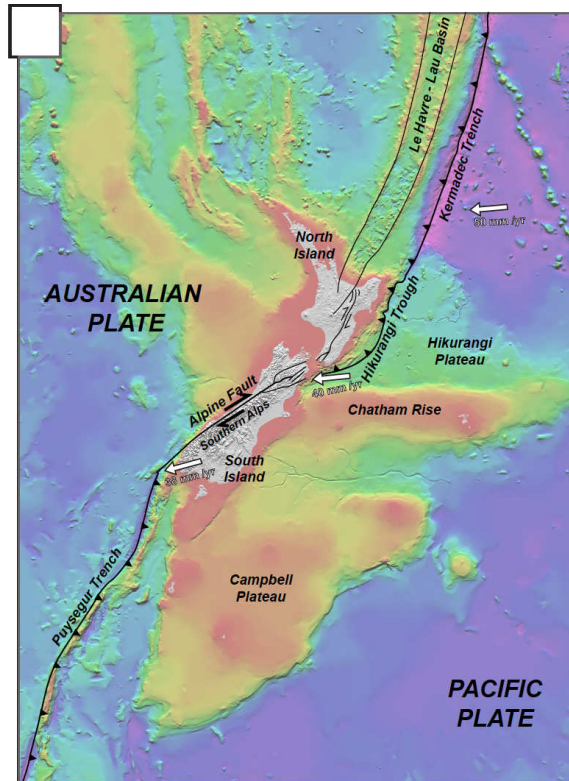


FIGURE 3.3 – Carte de bathymétrie mettant en évidence les limites entre la plaque océanique et continentale en convergence. La bathymétrie varie de 0 m (violet vif) à 5000 m (rouge vif). Figure tirée de la thèse de H.Pouderoux, 2012 modifiée d'après CANZ, 1996).

le long de la faille Alpine dans l'île du sud. La reconstitution géodynamique indique que la subduction de Hikurangi s'est initiée au Miocène inférieur ~ 25 Ma (Beavan et al., 2002). Depuis ~ 10 Ma jusqu'à actuellement, la croûte continentale refermant le plateau de Chatham Rise et le plateau de Campbell et le plateau de Challenger de la plaque Australienne entre en collision oblique (Stock et Molnar, 1982). Cette configuration entraîne le reste du continent Néo-Zélandais dans une compression oblique le long de la faille transformante dextre (Alpine) qui marque la limite de cette convergence.

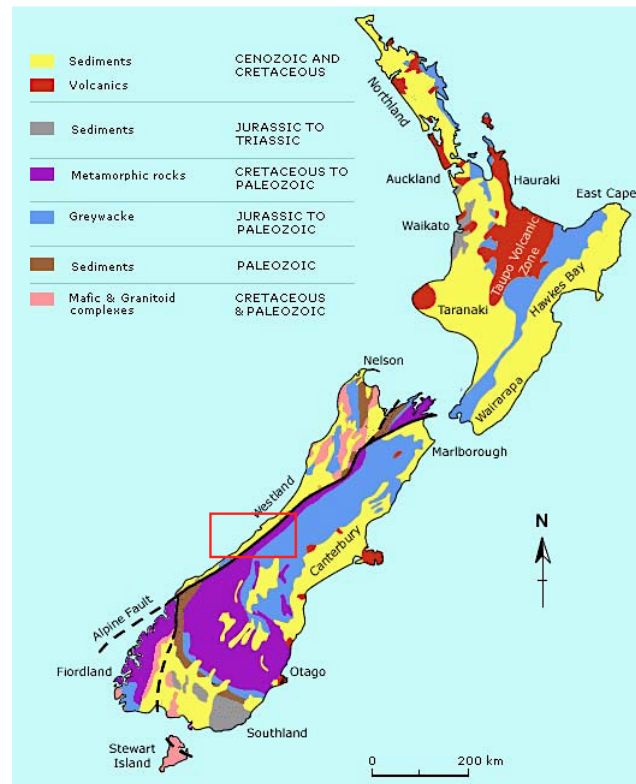


FIGURE 3.4 – Carte géologique de la Nouvelle Zélande formée par la subduction de la plaque océanique du sud ouest du Pacifique et de la plaque continentale Australienne (Source : site web de Geology and Nuclear sciences of New Zealand). Le carré rouge représente la zone d'étude couvrant une lithologie : schiste pauvre en carbonate et quartz-feldspath-biotite caractérisé par une minéralogie uniforme : quartz, plagioclase, biotite, muscovite, apatite, ilménite et tourmaline (Roser et Cooper 1990).

La chaîne des Alpes du Sud s'est formée il y a 45 Ma par la subduction de la plaque Pacifique sous la plaque Australienne. La compression intense des plaques a causé le soulèvement de la croûte terrestre d'une épaisseur de 20 km à la surface formant la chaîne des Alpes du Sud. La surrection des Alpes est en mouvement continu avec un taux de soulèvement de 3 à 8 mm/an au cours des 200 000 dernières années (Bull et Copper, 1986). Ce mouvement continu sollicite la rupture de plusieurs systèmes de failles, causant d'importants tremblements de terre sur l'île. L'activité sismique est très intense dans la

péninsule Sud, le plus récent séisme datant de 2018 avec une intensité de $M_w = 6.2$ sur l'échelle de Richter.

La lithologie de la péninsule est constituée principalement de roches métamorphiques. Ces roches datées Crétacé au Paléozoïque sont situées le long de la faille Alpine de l'île du Sud (figure 3.4). Les roches volcaniques ont été héritées des éruptions volcaniques du plateau de Taupo au Nord et de l'ancien arc volcanique du Sud initié au Cénozoïque par la subduction océan-continent (Tippett et al., 1993). Les bassins sédimentaires d'avant pays : Canterbury au sud et Hawkes Bay et Wairarapa au nord. Au niveau de la chaîne des Alpes du sud, la lithologie est relativement uniforme carbonatée et schisteuse.

3.1.3 Paramètres climatiques et hydrogéologiques

La Nouvelle Zélande est caractérisée par un climat tempéré, océanique avec une température moyenne de $\sim 10^\circ\text{C}$ et une pluviométrie importante apportée par les vents du nord-ouest chargés en humidité de la mer de Tasman (au Nord de l'île) (Griffiths et McSaveney, 1983 ; Sinclair et al. 1997). Les bassins versants Néo-Zélandais reçoivent des précipitations allant de 250 à 4000 mm/an avec une variation saisonnière très marquée entre l'hiver et l'été. La partie Nord de l'île du Sud reçoit la plus grande partie des précipitations (figure 3.5) contrairement au sud de l'île. Cette différence est principalement due à la barrière orogénique formée par la chaîne de montagnes des Alpes du Sud. En effet, la chaîne de montagne constitue une barrière physique aux vents chargés en humidité venant de la mer de Tasman. De plus, un quart de ces précipitations est sous forme neigeuse donnant ainsi naissance à de nombreux glaciers.

Le climat et la topographie Néo-zélandaise favorisent l'abondance des ruisseaux et des rivières dans la partie sud de l'île. Le caractère accidenté du relief dû au forçage tectonique intense engendre de fréquents glissements de terrain (Hovius et al., 1997).

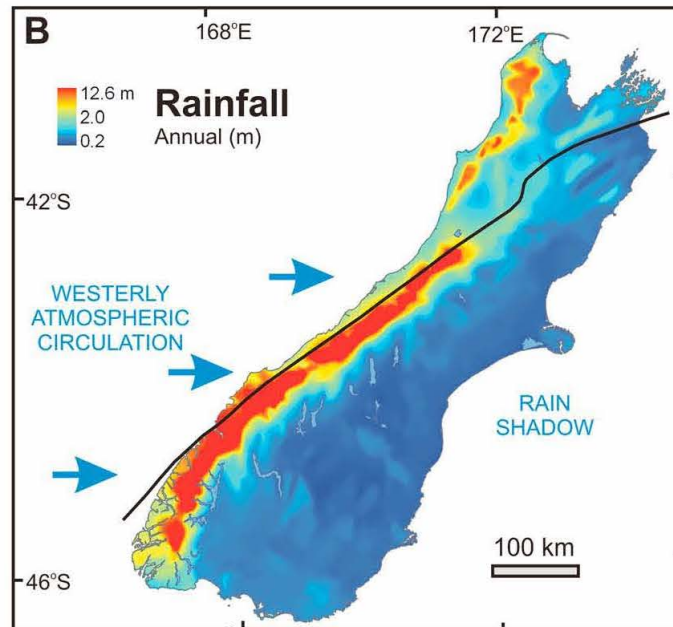


FIGURE 3.5 – Figure modifiée d'après Cox et al., 2007 des précipitations annuelles de la période 1971 - 2000 (Tait et al., 2006) de l'île sud de la Nouvelle Zélande.

Les dépôts de sédiments issus de l'érosion physique et des glissements de terrain sont déversés et transportés par les rivières. Le réseau hydrographique de la NZ décharge ainsi annuellement près de 70 Mt de sédiments issus de l'érosion physique (Millinan and Farnsworth 2013).

3.1.4 Les processus de surface de la Nouvelle Zélande (NZ)

Les processus de surface de la Nouvelle Zélande ont fait l'objet de plusieurs études afin de comprendre la relation et les interactions entre le climat, la géodynamique et leur impact sur les processus d'érosion physique et chimique (e.g. Hovius et al., 1997 ; Jacobson et Blum 2003 ; Cox et al., 2007, 1995 ; Moore et al., 2013 ; Larson et al., 2014 ; Emberson et al., 2016).

Les fortes précipitations couplées à la topographie accidentée des Alpes Néozélandaises, entraînent des incisions rocheuses rapides sur les falaises fluviales des bassins versants du sud ouest de la NZ. Ce processus engendre des glissements de terrain intenses lors des épisodes de pluies torrentielles. Cependant, l'exhumation rocheuse est plus intense le long du gradient métamorphique de la chaîne Alpine (Hovius et al., 1997). De ce fait, la topographie des Alpes Néozélandaises est fortement contrôlée par l'érosion physique (Koons, 1989). De plus, le taux d'érosion physique sur l'île est accentué par l'érosion glaciaire sur l'ensemble de la péninsule (figure 3.6).

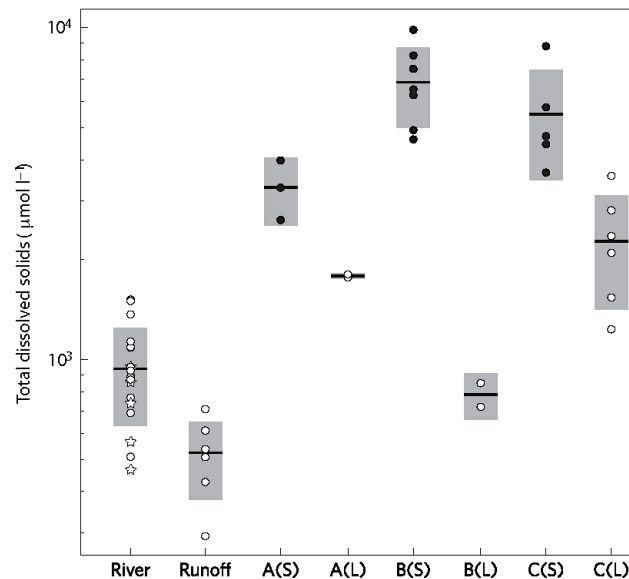


FIGURE 3.6 – La charge dissoute totale dans différentes localités en Nouvelle Zélande. River : représente les grandes rivières du sud ouest de la NZ. Runoff : Ruissellement de surface non affectée par les glissements de terrain. A(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Haremare Creek. A(L) : ruissellement local du bassin Haremare Creek. B(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Gaunt Creek. B(L) : ruissellement local du bassin Gaunt Creek. C(S) : Ruissellement de glissement de terrain sur Jackson Bay. C(L) : ruissellement local du bassin Jackson Bay (Emberson et al.2016a).

Le taux d'érosion physique sur les bassins versants du Sud ouest des Alpes Néozélandaises est $\sim 9 \pm 4 \text{ mm.an}^{-1}$ (Emberson et al., 2016a). Cette érosion physique qui est principalement contrôlée par les glissements de terrain (Emberson et al., 2016a) favorise à son tour les processus d'altération chimique des roches. La distribution et l'évolution des glissements de terrain est largement surveillée par les photos aériennes depuis 1935 (Hovius et al., 1997).

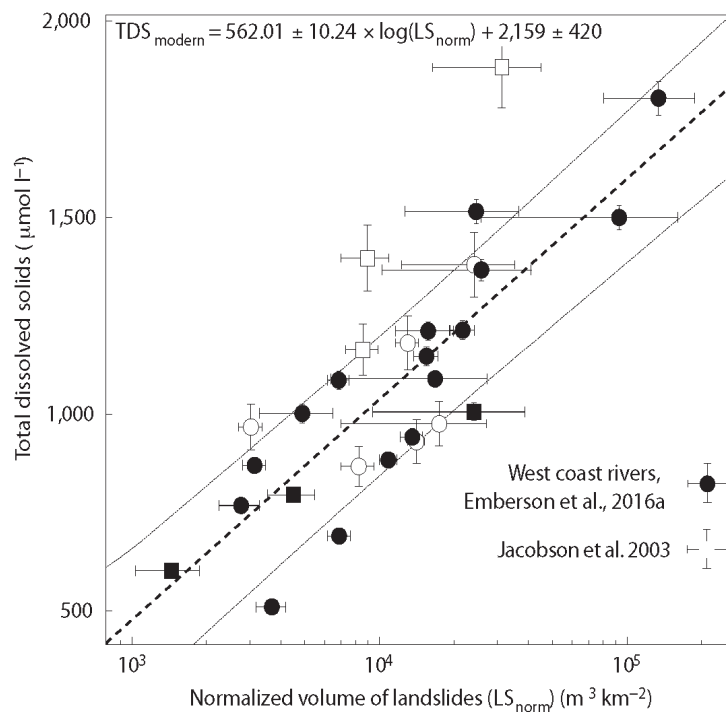


FIGURE 3.7 – Charge solide totale dissoute ($\mu\text{mol/l}$) mesurée en fonction du volume normalisé des glissements de terrain d'après Emberson et al., 2016a dans les rivières de la Nouvelle Zélande. Les symboles carrés représentent des rivières drainant des glaciers. Le trait en pointillé représente la courbe de tendance suivant l'équation TDS_{modern} .

La cartographie des glissements sur Landsat 8 a recensé environ 4500 glissements sur une surface de 2500 km^2 . Ce phénomène est dû à des mouvements gravitationnels des sols sur les pentes abruptes sous l'effet de la sismicité de la région. Les surfaces affectées par les glissements de terrain peuvent atteindre de 100 à 10^6 m^2 (Emberson et al., 2016a). La

mobilisation intense des matériaux fraîchement érodés joue un rôle important sur la chimie des rivières drainant les bassins versants affectés par les glissements de terrain (figure 3.7). Des études récentes sur l'influence des glissements de terrain sur la chimie des solutés (Jacobson et al., 2003 ; Emberson et al., 2016a), montrent que la charge solide dissoute (TDS) dans les rivières est affectée par le volume normalisé (LS_{norm}) des glissements de terrain qu'elles drainent (Emberson et al., 2016a).

3.1.5 Site d'étude : Sud ouest des Alpes (WSA) de la Nouvelle Zélande (NZ)

Afin d'étudier le cycle biogéochimique du Mg, nous avons choisi d'étudier les bassins versants du sud ouest des Alpes qui représentent un parfait exemple d'une zone critique. En effet, la combinaison des paramètres climatiques et tectoniques fait de ces bassins versants un lieu d'interaction idéale de la lithosphère, la biosphère et l'hydrosphère avec un apport anthropique restreint. L'altération physique des roches est intensifiée par les glissements de terrain et les fortes précipitations. La lithologie des bassins versants du sud ouest des Alpes est composée de schistes pauvres en carbonate et quartz-feldspath-biotite caractérisés par une minéralogie uniforme : quartz, plagioclase, biotite, muscovite, apatite, ilménite et tourmaline (Roser et Cooper 1990) comme le montre la figure (3.8).

Nous avons étudié trois types d'échantillons bien distincts : les larges rivières, les eaux d'infiltration des glissements de terrain et les eaux de ruissellement de surface non affectées par les glissements de terrain. L'étude des processus biologiques s'est portée sur deux localités : les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek situés dans le sud ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. Le choix de ces bassins versants est dû en premier lieu à la disponibilité d'échantillonnage des eaux avec glissement de terrain et sans glissement de terrain sur un même bassin versant. En effet, l'échantillonnage est difficile par endroit, voir impossible dans certaines zones soumises aux forts glissements

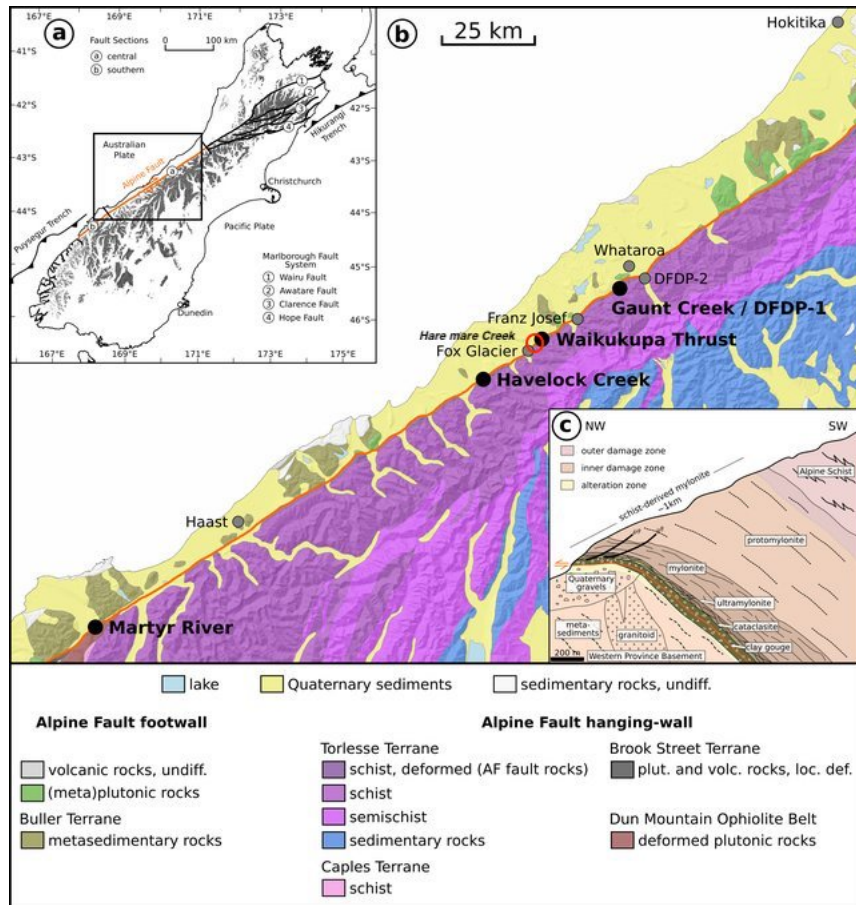


FIGURE 3.8 – (a) Représentation de la situation tectonique de l'île du Sud de la Nouvelle Zélande. (b) La carte géologique de la zone d'étude (WSA) qui montre les lithologies drainées par Haremare Creek, Gaunt Creek et les rivières étudiées. La faille Alpine est représentée par le trait orange (Schuck et al., 2019).

de terrain. L'échantillonnage a consisté à restreindre l'effet de la variation lithologique sur la chimie des solutés collectés. De plus, l'âge des glissements de terrain sur les bassins versants Haremare Creek (~ 10 ans) et Gaunte Creek (~ 1 ans) est différent, ce qui permet d'ajouter une contrainte temporelle à notre étude.

L'objectif principal mené sur ce site d'étude est donc d'évaluer l'importance des processus biologiques comme le prélèvement racinaire des nutriments par les plantes sur



FIGURE 3.9 – Image illustrant les glissements de terrain échantillonnés sur les bassins versants Néo-zélandais Haremare Creek et Gaunt Creek (Emberson et al., 2016a). A droite, image des eaux drainant une surface sans végétation (prélèvement racinaire quasi nul) sur le bassin Haremare Creek. La présence de troncs d'arbres et de morceaux de bois met en évidence les processus de dégradation de la matière organique sur les zones affectées par le glissement de terrain sur les deux bassins Haremare et Gaunt Creek. A gauche, 3 escarpements de glissement de terrain. L'un, ancien en jaune, recolonisé par la forêt. Un autre plus récent, en arrière plan, colonisé par des herbes et un glissement de terrain actif (en bloc en premier plan).

le cycle du Mg dans un contexte d'érosion physique intense. La stratégie appliquée sur ces deux sites pour atteindre l'objectif de cette étude consiste à comparer la composition élémentaire et isotopique des eaux de ruissellement de surface sans glissement de terrain et les eaux d'infiltration profonde d'un glissement de terrain. En effet, la comparaison entre ces deux types de ruissellement peut nous permettre d'évaluer l'impact du pompage biologique dans les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Lors des glissements de terrain, une intense érosion physique est mise en place et la présence des plantes dans un tel contexte est quasi impossible (figure 3.9). Or, sur le même bassin, nous trouvons des zones sans glissement de terrain avec un ruissellement de surface important

lors des épisodes de pluies. Lorsque l'érosion physique est absente, la végétation est très présente dans les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek.

Nous avons procédé à la comparaison de la chimie élémentaire et isotopique des eaux sans glissement de terrain (présence de la végétation) et avec glissement de terrain (absence totale de végétation). Par ailleurs, dans le contexte d'une érosion physique intense, la dégradation de la matière organique est à son tour intensifiée (figure 3.9 à droite). Par conséquent, cette comparaison nous permet d'évaluer l'impact du pompage biologique et la dégradation de la matière organique sur le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle de Haremare Creek et Gaunt Creek.

L'étude de la composition élémentaire et isotopique d'une dizaine de grandes rivières drainant différents bassins du sud-ouest des Alpes Néo-zélandaises nous permet de mieux contraindre les processus biologiques et lithologiques contrôlant la chimie des rivières et par conséquent, le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle des bassins versants du sud ouest des Alpes de NZ.

3.2 Bassin versant du Liwu à Taïwan

3.2.1 Localisation et géographie

Le second site d'étude se porte sur le bassin versant du Liwu à Taïwan. L'île de Taïwan est située au large de la côte sud-est du continent asiatique (121.5°E - 24°N), délimitée par la mer de Chine du Sud à l'ouest et l'océan Pacifique à l'est. Taïwan est caractérisée par une longueur de 394 km et jusqu'à 144 km de largeur. L'île est constituée en majeure partie de chaînes de montagnes actives qui s'étendent du Nord au Sud. 63% de la superficie totale de l'île est occupée par des chaînes de montagnes. Nous y trouvons trois grandes chaînes montagneuses soit : la chaîne de Hsüehshan, Yushan, Alishan et dont le plus haut sommet sur la chaîne de Yushan atteint 3997m. Le paysage accidenté de la péninsule se caractérise par des falaises avec des pentes abruptes en bordure du littoral et des plaines alluviales qui s'étendent à l'ouest. Située sur un arc volcanique, l'île est sujette à d'importants tremblements de terre.

Par ailleurs, La péninsule est recouverte à 55% de denses forêts tropicales recélant environ 3800 espèces végétales. Cette biodiversité importante est due à l'humidité du climat subtropical (*source Government information office - GIO*). En altitude, nous rencontrons des arbres géants de plus 30m de hauteur, composés principalement des Pins et des chênes. L'île est aussi réputée par son agriculture diversifiée.

3.2.2 Paramètres géologiques et tectoniques

Taïwan se situe dans un contexte géodynamique très complexe, positionné dans la continuité de deux subductions opposées de deux plaques tectoniques (Biq, 1971, 1972; Chai, 1972; Suppe, 1984). À l'est de Taïwan, le long de la fosse de Ryukyu, la plaque asiatique est subductée sous la plaque océanique de la mer des Philippines. Au Sud, c'est l'opposé au niveau de la subduction de Manille de l'arc Luzon porté par la plaque de

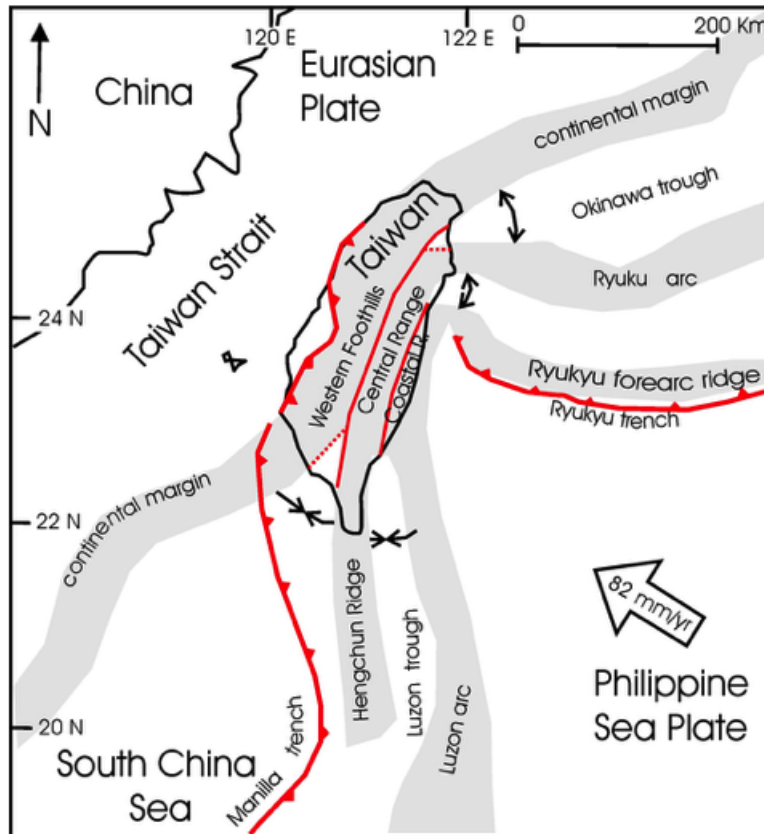


FIGURE 3.10 – Carte de la configuration géodynamique de Taïwan, formé par la compression active de la plaque Eurasiatique et la plaque de la mer des Philippines le long de la fosse de Ryukyu à l’est et la subduction de Manille au Sud (Ho et al., 1986; Chen et al., 2000).

la Mer des Philippines sous la plaque Eurasiatique (figure 3.10). La collision a débuté vers ~ 12 Ma, avec un changement de direction de convergence de NNW vers WNW à environ ~ 5 Ma (Chai, 1972; Suppe, 1984; Angelier, 1986; Ho, 1986; Angelier, 1990; Teng, 1990) entraînant une déformation accrue de la marge continentale et l’émergence de l’orogénèse de Taïwan (Teng et al., 1990). Au cénozoïque, une chaîne de montagnes active s’est formée lors de la compression tectonique de l’arc volcanique de Luzon, sur la plaque de la mer des Philippines dans la marge continentale asiatique (figure 3.11). La vallée longitudinale marque la suture actuelle entre les deux plaques. La déformation

active est intense et se révèle par les forts séismes qui secouent régulièrement l'île. De plus, l'orogénèse des chaînes de montagnes au cours des ~ 5 Ma entraîne un taux d'exhumation des roches allant jusqu'à 10 mm/an (Dadson et al., 2003).

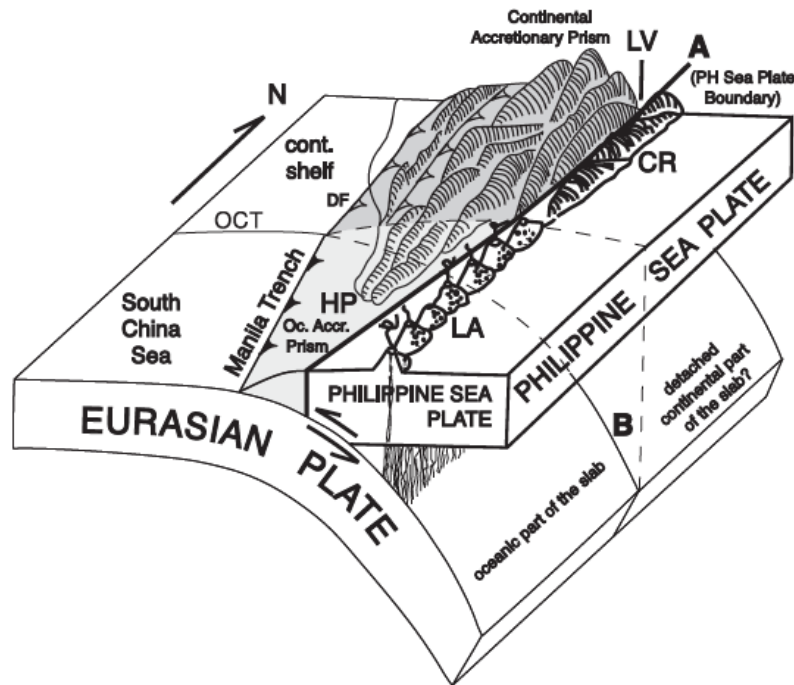


FIGURE 3.11 – La figure illustre la situation tectonique de l'île à la limite de convergence de la plaque océanique de la mer des Philippines et de l'arc volcanique Luzon (Sibuet et al., 2004). L'orientation des failles limitant le bassin par rapport à un vecteur de convergence (8.3cm/an) vers 49°N (Yu et al., 1997).

La structure géologique de l'île de Taïwan se distingue par différents domaines structuraux. Nous trouvons à l'ouest de l'île, la plaine côtière qui constitue le bassin avant pays de la chaîne de collision. La plaine est composée des îles basaltiques pléistocènes de Penghu et des deux socles Kuanyin et Peikang. Cette plaine est avoisinée de la structure Wester Foothills qui forme un premier piémont de la chaîne principalement composée de sédiments du Tertiaire supérieur et du Quaternaire récent remaniés au cours de la déformation (figure 3.12). Ces deux parties sont caractérisées par plusieurs plis et

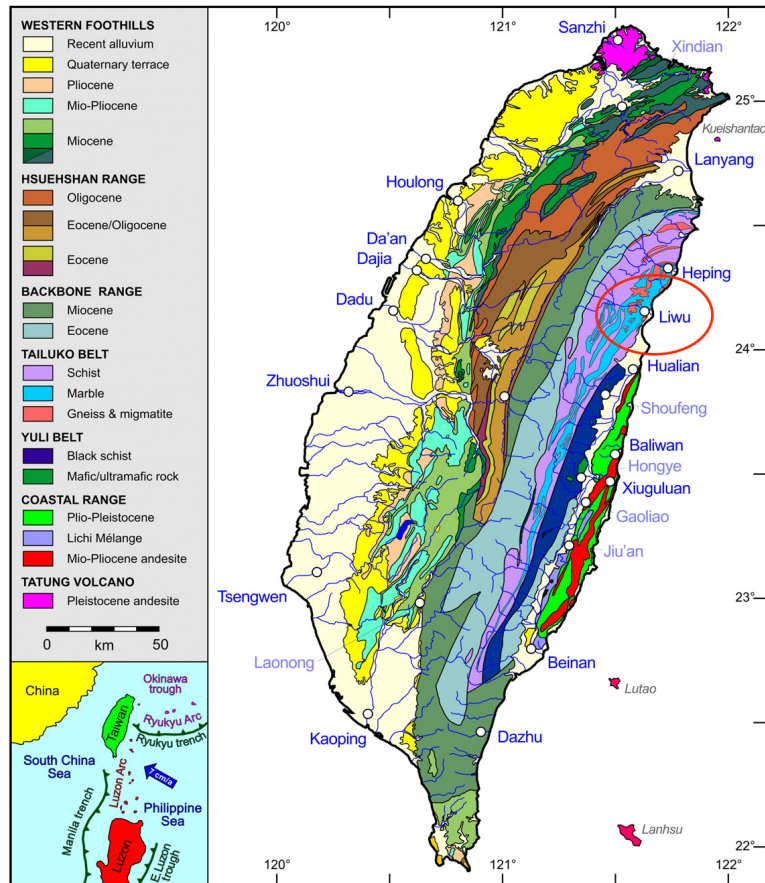


FIGURE 3.12 – Carte géologique de Taiwan (d'après C.H Chen et al. 2000 et Teng et al., 2004). Le cercle rouge délimite la zone d'étude : le bassin versant du Liwu.

chevauchements du Miocène au Pliocène et de plusieurs failles inverses. La plus célèbre étant la faille de Chelungpu qui a été à l'origine du séisme de Chi-Chi en 1999 avec une amplitude de $M_w = 7.6$, causant 2500 morts (Shin et Teng, 2001).

Au centre, l'île est marquée par la Chaîne Centrale de direction NNE/SSW, caractérisée par un noyau métamorphique recouvert des dépôts cénozoïques d'une épaisseur de ~ 10 km. La Chaîne Centrale est formée d'un prisme d'accrétion océanique daté du Miocène composé d'unités sédimentaires et d'une chaîne interne métamorphique de l'Éocène au Paléozoïque. Cette unité est délimitée par deux grandes discontinuités : la faille Lishan à

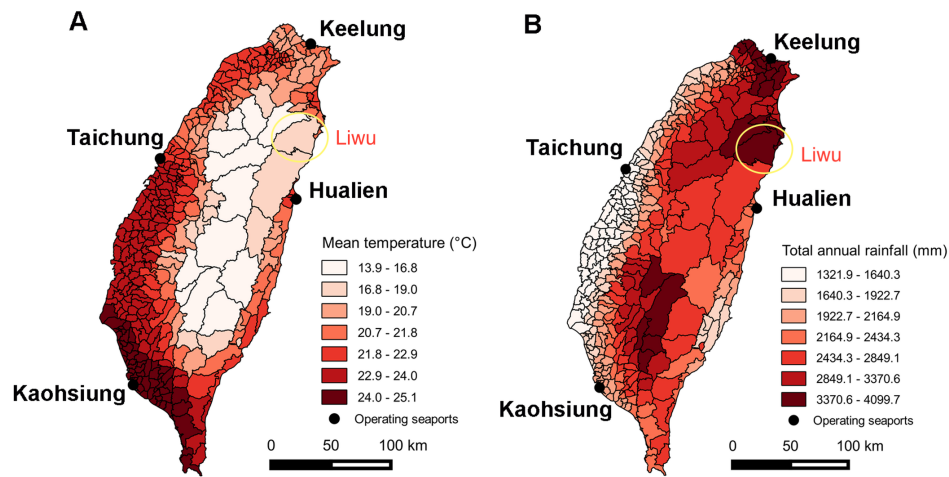


FIGURE 3.13 – (A) Carte des températures moyennes annuelles du Taïwan. (B) carte des précipitations moyennes annuelles à Taïwan (Chi-Chien Kuo et al., 2017).

l'est et la faille Chiuchih à l'ouest. À l'est, nous trouvons la chaîne Côtière composée de roches volcaniques et des sédiments datant du Néogène (figure 3.12).

3.2.3 Paramètres climatiques et hydrogéologiques

Le climat de Taïwan est subtropical au nord et tropical au sud, avec des pluies très abondantes durant les périodes de mousson d'été et les épisodes de typhons. Les précipitations moyennes annuelles atteignent ~ 2.5 m/an (*Water Resources Agency of Taiwan*). De par sa situation géographique, l'île est souvent touchée par des typhons durant la période de juillet à octobre, principalement sur le versant sud de l'archipel. Par conséquent, les hautes altitudes reçoivent un taux de précipitation plus élevé ~ 6 m/an que les plaines ~ 1.5 m/an (figure 3.13). Une partie de ces précipitations est due aussi, en grande partie, à des tempêtes tropicales du Pacifique.

Le réseau hydrologique de l'île se caractérise par environ 129 rivières (*Water Resources Agency WRA*) à écoulement rapide en saison des pluies mais à la limite de la sécheresse

en saison sèche. Le débit des rivières atteint jusqu'à $10\,000\text{ m}^3/\text{s}$ pendant les épisodes de typhon et de fortes précipitations (Lee et al., 2006). L'écoulement rapide des rivières Taïwanaises est dû à leur longueurs réduites et aux pentes raides des falaises. Le plus long fleuve de l'île est le fleuve du Choshui qui mesure 186 km avec une pente de $1/55$. Les bassins versants Taïwanais subissent d'intenses glissements de terrain à cause de l'activité tectonique. Les rivières de Taïwan transportent le matériel érodé sous forme dissoute ou en suspension. Nous comptons plusieurs nappes phréatiques sur l'île situées dans des bassins souterrains comme le bassin versant Taipei. La réserve en eau souterraine est estimée à $51 \times 10^8\text{ m}^3$ en moyenne dans les plaines côtières et de $145 \times 10^8\text{ m}^3$ dans le substrat rocheux (*Water Resources Council*).

3.2.4 Les processus de surface de Taïwan

L'érosion physique dans la péninsule de Taïwan est contrôlée par l'intensité du ruissellement de surface et la géodynamique de l'île (Dadson et al. 2003). Les glissements de terrain sont favorisés par les précipitations $\sim 2.5\text{ m/an}$ et la tectonique active avec un taux d'exhumation de 5 à 7 mm/an lié au soulèvement continu des chaînes de montagne (Liu et al., 1982). Par conséquent, le substrat rocheux sollicité lors des glissements est transporté par les rivières et le ruissellement de surface jusqu'à l'océan (figure 3.14). Taïwan a déversé environ 384 Mt/an de sédiments vers l'océan pacifique durant la période de 1970 à 1999. Ce flux représente 1.9% de la charge sédimentaire globale versée par les rivières mondiales dans les océans (Milliman et al., 1992).

L'érosion est plus intense dans le sud-ouest de l'île mais aussi dans l'est de la chaîne de montagne centrale marquée par l'érosion du noyau métamorphique avec un taux $\sim 6\text{ mm/an}$. Des taux d'érosion allant jusqu'à $\sim 60\text{ mm/an}$ ont été rapportés autour des failles de chevauchement actives au sud de la ceinture de Western Foothills. Par ailleurs, le nord et l'ouest de Taïwan ont des taux d'érosion plus faibles 1 à 4 mm/an comme le montre la

figure (3.14) de Dadson et al., 2003.

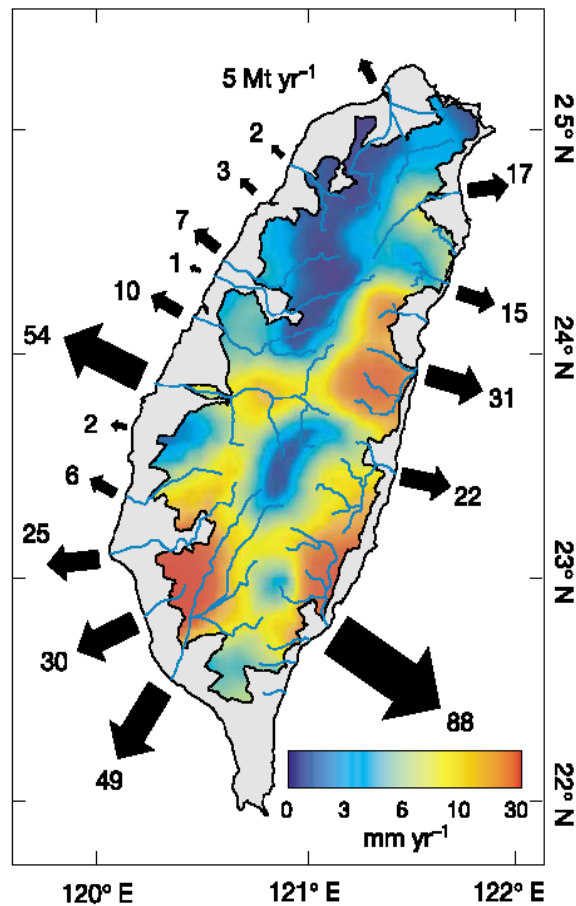


FIGURE 3.14 – Estimation des taux d'érosion sur l'ensemble de Taïwan, figure modifiée d'après Dadson et al., 2003. L'estimation est basée sur les observations de la charge sédimentaire. Les flèches noires indiquent le flux annuel moyen de sédiment en suspension transporté par les rivières jusqu'à l'océan.

3.2.5 Site d'étude : Liwu Taïwan

Dans le cadre de notre travail, l'étude du cycle biogéochimique du Mg s'est portée sur le bassin versant Liwu, situé au nord-est de l'île. La combinaison de la tectonique active, les typhons fréquents, l'intensité des précipitations, et les pentes abruptes donne lieu à

une érosion physique rapide. Le bassin versant du Liwu (435 km²) est drainé par la rivière



FIGURE 3.15 – Carte géologique du bassin versant Liwu (Kuo et al., 2013). La grande partie du bassin est composée de schistes noirs et verts et de carbonates métamorphiques avec des gneiss et des migmatites. L'ouest du bassin est composé d'argiles, ardoises et des filons de grès quartzeux. Les échantillons ont été collectés en amont de la station Lushui gauging (carré rouge) (Calmels et al., 2011).

du Liwu avec un débit moyen de ruissellement spécifique de 2400 mm/an. La décharge horaire varie de 6 m³/s à un maximum de 3760 m³/s mesurée par WRA depuis 1970 (*Water Resources Agency WRA*). La lithologie du bassin est relativement uniforme et se compose de roches méta-sédimentaires provenant d'une marge continentale passive (Lan et al., 2002) soumise à des faciès amphiboliques (Mésozoïque) et des faciès de schistes

verts métamorphiques (Plio-Pléistocène) comme le montre la figure 3.15 (Lan et al., 2002 ; Lo et Onstott, 1995).

Le bassin est situé dans le parc national Taroko et il est en grande partie couvert par une dense forêt tropicale. Ce bassin est intéressant car il représente une zone critique avec une interaction des différents réservoirs roche-eau-plante avec apport anthropique minimal. Dans cette partie, nous avons étudié la chimie de la rivière Liwu durant les épisodes de fortes précipitations et de typhon afin de mettre en évidence les différentes interactions entre le réservoir géologique et biologique. La rivière est un vecteur de transport des éléments dissous provenant des différents processus hydrologique, biologique et lithologique.

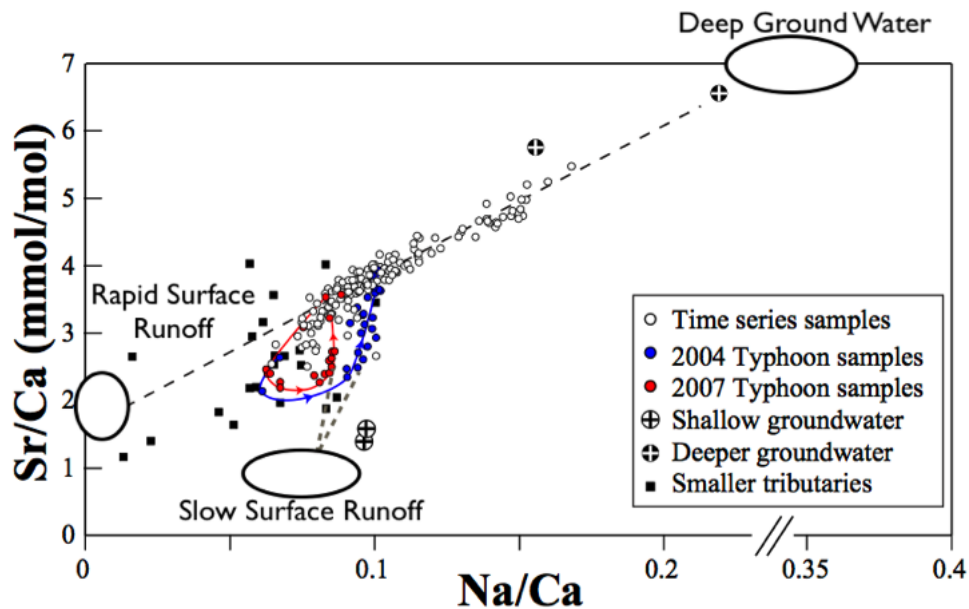


FIGURE 3.16 – Variation du rapport élémentaire Sr/Ca en fonction de Na/Ca (Calmels et al.2011)

Ce site a été stratégiquement choisi pour la compréhension du cycle biogéochimique du Mg dans une zone critique à grande échelle > 100 km² tel que le bassin versant du Liwu. Cette étude s'est basée sur l'analyse d'un échantillonnage temporel de la rivière Liwu, couvrant une période de 6 ans (2002 à 2008) (Calmels et al., 2011). L'étude de Calmels et ses collaborateurs en 2011 ont montré que la chimie de Liwu est fortement impactée par le mélange de trois pôles hydrologiques bien distincts figure (3.16). En effet, l'analyse chimique élémentaire préalablement faite par Calmels et al. 2011 a permis de mettre en évidence un contrôle hydrologique sur la chimie des solutés dans le Liwu. Le diagramme de la figure 3.16 du Sr/Ca (*mmol/mol*) en fonction de Na/Ca (*mmol/mol*) de la série temporelle étudiée montre que la composition chimique du Liwu est le résultat d'un mélange de trois masses d'eau soit : eaux de ruissellement rapide de surface **RSR**, eaux de ruissellement moins rapide **SSR** et des eaux profondes **DG**. La contribution de ses trois réservoir dans le Liwu a été mis en évidence dans la figure (3.17) par Calmels et al., 2011.

Le choix de ce bassin est dû aux fortes contraintes hydrologiques sur la chimie de la rivière. Dans le cadre de ce travail, Nous allons évaluer l'importance des différents processus sur la chimie du Liwu et sur le cycle du Mg. Pour ce faire, nous allons coupler l'approche hydrologique de Calmels et al., 2011 à une approche isotopique afin de contraindre le cycle biogéochimique du Mg dans le Liwu.

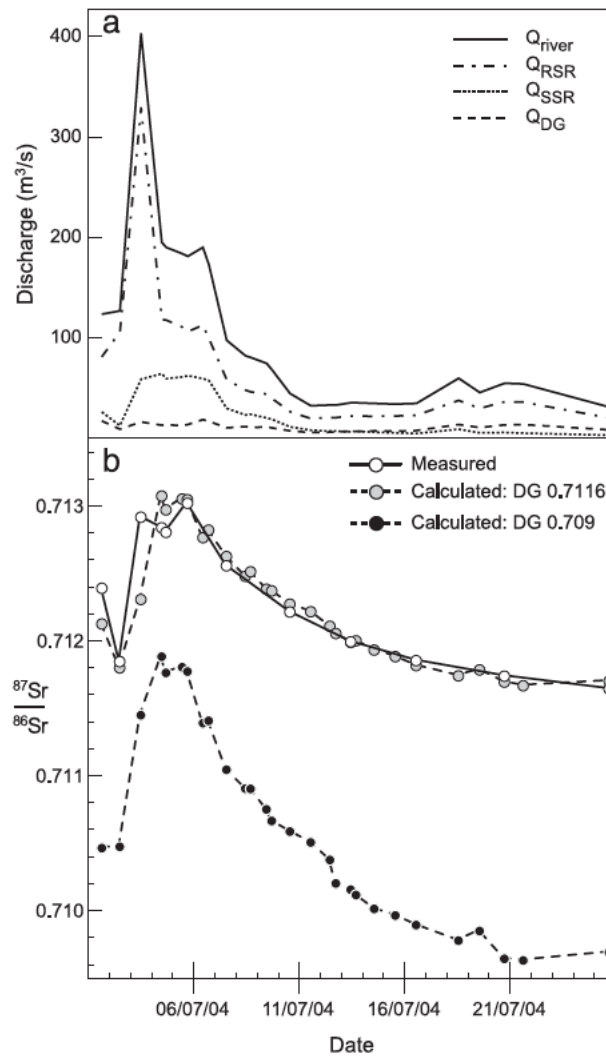


FIGURE 3.17 – Séparation hydrographique des trois circulations RSR, SSR et DG. La circulation RSR est la plus rapide, suivi par SSR et finalement par DG (Calmels et al., 2011).

Chapitre 4

Méthodes analytiques

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes analytiques et numériques utilisées pour la mesure de la composition isotopique du Mg dans les échantillons d'eau de rivière et de ruissellement. Le développement analytique de la mesure des rapports isotopiques de Mg a fait l'objet de plusieurs études (Galy et al., 2001, 2003 ; Young et al., 2002 ; Teng et al., 2007 ; Black et al., 2008 ; Bolou-Bi et al. ; 2010, 2012). Le progrès des spectromètres de masse à multi-collection couplés à une torche à plasma (MC ICP-MS) permet de détecter les fractionnements isotopiques du Mg avec une précision de ~ 0.10 ‰.

Nous avons analysé des échantillons d'eau prélevés dans deux zones critiques : les bassins versants du sud ouest des Alpes Néo-zélandaises et le bassin versant Liwu à Taïwan. Les échantillons ont été collectés lors des épisodes de fortes pluies afin d'optimiser la contribution des eaux profondes (Emberson et al., 2016, 2017 ; Calmels et al., 2011). Les échantillons sont filtrés avec une membrane Millipore en nylon de $0.2 \mu\text{m}$. Une partie de l'échantillon est acidifiée avec de l'acide Nitrique HNO_3 15N pour l'analyse des cations et l'autre partie est non acidifiée pour l'analyse des anions. Les échantillons sont stockés dans des bouteilles en Téflon hermétiquement fermées.

4.1 La mesure de la composition isotopique du Mg

Avant de mesurer les rapports isotopiques du Mg ($^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$) au MC ICP-MS un traitement chimique des échantillons est nécessaire afin d'éliminer les interférences liées à la matrice (Galy et al., 2001). Le traitement chimique des échantillons consiste à séparer le Mg des autres éléments par chromatographie ionique dans un environnement contrôlé (salle blanche). Nous avons utilisé les échantillons acidifiés réservés à l'analyse des cations. La composition chimique élémentaire de ses échantillons sélectionnés avait été préalablement mesurée par ICP-AES par Calmels et al., 2011 pour les échantillons prélevés au Liwu Taïwan, et par Emberson et al., 2016 et 2017 pour les échantillons prélevés dans le sud-ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande. Ces données sont reportées dans les tableaux en annexe.

4.1.1 Séparation chimique du Mg par Chromatographie ionique

La séparation du Mg a été réalisée en utilisant la chromatographie ionique avec la résine échangeuse d'ions *Biorad AG50-X12*. Des étapes préliminaires sont détaillées ci-dessous avant de procéder à l'élution du Mg.

1-Préparation des échantillons : les échantillons sont évaporés sur une plaque chauffante à 80°C dans des béchers en Téflon. Une fois les échantillons secs, ils sont dissous dans 200 μl d'acide chlorhydrique HCl 0.4 N et remis sur plaque chauffante à 80°C pendant 1 heure (béchers fermés) et pendant 30 min en machine à Ultrason pour une dissolution optimale des éléments chimiques.

2- Les standards chimiques : au cours de l'élution du Mg un rendement de $\sim 100\%$ est capitale (Chang et al., 2003). En effet, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions est susceptible d'introduire un fractionnement isotopique du Mg lors de l'élution. Dans le cadre de notre étude, nous avons renforcé le procédé analytique par l'utilisation de

standards chimiques afin de prévenir le fractionnement isotopique lors de la procédure de séparation chimique du Mg.

Les compositions chimiques des eaux minérales Volvic et Contrex sont idéales pour notre cas d'étude. La composition chimique de la Volvic est très similaire à la composition chimique des eaux collectées dans les zones critiques étudiées. La composition chimique très sulfatée de la Contrex est similaire à la composition chimique des eaux du Liwu. La Volvic est une eau minérale issue d'une source drainant des terrains volcaniques dans le département de Put-de-Dôme dans la région Auvergne-Rhône-Alpes (France). Tandis que la Contrex est une eau minérale sulfatée et calcique collectée dans le département des Vosges (France). La différence entre la composition chimique des matrices des deux standards Volvic et Contrex (Tableau 4.1) représente un atout important dans le développement du protocole chimique de séparation du Mg.

TABLE 4.1 – Composition chimique des standards Volvic et Contrex

Composition [mg/l]	Volvic	Contrex
Cl	15	-
Si	32	-
Mg	8	74.5
K	6	2.8
Na	12	9.4
Ca	12	468
SO ₄	9	1121
HCO ₃	74	372

L'utilisation de ces standards nous permet de surveiller la dégradation de la résine *Biorad AG50-X12* au cours du temps et les éventuels fractionnements internes qui peuvent survenir lors du protocole d'élution. La composition isotopique de la Volvic notée $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Volvic}} \cong -0.3\text{‰}$ (Tipper et al., 2006) est proche de la composition isotopique moyenne des roches silicatées par le fait que l'eau minérale Volvic draine des roches

TABLE 4.2 – Lavage des résines *Biorad AG50-X12* et *Biorad AG1X8* avant la séparation chimique du Mg par élution

Lavage <i>Biorad AG50-X12</i>	Lavage <i>Biorad AG1X8</i>
Wash 10 ml HCl 6N	Wash 10 ml HCl 9N
Wash 10 ml H ₂ O MQ	Wash 10 ml H ₂ O MQ
Wash 5 ml HCl 6N	Wash 5 ml HCl 9N
Wash 5 ml H ₂ O MQ	Wash 5 ml H ₂ O MQ

volcaniques. Par ailleurs, la composition isotopique de la Contrex est de $\cong -1.3(\text{‰})$, proche de la composition isotopique des eaux drainant des roches carbonatées.

Préparation des colonnes : la résine *Biorad AG50-X12* est préalablement lavée avec de l'acide Chlorhydrique HCl 6N alterné avec de l'eau ultra pure Milli-Q à 18 Ω comme détailler dans le tableau 4.2. Le développement de la chimie de séparation du Mg dissous dans les eaux a fait l'objet de plusieurs études (Galy et al., 2002, Tipper et al., 2010). Le protocole suivi dans notre étude consiste à utiliser un volume de 1 ml de résine cationique AG50-X12 chargée dans une colonne en Téflon de diamètre de 0.5 cm préalablement lavée suivant la description du tableau 4.2. Les colonnes sont chargées avec 5000 ng de Mg dissous, dans un volume de 200 μl afin d'éviter la saturation des groupes fonctionnels de la résine AG50-X12. La calibration des colonnes et le protocole chimique de séparation ont été validés en utilisant des géo-standards synthétiques développés au sein même du laboratoire CRPG (Nancy, France), associés aux standards chimiques Volvic et Contrex.

3. Élution du Mg

La solution mono-élémentaire du Mg est obtenue par la méthode de séparation chromatographique par élution sur résine échangeuse d'ions. La séparation du Mg des éléments de la matrice est réalisée par élution sur trois colonnes chargées de résine

cationique *Biorad AG50-X12*, exceptionnellement, une première séparation sur la résine anionique *Biorad AG1-X8* est utilisée en cas de présence de Fe sous forme de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les échantillons analysés. La présence de fer interfère avec le Mg lors de l'élution et introduit un fractionnement des isotopes de Mg. La résine *Biorad AG50-X12* est caractérisée par des radicaux organiques ionisés qui retiennent les différents éléments chimiques Na, K, Ca et Mg dissous. Les éléments sont récupérés progressivement. Le Mg est récupéré après 50ml d'élution en HCl 0.4 N, avec 14ml de HCl 1N sur les deux premières colonnes et 2ml de HCl 6N sur la troisième colonne. La séparation finale du Mg des éléments de la matrice est réalisée par élution successive sur les trois colonnes.

TABLE 4.3 – Protocole d'élution du Mg sur trois colonnes de résine *AG50-X12*.

Colonne 1	
Resine	AG50-X12
Volume	1 ml
Diamètre	0.5 cm
Acide	HCl 0.4N
Volume échantillons chargé	200 μ l HCl 0.4N
Lavage échantillons	2 \times 200 μ l HCl 0.4N 2 \times 500 μ l HCl 0.4N
Élution Na+K	50ml HCl 0.4N
Collecté Mg	14 ml HCl 1N
Colonne 2	
Resine	AG50-X12
Volume	1 ml
Diamètre	0.5 cm
Acide	HCl 0.4N
Volume échantillons chargé	200 μ l HCl 0.4N
Lavage échantillons	2 \times 200 μ l HCl 0.4N 2 \times 500 μ l HCl 0.4N

Élution Na+K	50ml HCl 0.4N
Collecté Mg	14 ml HCl 1N
Colonne 3	
Resine	AG50-X12
Volume	1 ml
Diamètre	0.5 cm
Acide	HCl 0.4N
Volume échantillons chargé	200 μ l HCl 0.4N
Lavage échantillons	2 \times 200 μ l HCl 0.4N 2 \times 500 μ l HCl 0.4N
Élution Na+K	50ml HCl 0.4N
Collecté Mg	2 ml HCl 6N

4.1.2 Mesure des rapports isotopiques du Mg par MC ICP-MS

Les rapports isotopiques $\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}$ et $\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}$ sont mesurés par le Spectromètre de Masse multi-collection à source Plasma à couplage inductif *Neptune Plus MC ICP-MS* au CRPG Nancy figure (4.1), pour une meilleure reproductibilité et une haute précision des mesures. Le MC ICP-MS offre plusieurs avantages comme la sensibilité de l'analyse (basses concentrations) et la mesure simultanée des trois isotopes ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg grâce à la multi-collection des cages de faraday.

La solution mono élémentaire du Mg obtenue des échantillons étudiés, est reprise dans de l'acide Nitrique HNO_3 2% dans des béchers de téflon et diluée à 600 ppb. Les échantillons sont introduits dans le MC ICP-MS sous forme d'aérosol produit par un nébuliseur. Les aérosols arrivent dans le dessolvateur Apex-HF qui est chauffé à 160°C pour sécher et éliminer les interférences des hydrures sur le signal au cours de l'analyse (exemple $^{26}\text{MgH}^+$) (Young et al., 2004). Á la sortie de l'Apex, l'échantillon sec est ionisé par le plasma d'Argon à une température de 7000 °K pour former des ions libres.

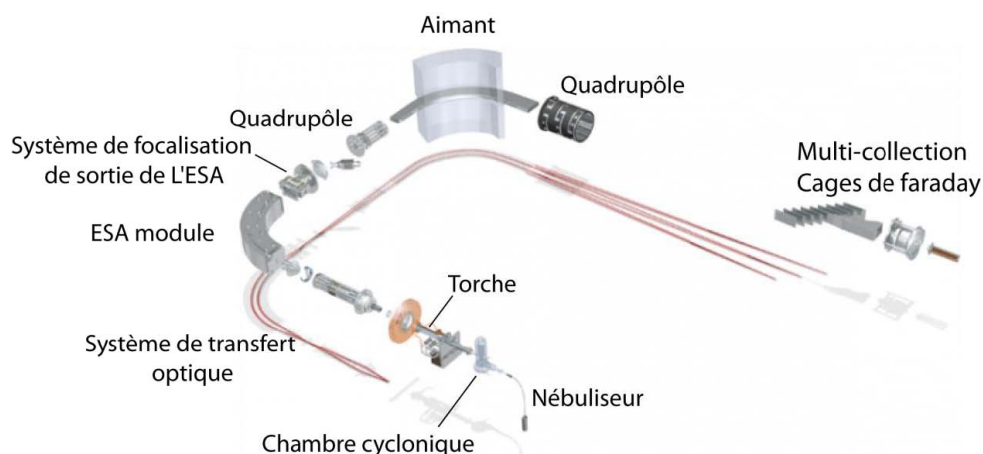


FIGURE 4.1 – Schématisation simplifiée d'un MC ICP-MS (www.thermofisher.com) utilisé pour les mesures des compositions isotopiques du Mg *Neptune Plus* basé au CRPG, Nancy.

Les atomes ionisés sont accélérés sous vide par un champ électrostatique. Le faisceau d'ions est focalisé à travers une série de cônes avant d'atteindre la fente d'entrée du module ESA. L'ionisation génère un faisceau d'ions avec un large spectre d'énergie cinétique. Un secteur électrostatique dans (ESA) permet de filtrer les ions en énergie. Les ions sont en premier lieu déviés en fonction de leur énergie cinétique. En sortie, nous obtenons des ions avec une énergie cinétique similaire, optimisant la séparation secondaire en fonction du rapport masse/charge dans le secteur magnétique. Une fois filtrés dans la partie magnétique, les ions sont collectés par les cages de Faraday.

Les rapports isotopiques du Mg sont mesurés suivant la technique du standard bracketing (Galy et al., 2001) qui consiste à faire une mesure du standard (DSM3) - une mesure de l'échantillon - une mesure du standard (DSM3). Le δ^xMg ($x=25$ ou 26) de l'échantillon est donc calculé par rapport au standard de référence soit dans le cas du Mg le DSM3

(Dead Sea Metal) (Galy et al., 2003) suivant l'équation ci-dessous :

$$\delta^x Mg_{DSM3}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{xMg}{24Mg}\right)_{Sample}}{\left(\frac{xMg}{24Mg}\right)_{DSM3}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4.1)$$

x= 25 ou 26

Cette technique nous permet de corriger les erreurs instrumentales dues au fractionnement isotopique interne de la machine α_{instru} . De plus, un autre standard Cambridge 1 a été utilisé pour évaluer la précision des mesures associé au DSM3. Le Cambridge 1 a une composition isotopique stable -2.60 ‰ (e.g : Tipper et al., 2006, 2010).

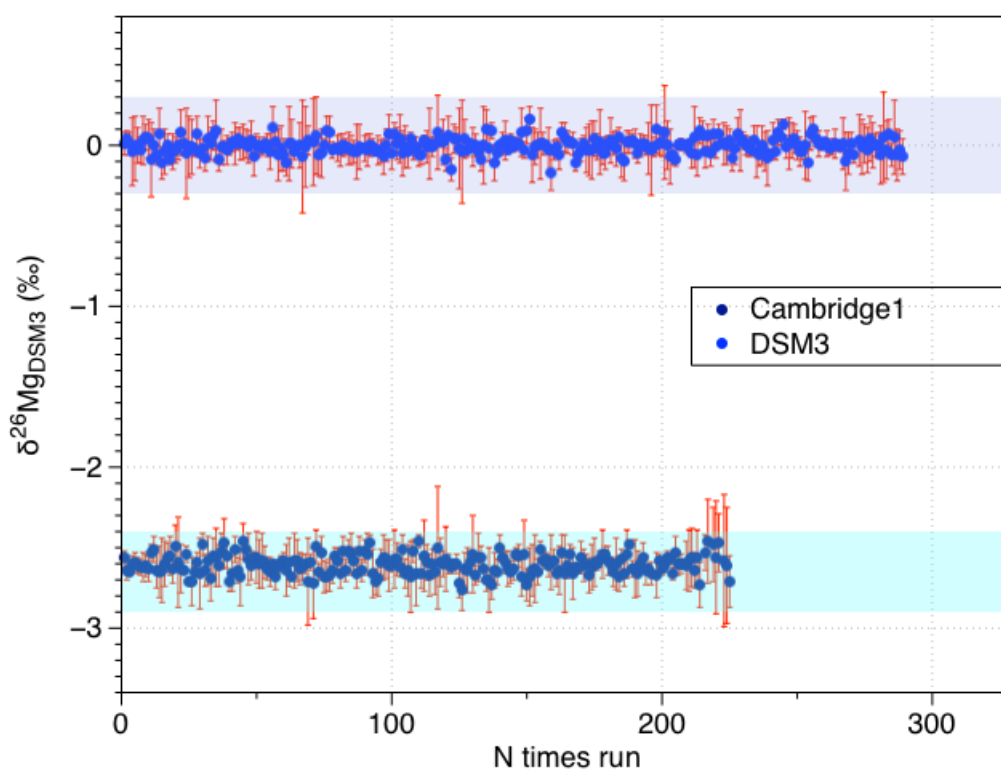


FIGURE 4.2 – Mesures des standards Cambridge 1 et DSM3 par MC ICP-MS pour l'ensemble de cette étude.

TABLE 4.4 – Validation du protocole de séparation du Mg par chromatographie en utilisant les standards Volvic et Contrex.

Standard	$\delta^{26}\text{Mg}$	$2\sigma_{ext}$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$2\sigma_{ext}$	$\Delta^{25}\text{Mg}'$	$2\sigma_{ext}$	N
Volvic (‰)	-0.32	0.12	-0.159	0.066	0.006	0.031	33
Contrex (‰)	-1.38	0.14	-0.718	0.038	0.001	0.021	13
Volvic (‰) (Tipper et al., 2006)	-0.31	0.11	-0.16	0.07	0.00	0.02	4

4.2 Précision et justesse des mesures

La validation du protocole de séparation chimique du Mg suivi au cours de cette étude a été effectuée en utilisant deux standards chimiques Volvic et Contrex (tableau 4.4). Les valeurs obtenues pour la Volvic, le DSM3 et Cambridge sont très proches à celles déjà obtenues dans la littérature comme le montre le tableau (4.5). Par ailleurs, la précision des mesures isotopiques par MC ICP-MS a été validée par les mesures des deux standards DSM3 et Cambridge1 comme le montre figure (4.2). Le DSM3 a été mesuré 289 fois avec une précision moyenne de $2\sigma_{ext} = \pm 0.10$. Le Cambridge1 a été mesuré 221 fois avec une précision moyenne de ± 0.14 . La Contrex a été mesurée à -1.38 ± 0.14 ‰ sur 13 répliques. Cependant, la Volvic a été mesurée à -0.32 ± 0.12 ‰ sur 33 répliques. Cette valeur est similaire à la valeur déjà mesurée dans la littérature comme le montre le tableau (4.4).

TABLE 4.5 – La précision des mesures isotopiques sur MC ICP-MS en comparant les mesures de notre étude aux mesures isotopiques des standards DSM3 et Cambridge 1 publiées dans la littérature

Standard	$\delta^{26}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\Delta^{25}\text{Mg}'$	$\pm 2\sigma$	Ntime
	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	
DSM3 cette étude	0.00	0.10	-0.003	0.054	-0.001	0.022	289
Galy et al., 2003	0.02	0.12	0.01	0.07	-0.02	0.02	31
Tipper et al., 2006	0.01	0.14	0.00	0.10	0.00	0.04	171
Bolou-Bi et al., 2010	0.01	0.14	0.00	0.09	-0.002	-	12
Opfergelt et al., 2012	-0.01	0.08	-0.01	0.06	-	-	52
Mavromatis et al., 2013	0.00	0.03	0.00	0.02	-	-	52
Lee et al., 2014	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	-	210
Cambridge1 cette étude	-2.60	0.14	-1.330	0.375	-0.011	0.041	221
Galy et al., 2003	-2.58	0.14	-1.330	0.375	-0.011	0.041	35
Tipper et al., 2006	-2.60	0.14	-1.34	0.08	0.01	0.04	168
Bolou-Bi et al., 2010	-2.71	0.18	-1.39	0.08	0.017	-	7
Hippler et al., 2009	-2.58	0.04	-1.34	0.02	-	-	56
Li et al., 2010	-2.63	0.04	-1.36	0.03	0.01	-	4
Opfergelt et al., 2012	-2.60	0.15	-1.34	0.09	-	-	576
Mavromatis et al., 2013	-2.61	0.07	-1.33	0.05	-	-	12

4.3 Correction des apports atmosphériques

Les apports atmosphériques peuvent jouer un rôle considérable dans la concentration des éléments dissous dans les rivières et les ruisseaux (e.g. Emberson et al., 2017). Les échantillons étudiés doivent être corrigés des apports atmosphériques. Cette correction consiste à éliminer l'effet des apports de pluie pour une meilleure compréhension des interactions biogéochimiques. Par définition, la source d'un élément chimique X_i dissous dans les eaux collectées peut provenir de différentes sources : atmosphérique, lithologique, biologique, hydrologique et anthropique (équation 4.2).

$$X_{River} = X_{Atmosphère} + X_{Lithologie} + X_{Biologie} + X_{Anthropique} \quad (4.2)$$

Nous notons $[X]^*$ la composition chimique d'un élément X_i corrigée des apports atmosphériques :

$$X_{River}^* = X_{River} - X_{Atmosphère} \quad (4.3)$$

Les corrections des apports atmosphériques pour les échantillons étudiés ont préalablement été faites par Emberson et al., 2017 et Calmels et al., 2011. Dans ce qui suit, nous allons développer les méthodes appliquées par ces auteurs afin d'éliminer l'effet des apports atmosphériques. En effet en utilisant la concentration du chlore (Cl^-) qui provient principalement des eaux de pluie (équation 4.4), nous pouvons estimer la contribution de cette dernière est comme suit :

$$Cl_{River}^- = Cl_{Pluie}^- \quad (4.4)$$

$$X_{cyclic} = Cl_{Echantillon}^- \times \frac{X_{pluie}}{Cl_{pluie}^-} \quad (4.5)$$

1- Bassins versants du sud-ouest des Alpes de la Nouvelle Zélande : nous avons utilisé la chimie des pluies collectées dans le bassin néo-zélandais MaiMai détaillée dans le tableau 4.6 (Verhoeven et al., 1987) afin de corriger des apports atmosphériques dans les bassins versants du sud-ouest de la Nouvelle Zélande (Emberson et al., 2017). Les apports atmosphériques sont évalués en moyenne à 4 % pour le K et de 5 % pour le Mg dans les différents types d'échantillons d'eau étudiés.

2- Bassin versant Liwu Taïwan : les apports atmosphériques dans ce bassin versant ont été estimés en utilisant la chimie des pluies collectées dans les hauteurs de Taroko Park à Piluchi en 2007 détaillée dans le tableau 4.7 (Calmels et al., 2011). Cependant, les

TABLE 4.6 – La composition chimique de la pluie pondérée au volume moyen sur le bassin MaiMai en $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Emberson et al., 2016; Verhoeven et al., 1987)

Bassin MaiMai	Cl^-	K^+	Mg^{+2}
$\mu\text{eq.l}^{-1}$	28	2	1.2

apports atmosphériques semblent avoir un impact très minime sur la chimie des solutés de la rivière du Liwu. La contribution de la pluie est estimée à 1.1% pour le Ca, 1.5% pour le Mg, 3.1% pour le K, 7.5% sur le SO_4 et négligeable pour le Na et Sr. Les précipitations contribuent d'environ 0.9 à 3.1% seulement aux solides totaux dissous dans le Liwu (Calmels et al., 2011). Par conséquent, nous avons choisi de négliger les apports atmosphériques en raison de leur impact très minime sur l'ensemble des concentrations éléments chimiques contenus dans le Liwu.

TABLE 4.7 – La composition chimique de la pluie échantillonnée à Liwu et à Piluchi en $\mu\text{mol/l}$ (Calmels et al., 2011)

Sample	Type	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
Rain 10/2007	Typhoon rainwater	1.04	0.74	0.52	4.30	1.54	1.60
Rain at Piluchi	Annual average	4.17	2.88	1.10	6.88	5.83	12.88

Chapitre 5

Les processus biologiques dans une zone critique : La signature isotopique du Mg dans les bassins versants du Sud-Ouest des Alpes (WSA) de Nouvelle Zélande (NZ)

L'étude des processus biologiques à l'échelle d'une zone critique est un sujet très largement débattu par la communauté scientifique (Bolou-Bi et al., 2012; Uhlig et al., 2018). La zone critique est définie comme le foyer des interactions biogéochimiques sous l'effet des facteurs climatiques et tectoniques. Dans ce chapitre, nous allons étudier le cycle biogéochimique du Mg dans les bassins versants du Sud ouest des Alpes (WSA) Néo-zélandaises (NZ) dans le contexte d'une érosion physique intense. L'utilisation des isotopes stables du Mg s'est avérée un traceur efficace des processus biogéochimiques à l'échelle d'un zone critique tels que les bassins versants du sud ouest des Alpes Néo-zélandaises (Tipper et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2012; Opfergelt et al., 2012; Chapela et

al., 2017; Uhlig et al., 2018).

Le Mg est essentiel aux processus biogéochimiques à l'échelle d'une ZC, il représente à la fois un nutriment important pour les plantes et un élément constitutif des roches carbonatées et silicatées. Les isotopes stables du Mg (24, 25 et 26) sont fractionnés durant les processus d'altération chimique des roches (Teng et al., 2010; Pogge Von Strandmann et al., 2012; Liu et al., 2014) et le pompage biologique des nutriments (Black et al., 2008; Bolou-Bi et al., 2010, 2012; Tipper et al., 2010, 2012b). Un pompage préférentiel des isotopes lourds du Mg a été rapporté lors des processus de précipitation des minéraux secondaires argileux mais aussi lors du pompage biologique des plantes (Wimpenny et al., 2010; Bolou-Bi et al., 2010). À l'inverse, les isotopes légers du Mg sont captés lors de la formation des minéraux carbonatés (Galy et al., 2002; Mavromatis et al., 2017).

Le but principal de cette étude est de contraindre l'importance des processus biologiques sur le cycle biogéochimique du Mg en utilisant la signature chimique élémentaire et isotopique des échantillons d'eau collectés à l'échelle des différents bassins versants du WSA. Différents échantillons d'eau ont été collectés comme suit :

1- Les eaux des grandes rivières du sud ouest des Alpes de la NZ qui drainent la faille centrale de la NZ. Les différentes rivières drainent des bassins versants d'une superficie > 100 km², soient les rivières Hokitika, Waitaha, Wanganui, Whataroa, Whaitangi, Taona, Calary, Jacobs, Paringa et Haast situées au WSA de la NZ.

2- Les eaux d'infiltration provenant des glissements de terrain d'un volume variant entre 1.5×10^3 et 3.18×10^5 m³ sont notés « Landslide Seepage » et proviennent des bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. L'âge des glissements de terrain est d'environ 10 ans dans Haremare Creek et de 1 an dans Gaunt Creek.

3- Les eaux d'infiltration non affectées par les glissements de terrain drainent une surface < 1 km². Ces échantillons proviennent des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek sont notés « Vegetated Stream ». L'échantillonnage des Vegetated Stream et Landslide Seepage sont illustrés dans la figure 5.1.



FIGURE 5.1 – Illustration des échantillonnages Landslide Seepage et Vegetated Stream dans les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek.

Par conséquent, trois types d'échantillons bien distincts ont été analysés : Les grandes rivières, les eaux d'infiltration provenant d'un glissement de terrain « Landslide Seepage » et les eaux de ruissellement de surface non affectées par le glissement de terrain « Vegetated Stream ». L'étude des glissements de terrain s'est portée sur deux localités, les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Les échantillons Landslide Seepage et Vegetated Stream ont été simultanément prélevés sur ses deux bassins versants. Afin de contraindre l'importance des processus biologiques sur le cycle biogéochimique du Mg, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la comparaison de la chimie élémentaire et isotopique des échantillons Landslide Seepage et Vegetated Stream.

La comparaison entre ces deux types d'échantillons nous permet d'évaluer l'impact des processus biologiques dans les deux bassins en limitant la variabilité lithologique (drainage d'une lithologie similaire).

Au niveau des glissements de terrain, une intense érosion physique est mise en place et la présence des plantes dans un tel contexte est quasi impossible, contrairement au Vegetated Stream (sans glissement de terrain). Lorsque l'érosion physique est restreinte, la végétation est très présente dans les deux bassins versants, impliquant un processus de pompage biologique beaucoup plus important dans les Vegetated Stream que dans les Landslide Seepage. Cependant, dans les zones de glissement de terrain (Landslide Seepage) la dégradation de la matière organique est plus importante, due à la forte érosion physique. La comparaison entre les deux zones nous permet d'évaluer l'importance des deux processus biologiques « prélèvement et biodégradation » sur le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Cependant, l'étude de la composition élémentaire et isotopique des grandes rivières drainant différents bassins du sud-ouest des Alpes Néo-zélandaises nous permet de mieux contraindre les processus biologiques et lithologiques associés qui contrôlent la chimie des rivières et par conséquent le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle de WSA de la Nouvelle Zélande.

Les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek sont caractérisés par d'importants glissements de terrain (Hovius et al., 1997 ; Korup et al., 2004). L'érosion physique est intensifiée par les fortes précipitations $\sim 12\text{m/an}$ (Henderson et al., 1999) et l'activité tectonique de l'île. La Nouvelle Zélande est caractérisée par une forte activité sismique avec un taux d'exhumation d'environ 9 ± 4 (mm/an) au niveau de la faille Alpine (Tippett and Kamp, 1993 ; Norris and Cooper, 2001 ; Little et al., 2005). Les glissements de terrain du WSA de la Nouvelle Zélande exhument de grandes quantités de roches fraîches érodés. Le substrat rocheux qui subit dans un premier temps une érosion physique par l'effet des glissements de terrain est stocké transitoirement en tas et subit alors l'altération chimique.

Cette altération rapide est contrôlée principalement par la dissolution des phases minérales les plus réactives comme la biotite et la calcite (Emberson et al., 2016a, 2017). En effet, Emberson et al., 2017 ont rapporté dans leur étude l'importance de l'effet combiné de la dissolution rapide des carbonates (calcite) et de la biotite sur la chimie des rivières du WSA de la NZ.

Les glissements de terrain intenses accentuent l'altération incongruente des minéraux labiles. Une forte corrélation existe entre le taux d'érosion physique et la vitesse d'altération chimique des roches (Gaillardet et al., 1999; Riebe et al., 2001; Millot et al., 2002; Jacobson and Blum, 2003; West et al., 2005, 2012; Li et al., 2014). Le taux d'érosion physique module la charge dissoute apportée par les roches en altération chimique (e.g. Hilley et al., 2010; Li et al., 2014). Dans le cas d'une faible érosion physique, nous apportons une faible quantité de matériel frais à l'altération (e.g. West et al., 2012). Cependant, lors d'une érosion intensive, la fraction de dissolution du matériel érodé est liée à la cinétique de dissolution des différents minéraux (Stallard et al., 1987; Dixon et al., 2012). L'étude d'Emberson et al., 2016a confirme ses observations à l'échelle des bassins versants du WSA de la NZ et montre que le processus d'altération chimique des roches peut être fortement influencée par l'âge et le volume des glissements de terrain. De plus, la cinétique de dissolution des minéraux silicatés et carbonatés à l'échelle des bassins versant du WSA est dominée par une dissolution incongruente et non à l'équilibre (Emberson et al., 2017).

L'étude d'Emberson et al., 2017 s'est portée sur la chimie des grandes rivières Néo-zélandaises et des eaux des Landslides Seepage et Vegetated Stream. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les échantillons qu'Emberson et ses collaborateurs avaient collectés dans le WSA de la Nouvelle Zélande. La composition chimique élémentaire de ces échantillons avait donc été préalablement mesurée et publiée (Emberson et al., 2016a et 2017).

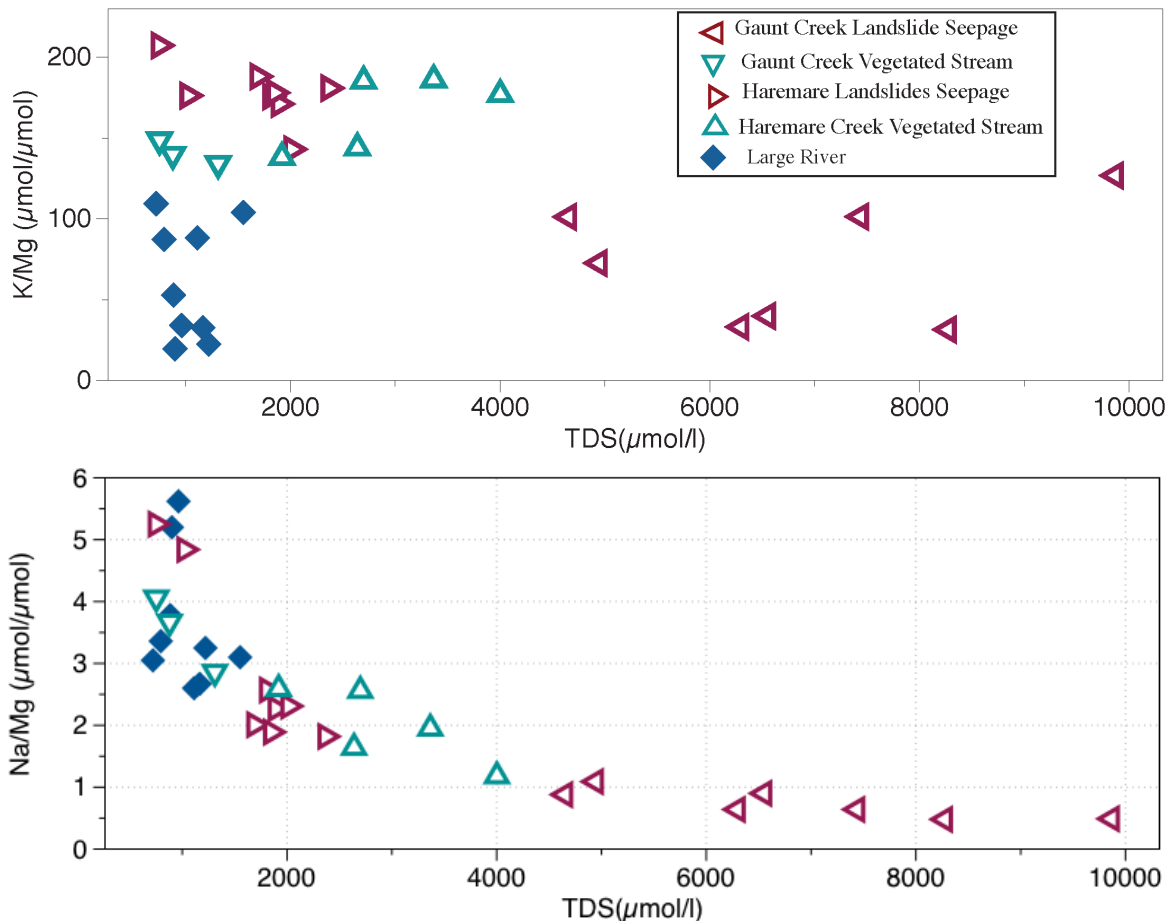


FIGURE 5.2 – Rapport K/Mg et Na/Mg en fonction de la charge totale dissoute (TDS) des différents échantillons étudiés. Données modifiées d’après Emberson et al., 2017.

Les échantillons collectés dans les grandes rivières ont une charge totale dissoute (TDS) variant entre 720 à 1550 $\mu\text{mol}/\text{l}$ dans les grandes rivières comme le montre la figure (5.2) et (5.3). Par ailleurs, les échantillons provenant des Landslide Seepage ont une charge dissoute différente : $\text{TDS}_{\text{Landslide-Haremare}} = 1920$ à 4002 $\mu\text{mol}/\text{l}$; $\text{TDS}_{\text{Landslide-Gaunt}} = 4651$ à 9867 $\mu\text{mol}/\text{l}$. Cette charge est moins importante dans les échantillons Vegetated Stream non impactés par les glissements de terrain ($\text{TDS}_{\text{Vegetated-Haremare}} = 750$ à 2369 $\mu\text{mol}/\text{l}$; $\text{TDS}_{\text{Vegetated-Gaunt}} = 752$ à 1311 $\mu\text{mol}/\text{l}$). Les concentrations des éléments dissous

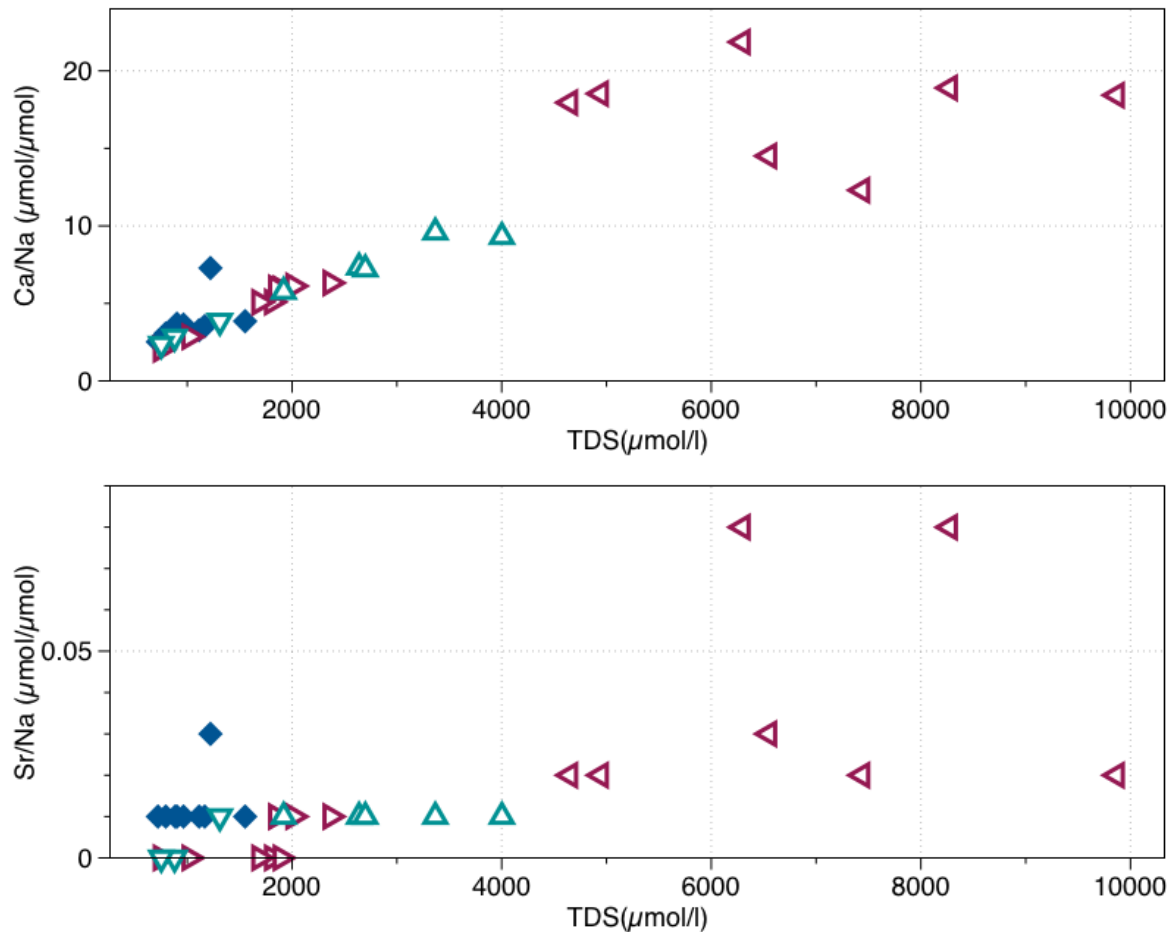


FIGURE 5.3 – Rapport Ca/Na et Sr/NA en fonction de la charge totale dissoute (TDS) des différents échantillons étudiés. Données modifiées d’après Emberson et al., 2017. (même légende que dans la figure 5.2).

majeurs Na, K, Mg, Ca, Si et Sr dans les échantillons de Landslide Seepage sont plus élevées que dans les échantillons de Vegetated Stream dans les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Le Ca^{+2} est le cation le plus abondant dans la majorité des échantillons étudiés, variant de 560 à 1084 $\mu\text{mol/l}$ dans les Landslide Seepage de Haremare Creek, de 1567 à 3461 $\mu\text{mol/l}$ dans les Landslide Seepage de Gaunt Creek et de 152 à 378 $\mu\text{mol/l}$ dans les grandes rivières. Les concentrations du K et Mg sont plus

importantes dans les échantillons de Landslide Seepage comparées à leurs concentrations dans les échantillons collectés dans les Vegetated Stream. Le K est en moyenne de $115 \pm 42 \mu\text{mol/l}$ dans Landslide Seepage de Haremare Creek et de $302 \pm 154 \mu\text{mol/l}$ dans Landslide Seepage de Gaunt Creek. Idem, la concentration moyenne du Mg dans les Landslide Seepage est de $60 \pm 24 \mu\text{mol/l}$ et $221 \pm 124 \mu\text{mol/l}$ dans Haremare Creek et Gaunt Creek respectivement.

La chimie élémentaire montre une forte concentration en Ca liée à la dissolution de la calcite métamorphique et hydrothermale (Jacobson et al., 2003 ; Chamberlain et al., 2005). L'altération chimique des roches carbonatées a un impact important sur la chimie des solutés du WSA (Jacobson and Blum, 2003 ; Jacobson et al., 2003 ; Moore et al., 2013) et représente une source principale des dépôts des glissements de terrain (Emberson et al., 2016a). Cependant, les fortes concentrations de K et Mg dans les Landslide Seepage peuvent être liés à différents processus : 1- la dissolution rapide des phases silicatées comme la biotite (Emberson et al., 2017); 2- la biodégradation de la matière organique qui est plus intense dans les zones des glissements de terrain (Calmels et al., 2011). De plus, la différence des concentrations du K et Mg entre les zones de glissement de terrain (plus importante) et les zones sans glissement de terrain peut être liée aux processus de pompage biologique des nutriments par les plantes. Une discrimination entre les processus biologiques et lithologiques est donc nécessaire afin de mieux comprendre la chimie des solutés dans les échantillons collectés dans le WSA.

5.1 Méthodes

Nous avons analysé les rapports isotopiques du Mg des 32 échantillons d'eau collectés dans les bassins versants du WSA de la Nouvelle Zélande. Les échantillons d'eau ont été acidifiés avec de l'acide HNO_3 (12N) avant de procéder à la séparation du Mg des autres éléments de la matrice (Ca, Na, K, Sr, ... Etc.) par chromatographie (solide/liquide)

en utilisant une résine échangeuse d'ions *Biorad AG50-X12* afin d'obtenir une solution mono élémentaire de Mg. Les isotopes stables du Mg ont été analysés par le spectromètre de masse MC ICP-MS *Neptune plus* au CRPG Nancy en utilisant la méthode du standard bracketing (Galy et al., 2001). Cette méthode consiste à faire une mesure du standard (DSM3) – une mesure de l'échantillon – une mesure du standard (DSM3). Le $\delta^x\text{Mg}$ de l'échantillon est calculé d'après l'équation (5.1).

$$\delta^x\text{Mg}_{\text{DSM3}}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{{}^x\text{Mg}}{24\text{Mg}}\right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{{}^x\text{Mg}}{24\text{Mg}}\right)_{\text{DSM3}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (5.1)$$

x= 25 ou 26

5.2 Résultats :

La composition isotopique ($\delta^{26}\text{Mg}$) des échantillons analysés varie de $-1.257 \pm 0.05\text{‰}$ à $-0.714 \pm 0.05\text{‰}$. La composition isotopique moyenne dans les grandes rivières $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Rivers}}$ est de $-0.911 \pm 0.09\text{‰}$. Cette composition est similaire à la composition isotopique des eaux de rivière déjà rapportée dans la littérature (Tipper et al., 2006 and 2008 ; Brenot et et al., 2008 ; Strandmann et al., 2008 ; Sin-Woo et al., 2013 ; Opfergelt et al., 2014 ; Zhang et al., 2018). Dans le bassin Haremare Creek, la composition isotopique moyenne dans les Landslide Seepage est légèrement différente de la composition moyenne des Vegetated Stream : $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Landslide-Haremare}} = -1.043 \pm 0.16\text{‰}$ comparé au $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Haremare}} = -0.944 \pm 0.11\text{‰}$. Cependant dans le bassin Gaunt Creek, la signature isotopique moyenne est moins marquée : $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Landslide-Gaunt}} = -1.179 \pm 0.09\text{‰}$ comparé au $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Gaunt}} = -1.169 \pm 0.12\text{‰}$. La différence entre la composition isotopique des eaux de Landslide Seepage et Vegetated Stream (avec et sans glissement de terrain) est subtile dans les deux bassins versants avec une différence (notée $\Delta^{26}\text{Mg}$) plus marquée dans Haremare Creek $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Landslide}}^{\text{Haremare}} = -0.098\text{‰}$ que

dans Gaunt Creek $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Landslide}}^{\text{Gaunt}} = +0.01\text{‰}$. Cependant, les eaux drainant les zones de Vegetated Stream (non affectées par le glissement de terrain) sont plus enrichies en isotope léger que les zones de Landslide Seepage (affectées par le glissement de terrain) dans le bassin versant Haremare Creek.

5.3 Discussion

L'interaction des processus biogéochimiques peut jouer un rôle important sur la chimie élémentaire et la signature isotopique du Mg à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek mais aussi à l'échelle des grands bassins versants du sud ouest des Alpes Néo-zélandaises. Afin de contraindre l'importance des différents processus biologiques et lithologiques, nous avons procédé à la modélisation de chaque processus soit : la dégradation de la matière organique, le prélèvement racinaire des plantes et l'altération rapide des phases minérales réactives. La modélisation des processus biologiques (minéralisation de la matière organique et prélèvement racinaire des plantes) peut être discutée plus facilement en utilisant la comparaison entre les Landslide Seepage et les Vegetated Stream dans les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek en limitant la variabilité minéralogique. Par ailleurs, la modélisation des processus d'altération rapide peut être modélisée sur l'ensemble des bassins versants du WSA de la NZ.

Les différents modèles sont basés sur l'utilisation de la composition isotopique du Mg mesurée dans les bassins versants. Cet outil isotopique est corrélé avec le rapport K/Mg ($\mu\text{mol/l}$) mesuré dans les différents échantillons. En effet, le K et le Mg sont des nutriments essentiels pour les plantes (Raven et al., 2007) et jouent des rôles clés dans le fonctionnement de leur cycle interne (Zhong et al., 1993; Tuma et al., 2004). L'étude des processus biologiques montre une corrélation positive entre le rapport K/Mg et le

$\delta^{26}\text{Mg}$ des plantes (Bolou-Bi et al., 2010). Les processus de pompage biologique sont associés à un fort pompage des nutriments comme le K et le Mg (Bolou-Bi et al., 2010) et plus préférentiellement l'isotope lourd du Mg (^{26}Mg) (Kitagawa et al., 2007 ; Black et al., 2008 ; Bolou-Bi et al., 2010). Cependant, les processus de biodégradation de la matière organique ont tendance à plus enrichir les eaux en K et Mg (e.g. Zakharova et al., 2007) et en isotope lourd de Mg (Bolou-Bi et al., 2010).

Par ailleurs, d'autres sources de K et de Mg dans le WSA ont été rapportées par Emberson et al., 2017. La dissolution rapide et incongruente des phases minérales silicatées comme la biotite représente une source potentielle de K et de Mg dissous dans le contexte érosif du WSA de la NZ. Afin de distinguer les processus biologiques et lithologiques qui peuvent influencer la composition isotopique du Mg dans les bassins versants des Alpes Néo-zélandaises, nous avons modélisé les trois différents processus qui peuvent fractionner les isotopes stables du Mg.

5.3.1 Les processus biologiques

L'étude des processus biologiques se porte principalement sur les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. En effet, la comparaison entre la chimie des échantillons des Landslide Seepage et Vegetated Stream provenant de Haremare Creek et Gaunt Creek, nous permet d'évaluer l'effet des processus de pompage biologique et de la dégradation de la matière organique en limitant les contraintes de la variabilité minéralogique à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. La comparaison est représentée par la différence entre : 1- $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Landslide-Seepage}}$ et $\text{K/Mg}_{\text{Landslide-Seepage}}$ qui caractérisent des zones affectées par les glissements de terrain avec une biodégradation de la matière organique importante et sans prélèvement racinaire et 2- $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Stream}}$ et $\text{K/Mg}_{\text{Vegetated-Stream}}$ qui caractérisent des zones non affectées par les glissements de terrain avec une minéralisation de la matière organique

limitée et avec un prélèvement racinaire important. La modélisation des processus biologiques dans les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek supporte les hypothèses ci-dessous basées essentiellement sur les observations de terrain :

1. Une absence quasi totale des plantes et de la végétation dans les zones affectées par les glissements de terrain, impliquant une activité biologique de pompage très limitée, voir inexistante dans les Landslide Seepage.
2. Une dégradation de la matière organique importante dans les zones de Landslide Seepage sous l'effet de l'érosion physique importante comparée aux zones des Vegetated Stream.

Modélisation de la dégradation de la matière organique

Les observations de terrain rapportées par Emberson et al., 2016a montrent que la dégradation de la matière organique est dominante dans les zones de Landslide Seepage. La destruction de la matière organique est accentuée par l'érosion physique et le charriage des masses de terre en mouvement. Le Mg et le K représentent des nutriments essentiels pour les plantes. Lors de la dissolution de la matière organique, les éléments nutritifs sont libérés et peuvent représenter des sources importantes des éléments dissous (e.g. Zakharova et al., 2007).

Nous avons modélisé les effets de la dégradation de la matière organique sur la biogéochimie du Mg dans les bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek respectivement. Ce modèle est basé sur l'hypothèse d'une forte minéralisation de la matière organique dans les Landslide Seepage. De ce fait, nous considérons que les échantillons collectés dans les Vegetated Stream ne sont pas impactés par les processus de minéralisation de la matière organique. Par conséquent, la différence entre les signatures isotopiques $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Landslide-Seepage}}$ et $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Vegetated-Stream}}$ peut être expliquée en ajoutant

une source supplémentaire aux Vegetated Stream provenant de la dégradation de la matière organique comme le montre l'équation (5.2).

$$\delta^{26}\text{Mg}_{Dissolved} = \delta^{26}\text{Mg}_{Litter} \times f_{Litter}^{Mg} + \delta^{26}\text{Mg}_{Stream} \times (1 - f_{Litter}^{Mg}) \quad (5.2)$$

$$f_{Litter}^{Mg} = \frac{[\text{Mg}]_{litter}}{[\text{Mg}]_{dissous}} \quad (5.3)$$

$[\text{Mg}]_{Litter}$: représente la concentration du Mg dans la litière. f_{Litter}^{Mg} : représente la fraction de Mg provenant de la litière.

$$\text{Mg}_{Dissolved} = \text{Mg}_{Litter} \times f_{Litter}^{Mg} + \text{Mg}_{Stream} (1 - f_{Litter}^{Mg}) \quad (5.4)$$

Dans ce modèle nous avons utilisé $\delta^{26}\text{Mg}_{Litter} = -1\text{‰}$, -0.5‰ et $+0.3\text{‰}$ (Bolou-Bi et al., 2010; Kimming et al., 2018) et un rapport $\text{K}/\text{Mg}_{Litter} = 6.49$ (Broadley et al., 2003). Dans la figure 5.4 les courbes vertes montrent le mélange de la litière en dégradation et les eaux de Vegetated Stream dans Haremare Creek et Gaunt Creek respectivement.

Si le processus de dégradation de la matière organique avait un effet dominant sur le $\delta^{26}\text{Mg}_{Landslide-Seepage}$, les eaux des Landslide Seepage aurait un rapport K/Mg et un $\delta^{26}\text{Mg}$ plus élevé, comme le prédit le modèle de mélange de la figure (5.4). Contrairement, les observations montrent que les eaux des Landslides Seepage sont plus enrichies en isotope léger ^{24}Mg comparées aux Vegetated Stream dans Gaunt Creek. Cependant, cette différence est moins importante dans Haremare Creek. En conclusion, la modélisation des processus de dégradation de la matière organique montre que ce processus n'est pas dominant sur la signature isotopique de Mg à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek.

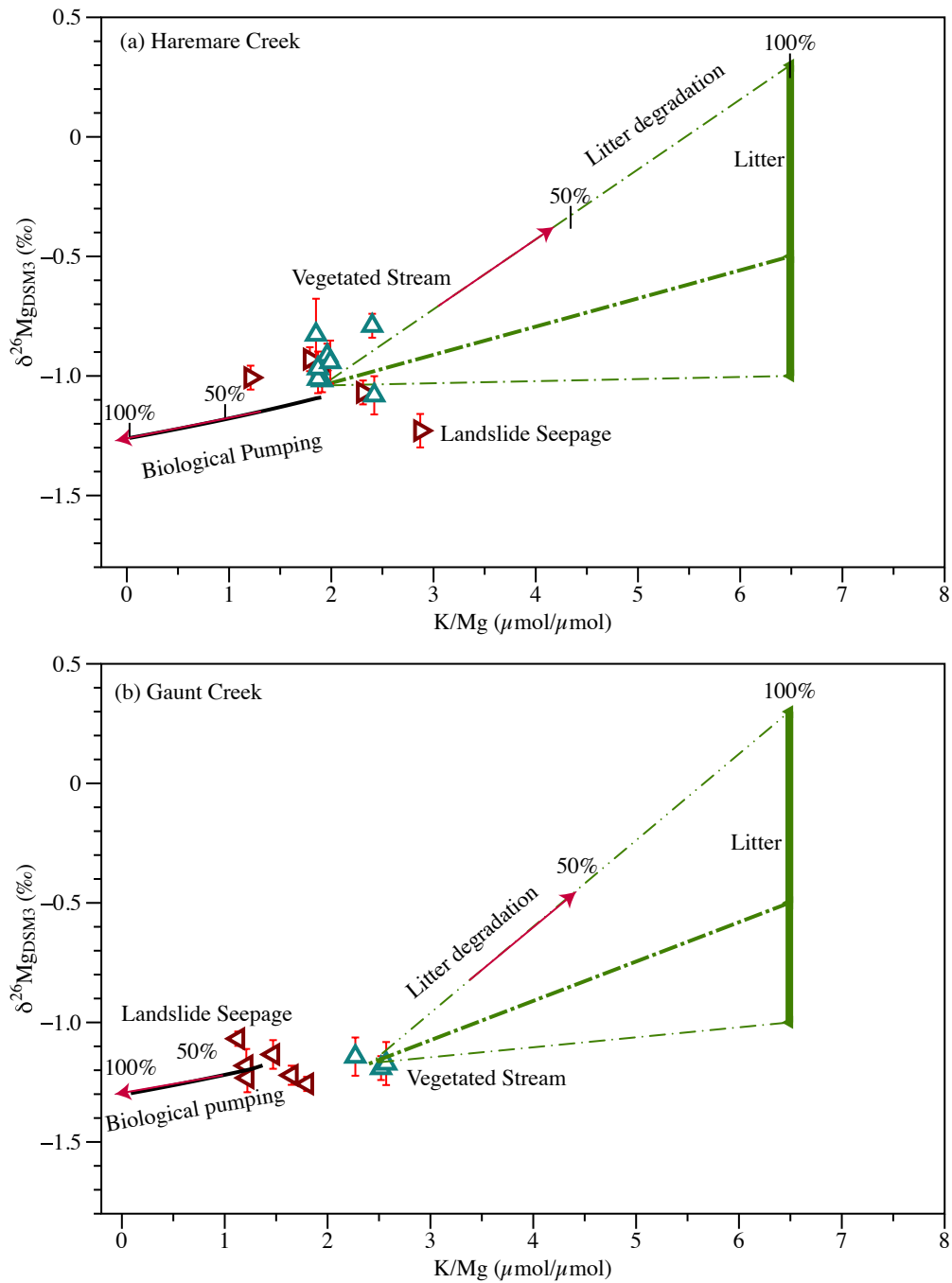


FIGURE 5.4 – Modélisation des processus biologiques dans le bassin versant Haremare Creek et Gaunt Creek.

Le prélèvement racinaire des plantes

Le prélèvement racinaire des plantes à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek est présent dans les zones de Vegetated Stream et quasi inexistant dans les zones de Landslide Seepage. Afin d'étudier l'importance du processus de prélèvement racinaire des plantes sur la biogéochimie du Mg, nous avons modélisé les effets du prélèvement racinaire sur le rapport $K/Mg_{Vegetated-Stream}$ et $\delta^{26}Mg_{Vegetated-Stream}$ en considérant la géométrie du glissement de terrain comme étant un système fermé et à l'équilibre et sans prélèvement racinaire initial. L'absorption des ions Mg^{2+} par les racines introduit un fractionnement isotopique de l'ordre de 0.5 ‰ ce qui correspond à un facteur de fractionnement $\alpha^{Mg}=1.0005$ (Black et al., 2008 ; Bolou-Bi et al., 2010). Ceci implique une absorption préférentielle des isotopes lourds du Mg. Nous avons utilisé le rapport $K_d = K/Mg_{plantes}$ caractéristique des plantes afin de mieux contraindre l'absorption du Mg et du K sur les deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek comme le montre les équations suivantes :

$$Mg_{mix} = Mg_{LandslideSeepage} \times f^{(K_d-1)} \quad (5.5)$$

Mg_{mix} : représente l'évolution de la concentration du Mg dans les Landslide Seepage.

f : représente la fraction de Mg prélevée par les plantes et elle est définie comme suit :

$$0\% \leq f \leq 100\%.$$

$$K_{mix} = K_{LandslideSeepage} + K_d \times (Mg_{LandslideSeepage} - Mg_{mix}) \quad (5.6)$$

K_{mix} : représente l'évolution de la concentration du K dans les Landslide Seepage.

$$\delta^{26}Mg_{mix} = \delta^{26}Mg_{LandslideSeepage} + (1000 \times f_{Mg}^{(\alpha-1)} - 1) \quad (5.7)$$

$\delta^{26}Mg_{mix}$: représente l'évolution de la composition isotopique du Mg dans les Landslide Seepage.

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{Mg} = \frac{Mg_{Landslide\ Seepage}}{Mg_{mix}} \\ K_d = \frac{K_{Plantes}}{Mg_{Plantes}} \end{array} \right. \quad (5.8)$$

Lors du prélèvement racinaire le $\delta^{26}Mg$ et le rapport K/Mg en solution auront tendance à baisser comme le montre la courbe noire dans la figure (5.4) qui montre la modélisation des effets du prélèvement des nutriments dans les eaux de Landslide Seepage de Haremare Creek et Gaunt Creek. Dans ce modèle, le processus de pompage est caractérisé par un fractionnement isotopique de Mg $\alpha^{Mg} = 1.0005$ et un rapport $K/Mg_{Plantes} = 6.5$. En ajoutant un puits supplémentaire tel que le prélèvement racinaire, la composition isotopique et élémentaire des Landslide Seepage doit se rapprocher de celle des Vegetated Stream surtout sur le bassin versant Gaunt Creek où la différence entre $\delta^{26}Mg_{Landslide-Seepage}$ et $\delta^{26}Mg_{Vegetated-Stream}$ est plus marquée.

La comparaison des données disponibles des Landslides Seepage et des Vegetated Stream avec la modélisation des processus biologiques, la dissolution de la matière organique (en courbe verte) et le prélèvement racinaire des plantes (en courbe noire) (figure 5.4), montrent un impact très minimal des processus biologiques sur la chimie des eaux des Landslide Seepage et Vegetated Stream à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. De plus, la différence de la composition des eaux entre Landslide Seepage et Vegetated Stream à Gaunt Creek, qui est plus marquée, ne peut être expliquée par les processus de prélèvement biologique. La discussion de l'impact des processus de dégradation de la matière organique et du prélèvement biologique sur la chimie des eaux est plus compliquée due aux effets du pseudo équilibre entre ses deux processus comme le montrent les modélisations dans la figure 5.4. En effet, un recyclage rapide des nutriments provenant de la minéralisation de la matière organique par les plantes (prélèvement racinaire) peut créer un pseudo équilibre entre les deux

processus biologiques. Les processus biologiques auront un effet très minimal sur le cycle biogéochimique du K et Mg à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Par conséquent, il existe d'autres processus qui dominent le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek.

5.3.2 L'effet de la dissolution rapide de la biotite

L'altération rapide des phases minérales silicatées comme la biotite a un impact important sur les teneurs de K et de Mg dissous dans les rivières du WSA de la NZ (Emberson et al., 2017). De ce fait, nous considérons un troisième modèle basé sur la dissolution incongruente de la biotite à l'échelle des bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek mais aussi à l'échelle des grandes rivières drainant les bassins du WSA. L'altération incongruente de la biotite est accentuée par l'érosion physique au niveau des zones des Landslide Seepage (Emberson et al., 2018). L'altération incongruente par définition implique la mise en solution rapide de certains éléments chimiques par rapport à d'autres, cas du K^+ et Mg^{2+} dans notre étude.

Dans ce troisième modèle, nous introduisons le facteur $K_d^{K/Mg}$ qui est défini comme étant le rapport entre la quantité de K et de Mg provenant de la dissolution incongruente de la biotite au cours du temps. En effet, la composition chimique de la biotite ($K_{0.79}(Mg_{0.83}Fe_{1.03}^{II}Fe_{0.19}^{III}Al_{0.58})(Si_{3.17}Al_{0.67}Fe_{0.16}^{III})O_{10}(OH)_2$) montre un rapport initial $K/Mg_{Biotite} = 0.95$ (Malstrom et al., 1996 et 1997) avec une signature isotopique $\delta^{26}Mg_{Biotite} = -0.3 \pm 0.25 \text{ ‰}$ (Tipper et al., 2006b). Le rapport K/Mg dissous évolue dans les eaux de Landslide Seepage en fonction du facteur $K_d^{K/Mg}$ lié à la dynamique de dissolution de la biotite. Le rapport K/Mg va donc progressivement augmenter en fonction de l'altération chimique de la biotite. Le Mg dissous quant à lui est fractionné avec un

facteur de fractionnement α^{Mg} comme le montre les équations suivantes :

$$K_{stream} = K_{biotite} \times f^{K_d^K} \quad (5.9)$$

$$Mg_{stream} = Mg_{biotite} \times f^{K_d^{Mg}} \quad (5.10)$$

f représente la fraction de Mg et de K provenant de la dissolution de la biotite et elle est définie comme suit : $0\% \leq f \leq 100\%$.

$$\delta^{26}Mg_{Stream} = \delta^{26}Mg_{biotite} + (1000 \times f^{(\alpha^{Mg}-1)} - 1) \quad (5.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{Mg} = \frac{Mg_{biotite}}{Mg_{mix}} \\ K_d^{K/Mg} = \frac{K_d^K}{K_d^{Mg}} \end{array} \right. \quad (5.12)$$

Dans les équations précédentes, la désignation Stream représente la composition élémentaire et isotopique moyenne des Landslide Seepage de l'ensemble Haremare Creek et Gaunt Creek. Dans ce modèle, la composition isotopique de l'eau résiduelle lors de l'altération de la biotite dépend fortement des facteurs de fractionnement α^{Mg} et des facteurs de partage K_d^K et K_d^{Mg} . Ces paramètres représentent des facteurs clés pour évaluer l'impact de ce processus lithologique sur la signature isotopique du Mg au WSA de la NZ. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la dynamique de fractionnement du Mg lors de la dissolution de la biotite afin d'évaluer le facteur de fractionnement α^{Mg} . Pour ce faire, nous calculons le facteur de fractionnement β^{Mg} qui représente la pente du graphique $\delta^{26}Mg'$ en fonction de $\delta^{25}Mg'$ (Young et al., 2002) comme le montre la figure (5.5).

L'utilisation des mesures des compositions isotopiques des échantillons de Landslide Seepage provenant du bassin versant Haremare Creek nous ont permit d'étudier la

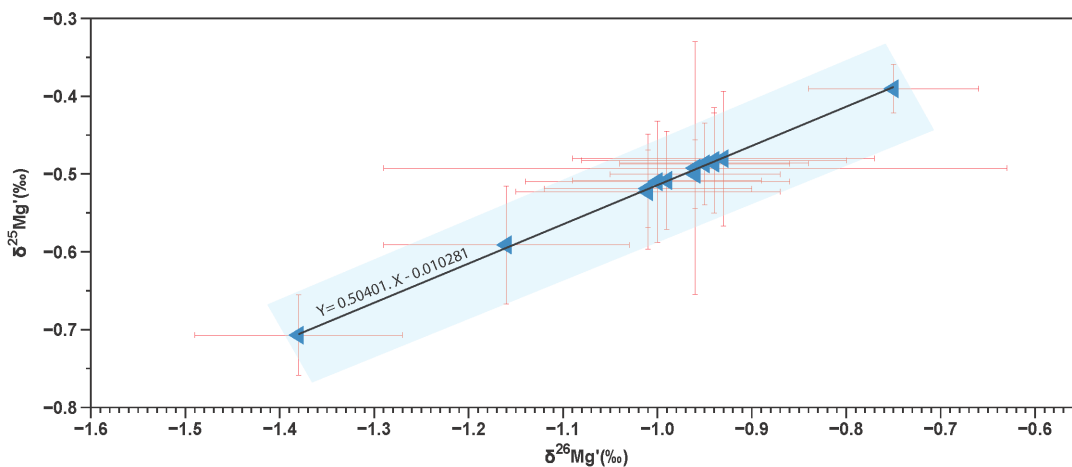


FIGURE 5.5 – Dynamique de fractionnement des isotopes stables du Mg en utilisant $\delta^{26}\text{Mg}$ ' et $\delta^{25}\text{Mg}$ ' des Landslide Seepage de Haremare Creek afin de calculer le facteur de fractionnement $\beta = 0.504$ en utilisant la méthode de Young et al., 2002.

dynamique de fractionnement du Mg dans le contexte de l'érosion physique intense du WSA de la NZ. Ceci dit, ce facteur est plus difficile à calculer dans le bassin Gaunt Creek, due à la faible variation du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Landslide-Gaunt}}$ des échantillons des Landslides Seepage de Gaunt Creek. Cette tendance est probablement due à l'âge du glissement de terrain dans le bassin Haremare Creek ≥ 10 ans qui est supérieur à l'âge du glissement de terrain dans Gaunt Creek ~ 1 an. Un calcul plus précis en utilisant le logiciel *Isoplot* a été utilisé afin d'estimer les incertitudes sur le calcul du facteur de fractionnement β comme le montre la figure (5.6). La valeur de β^{Mg} obtenue pour Gaunt Creek est la même que celle obtenue pour Haremare Creek, 0.504.

Par conséquent, nous pouvons utiliser dans notre modèle de dissolution incongruente de la biotite, le facteur $\alpha^{\text{Mg}} = 1.0004$ afin d'évaluer l'impact de ce processus sur la chimie du K et Mg dissous. De plus, une étude de Malstrom et al., 1996 montre que $K_d^{\text{K/Mg}}$ varie entre 0.1 et 0.5 lors de la dissolution rapide de la biotite ¹. Une valeur moyenne de $K_d^{\text{K/Mg}} =$

1. Valeurs $K_d^{\text{K/Mg}}$ mesurés en laboratoire à pH neutre= 6.8 et une température = 25° et pression = 1 atm.

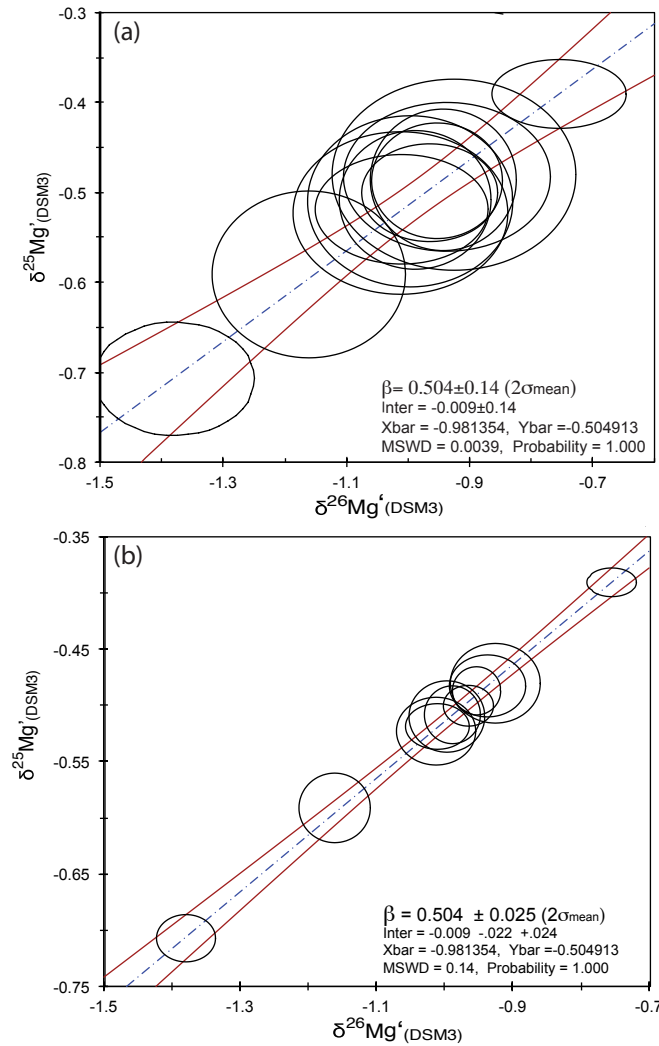


FIGURE 5.6 – Graphique du $\delta^{26}\text{Mg}'$ en fonction de $\delta^{25}\text{Mg}'$ afin de calculer le facteur de fractionnement β . La différence entre (a) et (b) est la taille des barres d'erreurs qui sont plus petites dans (b). Les erreurs considérées n'affectent pas la valeur de β mais influence son incertitude.

0.3 a été utilisée dans le modèle. Le $K_d^{K/Mg}$ est défini dans l'équation (5.13).

$$K_d^{K/Mg} = \frac{K_d^K}{K_d^{Mg}} \quad (5.13)$$

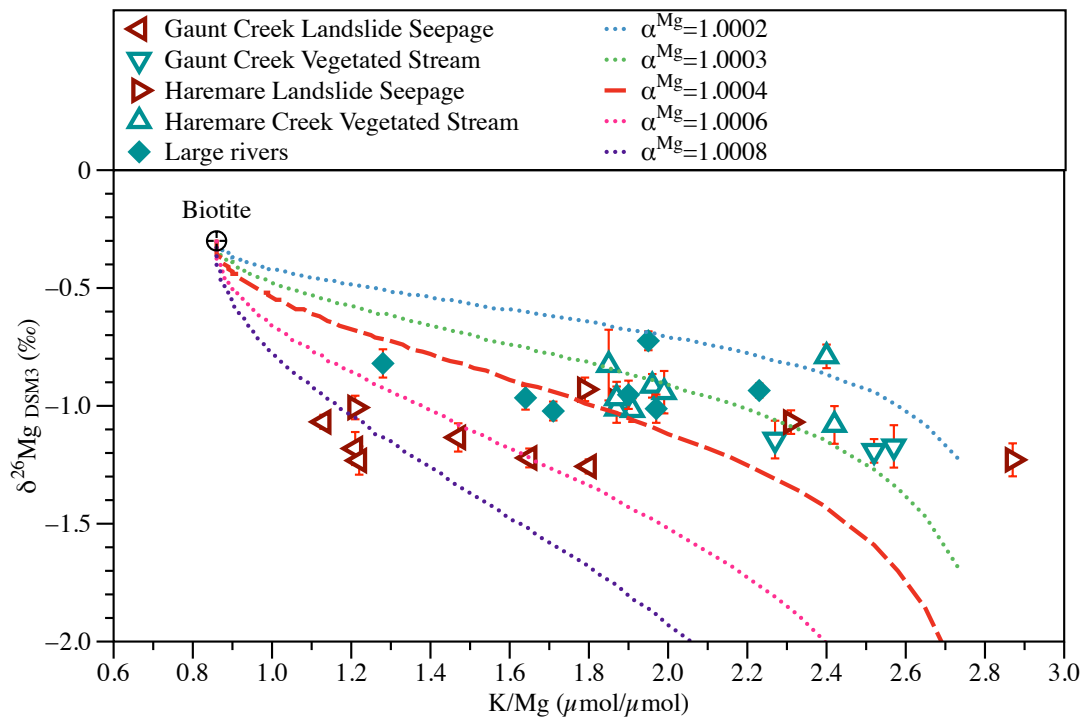


FIGURE 5.7 – Modélisation du fractionnement isotopique du Mg lors de la dissolution rapide de la biotite avec des facteurs de fractionnement variables α^{Mg} comme le montre la légende du graphique dans le but de couvrir le domaine d'incertitude de α^{Mg} . $K_d^{K/Mg} = 0.3$.

La dissolution rapide de la biotite semble être cohérente avec la chimie des différents échantillons rapportés dans le WSA. En effet, la composition isotopique du Mg dans la majorité des échantillons de Landslide Seepage est cohérente avec un facteur de fractionnement α^{Mg} compris entre 1.0006 et 1.0008. Les échantillons provenant des vegetated Stream ont une composition chimique plus proche de celle des grandes rivières et peuvent être expliqués par une altération chimique de la biotite avec un faible facteur de fractionnement, α^{Mg} prend des valeurs entre 1.0002 et 1.0004. Par conséquent, ce modèle supporte l'hypothèse d'un fractionnement isotopique différent entre les Landslide Seepage et les autres échantillons de Vegetated Stream et des grandes rivières comme le montre la figure (5.8).

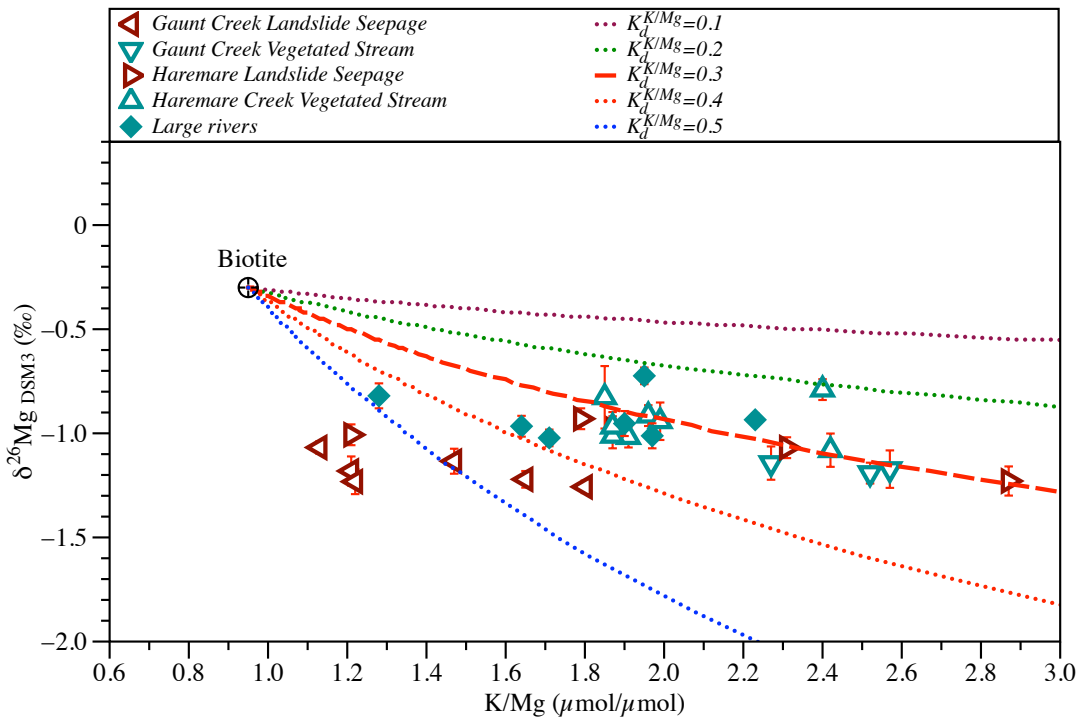


FIGURE 5.8 – Modélisation de l'évolution isotopique du Mg lors de la dissolution rapide de la biotite avec différents facteurs de partage $K_d^{K/Mg}$ et un facteur de fractionnement constant $\alpha^{Mg} = 1.0004$.

Dans cette seconde partie nous discuterons de l'importance de la valeur du $K_d^{K/Mg}$ sur la modélisation de la dissolution incongruente de la biotite à l'échelle des bassins versants du WSA de la NZ. Ce facteur est essentiel pour modéliser l'effet de la dissolution rapide et incongruente caractéristique du contexte érosif du WSA. Dans la figure (5.8), nous avons testé les valeurs de $K_d^{K/Mg}$ variant entre 0.1 et 0.5 en fixant $\alpha^{Mg} = 1.0004$. La valeur moyenne de $K_d^{K/Mg} = 0.3$ semble plus cohérente avec la composition chimique rapportée dans les Vegetated Stream et les grandes rivières du WSA. Tandis que la composition chimique et isotopique des Landslide Seepage est plus cohérente avec un facteur $K_d^{K/Mg}$ élevé (égale à 0.5).

Les deux modèles précédents (figure 5.7 et 5.8) montrent que la dissolution rapide de la biotite a un effet important sur la chimie des solutés du WSA. Ces modèles supportent l'hypothèse d'une dissolution plus rapide de la biotite dans les zones affectées par les glissements de terrain comparées aux zones non affectées. Dans la figure 5.7 et 5.8 la différence entre les échantillons des Landslide Seepage et Vegetated Stream et les grandes rivières peut être expliquée par des vitesses de dissolution différentes ($K_d^{K/Mg}$ plus élevé à l'échelle des Landslide Seepage) ou avec un fractionnement de Mg plus important que dans les Vegetated Stream et les grandes rivières.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact des processus biogéochimiques sur la chimie du Mg dans les bassins versants du WSA de la NZ dans le contexte d'une érosion physique intense. Cette étude est basée sur l'utilisation des isotopes stables du Mg comme traceur des processus biologiques et lithologiques. La composition chimique des échantillons de Landslide Seepage affectés par les glissements de terrain se distingue de celle des Vegetated Stream non affectés par les glissements de terrain et les grandes rivières. Tandis que la chimie des Vegetated Stream est plus proche de celles des grandes rivières.

La modélisation des processus biologiques de prélèvement racinaire et de la minéralisation de la matière organique montre un effet très limité des processus biologiques sur le Mg dissous à l'échelle des bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Par ailleurs, la modélisation des processus lithologiques telle que la dissolution rapide et incongruente de la biotite semble avoir un impact important sur la chimie de Mg et de K dissous. Ce modèle s'appuie sur le fractionnement cinétique des isotopes stables du Mg avec un facteur de fractionnement α^{Mg} et une dissolution incongruente caractérisée par un facteur de partage $K_d^{K/Mg}$. Ce dernier modèle supporte l'hypothèse d'une cinétique

différente de dissolution de la biotite dans les zones affectées par les glissements de terrain comparées aux zones non affectées par les glissements de terrain. Cette cinétique est caractérisée par les deux paramètres α^{Mg} et $K_d^{K/Mg}$ qui sont plus élevés dans les zones de Landslide Seepage. La composition chimique des Landslide Seepage est cohérente avec un facteur $K_d^{K/Mg}$ plus élevé que dans les Vegetated Stream et les grandes rivières. Ce qui implique une plus forte incongruence de l'altération de la biotite à l'échelle des glissements de terrain.

Chapitre 6

Cycle Biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu : couplage d'une approche hydrologique et isotopique

6.1 Introduction

Le bassin versant Liwu est situé au Nord Est de Taïwan. La rivière Liwu draine 435 km² de terrain abrupt du flanc Est de la chaîne centrale de Taïwan et se déverse dans l'océan Pacifique, avec un débit moyen de ruissellement spécifique de 2.4 m/yr. La décharge horaire varie de 6 m³/s à un maximum de 3760 m³/s. Le bassin est situé dans le parc national Taroko à Taïwan et il est en grande partie couvert d'une dense forêt tropicale. Par son relief, les typhons fréquents et son faible taux d'anthropisation, le bassin Liwu offre un excellent cadre pour les études des phénomènes d'altération chimique des roches. Les pentes abruptes donne lieu à une érosion rapide des sols et une altération chimique des roches importante. Le bassin versant du Liwu représente un cas idéal pour l'étude du cycle biogéochimique du Mg à l'échelle d'une grande zone critique (\simeq une centaine de kilomètre). La description détaillée de ce site d'étude est présentée dans le

chapitre 3.

L'étude de la composition chimique de la rivière du Liwu a mis en évidence un contrôle hydrologique par le mélange de trois sources d'eau (figure 6.1). Ces sources sont caractérisées par des chimies différentes et constantes : une circulation de surface nommée Rapid Surface Runoff (**RSR**), une circulation moins rapide nommée Slow Surface Runoff (**SSR**) et enfin une circulation profonde appelée Deep Ground Water (**DG**) (Calmels et al., 2011). Afin d'étudier le cycle biogéochimique dans cette zone critique, il est important de prendre en compte le modèle hydrologique du bassin versant décrit dans la figure (6.1).

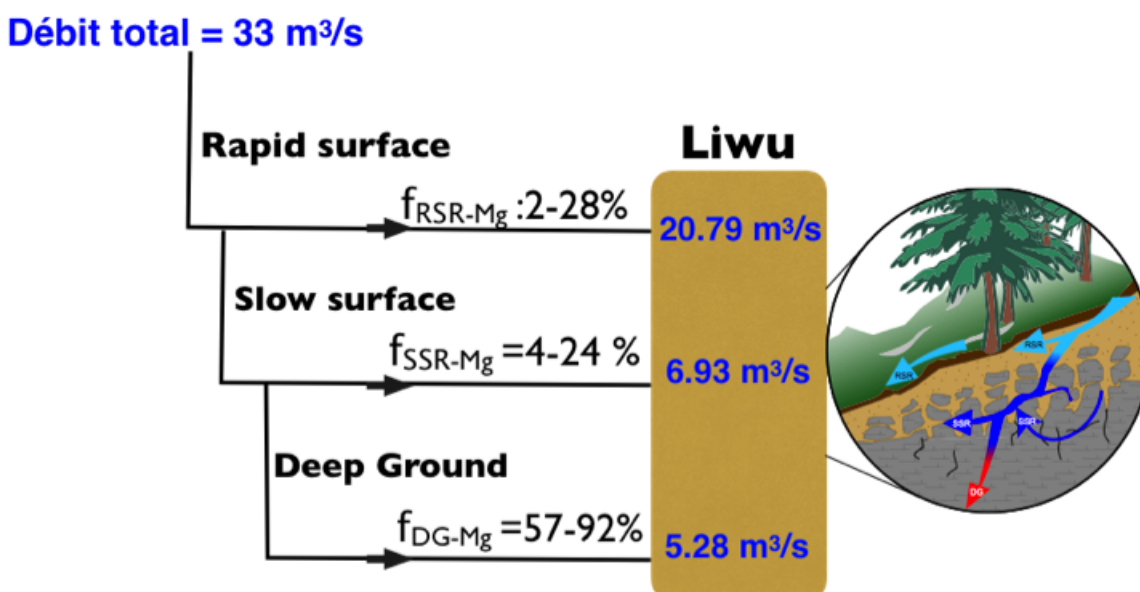


FIGURE 6.1 – Le modèle hydrologique de la rivière Liwu modifié d'après Calmels et al., 2011. f_{RSRMg} , f_{SSRMg} et f_{DGMg} représentent les fractions de contribution de chaque pôle de mélange RSR, SSR et DG respectivement au flux de Mg total de la rivière du Liwu. La circulation DG contribue en moyenne de $\sim 74.5\%$ du flux de Mg total dissous dans le Liwu. Les chiffres en bleu représentent le débit de contribution en eau des différentes circulations.

f_j représente la fraction de chaque circulation dans la circulation totale comme le montre les équations suivantes (Calmels et al., 2011).

$$\Phi_{Liwu} = \Phi_{RSR} + \Phi_{SSR} + \Phi_{DG} \quad (6.1)$$

$$[X]_{Liwu}^i = [X]_{RSR}^i \times f_{RSR} + [X]_{SSR}^i \times f_{SSR} + [X]_{DG}^i \times f_{DG} \quad (6.2)$$

$$f_{RSR} + f_{SSR} + f_{DG} = 1 \quad (6.3)$$

Le flux Φ_j représente un flux volumique (m^3/s) de la source j et $[X]_j^i$ représente la concentration de l'élément i en $\mu mol/l$ dans la source j qui représente la rivière, RSR, SSR et DG. La fraction de contribution f_j^{Mg} est défini comme suit :

$$f_{RSR}^{Mg} = \frac{[X]_{RSR}^{Mg} \times f_{RSR}}{[X]_{Liwu}^{Mg}}$$

$$f_{RSR}^{Mg} + f_{SSR}^{Mg} + f_{DG}^{Mg} = 1$$

6.2 Matériel et Méthodes

Nous disposons pour cette étude d'un échantillonnage temporel des eaux de la rivière du Liwu, prélevées au niveau de la station hydraulique Lushui. Les échantillons couvrent une période de temps de 6 ans, allant de 2002 à 2008 y compris lors des épisodes de forte crue (typhons). Le Liwu est caractérisé par une charge moyenne TDS d'environ 320 mg/l. La rivière est marquée par une forte domination des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} qui représentent respectivement 73 Eq% et 21 Eq% de la charge cationique totale dissoute contre 48 Eq% et 51 Eq% pour SO_4^{2-} et HCO_3^- respectivement de la charge anionique totale dissoute (Calmels et al., 2011). Afin d'étudier le cycle biogéochimique du Mg dans

le bassin versant du Liwu, nous avons analysé la composition isotopique du Mg dans 33 échantillons de la série temporelle prélevée dans la rivière. Ces échantillons couvrent des proportions variables des contributions des trois circulations RSR, SSR et DG comme le montre la figure (6.2).

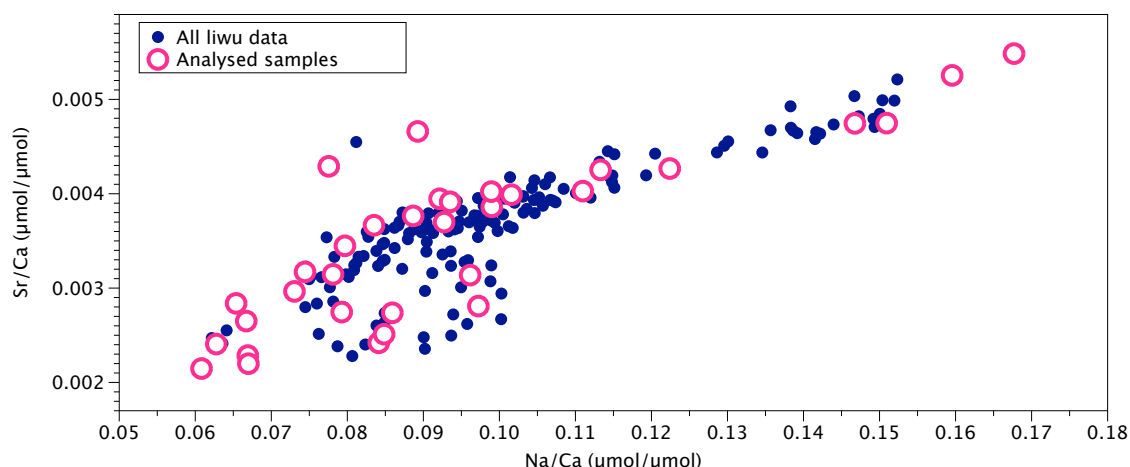


FIGURE 6.2 – représentation des rapports Sr/Ca en fonction de Na/Ca qui montre les proportions de mélange de RSR, SSR et DG dans le Liwu. Les échantillons étudiés en symbole ouvert (rose) couvrent des proportions variables de la contribution des trois circulations RSR, SSR et DG.

Nous avons analysé la composition isotopique du Mg pour les échantillons choisis dans la figure 6.2. La méthode de mesure des rapports isotopiques $\frac{Mg^{25}}{Mg^{24}}$ et $\frac{Mg^{26}}{Mg^{24}}$ déjà présentée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

6.3 Résultats

Les compositions isotopiques du Mg ($\delta^{26}Mg_{Liwu}$) mesurées dans les eaux du Liwu varient entre $-1.44 \pm 0.03\text{‰}$ et $-0.93 \pm 0.04\text{‰}$ (figure 6.3). Ces valeurs sont cohérentes avec les compositions isotopiques du Mg rapportées dans les eaux de rivières terrestres

étudiées auparavant (De Villiers et al., 2005 ; Tipper et al., 2006a,b, 2008, 2012 ; Brenot et al., 2008 ; Strandmann et al., 2008 a, b ; Jacobson et al., 2010 ; Wimpenny et al., 2011 ; Opfergelt et al., 2014 ; Lee et al., 2014 ; Ma et al., 2015 ; Dessert et al., 2015). Nous rappelons que les eaux de la surface terrestre ont une composition isotopique moyenne estimée à environ 1.09 ‰ (Teng et al., 2017).

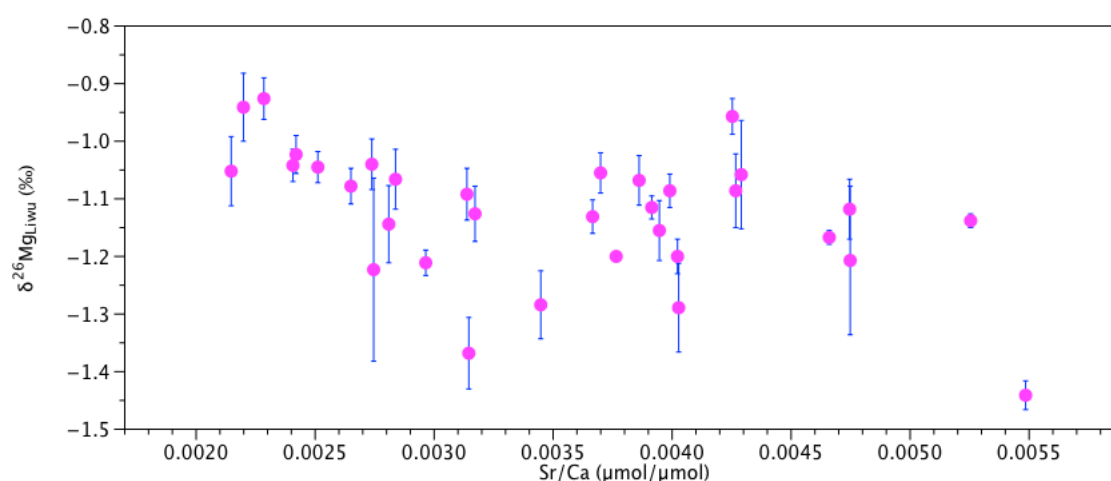


FIGURE 6.3 – représentation des compositions isotopiques ($\delta^{26}\text{Mg}$) mesurées dans les échantillons du Liwu en fonction du rapport Sr/Ca ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$).

Type	$\delta^{26}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\Delta^{25}\text{Mg}'$	$\pm 2\sigma$	N fois
Standards							
DSM3	-0.006	0.099	-0.004	0.058	-0.001	0.023	171
Cambridge1	-2.602	0.125	-1.345	0.080	0.011	0.047	137
Volvic	-0.319	0.109	-0.16	0.049	0.01	0.043	13
Échantillons							
Liwu-6-07-04 _B	-1.144	0.095	-0.593	0.027	0.004	0.022	2
Liwu-10-08-07	-1.214	0.031	-0.632	0.007	-0.001	0.010	2
Liwu-9-07-04 _A	-1.092	0.077	-0.564	0.057	0.005	0.018	3

*Chapitre 6. Cycle Biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu : couplage
d'une approche hydrologique et isotopique*

Liwu-25-12-03	-1.086	0.09 1	-0.570	0.058	-0.004	0.011	2
Liwu-04-10-03	-1.155	0.091	-0.588	0.032	0.014	0.014	3
Liwu-2-07-04	-1.078	0.043	-0.572	0.006	-0.011	0.017	2
Liwu-04-09-03	-1.368	0.087	-0.707	0.071	0.006	0.025	2
Liwu-22-01-04	-1.441	0.036	-0.749	0.028	0.002	0.010	2
Liwu-25-07-04	-1.068	0.074	-0.560	0.047	-0.003	0.015	3
Liwu-04-08-05	-1.200	0.001	-0.612	0.003	0.013	0.004	2
Liwu-26-07-06	-1.223	0.225	-0.618	0.090	0.019	0.028	2
Liwu-17-01-07	-1.289	0.108	-0.672	0.053	0.000	0.004	2
Liwu-13-11-03	-0.957	0.05 5	-0.494	0.048	0.004	0.029	3
Liwu-15-02-04	-1.115	0.035	-0.576	0.030	0.005	0.027	3
Liwu-27-03-04	-1.086	0.041	-0.553	0.010	0.013	0.031	2
Liwu-27-02-05	-1.126	0.083	-0.581	0.042	0.006	0.002	3
Liwu-23-06-05	-1.200	0.05 3	-0.621	0.007	0.004	0.031	3
Liwu-01-07-06	-1.055	0.060	-0.532	0.077	0.018	0.049	3
Liwu-22-11-02	-1.207	0.183	-0.640	0.131	-0.011	0.035	2
Liwu-12-12-02	-1.118	0.0989	-0.591	0.082	-0.009	0.040	3
Liwu-24-07-03	-1.138	0.020	-0.610	0.032	-0.017	0.031	3
Liwu-06-03-04	-1.167	0.016	-0.610	0.023	-0.002	0.015	2
Liwu-07-03-04	-1.058	0.134	-0.556	0.098	-0.005	0.028	2
Liwu-05-02-04	-1.284	0.143	-0.663	0.078	0.006	0.024	6
Liwu-3-07-04	-1.052	0.147	-0.547	0.078	0.001	0.019	6
Liwu-03-12-04	-1.131	0.07 1	-0.582	0.041	0.007	0.019	6
Liwu-22-09-05	-1.066	0.127	-0.555	0.060	0.001	0.010	6
Liwu-6-10-07 _A	-1.042	0.067	-0.541	0.016	0.002	0.019	6
Liwu-6-10-07 _E	-0.926	0.073	-0.478	0.049	0.005	0.013	4
Liwu-6-10-07 _F	-0.941	0.102	-0.487	0.045	0.003	0.022	3
Liwu-7-10-07 _C	-1.023	0.066	-0.532	0.031	0.001	0.011	4
Liwu-7-10-07 _D	-1.045	0.046	-0.538	0.019	0.006	0.005	3
Liwu-8-10-07 _B	-1.040	0.088	-0.540	0.041	0.002	0.010	4

TABLE 6.1 – Les compositions isotopiques des standards Volvic, DSM3 et Cambridge1 utilisés pour valider le protocole de séparation du Mg des eaux du Liwu.

La chimie des eaux du Liwu est définie par les proportions de mélange des réservoirs RSR, SSR et DG (Calmels et al., 2011). Par conséquent, la composition isotopique du Liwu dépend fortement de ce mélange ce qui peut expliquer la variation isotopique rapportée $\simeq 0.5\text{‰}$. De ce fait, il est important d'estimer les compositions isotopiques des trois circulations hydrologiques RSR, SSR et DG. Pour ce faire, nous avons développé un modèle mathématique basé sur les équations de mélange afin de calculer le $\delta^{26}\text{Mg}_{RSR}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{SSR}$ et $\delta^{26}\text{Mg}_{DG}$ en utilisant une simulation du type *Monte Carlo* pour estimer les incertitudes associées. Le modèle est basé sur le principe du mélange chimique et isotopique caractéristique de la chimie de la rivière du Liwu (Calmels et al., 2011).

Nous appliquons les équations précédentes (6.2 et 6.3) pour le Mg comme suit :

$$Mg_{Liwu} = Mg_{RSR} \times f_{RSR} + Mg_{SSR} \times f_{SSR} + Mg_{DG} \times f_{DG} \quad (6.4)$$

$$\delta^{26}Mg_{Liwu} = f_{RSR}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{RSR} + f_{SSR}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{SSR} + f_{DG}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{DG} \quad (6.5)$$

Le modèle consiste à résoudre une équation à trois inconnus $\delta^{26}Mg_{RSR}$, $\delta^{26}Mg_{SSR}$ et $\delta^{26}Mg_{DG}$ de l'équation (6.5). Sachant que la composition isotopique en Mg dans les réservoirs terrestres varie entre -5‰ et $+1\text{‰}$ (équation 6.6).

$$-5\text{‰} \leq \delta^{26}Mg_{RSR}, \delta^{26}Mg_{SSR}, \delta^{26}Mg_{DG} \leq +1\text{‰} \quad (6.6)$$

Pour chaque composition isotopique $\delta^{26}Mg_{RSR}$, $\delta^{26}Mg_{SSR}$ et $\delta^{26}Mg_{DG}$ il existe une solution pour chaque composition notée $\delta^{26}Mg_{reservoir}$ appartenant à l'intervalle de

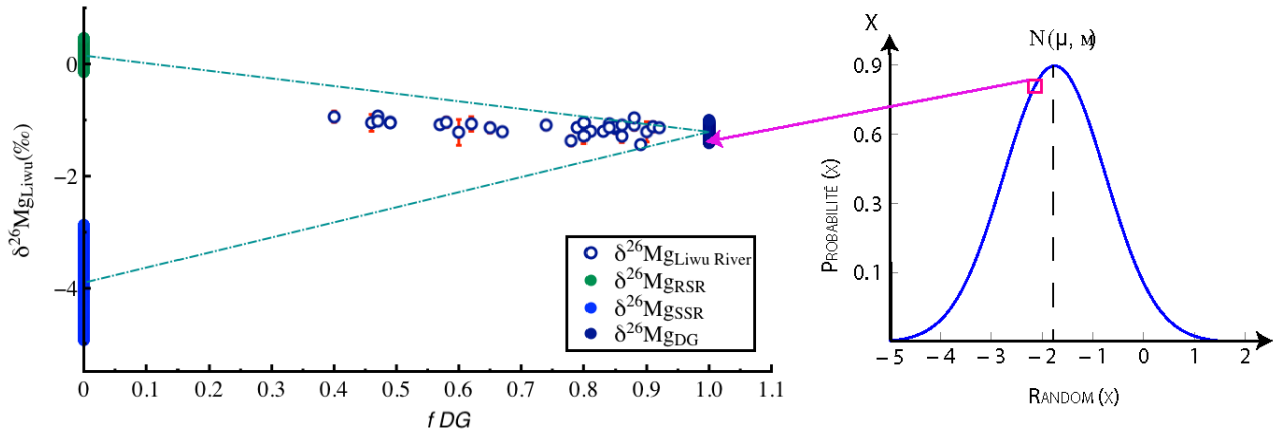


FIGURE 6.4 – Principe de modélisation de la composition isotopique des réservoirs RSR, SSR et DG en utilisant du *Monte Carlo* pour la propagation d'erreurs à droite. Nous testons les différentes valeurs à droite pour vérifier le mélange des réservoirs RSR, SSR et DG.

variation isotopique du Mg dans les réservoirs terrestres entre -5‰ et $+1\text{‰}$ distribuée suivant la loi normale $N(0,1)$. Cette solution $\delta^{26}Mg_{reservoir}$ est conditionnée par les valeurs du $\delta^{26}Mg_{Liwu}$ qui satisfait les proportions de mélange chimique et isotopique des trois sources hydrologiques.

$$Si \delta^{26}Mg_{Liwu} \subset \delta^{26}Mg_{reservoir} \quad (6.7)$$

Donc

$$\delta^{26}Mg_{reservoir} = \begin{cases} \forall X \in N(0,1) & \text{pour } f_{reservoir} = 1 \\ \exists X^i = \delta^{26}Mg_{reservoir} & \text{si } \delta^{26}Mg_{reservoir} \in [-5, +1] \\ NaN & \text{sinon} \end{cases} \quad (6.8)$$

La modélisation de la composition isotopique des trois réservoirs montre des compositions différentes et distinctes pour RSR, SSR et DG. La circulation rapide de surface montre une composition isotopique enrichie en isotope lourd $\delta^{26}Mg_{RSR} = 0.15 \pm$

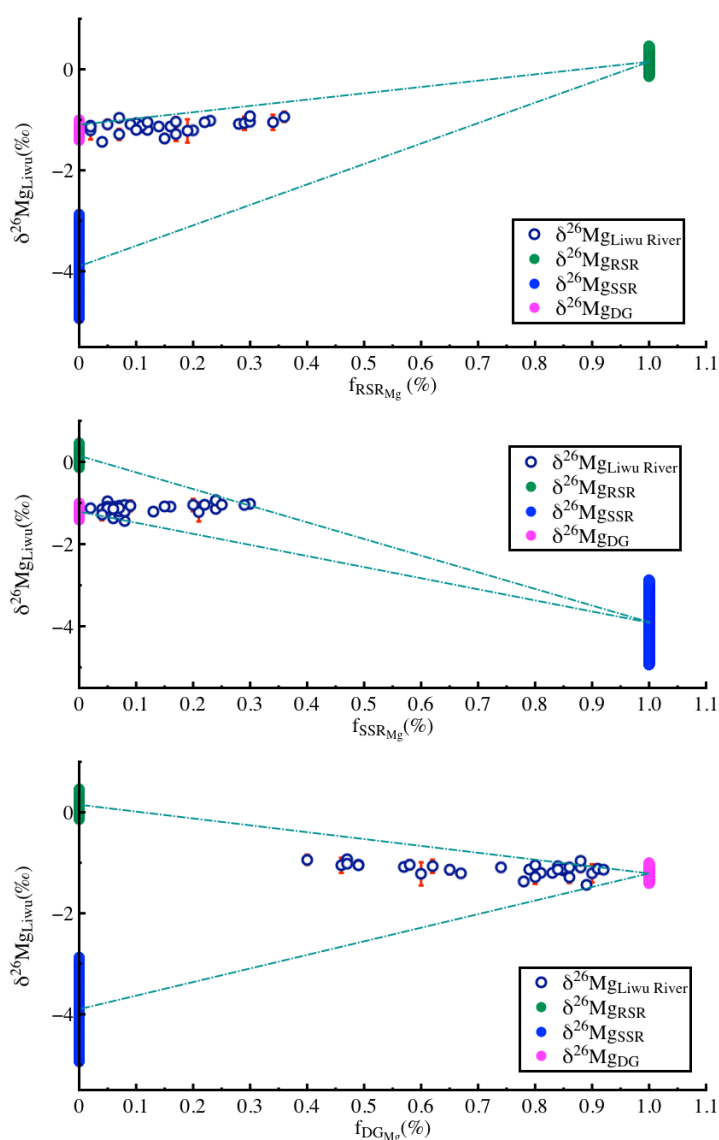


FIGURE 6.5 – Représentation des solutions optimales de la modélisation de la composition isotopique du Mg des trois réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG par simulation de Monte Carlo $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{RSR}} = 0.15 \pm 0.35\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSR}} = -3.91 \pm 1.2\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DG}} = -1.21 \pm 0.23\text{‰}$. Les traits discontinus montrent le mélange entre RSR, SSR et DG. Les différentes fractions $f_{\text{RSR}_{\text{Mg}}}$, $f_{\text{SSR}_{\text{Mg}}}$ et $f_{\text{DG}_{\text{Mg}}}$ ont été calculées par Calmels et al., 2011.

0.35‰. Par ailleurs, la composition isotopique de la circulation moins rapide est très appauvrie en isotope lourds $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSR}} = -3.91 \pm 1.2\text{‰}$, cette valeur est cohérente avec

des valeur de $\delta^{26}\text{Mg}$ mesuré pour les eaux profondes prélevées au niveau d'un bassin versant en Chine à partir de 350 m de profondeur (Zhang et al., 2018). Tandis que, la circulation profonde a une composition isotopique $\delta^{26}\text{Mg}_{DG} = -1.21 \pm 0.23\text{‰}$ proche de la composition isotopique moyenne pondérée du Liwu $\delta^{26}\text{Mg}_{Liwu} = -1.13 \pm 0.22\text{‰}$ comme le montre la figure (6.5).

6.4 Discussion

La variation de la composition isotopique mesurée dans le Liwu $\sim 0.5\text{‰}$ peut être expliquée par le mélange hydrologique des trois circulations RSR, SSR et DG qui sont caractérisées par des chimies différentes. La composition isotopique des pôles de mélange RSR et SSR estimée par le modèle sont très distinctes. La composition isotopique de la circulation profonde DG semble cohérente avec la signature isotopique moyenne des rivières terrestres. La composition isotopique mesurée pour le réservoir SSR est plus compatible avec une composition isotopique des eaux profondes rapportée par Zhang et al., 2018. Afin de mieux comprendre le cycle du Mg dans le Liwu, il est nécessaire de discuter des principaux facteurs qui influencent la composition isotopique et élémentaire des trois circulations RSR, SSR et DG.

6.5 Les processus de fractionnement isotopique du Mg

Les processus biogéochimiques peuvent jouer un rôle important sur la chimie isotopique des eaux RSR, SSR et DG représentées dans la figure 6.6 et par conséquent sur le bassin versant du Liwu. Le Mg dissous dans l'eau peut être consommé par les plantes lors du prélèvement racinaire et la précipitation des minéraux secondaires. Ces processus peuvent introduire un fractionnement isotopique et influencer la composition isotopique du Mg. Cependant, la quantification de l'interaction simultanée des processus

TABLE 6.2 – Les flux nets des réservoirs RSR, SSR et DG (Calmels et al., 2011).

Flux ($10^6 \times \text{mol/an}$)	RSR	±	SSR	±	DG	±
Na	26	15	30	8	58	8
Ca	2443	521	-1076	363	74	98
Mg	178	56	-66	30	309	14
K	215	65	-154	61	14	1
Si	165	39	-20	20	-22	14

de rétention et de dissolution du Mg à l'échelle du bassin versant du Liwu (435 km^2) est complexe. Les processus lithologiques et biologiques modifient aussi le flux des éléments chimiques comme le Na, Mg, Ca, K et Si. Dans cette partie, Nous allons associer l'outil isotopique aux flux élémentaires des éléments Na, Mg, Ca, K et Si pour mieux contraindre les processus biogéochimiques qui interviennent dans le cycle du Mg.

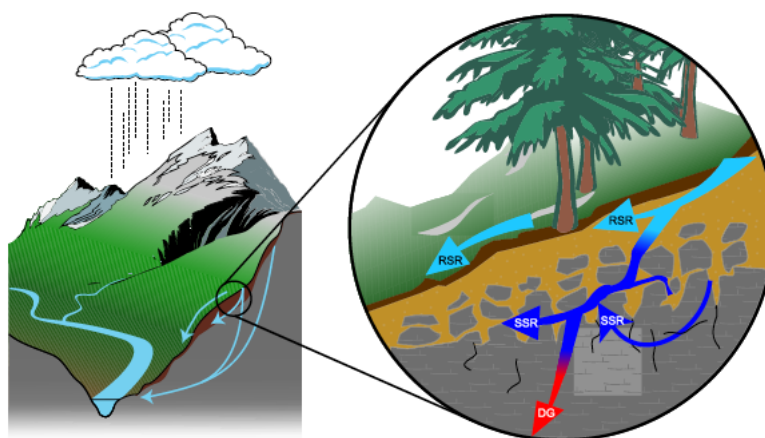


FIGURE 6.6 – Le modèle hydrologique du Liwu (Calmels et al., 2011)

Le flux d'un élément chimique X^i dissous est défini par le produit de la concentration de ce dernier (mol/l) par le débit d'eau (m^3/an)¹ qui le transporte, nous parlons donc du

1. débit d'eau = débit volumique ($\text{m}^3/\text{unité de temps}$) ou (l/s).

flux massique de l'élément X^i . Ce flux noté Φ^{X^i} représente le flux massique de cet élément et décrit la masse déplacée de X^i par unité de temps (mol/an).

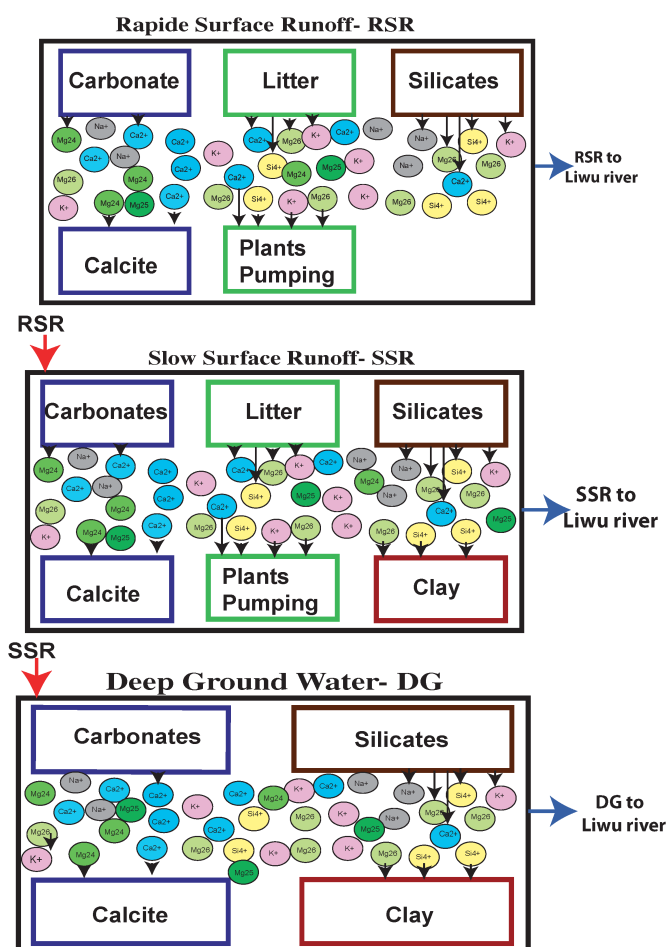


FIGURE 6.7 – Concept de modélisation des flux bruts dans les réservoirs RSR, SSR et DG.

Les réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG sont caractérisés par des compositions chimiques différentes et constantes. La somme des flux nets élémentaires dissous (tableau 6.2) dans le réservoir **RSR** est plus élevée que dans les autres réservoirs. Le réservoir **SSR** est en effet alimenté en partie par le réservoir rapide de surface **RSR** et le réservoir profond **DG** est alimenté à son tour par le réservoir **SSR**. Malgré le lien

étroit entre les trois réservoirs, la composition chimique élémentaire et isotopique de ses derniers est différente. Cette différence peut être expliquée par des processus chimiques internes qui opèrent différemment dans chaque réservoir. En considérant chaque réservoir hydrologique comme étant un système en état stationnaire (Calmels et al.2011), ses processus peuvent être retracés en utilisant les isotopes stables du Mg comme le montre les équations suivantes :

$$Mg_{Réservoir} = \sum Mg_{Sources} + \sum Mg_{In} - \sum Mg_{Puits} - \sum Mg_{Out} \quad (6.9)$$

2

$$\begin{aligned} \delta^{26}Mg_{Réservoir} \times Mg_{Réservoir} &= \sum \delta^{26}Mg_{Sources} \times Mg_{Sources} + \sum \delta^{26}Mg_{In} \times Mg_{In} \quad (6.10) \\ &- \sum \delta^{26}Mg_{Puits} \times Mg_{Puits} - \sum \delta^{26}Mg_{Out} \times Mg_{Out} \end{aligned}$$

Cette équation peut être appliquée à chaque réservoir en respectant l'hydrologie du bassin versant du Liwu. Les sources de mise en solution du Mg ainsi que les flux de Mg entrants dans un réservoir donné (équation 6.9 et 6.10) prennent un signe positif. Cependant, les puits qui pompent le Mg et les flux de Mg sortants prennent un signe négatif. Les sources du Mg dans RSR, SSR et DG sont représentées par la dissolution chimique des roches et la dégradation de la matière organique. Les puits de Mg sont illustrés par le prélèvement racinaire des plantes et la précipitation des minéraux secondaires comme les argiles et la calcite. Les équations suivantes peuvent donc être appliquées au réservoir RSR, SSR et DG comme suit :

$$Mg_{Réservoir} = \overbrace{Mg_{Dissolution} - Mg_{Précipitation}}^{Carbonates+Silicates} + \overbrace{Mg_{Litter} - Mg_{Plantes}}^{Pompage racinaire et Dégradation} + \overbrace{Mg_{In}}^{apports externes}$$

2. Le flux Out = Le flux sortant mesuré à la sortie de chaque réservoir soit : RSR, SSR et DG.

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Réservoir}} \times \text{Mg}_{\text{Réservoir}} = \overbrace{\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Dissolution}} \times \text{Mg}_{\text{Dissolution}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{Précipitation}} \times \text{Mg}_{\text{Précipitation}}}^{\text{Carbonates+Silicates}} + \overbrace{\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Litter}} \times \text{Mg}_{\text{Litter}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{Plantes}} \times \text{Mg}_{\text{Plantes}}}^{\text{Pompage racinaire et Dégradation}} + \overbrace{\delta^{26}\text{Mg}_{\text{In}} \times \text{Mg}_{\text{In}}}^{\text{apports externes}}$$

-Mg_{précipitation} : flux de Mg consommé par la précipitation des minéraux secondaires carbonatés et silicatés.

-Mg_{Dissolution} : flux de Mg provenant lors des processus de dissolution des roches carbonatées et les roches silicatées.

-Mg_{Litter} : flux de Mg provenant de la minéralisation de la matière organique.

-Mg_{Plante} : flux de Mg absorbé lors du prélèvement racinaire des plantes.

-Mg_{In} : flux de Mg entrant. Il est négligeable pour RSR et il représente le flux du réservoir en amont pour SSR et DG.

Estimation des flux entrants « In » dans chaque réservoir : En appliquant le modèle hydrologique proposé par Calmels et al., 2011, nous décrivons le flux entrant (In) d'un élément dissous dans les réservoirs RSR, SSR et DG suivant l'équation 6.11. Le flux entrant dans le réservoir RSR est représenté par les apports atmosphériques et anthropiques qui sont négligeables sur le bassin du Liwu (voir le chapitre 4 partie 4.3). Les flux élémentaires entrants provenant de RSR vers SSR et de SSR vers DG sont calculés en fonction du débit d'eau noté $D_{\text{Réservoir}}$ et la concentration de l'élément $X_{\text{Réservoir}}$ du réservoir en amont comme le montre l'équation (6.11). Le résultat de ce calcul est dans le

tableau (6.3)

$$\begin{cases} X_{In-RSR} = 0 \\ X_{In-SSR} = X_{RSR} \times D_{eau-RSR} \\ X_{In-DG} = X_{SSR} \times D_{eau-SSR} \end{cases} \quad (6.11)$$

TABLE 6.3 – Les flux entrants dans chaque réservoir en 10^6 mol/an

	Flux RSR	Flux In _{atm}	Flux SSR	Flux In _{RSR}	Flux DG	Flux In _{SSR}
Na	26	0	30	5	58	28
Ca	2443	0	-1076	293	74	387
Mg	178	0	-66	14	309	33
K	215	0	-154	34	14	3
Si	165	0	-20	15	-22	43

Identification des processus de fractionnement

Le flux net d'un élément dissous dans les réservoirs RSR, SSR et DG dépend des flux bruts des sources et des puits qui opèrent dans le réservoir. En fonction du temps de résidence et de la réactivité de l'élément, des processus chimiques peuvent modifier le flux de ce dernier par le biais de processus **Sources** comme la dissolution lithologique ou biologique qui augmente la quantité de cet élément dans le réservoir et/ou des processus appelés **Puits** qui intègrent cet élément en diminuant son flux dans le réservoir. Le but de cette partie est d'identifier les processus lithologiques et biologiques qui peuvent affecter la composition isotopique du Mg et le flux des éléments dissous du Na, Ca, K et de Si.

$$\Phi_{Puits}^{X^i} + \Phi_{Out}^{X^i} = \Phi_{Sources}^{X^i} + \Phi_{In}^{X^i} \quad (6.12)$$

$$\delta^{26}Mg_{Puits} \times \Phi_{Puits}^{Mg} + \delta^{26}Mg_{Out} \times \Phi_{Out}^{Mg} = \delta^{26}Mg_{Sources} \times \Phi_{Sources}^{Mg} + \delta^{26}Mg_{In} \times \Phi_{In}^{Mg} \quad (6.13)$$

3. Φ_{X^i} = Le flux d'un élément X^i dissous dans les réservoirs RSR, SSR et DG

Hypothèses de modélisation : Dans le réservoir rapide de surface RSR, le flux de Mg pompé par le processus de précipitation des minéraux secondaires silicatés $Mg_{Précipitation}$ est considéré comme nul. En effet, la formation des argiles est quasi impossible dans le réservoir RSR. Cette considération est liée à la cinétique réactionnelle et au temps de résidence caractéristiques de ce réservoir hydrologique (figure 3.16 dans chapitre 3). Le réservoir RSR est caractérisé par un temps de résidence très court de l'ordre de quelques jours (Calmels et al., 2011) impliquant un temps d'interaction cohérent avec l'absence de la précipitation des minéraux secondaires silicatés argileux (figure 6.7) illustré dans l'équation (6.14).

La concentration de Na très basse comparée à celle de Ca dans RSR correspond à une dissolution plus importante des roches carbonatées comme la calcite. En effet, la vitesse de dissolution de la calcite est plus rapide d'un ordre de grandeur que celle des roches silicatées (Meybeck 1987; White et al., 199). Cependant, la précipitation des carbonates secondaires comme la calcite est liée à la sursaturation en calcite du réservoir hydrologique. Une étude récente d'Emberson et al., 2018 montre une forte précipitation de calcite dans les bassins versants Taïwanais (superficie > 100 km²). Par conséquent, les réservoirs de surface RSR et SSR peuvent être affectés par le processus de précipitation de la calcite (figure 6.7).

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum \Phi_{Source-RSR}^{Mg} = \Phi_{Silicate}^{Mg} + \Phi_{Carbonate}^{Mg} + \Phi_{Litter}^{Mg} \\ \sum \Phi_{puits-RSR}^{Mg} = \Phi_{Calcite}^{Mg} + \Phi_{plante}^{Mg} \end{array} \right. \quad (6.14)$$

Les processus biologiques tels que le prélèvement racinaire et la dégradation de la matière organique sont considérés comme négligeables dans le réservoir profond DG. Ces hypothèses ont été formulées en cohérence avec les flux nets du Mg et des éléments : Na,

Ca, K et Si (équation 6.15).

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum \Phi_{Source-DG}^{Mg} = \Phi_{Silicate}^{Mg} + \Phi_{Carbonate}^{Mg} + \Phi_{SSR}^{Mg} \\ \sum \Phi_{puits-DG}^{Mg} = \Phi_{Calcite}^{Mg} + \Phi_{Argile}^{Mg} \end{array} \right. \quad (6.15)$$

Le flux de Na dissous est positif dans les trois réservoirs. Ce flux est produit uniquement lors de l'altération chimique des silicates (Gaillardet et al., 1999). Le processus de dissolution des silicates affecte donc les trois réservoirs. La dissolution des roches carbonatées est mise en évidence par le flux élevé de Ca dans le réservoir RSR. Ceci dit, nous observons une forte baisse de ce flux dans SSR ce qui suggère une forte précipitation des carbonates secondaires comme la calcite (équation 6.16).

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum \Phi_{Source-SSR}^{Mg} = \Phi_{Silicate}^{Mg} + \Phi_{Carbonate}^{Mg} + \Phi_{Litter}^{Mg} + \Phi_{RSR}^{Mg} \\ \sum \Phi_{puits-SSR}^{Mg} = \Phi_{Calcite}^{Mg} + \Phi_{plante}^{Mg} + \Phi_{Argile}^{Mg} \end{array} \right. \quad (6.16)$$

Le flux net positif de K dans RSR et DG est produit par la dissolution des silicates et/ou le processus de minéralisation de la matière organique. Ces processus affectent donc les réservoirs RSR et DG. Par ailleurs, le flux négatif de K dans SSR est probablement lié au prélèvement racinaire des plantes, ce flux est cohérent au flux mesuré de Mg (Calmels et al., 2011). Le flux net positif de Si dans RSR appuie l'hypothèse d'une dissolution des roches silicatées dans ce réservoir. Par ailleurs, le flux net négatif de Si dans SSR et DG appuie l'hypothèse de la formation d'argiles secondaires dans ces deux réservoirs.

Les équations suivantes récapitulent les liens entre chaque élément chimique et les processus biogéochimiques qui le contrôlent dans le réservoir hydrologique.

$$Source = \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{Source}^{Na} = \Phi_{Silicates}^{Na} + \Phi_{In}^{Na} \\ \Phi_{Source}^{Ca} = \Phi_{Carbonates}^{Ca} + \Phi_{Silicates}^{Ca} + \Phi_{In}^{Ca} \\ \Phi_{Source}^{Mg} = \Phi_{Carbonates}^{Mg} + \Phi_{Silicates}^{Mg} + \Phi_{Litter}^{Mg} + \Phi_{In}^{Mg} \\ \Phi_{Source}^{K} = \Phi_{Silicates}^{K} + \Phi_{Litter}^{K} + \Phi_{In}^{K} \\ \Phi_{Source}^{Si} = \Phi_{Silicates}^{Si} + \Phi_{Litter}^{Si} + \Phi_{In}^{Si} \end{array} \right. \quad (6.17)$$

$$Puits = \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{Puits}^{Na} = \Phi_{Out}^{Na} \\ \Phi_{Puits}^{Ca} = \Phi_{Carbonates}^{Ca} + \Phi_{Out}^{Ca} \\ \Phi_{Puits}^{Mg} = \Phi_{Carbonates}^{Mg} + \Phi_{Argiles}^{Mg} + \Phi_{Plantes}^{Mg} + \Phi_{Out}^{Mg} \\ \Phi_{Puits}^{K} = \Phi_{Plantes}^{K} + \Phi_{Out}^{K} \\ \Phi_{Puits}^{Si} = \Phi_{Argiles}^{Si} + \Phi_{Plantes}^{Si} + \Phi_{Out}^{Si} \end{array} \right. \quad (6.18)$$

6.5.1 Notations :

Détermination des coefficients lithologiques des sources : ω_d

Le coefficient lithologique $\omega_d^{\frac{X^i}{X^j}}$, est défini comme la vitesse de la mise en solution d'un élément donné X^i lors des processus de dissolution des roches terrestres. Ce coefficient représente dans le cas de notre étude, le rapport élémentaire des concentrations $\frac{X^i}{X^j}$ caractéristiques des roches silicatées et carbonatées qui interviennent lors des interactions géochimiques dans le bassin versant du Liwu. Nous avons utilisé les coefficients

lithologiques des roches pour les éléments Na, Ca, K et Si et le Mg notés $\omega_d^{\frac{X^i}{X^j}} = \frac{[X^i]}{[X^j]}$ afin de mieux contraindre les processus lithologiques et biologiques dans le bassin versant du Liwu. La détermination des coefficients des sources lithologiques est essentielle pour la modélisation et la quantification des flux bruts liés aux processus lithologiques à l'échelle du Liwu comme le montre les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\Phi_{Silicates}^{Mg} &= \omega_d^{\frac{Mg}{Na}} \times \Phi_{Silicates}^{Na} \\ \Phi_{Silicates}^{Ca} &= \omega_d^{\frac{Ca}{Na}} \times \Phi_{Silicates}^{Na} \\ \Phi_{Silicates}^K &= \omega_d^{\frac{K}{Na}} \times \Phi_{Silicates}^{Na} \\ \Phi_{Silicates}^{Si} &= \omega_d^{\frac{Si}{Na}} \times \Phi_{Silicates}^{Na}\end{aligned}\tag{6.19}$$

1-Les silicates et les carbonates dans le bassin versant du Liwu :

Les rapports élémentaires dans les roches silicatées ont fait l'objet de plusieurs études (Longhi et al., 1976 ; Farysse et al., 2006 ; Wang-Ye Li et al., 2010 ; Joanna et al., 2012 ; Yang et al., 2015). Dans le cadre de cette étude, le ω_d des silicates est exprimé par le rapport des concentrations du Ca, K, Si et Mg et la concentration du Na sous la notation $\omega_d^{\frac{X^i}{Na}}$. La matière en suspension solide transportée par une rivière représente un échantillonnage naturel des roches silicatées et carbonatées du bassin versant drainé par cette rivière. Le bassin versant de Chenyoulan à Taïwan est caractérisé par une lithologie très similaire à celle du bassin versant du Liwu (Das et al., 2012). Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la composition chimique de la matière en suspension dans la rivière Chenyoulan (Emberson et al., 2018) afin d'estimer les rapports élémentaires Ca/Na, K/Na, Si/Na et Mg/Na des roches silicatées et le rapport Mg/Ca des roches carbonatées. Nous avons déterminé la proportion des silicates et des carbonates drainée par la rivière Chenyoulan en utilisant la chimie des matières en suspension. Ces

TABLE 6.4 – Les coefficients lithologiques des silicates ω_d .

Chenyoulan	$\omega_d^{Ca/Na}$	$\omega_d^{K/Na}$	$\omega_d^{Si/Na}$	$\omega_d^{Mg/Na}$
Silicates	0.40	1.43	38.53	1.38

proportions ont été extrapolées pour le bassin du Liwu car les deux bassins présentent des lithologies relativement similaires. Les calculs des rapports élémentaires et des coefficients lithologiques des silicates sont rapportés dans le tableau (6.4).

Les roches carbonatées sont composées majoritairement de Ca et Mg. Le rapport Mg/Ca peut atteindre ~ 0.2 dans les dolomites et ~ 0.05 (e.g. Emberson et al., 2018). Nous introduisant ce rapport noté $\omega_d^{Ca/Mg}$ dans la modélisation comme suit :

$$\Phi_{Carbonates}^{Ca} = \omega_d^{Ca/Mg} \times \Phi_{Carbonates}^{Mg} \quad (6.20)$$

2- La dissolution congruente et incongruente dans le Liwu :

Lors de la dissolution congruente, les minéraux solides passent entièrement en solution sous forme ionique. La dissolution des roches silicatées se distinguent par une dissolution incongruente due à la mise en solution rapide des éléments et la formation d'une phase solide constituée généralement d'argiles. L'effet de la dissolution incongruente des roches est intégré dans la modélisation des flux bruts. La dissolution des roches est donc discutée en fonction du coefficient de dissolution ω_{inc} .

Lorsque : $\omega_{inc} = 1 \rightarrow$ la dissolution est congruente
 $\omega_{inc} \neq 1 \rightarrow$ la dissolution est incongruente.

Détermination des coefficients de géomobilité des puits : κ

Les processus puits mobilisent les éléments chimiques dans le réservoir hydrologique. En effet, le Si est un élément majeur pour la formation des argiles. D'autres éléments

comme le Mg et K sont nécessaires à la formation de la smectite et l'illite. Nous avons défini les coefficients de géomobilité puits κ qui représentent le rapport élémentaire entre les éléments absorbés par les processus lithologiques.

$$\kappa_{X^j}^i = \frac{[X^i]}{[X^j]} \quad (6.21)$$

Le coefficient dépend de la minéralogie des minéraux précipités, par exemple $\kappa_{Smectite}^{\frac{Si}{Mg}} = 9.59$ (Chamley, Clay sedimentology 1989), $\kappa_{Kaolinite}^{\frac{Si}{Mg}} = \infty$ car $Mg_{Kaolinite} = 0$ (e.g. Caillère et al., 1982), $\kappa_{Illite}^{\frac{Si}{Mg}} \simeq 1.4$ (e.g : Barshad 1976), $\kappa_{Calcite}^{\frac{Ca}{Mg}} = \bar{\omega}_d^{\frac{Ca}{Mg}} \sim 20$ pour la calcite (Emberson et al., 2018). Par conséquent, nous introduisons le coefficient κ dans notre modèle comme suit :

$$\begin{aligned} \Phi_{Argile}^{Si} &= \kappa_{Argile}^{\frac{Si}{Mg}} \times \Phi_{Argile}^{Mg} \\ \Phi_{Calcite}^{Ca} &= \kappa_{Calcite}^{\frac{Ca}{Mg}} \times \Phi_{Calcite}^{Mg} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Détermination des coefficients de biomobilité : $\bar{\omega}_B$

Le bassin versant du Liwu est couvert par des forêts tropicales caractérisées par une production primaire de carbone net $NPP(C)_{Liwu}$ variant de 4.785×10^{11} à 5.220×10^{11} gC/an pour toute la surface du bassin versant d'après Zaks et al., 2007. Cette production primaire est équivalente à une production en Mg $NPP(Mg)_{Liwu}$ de 126×10^6 à 137×10^6 mol/an de Mg sachant que le rapport Mg/C = 0.003 dans les plantes (Broadley et al., 2003). Par conséquent, nous estimons $NPP(Mg)_{Liwu}$ moyenne à 131.675×10^6 mol/an. Le prélèvement racinaire des nutriments et la dégradation de la matière organique représentent des processus importants dans notre modèle. La proportion des éléments absorbés dépend de la composition chimique initiale des plantes. Nous définissons ces

proportions par le coefficient biomobilité ω_B (table 6.5).

$$\begin{aligned}\Phi_{Plantes}^{Ca} &= \omega_B^{\frac{Ca}{Mg}} \times \Phi_{Plantes}^{Mg} \\ \Phi_{Plantes}^K &= \omega_B^{\frac{K}{Mg}} \times \Phi_{Plantes}^{Mg} \\ \Phi_{Plantes}^{Si} &= \omega_B^{\frac{Si}{Mg}} \times \Phi_{Plantes}^{Mg}\end{aligned}\tag{6.23}$$

TABLE 6.5 – Les coefficients de biomobilité ω_B des plantes (Joanna et al., 2012 ; Broadley et al., 2004).

	$\omega_B^{\frac{Si}{Mg}}$	$\omega_B^{\frac{Ca}{Mg}}$	$\omega_B^{\frac{K}{Mg}}$	$\omega_B^{\frac{C}{Mg}}$
Plantes	1.16	4.65	6.53	291.33

6.6 Modélisation des processus de fractionnement bruts du Mg

Le but de ce modèle est de retracer les processus de fractionnement des isotopes du Mg dans les réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG et retracer le cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant du Liwu. Pour ce faire, nous avons utilisé les flux nets des éléments Na, Ca, K, Si et Mg combinés aux compositions isotopiques $\delta^{26}Mg_{Réservoir}$. Cette étude représente une modélisation inédite multidimensionnelle intégrant la chimie élémentaire de la rivière du Liwu (Na, Ca, K, Si et Mg) couplée à l'isotopie du Mg.

Modélisation des processus bruts du réservoir Rapide de Surface RSR

Dans ce réservoir les sources potentielles des éléments dissous sont : la litière pour le Ca, Mg, K et Si ; les carbonates pour Ca et Mg ; les silicates pour Na, Ca, Mg, K et Si. Les processus sources sont les processus de dissolution, tandis que les processus puits

sont le pompage biologique et la précipitation des minéraux secondaires carbonatés. Nous avons procédé à la modélisation de la contribution de chaque processus lithologique et biologique (équation 6.24) suivant le modèle hydrologique du réservoir RSR.

$$\left\{ \begin{array}{l} Na_{RSR} = Na_{Silicates} \\ Ca_{RSR} = [\omega_d^{\frac{Ca}{Na}} \times Na_{Silicates}] + Ca_{Carbonate} + Ca_{Litter} - Ca_{Calcite} - Ca_{Biologie} \\ K_{RSR} = [\omega_d^{\frac{K}{Na}} \times Na_{Silicates}] + K_{Litter} - K_{Biologie} \\ Si_{RSR} = [\omega_d^{\frac{Si}{Na}} \times Na_{Silicates}] + Si_{Litter} - Si_{Biologie} \\ Mg_{RSR} = [\omega_d^{\frac{Mg}{Na}} \times Na_{Silicates}] + Mg_{Carbonate} + Mg_{Litter} - Mg_{Calcite} - Mg_{Biologie} \end{array} \right. \quad (6.24)$$

La composition isotopique théorique du Mg notée $\delta^{26}Mg_{RSR-Theorique}$ est calculée comme suit.

$$\delta^{26}Mg_{RSR} = \frac{\sum_{i=Source} Mg_i \times \delta^{26}Mg_i - \sum_{j=Puits} Mg_j \times \delta^{26}Mg_j}{\sum_{i=Source} Mg_i - \sum_{j=Puits} Mg_j} \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} \delta^{26}Mg_{RSR-Theorique} &= \frac{\delta^{26}Mg_{Silicates} \times Mg_{Silicates} + \delta^{26}Mg_{Carbonate} \times Mg_{Carbonate}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{Litter} - Mg_{Calcite} - Mg_{Biologie}} \\ &+ \frac{\delta^{26}Mg_{Litter} \times Mg_{Litter} - \delta^{26}Mg_{Calcite} \times Mg_{Calcite}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{Litter} - Mg_{Calcite} - Mg_{Biologie}} \\ &- \frac{\delta^{26}Mg_{Biologie} \times Mg_{Biologie}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{Litter} - Mg_{Calcite} - Mg_{Biologie}} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Modélisation des processus bruts du réservoir moins Rapide de Surface SSR :

Le réservoir SSR est en partie alimentée par le réservoir rapide de surface RSR. La contribution de cette dernière dans la chimie du réservoir SSR est importante. En effet, environ $\simeq 3\%$ du flux de Mg_{SSR} provient du réservoir RSR.

Les flux nets du réservoir SSR sont plus bas que RSR sauf pour le flux de Na qui est plus important (30×10^6 mol/an). Ce flux est lié à la dissolution des silicates dans le réservoir SSR. Les flux de Ca et de Si sont caractéristiques de la précipitation des minéraux secondaires silicatés (argile) et carbonatés (calcite). Les équations suivantes intègrent les processus bruts de dissolution et de précipitation et/ou pompage des éléments Na, Ca, K, Mg et Si qui peuvent avoir lieu dans le réservoir SSR.

$$\left\{ \begin{array}{l} Na_{SSR} = Na_{Silicates} + Na_{RSR} \\ Ca_{SSR} = [\omega_d^{Ca} \times Na_{Silicates}] + Ca_{Carbonate} + Ca_{RSR} + Ca_{Litter} - Ca_{Calcite} - Ca_{Biologie} \\ K_{SSR} = [\omega_d^K \times Na_{Silicates}] + K_{Litter} + K_{RSR} - K_{Biologie} \\ Si_{SSR} = [\omega_d^{Si} \times Na_{Silicates}] + Si_{Litter} + Si_{RSR} - Si_{Biologie} - Si_{Argile} \end{array} \right.$$

$$Mg_{SSR} = [\omega_d^{Mg} \times Na_{Silicates}] + Mg_{Carbonate} + Mg_{Litter} + Mg_{RSR} - Mg_{Calcite} - Mg_{Biologie} - Mg_{Argile}$$

La composition isotopique du Mg contrôlée par les processus lithologiques et biologiques comme suit :

$$\delta^{26}\text{Mg}_{SSR} = \frac{\sum_{i=Source} \text{Mg}_{source} \times \delta^{26}\text{Mg}_{source} - \sum_{i=Puits} \text{Mg}_{Puits} \times \delta^{26}\text{Mg}_{Puits}}{\sum_{i=Source} \text{Mg} - \sum_{i=Puits} \text{Mg}} \quad (6.27)$$

En développant cette équation nous aurons :

$$\begin{aligned} \delta^{26}\text{Mg}_{SSR-Theorique} &= \frac{(\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Silicates}} + (\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Carbonate}} + (\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Litter}}}{\text{Mg}_{\text{Silicate}} + \text{Mg}_{\text{Carbonate}} + \text{Mg}_{\text{Litter}} + \text{Mg}_{\text{RSR}} - \text{Mg}_{\text{Calcite}} - \text{Mg}_{\text{Biologie}} - \text{Mg}_{\text{Argile}}} \\ &+ \frac{(\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{RSR}} - (\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Calcite}} - (\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Biologie}}}{\text{Mg}_{\text{Silicate}} + \text{Mg}_{\text{Carbonate}} + \text{Mg}_{\text{Litter}} + \text{Mg}_{\text{RSR}} - \text{Mg}_{\text{Calcite}} - \text{Mg}_{\text{Biologie}} - \text{Mg}_{\text{Argile}}} \\ &- \frac{(\delta^{26}\text{Mg} \times \text{Mg})_{\text{Argile}}}{\text{Mg}_{\text{Silicate}} + \text{Mg}_{\text{Carbonate}} + \text{Mg}_{\text{Litter}} + \text{Mg}_{\text{RSR}} - \text{Mg}_{\text{Calcite}} - \text{Mg}_{\text{Biologie}} - \text{Mg}_{\text{Argile}}} \end{aligned} \quad (6.28)$$

Modélisation des processus bruts du réservoir profond DG :

Le réservoir DG est soumis uniquement aux processus lithologiques car nous considérons que les processus biologiques sont quasi inexistantes. Ce réservoir est alimenté par le réservoir SSR qui apporte un flux de Mg de -33×10^6 mol/an avec $\delta^{26}\text{Mg} = -3.94$ ‰.

$$\begin{cases} \text{Na}_{DG} = \text{Na}_{\text{Silicates}} + \text{Na}_{SSR} \\ \text{Ca}_{DG} = [\omega_d^{\text{Ca}} \times \text{Na}_{\text{Silicates}}] + \text{Ca}_{\text{Carbonate}} + \text{Ca}_{SSR} - \text{Ca}_{\text{Calcite}} \\ \text{K}_{DG} = [\omega_d^{\text{K}} \times \text{Na}_{\text{Silicates}}] + \text{K}_{SSR} \\ \text{Si}_{DG} = [\omega_d^{\text{Si}} \times \text{Na}_{\text{Silicates}}] + \text{Si}_{SSR} - \text{Si}_{\text{Argile}} \end{cases}$$

$$\text{Mg}_{DG} = [\omega_d^{\text{Mg}} \times \text{Na}_{\text{Silicates}}] + \text{Mg}_{\text{Carbonate}} + \text{Mg}_{SSR} - \text{Mg}_{\text{Calcite}} - \text{Mg}_{\text{Argile}} \quad (6.29)$$

La composition isotopique du Mg théorique est calculée comme suit :

$$\delta^{26}Mg_{DG} = \frac{\sum_{i=Source} Mg_{source} \times \delta^{26}Mg_{source} - \sum_{i=Puits} Mg_{Puits} \times \delta^{26}Mg_{Puits}}{\sum_{i=Source} Mg - \sum_{i=Puits} Mg} \quad (6.30)$$

En développant le $\delta^{26}Mg_{DG-Théorique}$ nous obtenons :

$$\delta^{26}Mg_{DG-Théorique} = \frac{\delta^{26}Mg_{Silicates} \times Mg_{Silicates} + \delta^{26}Mg_{Carbonate} \times Mg_{Carbonate}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{SSR} - Mg_{Calcite} - Mg_{Argile}} + \frac{\delta^{26}Mg_{SSR} \times Mg_{SSR} - \delta^{26}Mg_{Calcite} \times Mg_{Calcite}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{SSR} - Mg_{Calcite} - Mg_{Argile}} - \frac{\delta^{26}Mg_{Argile} \times Mg_{Argile}}{Mg_{Silicate} + Mg_{Carbonate} + Mg_{SSR} - Mg_{Calcite} - Mg_{Argile}}$$

6.6.1 La composition isotopique des processus biogéochimiques sources et puits

La composition isotopique des processus sources a été documentée dans la littérature comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2. Nous avons choisi d'exploiter ses données pour résoudre nos différents modèles : $\delta^{26}Mg_{Silicates} = -0.25\text{‰}$ (Teng et al., 2017) ; $\delta^{26}Mg_{Carbonates} = -2.2\text{‰}$ (Teng et al., 2017) ; $\delta^{26}Mg_{Litter} = +0.30\text{‰}$ (Bolou-Bi et al., 2012). Cependant, la composition isotopique des processus puits dépend fortement de la composition isotopique de Mg du milieu de formation. En effet, lors de la précipitation de la calcite, des études ont montré un fort fractionnement isotopique, $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution}$ varie de -4,26 à -1,5 ‰ (Galy et al., 2002, Bhul et al., 2007 ; Immenhauser et al., 2010 ; Riechlmann et al., 2012 ; Mavromatis et al., 2017). Ce fractionnement isotopique dépend de la chimie du milieu de formation (le fluide) mais aussi d'autres paramètres telle que la température (T °), la minéralogie et le pH.

Par ailleurs, le processus de pompage biologique introduit un fractionnement isotopique évalué par $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Plantes-solution}}$ qui varie de +0,26 ‰ à -1.05 ‰ (Bolou-Bi et al., 2010; Black et al., 2006; Kitagawa et al., 2007). Nous avons choisi d'utiliser la moyenne $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Plantes-solution}} = -0.5$ ‰ dans notre modèle.

La néoformation des argiles introduit un fractionnement isotopique mesuré par plusieurs études avec $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-Solution}} = +1$ ‰ dans l'étude de Tipper et al., 2006 et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-Solution}} = +0.54$ ‰ dans les études de Ryu et al., 2016 et Wimpenny et al., 2014. Ces valeurs restent à ce jour très discutables car elles sont liées aux paramètres physico-chimiques du milieu de formation des argiles. En effet, une étude de Carder en 2006 (Thèse Edward Carder unpublished) montre un fort fractionnement isotopique du Mg qui atteint jusqu'à +3 ‰ à basses températures (figure 6.8).

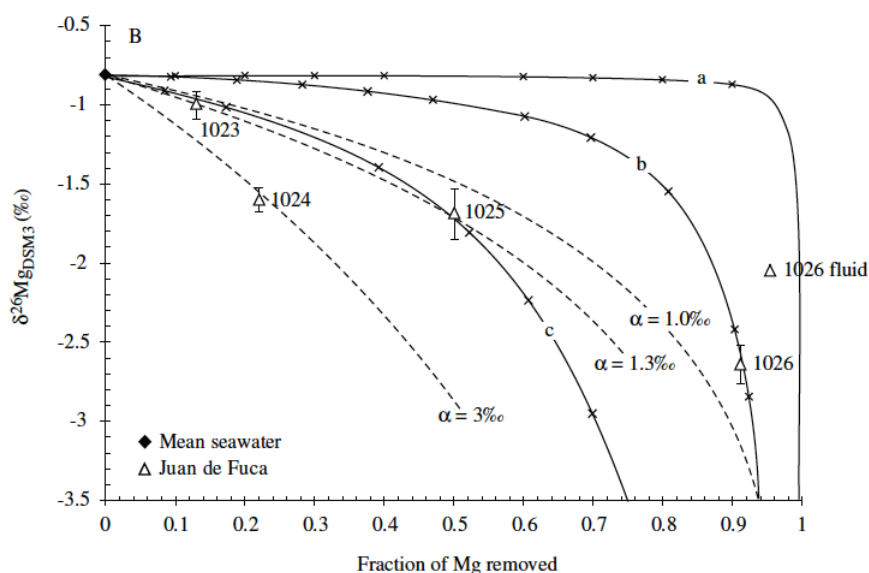


FIGURE 6.8 – La modélisation du fractionnement isotopique des argiles à basses températures. La ligne en pointillée représente l'évolution du $\delta^{26}\text{Mg}$ du fluide résiduel lors de la précipitation des argiles. Cette figure est tirée de la thèse de Edward Carder, Université de Cambridge, Novembre 2006, page 59.

Considérations théoriques

La modélisation des processus biogéochimiques bruts dans les réservoirs RSR, SSR et DG est basée sur les équations des bilans de masse développées précédemment. Les trois réservoirs hydrologiques sont en état stationnaire avec des chimies différentes et constantes (Calmels et al., 2011). Néanmoins, des hypothèses sur l'état du milieu réactionnel de chaque système hydrologique étudié sont prépondérantes pour la modélisation des processus biogéochimiques. La détermination des taux de précipitation des phases carbonatées et silicatées est fondamentale pour l'optimisation des processus de séquestration des différents éléments chimiques et plus principalement du Mg. Idem, le taux de dissolution des phases silicatées et carbonatées est déterminante pour la mise en disposition des éléments chimiques dans le réservoir hydrologique.

Dans le cas du Liwu, le taux de dissolution d'une phase minérale dépend du temps de résidence du réservoir hydrologique. Le réservoir de surface (RSR) est caractérisé par un écoulement rapide impliquant une dynamique de dissolution et de précipitation minéralogique cinétique contrairement au réservoir d'eau profonde DG qui se distingue par un temps de résidence plus long et par conséquent des réactions chimiques proches de l'équilibre. Ces différentes considérations sont résumées dans la figure 6.9 sont :

1- Plus le temps de résidence d'un réservoir est court plus la dynamique de dissolution des phases minérales est incongruente avec $\omega_{inc} < 1$. Inversement, plus le temps de résidence d'un réservoir est long plus le milieu réactionnel est proche de l'équilibre ainsi, la dissolution des phases minérales est donc congruente.

2- La cinétique de dissolution de la dolomite est 450 fois plus lente que celle de la calcite (Plummer et al., 1978). Nous considérons dans notre modèle que la dissolution de la calcite est plus importante dans le réservoir RSR. La dissolution de la dolomite

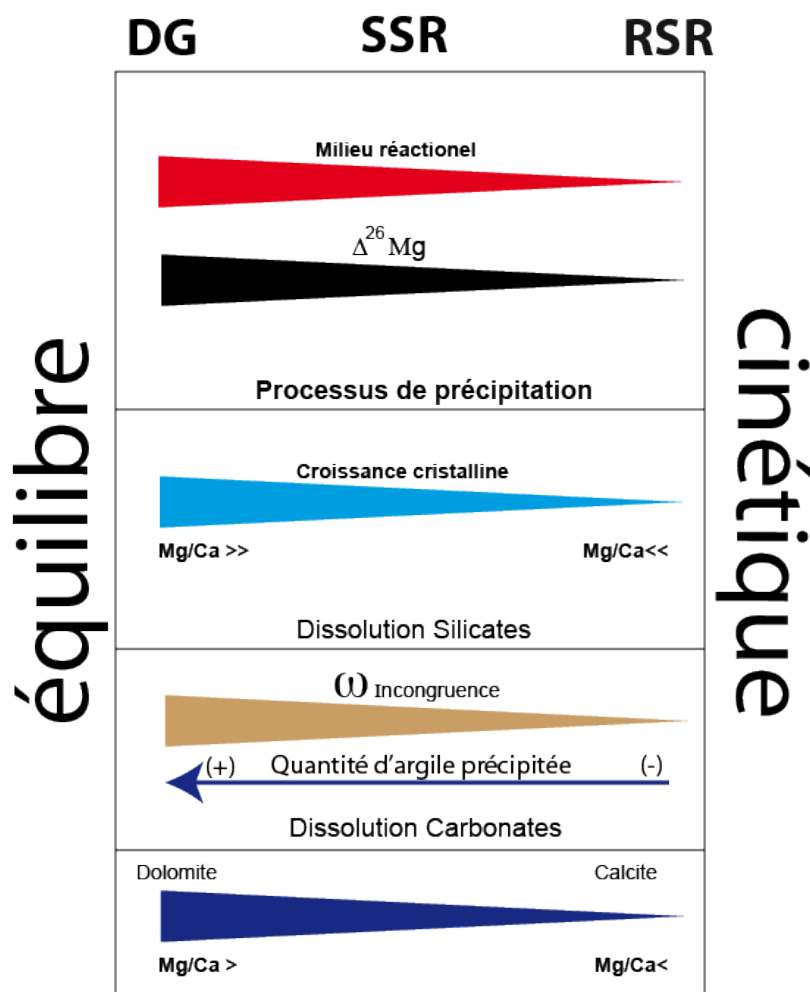


FIGURE 6.9 – représentation des hypothèses de modélisation des flux bruts dans les réservoirs RSR, SSR et DG.

n'intervient qu'à partir du réservoir SSR. Cette considération est aussi liée au temps de résidence du réservoir hydrologique cité dans le point (1).

3- Le taux de fractionnement isotopique du Mg lors de précipitation des minéraux secondaires dépend de l'état d'équilibre du système. À l'équilibre $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-Solution}}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}}$ augmentent et lorsque l'état du système est cinétique $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-Solution}}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}}$ diminuent.

4- L'état d'équilibre est associé à la croissance cristalline de la calcite qui est plus

importante à l'équilibre et inversement.

Les flux élémentaires bruts du Na, Ca, Mg, K et Si sont modélisés en utilisant les considérations théoriques développées plus haut et la résolution des équations de modélisation. Les systèmes d'équations ont été simplifiés par l'introduction des coefficients lithologiques (ω_d), de géo-mobilité des puits (κ) et de bio-mobilité (ω_B). La première étape de notre calcul consiste à calculer les flux élémentaires dans les sources lithologique et biologique (abondance) ensuite nous calculons le flux élémentaire des puits par bilan de masse. La mise en disposition des éléments chimiques pour la re-précipitation des minéraux secondaires et/ou pour le pompage biologique est conditionnée par les processus sources dans chaque réservoir hydrologique.

6.7 Discussion de la modélisation des flux bruts

Les incertitudes liées aux modèles de calcul des flux nets et des compositions isotopiques des réservoirs RSR, SSR et DG sont relativement importantes. La modélisation des processus de fractionnement bruts du Mg dans les différents réservoirs hydrologiques nécessite la propagation d'incertitudes associées à chaque flux net et à chaque composition isotopique. Cette méthode a pour but de tester les limites réelles de notre modèle qui consiste à quantifier en fonction des flux minimums, maximums et aussi des flux moyens nets de chaque réservoir soit : RSR_{mean} , RSR_{min} , RSR_{max} , SSR_{mean} , SSR_{min} , SSR_{max} et DG_{mean} , DG_{min} , DG_{max} . De plus, une composition isotopique minimale et maximale sera modélisée respectivement au flux min et max de chaque élément Na, Ca, K, Mg et Si. Ceci nous permet de valider les propagations d'erreurs mesurées par Calmels et al., 2011 pour les flux nets et l'estimation d'erreurs faites sur la composition isotopique des réservoirs RSR, SSR et DG. **Note** : Nous choisissons de modéliser en associant : $(RSR_{min}, \delta^{26}Mg_{RSRmin})$; $(RSR_{max}, \delta^{26}Mg_{RSRmax})$;

TABLE 6.6 – Les flux nets min, max et mean des réservoirs RSR, SSR et DG (Calmels et al., 2011).

	Flux RSR (10^6 mol/an)			Flux SSR (10^6 mol/an)			Flux RSR (10^6 mol/an)		
	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean
Na	11	41	26	22	38	30	50	66	58
Ca	1922	2964	2443	-1439	-713	-1076	-24	172	74
Mg	122	234	178	-96	-36	-66	295	323	309
K	150	280	215	-215	-93	-154	13	15	14
Si	126	204	165	-40	0	-20	-36	-8	-22
$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	-0.2	+0.5	+0.15	-5.11	-2.71	-3.91	-1.44	-0.98	-1.21

$(\text{RSR}_{mean}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{RSRmean}})$; $(\text{SSR}_{min}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSRmin}})$; $(\text{SSR}_{max}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSRmax}})$; $(\text{SSR}_{mean}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{SSRmean}})$; $(\text{DG}_{min}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DGmin}})$; $(\text{DG}_{max}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DGmax}})$; $(\text{DG}_{mean}, \delta^{26}\text{Mg}_{\text{DGmean}})$. Certains modèles présentent plusieurs solutions possibles appelées ici scénarios. Les différents scénarios probables avec une solution optimale seront discutés à la fin de cette section.

La variation des flux bruts dans les figures qui représentent nos différents scénarios est en pourcentage (%) calculée comme suit :

$$\boxed{\text{Flux}X(\%) = \frac{\text{Flux brut de } X}{\text{Flux net de } X}} \quad (6.31)$$

6.7.1 Les flux bruts dans RSR

a- Les flux bruts moyens RSR_{mean} pour $\delta^{26}Mg_{mean}$

La modélisation des flux bruts moyens de RSR est importante du fait qu'elle représente une solution intermédiaire entre les flux bruts min et max.

$$\delta^{26}Mg_{Théorique} = \delta^{26}Mg_{RSR_{mesuré}} = +0.15\text{‰}$$

La modélisation des processus bruts moyens dans le réservoir RSR peut être discutée par trois scénarios possibles (A), (B) et (C). Dans le premier scénario (A), nous pouvons

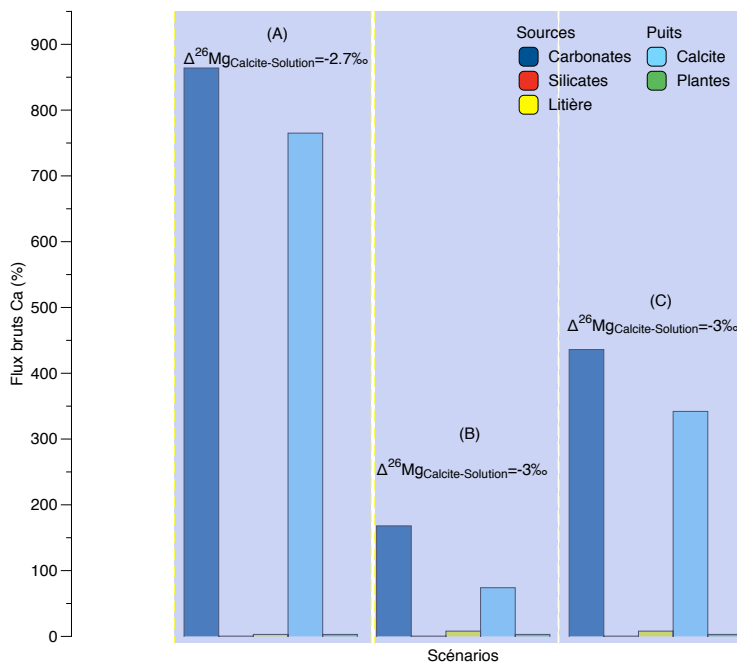


FIGURE 6.10 – La variation des flux bruts de Ca dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios

expliquer la composition élémentaire et isotopique par un cycle carbonaté très important. En effet, jusqu'à 864 % du flux de Ca net (figure 6.10) provient de la dissolution des roches carbonatées caractérisées par un rapport Mg/Ca = 0.05 cohérent avec une

dissolution de la calcite. En parallèle 765% du flux brut de Ca re-précipite sous forme de carbonates secondaires de type calcite Mg/Ca = 0.05 contre seulement 3% de Ca recyclé par la biomasse. La précipitation de la calcite dans le scénario (A) introduit un fractionnement isotopique de $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{ ‰}$ (figure 6.10). Dans le scénario (B) nous montrons que l'impact du cycle carbonaté peut être compensé par une dissolution incongruente des silicates marquée par un coefficient d'incongruence $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Mg/Na}} = 4.01$ et un fractionnement isotopique de Mg lors de la précipitation de la calcite secondaire plus important $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -3 \text{ ‰}$ (figure 6.11). Dans ce scénario nous réduisons la contribution de la dissolution des carbonates à 168 % pour le Ca et 54 % pour le Mg contre 81% de Mg provenant de la dissolution incongruente des phases silicatées (figure 6.10 et 6.11). Dans le scénario (C), nous réduisons l'importance du

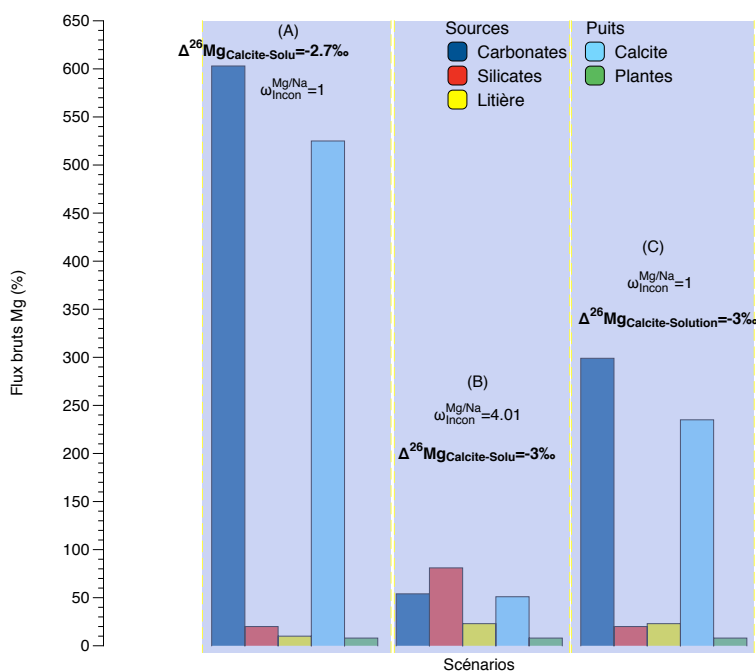


FIGURE 6.11 – La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios

cycle carbonaté et la dissolution incongruente des silicates en augmentant le facteur de

fractionnement isotopique de Mg lors de la précipitation de la calcite $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -3 \text{ ‰}$.

En conclusion, dans ce réservoir, le facteur clé contrôlant la composition élémentaire et isotopique moyenne du réservoir hydrologique RSR est le fractionnement isotopique de Mg lors de la reprécipitation des carbonates secondaires (figure 6.11). Les flux de K et Si (figure 6.12 et 6.13) sont fortement impactés par la dissolution des phases silicatées. En effet, dans le scénario (A) nous appliquons un taux de dissolution du K $\omega_{\text{Incon}}^{\text{K/Na}} = 5$. Ce flux peut être réduit en réduisant la vitesse de dissolution du K des silicates figure

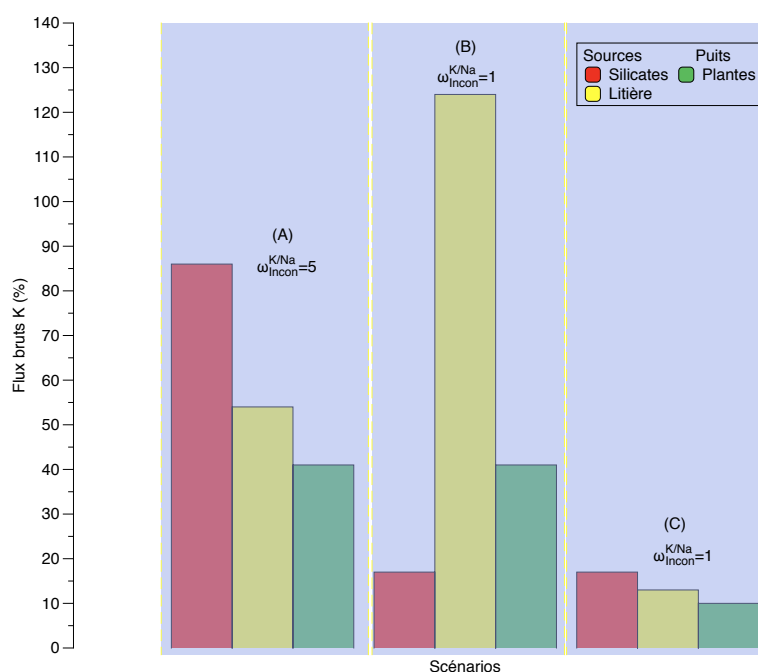


FIGURE 6.12 – La variation des flux bruts de K dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios

(6.12). Cependant dans le même scénario nous avons imposé $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Si/Na}} = 0.16$ afin de tester l'importance de la contribution de la dissolution des argiles dans le réservoir RSR figure (6.13). En effet, $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Si/Na}} = 0.16$ est très important par rapport à ce que nous observons

dans la nature ($Si/Na = 0.01$) (e.g., May et al., 1986). L'augmentation du facteur $\omega_{Incon}^{Si/Na}$ implique l'augmentation de la dissolution phases argileuses dans RSR.

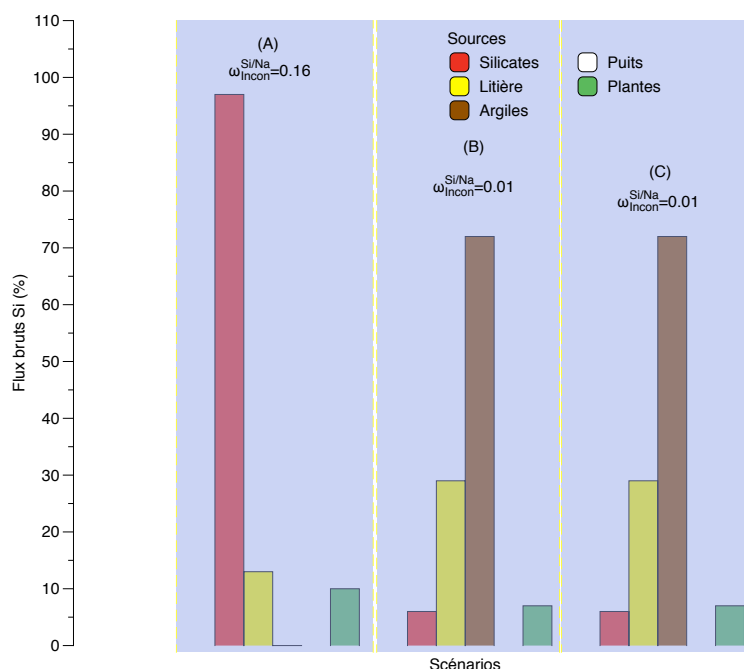


FIGURE 6.13 – La variation des flux bruts de Si dans RSR_{mean} en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.16$. (B), (C) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$.

b- Les flux bruts minimums dans RSR (RSR_{min}) pour $\delta^{26}Mg_{min}$

Les valeurs minimums des flux bruts de Na, Ca, K, Si et Mg sont liés à la somme des processus biogéochimiques sources + puits de chaque élément chimique. L'ensemble de ses processus doit correspondre à une composition $\delta^{26}Mg_{Théorique}$ égale à la composition isotopique estimée dans le réservoir RSR représentée par $\delta^{26}Mg_{RSRmin} = -0.2 \text{ ‰}$ sachant que $\delta^{26}Mg_{RSRmean} = +0.15 \text{ ‰}$ et $\delta^{26}Mg_{RSRmax} = +0.5 \text{ ‰}$. Notre modèle est valide quand la composition isotopique théorique calculée par notre modèle est égale à la composition isotopique estimée dans le réservoir RSR comme suit :

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Théorique}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{RSR}_{\text{mesuré}}} = +0.15 \pm 0.35\text{‰}$$

Plusieurs paramétrages de modélisation des flux bruts RSR_{min} sont possibles. Nous allons

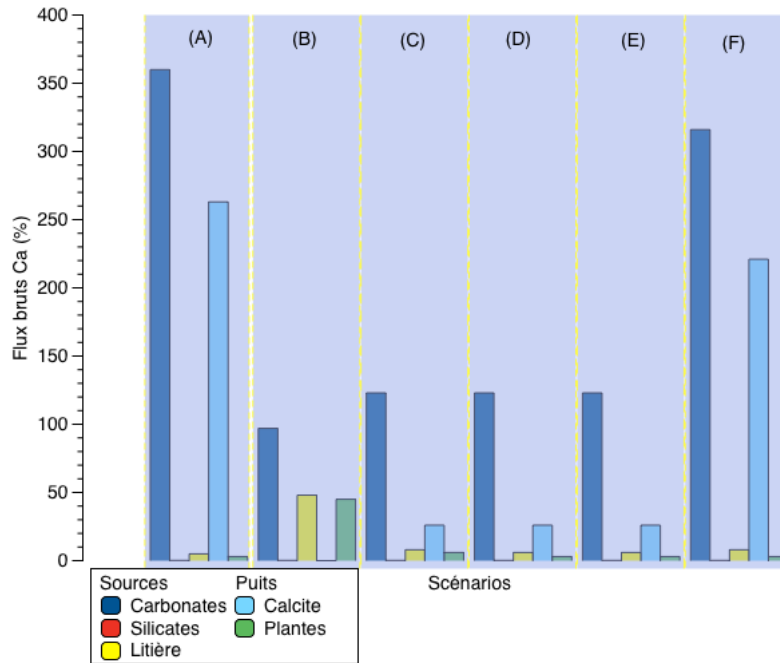


FIGURE 6.14 – La variation des flux bruts de Ca (%) dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A) et (F) $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{‰}$. (B) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{‰}$. (C) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{‰}$. (D) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{‰}$. (E) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{‰}$.

discuter de six scénarios majeurs notés (A), (B), (C), (D), (E) et (F) comme détaillés dans la figure 6.14 . Ces différents scénarios montrent que la composition élémentaire et isotopique du réservoir RSR_{min} peut être contrôlée par différents processus majeurs. Les scénarios (A) et (F) montrent que la chimie de RSR_{min} est contrôlée essentiellement par la dissolution des phases carbonatées et la re-précipitation de la calcite secondaire. La dissolution des carbonates est caractérisée par un rapport $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.05$ pour le scénario (A) et de 0.049 pour le scénario (F). Par conséquent, ces deux scénarios

favorisent la dissolution de la calcite comme un processus majeur dans le réservoir RSR_{min} (figure 6.15). Ces scénarios sont très cohérents avec la cinétique du réservoir RSR_{min} et compatible avec la lithologie du bassin versant du Liwu.

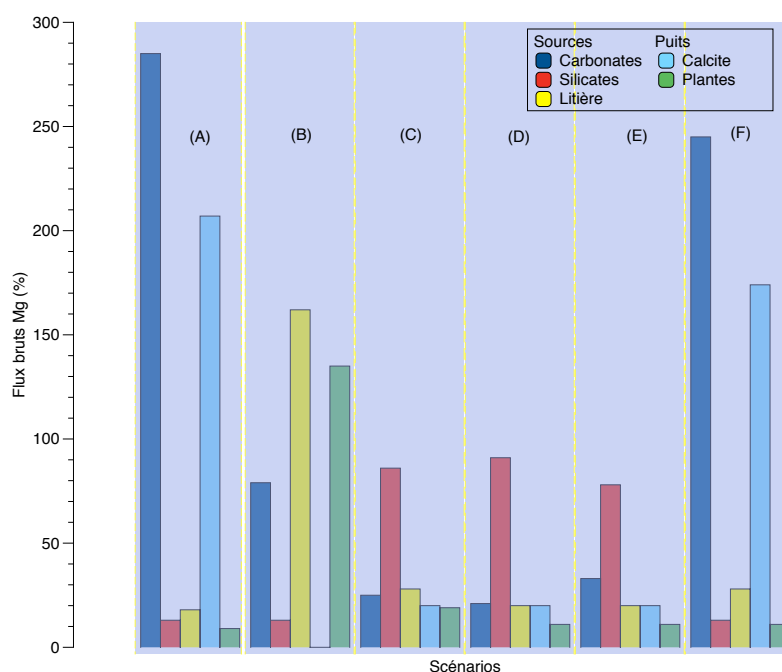


FIGURE 6.15 – La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A) et (F) $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{ ‰}$. (B) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{ ‰}$. (C) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{ ‰}$, $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Mg/Na}} = 6.91$. (D) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5 \text{ ‰}$, $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Mg/Na}} = 7.25$. (E) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{ ‰}$, $\omega_{\text{Incon}}^{\text{Mg/Na}} = 6.25$.

La précipitation de la calcite dans les scénarios (A) et (F) introduit un fractionnement isotopique $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -2.7 \text{ ‰}$ (figure 6.15). Dans le scénario (F) nous diminuons l'importance de la dissolution et la re-précipitation des carbonates en augmentant celle de minéralisation de la matière organique dans RSR dans les mêmes conditions que dans le scénario (A). La comparaison entre le scénario (A) et (F) montre l'importance du processus de la dégradation de la matière organique sur la chimie de RSR_{min} . Dans le scénario (B), l'effet de la dissolution de la calcite est remplacée par

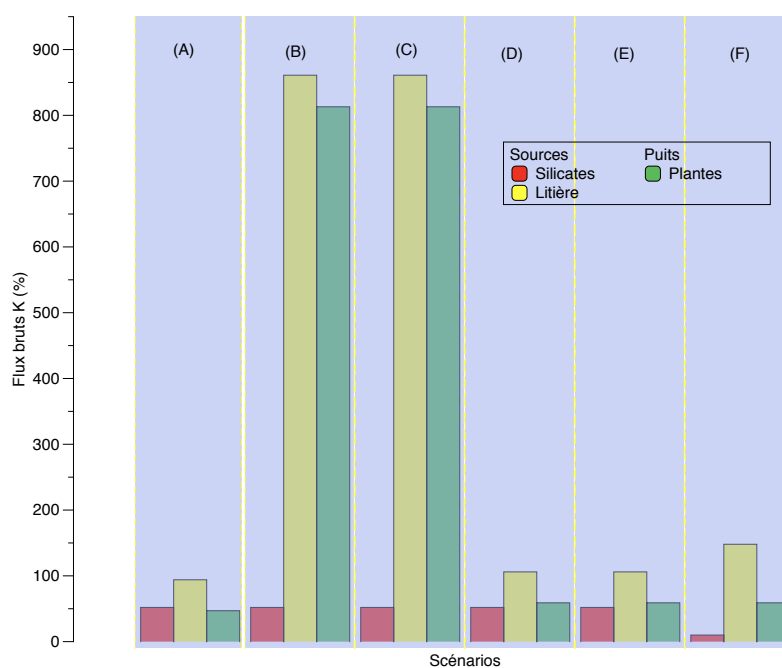


FIGURE 6.16 – La variation des flux bruts de K dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A), (B), (C), (D), (E) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 5$. (F) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 1$.

un cycle biologique très important avec une absence de la précipitation des minéraux secondaires carbonatés dans le réservoir RSR_{min} . L'intensification du cycle biologique avec une dégradation importante de la litière peut jouer un rôle important sur la chimie de RSR_{min} . Dans Le scénario (B) les flux de Mg et K pompés par les plantes sont très largement supérieurs aux flux estimés précédemment par la NPP_{Liwu} et qui sont en moyenne $\sim 131.675 \times 10^6$ mol/an pour le Mg (figure 6.16). Le taux de dissolution incongruente des phases silicatées impacte d'une manière très significative la composition isotopique et élémentaire du réservoir RSR_{min} (figure 6.15). Dans les scénarios (C), (D) et (E) nous étudions l'importance du processus d'altération incongruente en intégrant un facteur de dissolution incongruente pour le Mg noté $\omega_{Incon}^{Mg/Na}$ à la modélisation du flux brut de Mg provenant de l'altération des silicates. En effet, la composition élémentaire et isotopique de ce réservoir hydrologique peut être contrôlée par l'altération des silicates et

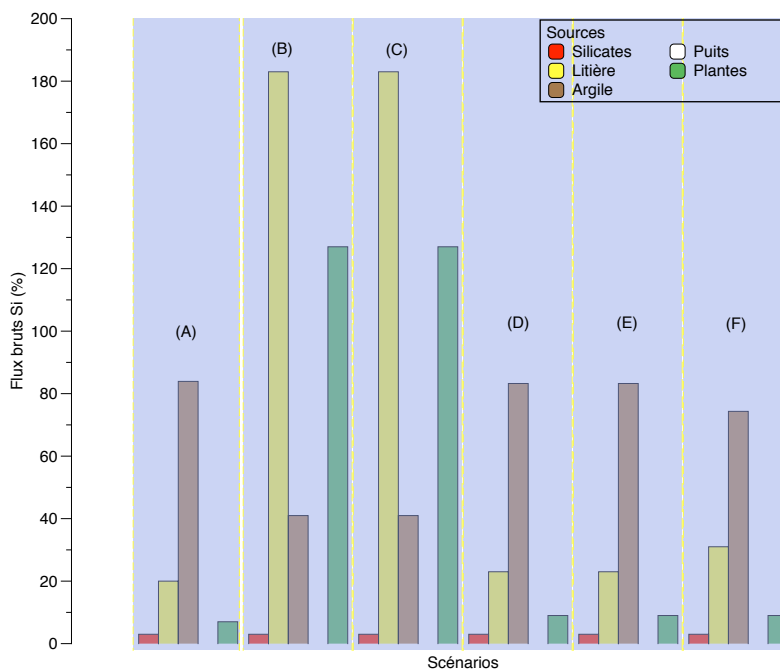


FIGURE 6.17 – La variation des flux bruts de Si dans RSR_{min} en fonction des différents scénarios : (A), (B), (C), (D), (E) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$. (F) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$.

par la restitution très rapide du Mg par rapport au Na $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 6.91$ dans le scénario (C) et de 7.25 dans le scénario (D)(figure 6.15). Ces deux scénarios impliquent une précipitation de la calcite secondaire caractérisée par un rapport Mg/Ca= 0.05 et un facteur de fractionnement plus faible que dans les scénarios précédents ($\Delta^{26}Mg_{Calcite-RSR_{min}} = -1.5$ ‰). Un fractionnement plus faible implique un réservoir hydrologique loin de l'équilibre ce qui est cohérent avec une dissolution incongruente des phases silicatées. Par ailleurs, nous observons dans le scénario (E), un lien entre le processus de dissolution des phases carbonatées et le taux de dissolution du Mg des phases silicatées. La diminution du flux de dissolution des carbonates implique un taux de dissolution du Mg des phases silicatées plus importante pour compenser le flux de Mg net total et la composition isotopique mesurée dans le réservoir RSR_{min} (figure 6.15).

Le taux de dissolution du Si des roches silicatées est très faible due à la faible solubilité de la silice SiO₂ (Kittrik, 1970). Par conséquent, nous utilisons un coefficient d'incongruence de $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 0.01$ dans les roches silicatées. Un flux brut de Si peut provenir de la dissolution des argiles comme la Kaolinite (figure 6.17). La proportion du flux de dissolution dépend du taux de dissolution du Si des roches silicatées.

c- Les flux bruts maximums dans RSR (RSR_{max}) pour $\delta^{26}\text{Mg}_{max}$

Nous avons modélisé les flux bruts des différentes sources et puits dans RSR_{max} qui est caractérisé par une composition isotopique = +0.5 ‰. Trois scénarios de modélisation

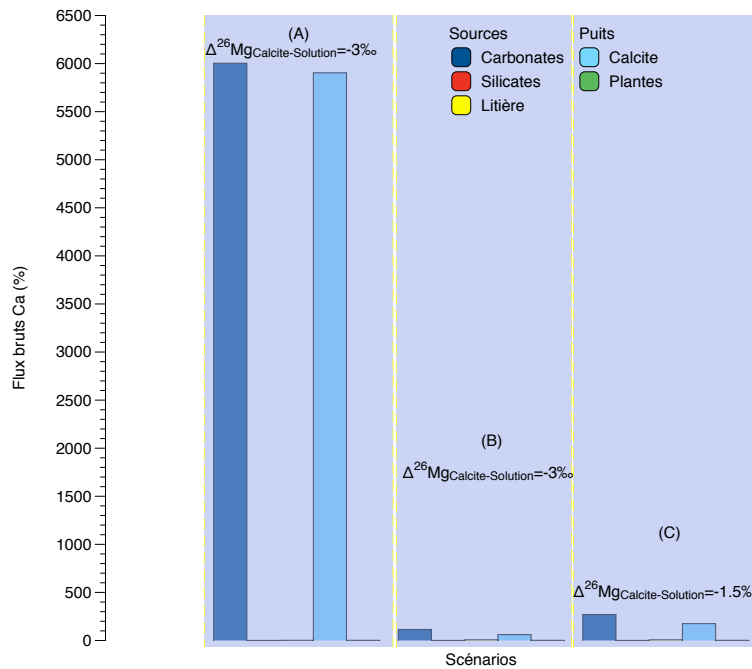


FIGURE 6.18 – La variation des flux bruts de Ca dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) et (B) avec $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -3\text{‰}$. (C) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5\text{‰}$

sont possibles notés (A), (B) et (C). Dans cette partie les processus de fractionnement sont limités par la composition isotopique du réservoir RSR_{max} égale à +0.5 ‰. Cette

composition correspond à une incorporation préférentielle des isotopes légers (^{24}Mg) de Mg ou éventuellement une source importante de ^{26}Mg dans le réservoir RSR. Dans le scénario (A) nous imposons un état d'équilibre au réservoir RSR_{max} , ceci nous impose une altération congruente des silicates avec $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 1$ (figure 6.19). Par conséquent, le processus contrôlant la composition isotopique du Mg est la précipitation des minéraux secondaires carbonatés (calcite) avec un fractionnement isotopique important $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-Solution} = -3 \text{‰}$ (figure 6.19) en cohérence avec l'état d'équilibre imposé au réservoir hydrologique. Par ailleurs, ce scénario suppose que les flux bruts de Ca et Mg représentent jusqu'à 6004 % et 824% des flux nets de Ca et Mg mesurés dans RSR_{max} (figure 6.18 et 6.19).

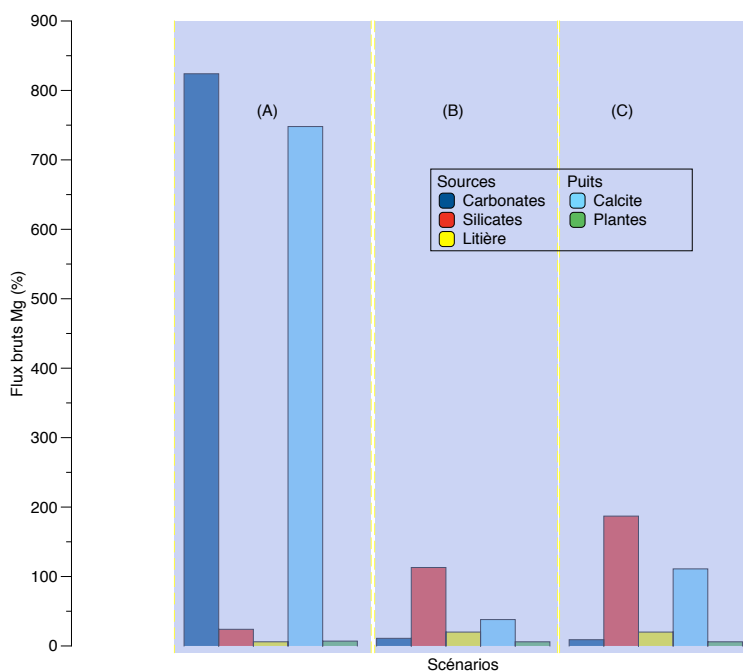


FIGURE 6.19 – La variation des flux bruts de Mg dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) et (B) $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-Solution} = -3 \text{‰}$. (A) : $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 1$. (B) : $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 4.64$. (C) : $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{‰}$ et $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 7.7$

Dans le scénario (C) nous appliquons une dynamique cinétique au réservoir RSR_{max} ,

ce qui implique, une dissolution incongruente des silicates. Ce processus peut contrôler la composition élémentaire et isotopique du réservoir avec $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 7.7$ et un cycle carbonaté plus faible caractérisé par une précipitation de la calcite avec un faible fractionnement isotopique $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -1.5 \text{ ‰}$ (figure 6.19). Ce processus peut compenser le cycle carbonaté du scénario (A).

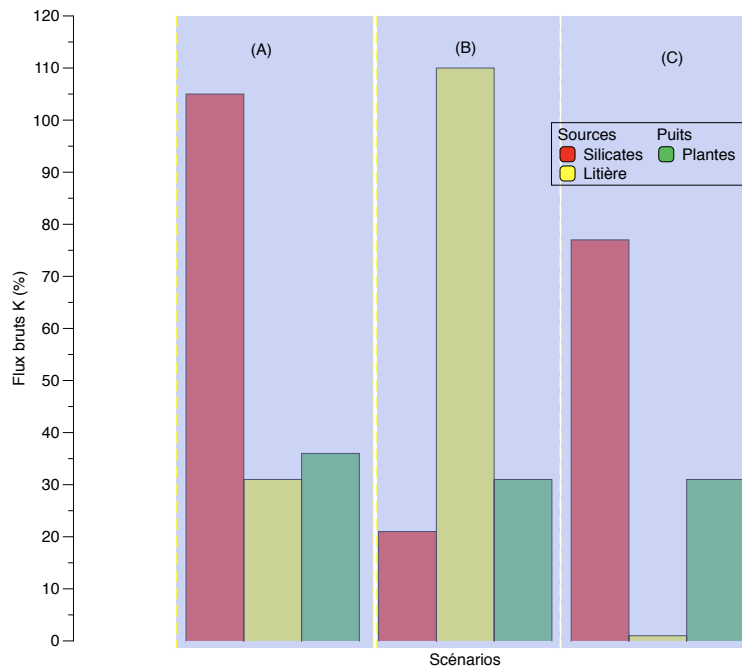


FIGURE 6.20 – La variation des flux bruts de K dans RSR_{max} en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 5$. (B), (C) : $\omega_{Incon}^{K/Na} = 1$

Dans le scénario (B) nous avons testé le lien entre le fractionnement isotopique de la calcite précipitée et le coefficient d'incongruence du Mg dissous des phases silicatées. Le taux de dissolution du Mg est inversement proportionnelle au facteur de fractionnement isotopique. Le facteur $\omega_{Incon}^{Mg/Na}$ diminue en augmentant le facteur de fractionnement isotopique de la calcite dans le réservoir RSR_{max} . Ceci suppose que la dynamique de précipitation de la calcite se fasse à l'état d'équilibre avec un facteur de fractionnement plus important $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -3 \text{ ‰}$ associé à une dissolution des phases silicatées

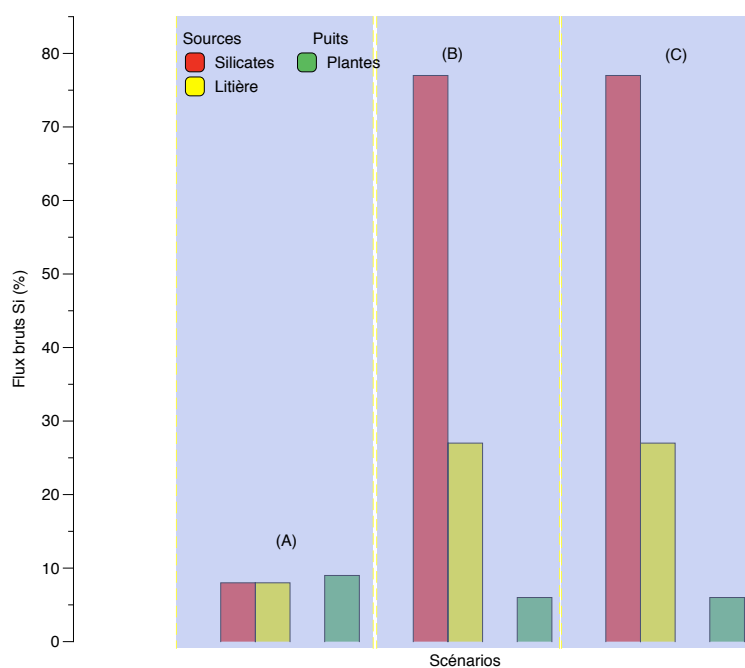


FIGURE 6.21 – La variation des flux bruts dans RSR_{max} de Si en fonction des différents scénarios : (A) : $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.1$. (B), (C) $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.1$.

avec une dynamique cinétique avec $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 4.6$. Ce scénario est en conséquence en incohérence.

Les différents scénarios proposés impliquent que la limite supérieure du réservoir RSR dépend fortement de la dynamique réactionnelle du réservoir. La composition de RSR_{max} peut être valable seulement si l'état d'équilibre du milieu est cinétique cas des scénarios (B) et (C) et complètement à l'équilibre, cas du scénario (A) (figure 6.19).

Conclusion pour le réservoir RSR

La modélisation des flux bruts élémentaires moyens dans RSR représente une solution intermédiaire entre le modèle min et max. Par conséquent, le modèle de RSR_{mean} représente la solution la plus cohérente pour le réservoir hydrologique RSR. Le scénario qui nous semble le plus cohérent est le scénario (B) du modèle RSR_{mean}

avec une dissolution incongruente des phases silicatées $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 4.01$ et $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$. Ce scénario implique un fractionnement isotopique introduit par les processus puits $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-solution}} = -3 \text{ ‰}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Plante-solution}} = +0.5 \text{ ‰}$, le rapport Mg/Ca des carbonates dissoutes = 0.02.

6.7.2 Les flux bruts dans SSR

La modélisation des flux bruts dans le réservoir SSR est plus contraignante que dans le réservoir RSR et DG. En effet, les processus de précipitation des minéraux silicatés secondaires peuvent être initiés dans ce réservoir impliquant la présence d'un puits supplémentaire pour le Mg, K et Si. De plus, un flux entrant (In) est imposé.

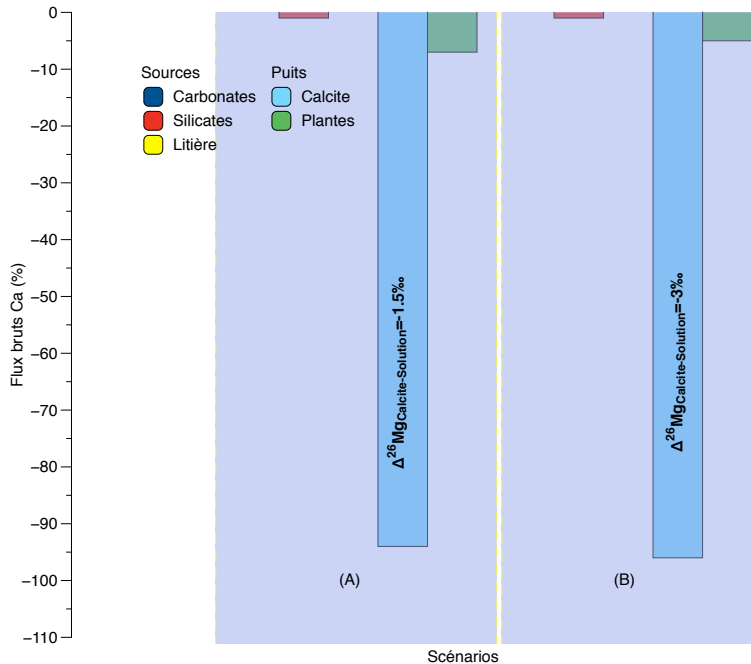


FIGURE 6.22 – La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios

a- Les flux bruts moyens dans SSR (SSR_{mean}) pour $\delta^{26}Mg_{mean}$

La modélisation de la composition isotopique moyenne et des flux bruts moyens du réservoir SSR a été discutée suivant deux scénarios possibles (A) et (B). La composition isotopique de ce réservoir ($\delta^{26}Mg_{SSR-mean} = -3.91 \text{ ‰}$) nous contraint à intensifier les processus de pompage biologique et de précipitation des argiles RSR. Dans le scénario (A) nous supposons que la seule source possible de mise en disposition des éléments dissous Ca, Mg, K et Si est la dissolution congruente des roches silicatées avec un coefficient d'incongruence = 1. Sachant que nous avons supposé que $\omega_{Incon}^{Si/Na} < 1$.

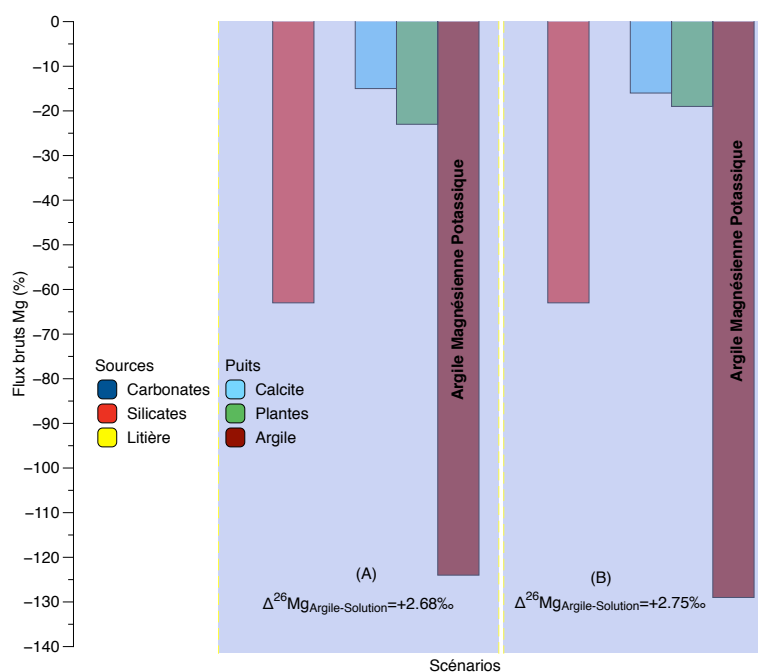


FIGURE 6.23 – La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios

La composition chimique moyenne du réservoir SSR peut être expliquée par une importante précipitation des minéraux secondaires silicatés avec un fractionnement isotopique $\Delta^{26}Mg_{Argiles-solution} = +2.68 \text{ ‰}$ et en second position la précipitation de la calcite avec $\Delta^{26}Mg_{Calcite-solution} = -1.5 \text{ ‰}$ (figure 6.22).

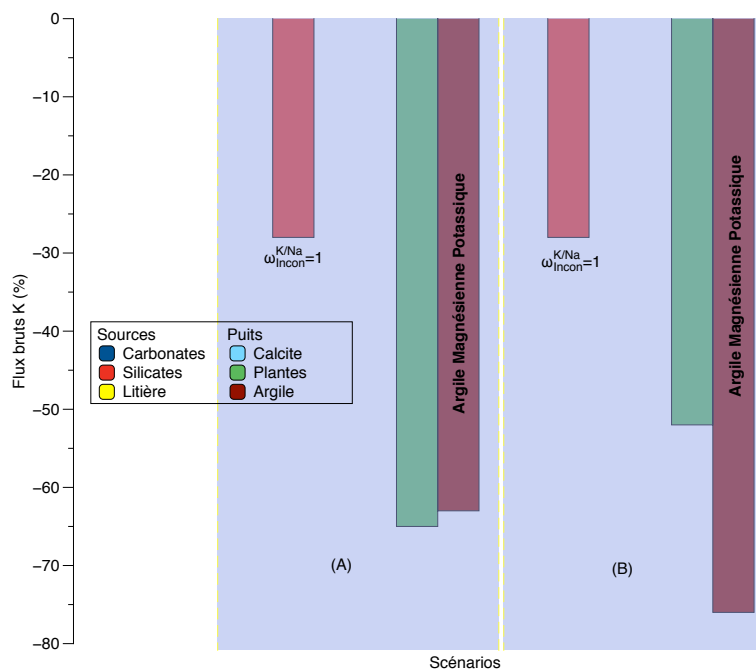


FIGURE 6.24 – La variation des flux bruts de K dans SSR_{mean} en fonction des différents scénarios.

La chimie élémentaire des minéraux précipités est très discutable. Dans ce cas la calcite formée est caractérisée par un rapport $Mg/Ca = 0.01$ (figure 6.23), ce qui implique une croissance cristalline caractéristique d'une dynamique cinétique. Cette dynamique s'oppose au fractionnement isotopique important du Mg introduit lors de la précipitation des argiles potassiques. En effet, plus le milieu est proche de l'équilibre plus le facteur de fractionnement est plus grand. La modélisation de la chimie élémentaire et isotopique du réservoir SSR_{mean} ne peut être envisagée que par ses scénarios qui ne sont pas cohérents avec la cinétique du réservoir hydrologique SSR.

b- Les flux bruts minimums (SSR_{min}) pour $\delta^{26}Mg_{min}$

Nous avons modélisé les flux bruts minimums dans le réservoir SSR associés à la composition isotopique $\delta^{26}Mg_{SSR_{min}} = -5.11 \text{ ‰}$. Dans ce réservoir nous avons supposé

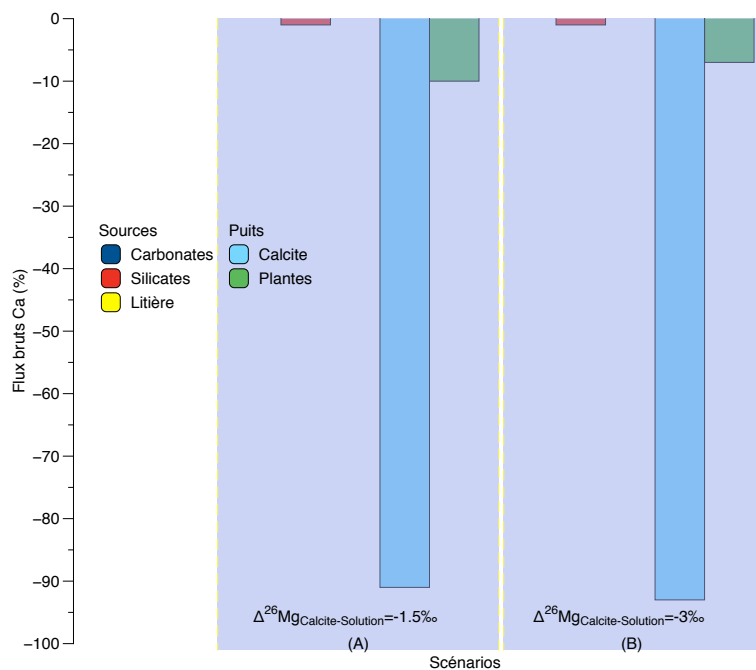


FIGURE 6.25 – La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{\min} en fonction des différents scénarios

que la dynamique réactionnelle est plus proche de l'équilibre par comparaison avec le réservoir hydrologique de surface RSR. Ceci implique que les taux de dissolution dans SSR doivent impérativement être inférieurs à ceux supposées dans le réservoir RSR.

La limite min du réservoir SSR est modélisée suivant deux scénarios possibles (A) et (B). Dans les deux scénarios la dissolution des carbonates est nulle due aux flux nets de Ca et Mg négatifs. Le modèle nous impose une précipitation des carbonates secondaires avec un fractionnement isotopique de $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -1.5\text{‰}$ et $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{Calcite}} = 0.01$ dans le scénario (A) et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -3\text{‰}$ et $\text{Mg}/\text{Ca}_{\text{Calcite}} = 0.009$ dans le scénario (B) (figure 6.25 et 6.26). En parallèle nous avons une précipitation des silicates secondaires avec un fractionnement très important pour les argiles $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argiles-Solution}} = +2.79\text{‰}$ dans (A) et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argiles-Solution}} = +2.88\text{‰}$ dans (B) (figure 6.26).

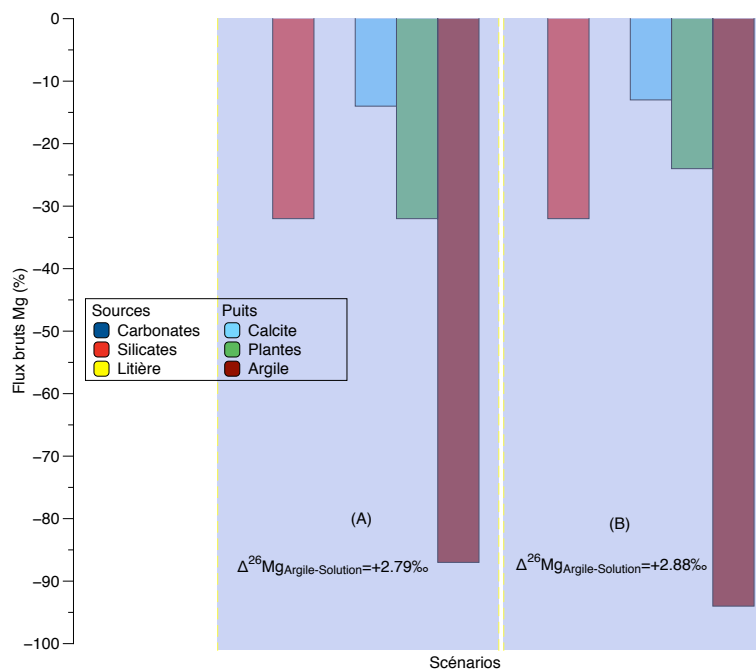


FIGURE 6.26 – La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios

Afin d'expliquer la composition isotopique et élémentaire de SSR_{min} , il est nécessaire d'appliquer un fractionnement isotopique très important lors de la précipitation des minéraux secondaires argileux. La signature isotopique de SSR_{min} est principalement contrôlée par les processus de fractionnement lors de la précipitation des argiles.

La composition élémentaire des argiles déposées impose un apport important en Si. Ceci implique une dissolution purement congruente des roches silicatées (figure 6.28). L'effet du pompage biologique dans ce réservoir est très important car il régule le flux de K provenant de la dissolution des silicates (figure 6.27). La modélisation de la limite inférieure du réservoir SSR implique des conditions particulières et extrêmes comme le taux de dissolution du Si des phases silicatées qui est égale à 1 ($\omega_{\text{Incon}}^{\text{Si/Na}} = 1$). Ce taux est difficile à observer dans la nature sauf dans les sources hydrothermales alors que dans le

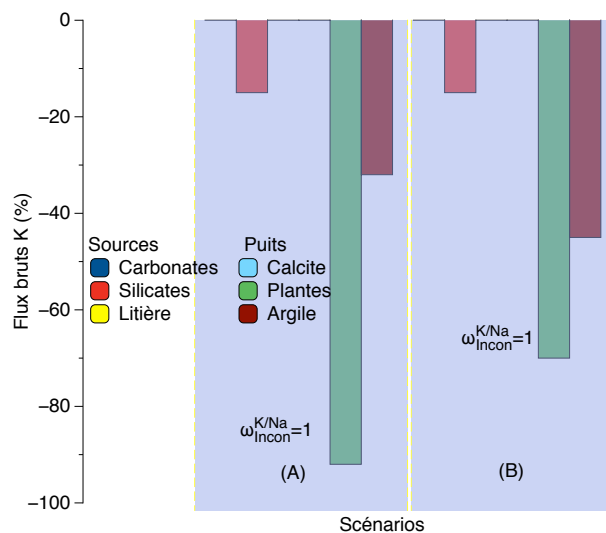


FIGURE 6.27 – La variation des flux bruts de K dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios

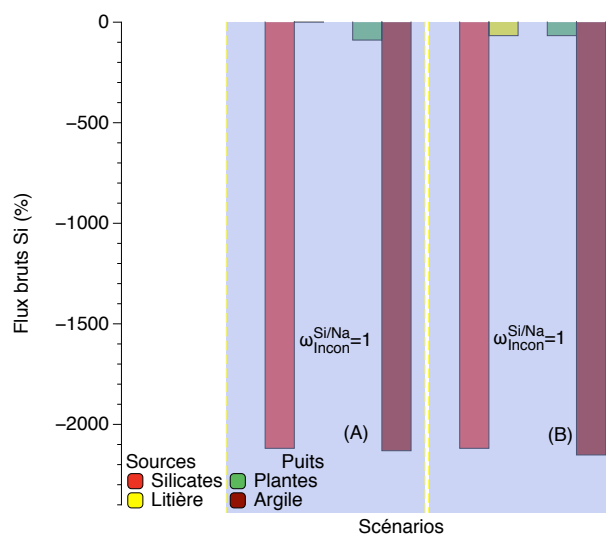


FIGURE 6.28 – La variation des flux bruts de Si dans SSR_{min} en fonction des différents scénarios

bassin versant Liwu les sources hydrothermales sont quasi inexistantes. Par conséquent, la limite min du réservoir SSR a été surestimée par la méthode *Monte Carlo* et à ce jour

aucune composition isotopique d'un réservoir hydrologique n'a été mesurée à ~ -5.11 ‰.

c- Les flux bruts maximums dans SSR (SSR_{max}) pour $\delta^{26}\text{Mg}_{SSR-max}$

La composition isotopique mesurée pour la limite max du réservoir SSR est égale à -2.71 ‰. Afin de modéliser la composition isotopique et les flux bruts de SSR_{max} trois

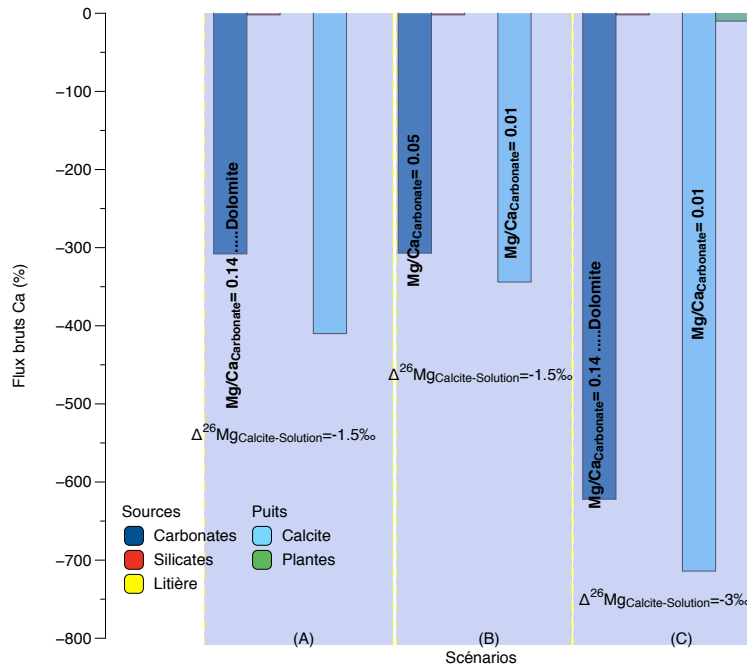


FIGURE 6.29 – La variation des flux bruts de Ca dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios

scénarios ont été retenus (A), (B) et (C). Dans le premier scénario (A), la chimie de SSR_{max} est contrôlée par la précipitation des minéraux secondaires argileux qui représente ~ -1019 ‰ de Mg par rapport au flux net maximum estimé dans le réservoir SSR avec un fractionnement isotopique $\Delta^{26}\text{Mg}_{Argiles-solution} = +1$ ‰. Cette dominance est suivie par une importante précipitation des minéraux secondaires carbonatées (calcite) caractérisées par un rapport Mg/Ca = 0.05 et introduit un fractionnement isotopique $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-solution} = -1.5$ ‰ (figure 6.29). Ceci dit, dans ce scénario une importante

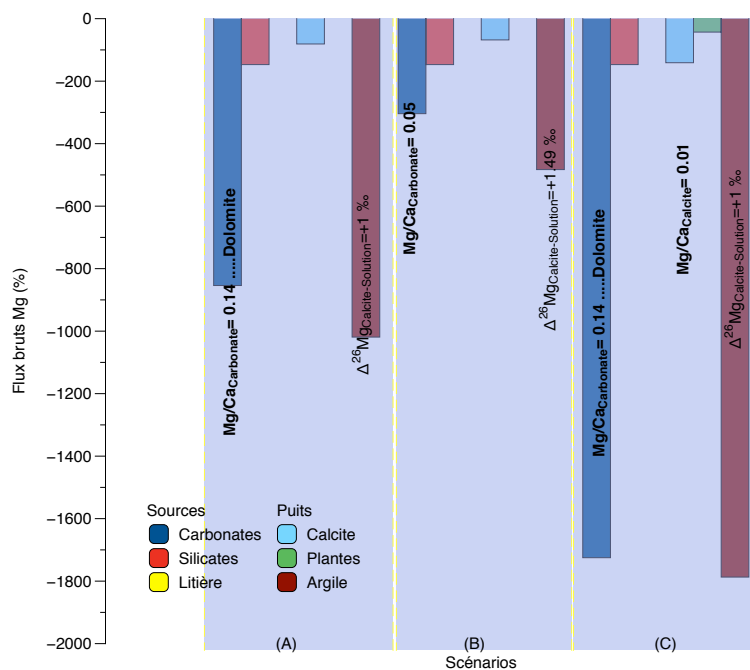


FIGURE 6.30 – La variation des flux bruts de Mg dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios

source de Mg est nécessaire pour la formation de ses minéraux secondaires celle ci provient majoritairement de la dissolution des carbonates dolomitiques avec un rapport $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.14$. Cette dissolution est cohérente avec la cinétique du réservoir SSR. Dans le second scénario (B), nous pouvons diminuer la quantité des argiles précipitées (figure 6.32) jusqu'à 483% en augmentant le fractionnement isotopique du Mg lors de la néoformation des argiles avec $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argiles-solution}} = +1.49 \text{ ‰}$ (figure 6.30). La réduction du flux de Mg précipité implique que nous sollicitons une source plus pauvre en Mg lors de la dissolution des carbonates. En effet dans ce scénario, l'augmentation du fractionnement introduit par la formation des argiles implique la réduction du flux de Mg précipité mais aussi la réduction du rapport Mg/Ca dans les carbonates dissoutes ($\text{Mg}/\text{Ca} = 0.05$).

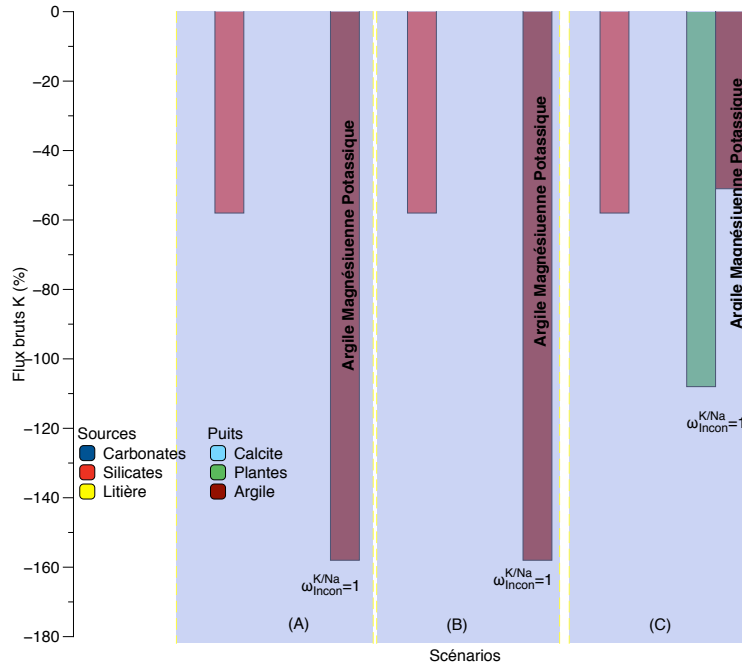


FIGURE 6.31 – La variation des flux bruts de K dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios

Dans les deux scénarios (A) et (B) la précipitation des argiles dans le réservoir SSR fait intervenir des argiles du type Magnésienne-potassique avec un rapport K/Si = 0.1 (figure 6.32). En effet la signature isotopique de ce réservoir très appauvrie en isotope lourd de Mg (²⁶Mg) ne peut être héritée par les processus de dissolution biologique qui apportent plus d'isotopes lourds lors de la dégradation de la matière organique. Par ailleurs, les processus de pompage biologique sont égaux à zéro afin de tester la limite du fractionnement isotopique introduit par un pur contrôle lithologique dans le réservoir SSR (figure 6.30).

Dans le troisième scénario (C), nous introduisons les processus de pompage biologique avec un fractionnement isotopique $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Plante-solution}} = +0.5 \text{ ‰}$ (figure 6.30). Dans ce cas de figure la composition isotopique de la limite maximale de la chimie du réservoir

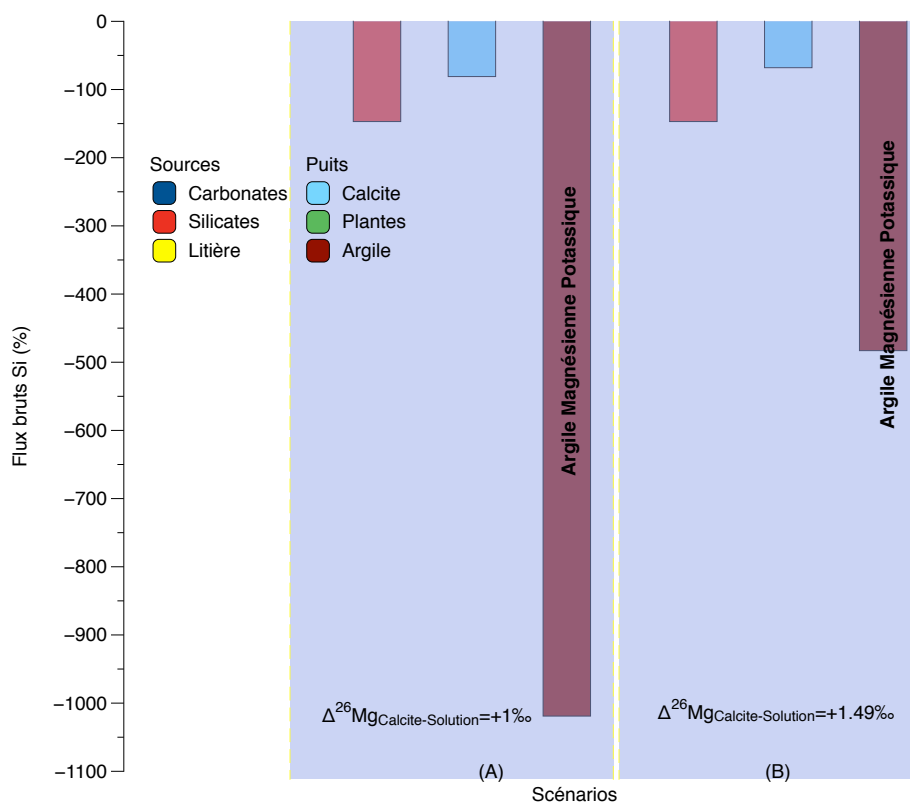


FIGURE 6.32 – La variation des flux bruts de Si dans SSR_{max} en fonction des différents scénarios

SSR peut être expliquée par un mélange des processus de fractionnement isotopique lithologique et biologique. Plus l'intensité du pompage biologique augmente plus le fractionnement isotopique introduit par la précipitation des argiles diminue. Dans ce dernier scénario nous imposons une précipitation des argiles moins riches en K avec un rapport $K/Si = 0.03$ caractéristiques des smectites. La dynamique de dissolution des phases silicatées dans les trois scénarios est supposée cinétique pour le Si avec un coefficient d'incongruence $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.5$ dans le scénario (A) et (C) et de 0.01 dans le scénario (B) (figure 6.32). Ce coefficient est directement lié au rapport K/Si des argiles précipités par un bilan de masse. En effet, plus nous dissolvons du Si plus nous en précipiterons sous forme de minéraux secondaires. Cependant, comme nous l'avons précisé précédemment

la solubilité du Si est très faible dans le milieu hydrologique à faible température comme le cas du bassin versant Liwu. Impliquant que $\omega_{Incon}^{Si/Na} < 1$ doit être vérifié pour l'ensemble des réservoirs hydrologiques du Liwu.

Conclusion SSR

Les modélisations de SSR_{mean} et SSR_{min} nécessitent des conditions particulièrement extrêmes avec un fractionnement isotopique important lors de la précipitation des argiles $> 2\text{‰}$. Par conséquent, le modèle de SSR_{max} représente la solution la plus cohérente pour le réservoir hydrologique SSR. Nous avons opté pour le scénario (C) du modèle SSR_{max} comme solution optimale au réservoir SSR. Ce scénario est caractérisé par une dissolution incongruente du Si $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.01$ et $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 1$ et un fractionnement isotopique introduit par les processus puits $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-solution} = -3 \text{‰}$, $\Delta^{26}\text{Mg}_{Plante-solution} = +0.5 \text{‰}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{Argile-solution} = +1 \text{‰}$ et un rapport Mg/Ca des carbonates dissoutes = 0.14.

6.7.3 Les flux bruts dans DG

La modélisation des flux bruts de du réservoir profond DG est moins complexe due à l'absence des sources et puits biologiques. En effet, dans les considérations théoriques envisagées précédemment, les processus biologiques sont très limités dans DG. Par conséquent, nous supposons que la chimie du réservoir DG est principalement contrôlée par les processus lithologiques.

a- Les flux bruts moyens dans DG (DG_{mean}) pour $\delta^{26}\text{Mg}_{DG-mean}$

La modélisation des processus bruts sources et puits dans DG_{mean} peut être envisagée suivant quatre scénarios possibles (A), (B), (C) et (D) afin de contraindre la composition isotopique moyenne estimée à -1.21‰ .

Dans les différents scénarios, nous pouvons expliquer la composition élémentaire et

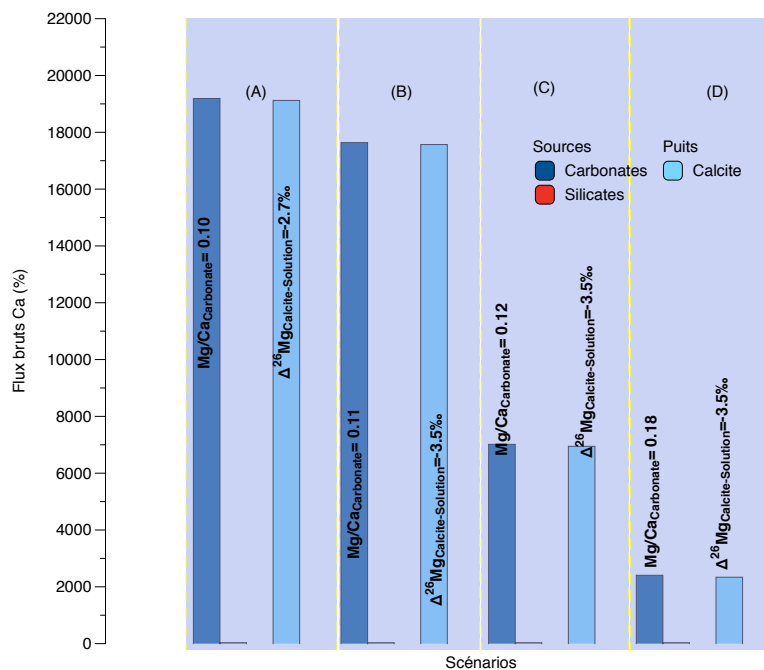


FIGURE 6.33 – La variation des flux bruts de Ca dans DG_{mean} en fonction des différents scénarios

isotopique moyennes de ce réservoir par une dominance des processus de dissolution et de précipitation des minéraux carbonatés. L'intensité du cycle carbonaté varie avec l'augmentation du rapport Mg/Ca des carbonates dissous comme le montre le graphe de la figure (6.33).

L'augmentation du fractionnement isotopique introduit lors de la précipitation de la calcite impacte la quantité de la calcite précipitée comme le montre les graphes de la figure (6.33) et (6.34). Plus le facteur est grand, plus la quantité de calcite précipitée est importante.

b- Les flux bruts minimums dans DG (DG_{min}) pour $\delta^{26}\text{Mg}_{DG-min}$

La limite inférieure du réservoir DG est modélisée suivant deux scénarios (A) et (B). Ces scénarios sont très proches car les solutions possibles à ce modèle sont restreintes.

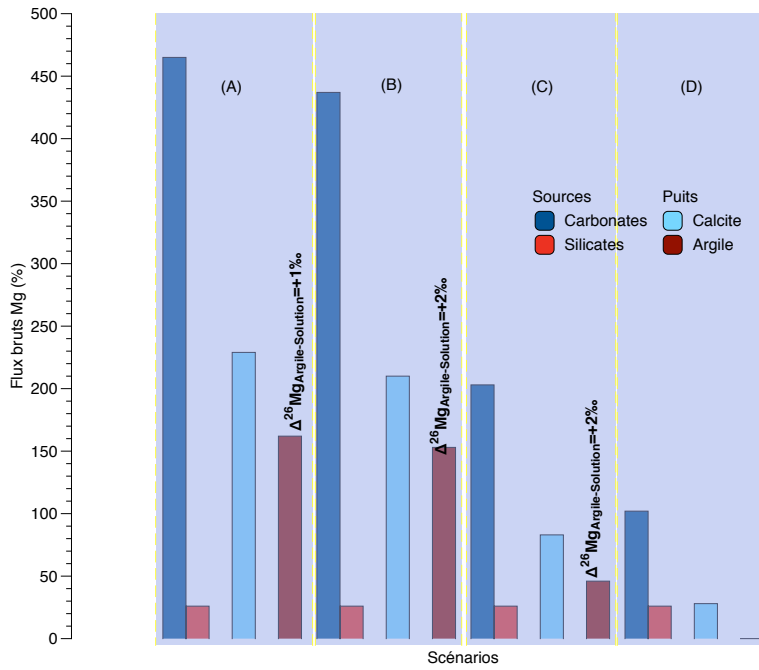


FIGURE 6.34 – La variation des flux bruts de Mg dans DG_{mean} en fonction des différents scénarios

Dans le scénario (A), les flux bruts élémentaires et la signature de DG_{min} ($\delta^{26}Mg_{DG-min} = -1.44 \text{ ‰}$) peut être héritée par une forte dissolution des roches carbonatées du type dolomitique ($Mg/Ca = 0.16$) et une reprécipitation de la calcite secondaire ($Mg/Ca = 0.05$) avec un fractionnement isotopique de $\Delta^{26}Mg_{Calcite-solution} = -1.5 \text{ ‰}$ (figure 6.36).

La dissolution du flux de Ca provenant de la dolomite représenterait alors -10000 % du flux net mesuré (figure 6.35). Dans le scénario (B) nous arrivons à diminuer ce taux à -9292 % en augmentant le rapport $Mg/Ca = 0.169$ et aussi le fractionnement isotopique introduit lors de la précipitation de la calcite $\Delta^{26}Mg_{Calcite-solution} = -3.5 \text{ ‰}$. Dans ce modèle, nous supposons que la dissolution des silicates est purement congruente sauf pour le Si qui sera plus important que dans les réservoirs précédents avec un coefficient $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.5$ dans DG_{min} dû à la cinétique du réservoir DG.

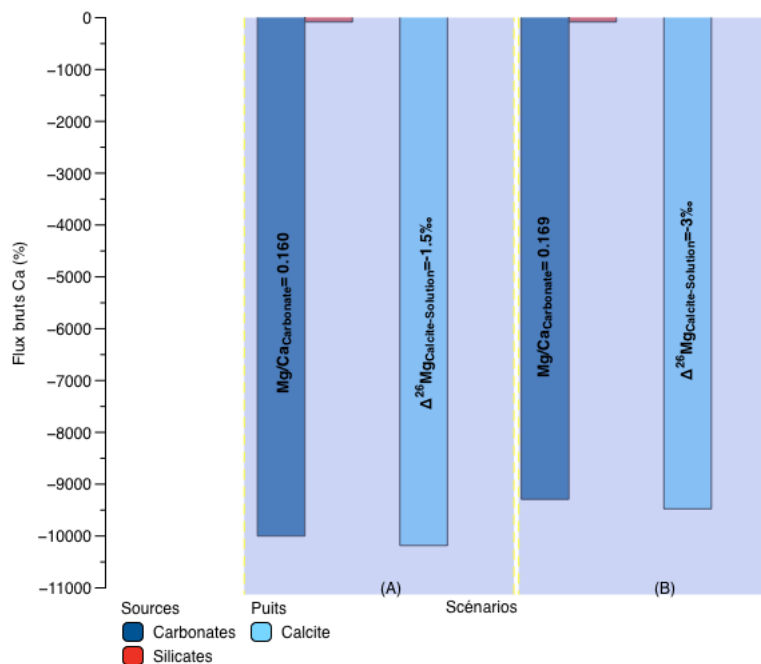


FIGURE 6.35 – La variation des flux bruts de Ca dans DG_{min} en fonction des différents scénarios

La précipitation des argiles secondaires quant à elle représente le second processus important contrôlant la chimie de DG_{min} avec la néo-formation des argiles potassiques avec un facteur de fractionnement $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-solution}} = +1 \text{ ‰}$ dans le scénario (A) et de $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-solution}} = +3 \text{ ‰}$ dans le scénario (B) (figure 6.36). L'augmentation du fractionnement introduit par les processus de précipitation des argiles dans le scénario (B) et lié à l'augmentation du fractionnement isotopique introduit par la précipitation de la calcite secondaire (-3.5 ‰).

La formation des argiles magnésienne-potassiques dans ce réservoir est due à l'absence des processus de pompage biologique qui absorbent le K. En effet la dissolution des silicates apporte une quantité importante de K environ 550 ‰ du flux de $K_{\text{Dissolution-Silicates}}$ par rapport au flux net de DG_{min} . La formation des argiles potassiques

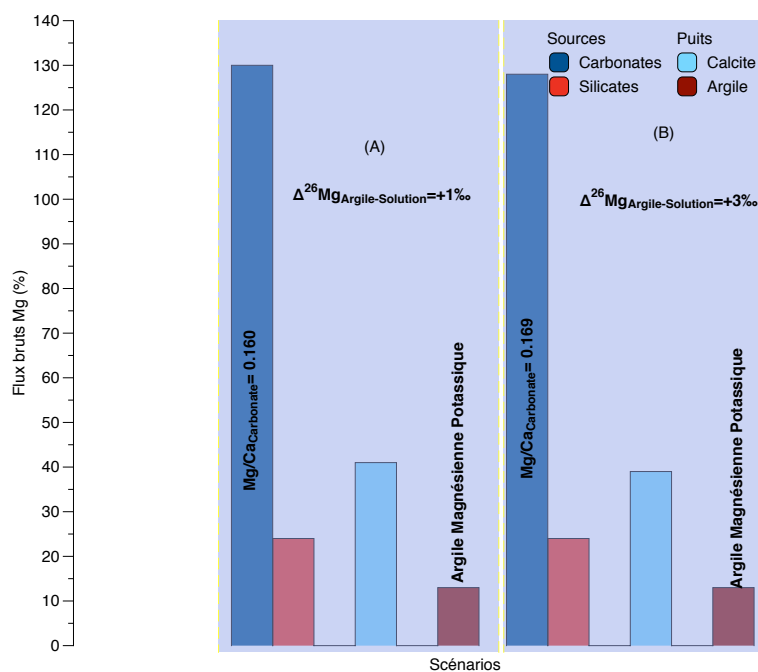


FIGURE 6.36 – La variation des flux bruts de Mg dans DG_{min} en fonction des différents scénarios

dépend principalement de la considération théorique faite précédemment sur les processus biologiques au niveau du réservoir DG.

c- Les flux bruts maximums dans DG (DG_{max}) pour $\delta^{26}\text{Mg}_{DG-max}$

La limite supérieure de la chimie du réservoir DG est modélisée suivant quatre éventuels scénarios (A), (B), (C) et (D) afin de contraindre la composition isotopique $\delta^{26}\text{Mg}_{DG-max} = -0.98\text{‰}$. Dans le premier scénario (A) nous pouvons expliquer la chimie élémentaire et isotopique de ce réservoir par une forte dissolution des roches carbonatées avec un rapport $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.09$ et une précipitation de la calcite ($\text{Mg}/\text{Ca} = 0.05$) introduisant un fractionnement isotopique de l'ordre de -2.7‰ (figure 6.38). De plus, un second puits de néoformation des argiles s'additionne à la précipitation de la calcite avec un facteur de $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Argile-solution}} = +1\text{‰}$. Dans ce scénario, le flux de Ca et Mg représentent

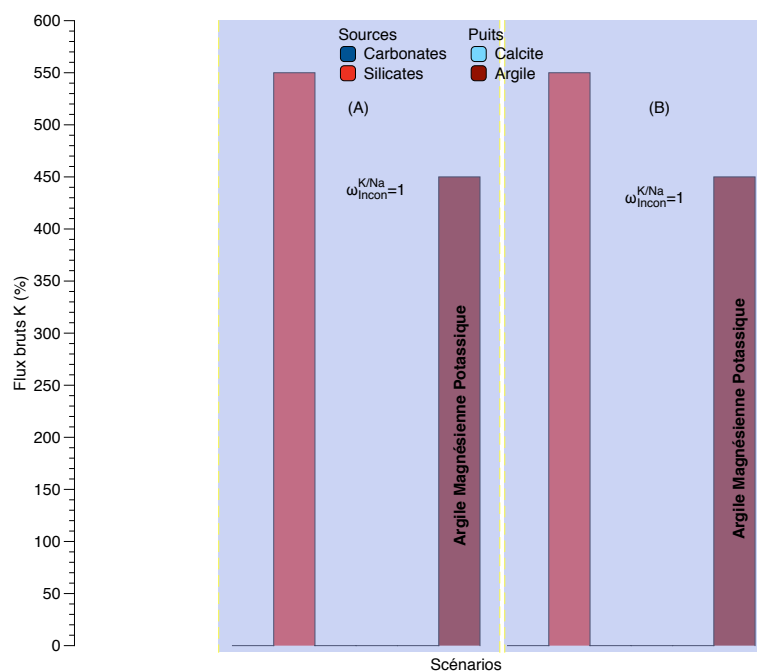


FIGURE 6.37 – La variation des flux bruts de K dans DG_{min} en fonction des différents scénarios

respectivement 11000‰ et 514‰ par rapport aux flux nets de Ca et Mg mesurés dans DG_{max} .

Cependant, dans le scénario (B) nous diminuons l'importance de dissolution des roches carbonatées ($Mg/Ca_{carbonates} = 0.1$) en augmentant le facteur de fractionnement introduit lors de la précipitation des minéraux secondaires $\Delta^{26}Mg_{Calcite-solution} = -3.5$ ‰ et $\Delta^{26}Mg_{Argile-solution} = +2$ ‰. Par conséquent, nous diminuons le flux de Ca et Mg à 6218‰ et 324‰ respectivement (figure 6.38 et 6.39).

Par ailleurs, dans le scénario (C) et (D) nous avons choisi de baisser l'importance du cycle carbonaté en augmentant le rapport Mg/Ca des roches carbonatées intervenant dans la dissolution. En effet, l'augmentation du rapport fait diminuer l'importance du cycle carbonaté et diminue aussi l'importance du puits de formation des argiles.

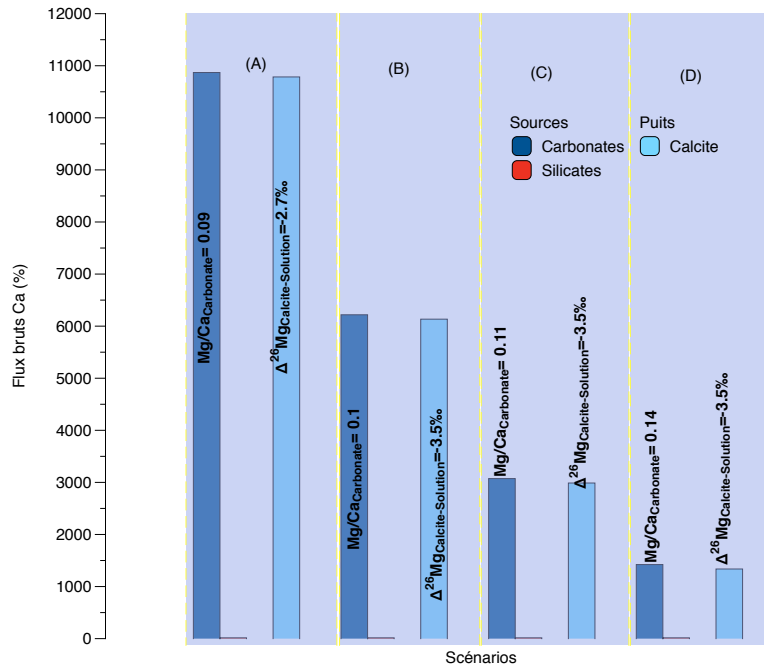


FIGURE 6.38 – La variation des flux bruts de Ca dans DG_{max} en fonction des différents scénarios

En conclusion, la limite max de la chimie du réservoir DG dépend du facteur de fractionnement des processus puits (Calcite et argiles). En second ordre cette limite dépend de la chimie initiale des roches carbonatées en dissolution.

Conclusion DG

La modélisation des flux bruts élémentaires moyens dans DG représente une solution intermédiaire entre le modèle min et max. Par conséquent, le modèle de DG_{mean} représente la solution la plus cohérente pour le réservoir hydrologique DG. Nous avons opté pour le scénario (C) du modèle DG_{mean} avec une dissolution incongruente du Si $\omega_{Incon}^{Si/Na} = 0.5$ et $\omega_{Incon}^{Mg/Na} = 1$, un fractionnement isotopique introduit par les processus puits $\Delta^{26}\text{Mg}_{Calcite-solution} = -3.5 \text{ ‰}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{Argile-solution} = +2 \text{ ‰}$ et un rapport Mg/Ca des carbonates dissoutes = 0.12.

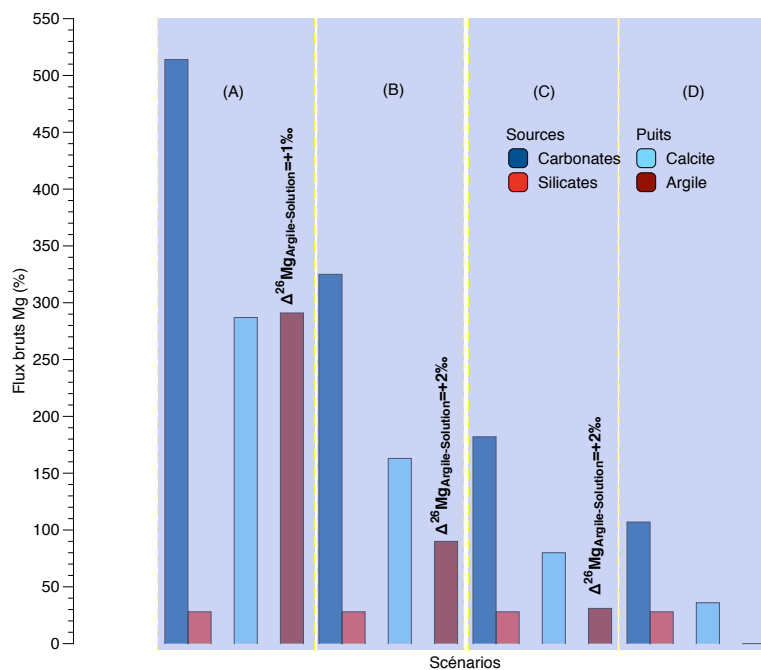


FIGURE 6.39 – La variation des flux bruts de Mg dans DG_{max} en fonction des différents scénarios

6.8 Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est de retracer le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle du bassin versant du Liwu $\simeq 435\text{km}^2$ en couplant l'approche isotopique à l'approche hydrologique. Ces deux approches se sont avérées très complémentaires et essentielles à l'identification et la quantification des processus lithologiques et biologiques qui opèrent au niveau d'une zone critique.

La chimie de la rivière du Liwu est contrôlée par le mélange de proportions variables trois réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG caractérisées par des chimies constantes et différentes. Nous avons analysé la composition isotopique du Mg de 33 échantillons d'eau provenant de la rivière du Liwu. Nous avons utilisé un premier modèle mathématique basé sur le mélange hydrologique des réservoirs afin d'estimer la composition isotopique des

Chapitre 6. Cycle Biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu : couplage d'une approche hydrologique et isotopique

réservoirs aux valeurs respectives de $\delta^{26}\text{Mg}_{RSR} = 0.15 \pm 0.35 \text{ ‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}_{SSR} = -3.91 \pm 1.2 \text{ ‰}$ et $\delta^{26}\text{Mg}_{DG} = -1.21 \pm 0.23 \text{ ‰}$. Un second modèle plus complexe a été développé pour quantifier les flux bruts des éléments Na, Ca, K, Si et Mg dans les réservoirs hydrologiques permettant d'obtenir les compositions isotopiques estimées précédemment. La modélisation des flux bruts élémentaires est très robuste due aux fortes contraintes intégrées dans les calculs de chaque flux. Chaque élément chimique présent dans le Liwu est lié à des processus biogéochimiques sources et puits. Les paramètres et les liens des sources et des puits de chaque élément chimique ont été documentés dans la littérature et ont été intégrés dans le modèle. Par exemple, plus le rapport de Mg/Ca de la source est grand moins la dissolution des carbonates est sollicitée, cas de la dissolution de la dolomite qui est riche en Mg. Toute fois, ceci est différent pour les processus de dissolution des minéraux silicatés qui dépend de la dissolution et la solubilité des éléments chimiques. Le paramétrage de ces différents facteurs ont été pris en compte par notre modèle présenté par différents scénarios. Les différents scénarios nous ont permis dans un premier

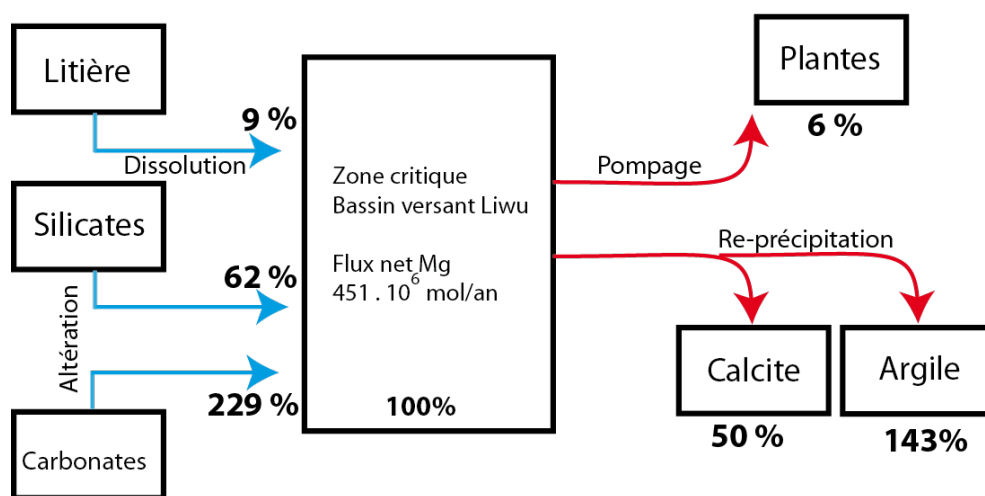


FIGURE 6.40 – Cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu

temps de mettre en évidence le lien entre les processus sources et les processus puits présents à l'échelle du bassin versant Liwu. En effet, la mise en disposition des éléments

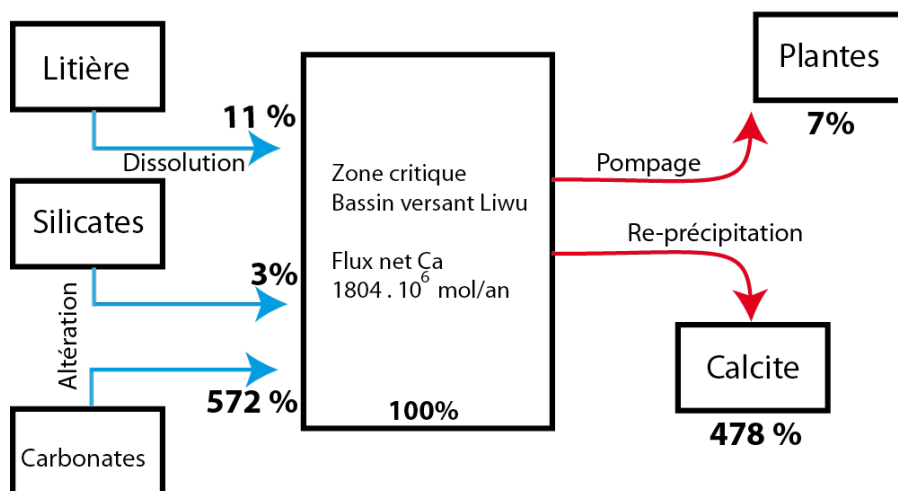


FIGURE 6.41 – Cycle biogéochimique du Ca dans le bassin versant Liwu

chimiques essentiels pour les processus de précipitation des minéraux secondaires et/ou du prélèvement biologique dépend des processus de dissolution organique et d'altération chimique des roches. Par exemple, l'intensification de la dissolution des carbonates augmenterait la précipitation de la calcite secondaire. Aussi, l'altération des silicates et de la dégradation de matière organique augmentent la probabilité du prélèvement biologique des nutriments et la formation des argiles. Nous avons présenté tout au long de cette modélisation différents scénarios en intégrant la propagation d'erreur pour chaque réservoir afin de discuter des solutions les plus optimales et les plus cohérentes. Les trois modèles proposent une forte domination du cycle carbonaté avec une dissolution de la calcite dans le réservoir RSR suivi par une dissolution de la dolomite dans les réservoirs SSR et DG. Cette dynamique de dissolution est cohérente avec les états d'équilibres des trois réservoirs hydrologiques supposés par Calmels et al., 2011. De plus cette cohérence est respectée par les facteurs de fractionnement isotopique introduit par la précipitation des minéraux secondaires (calcite et argile). La dissolution des phases silicatées est moins incongruente dans le réservoir DG comparée au réservoir SSR et RSR impliquant une dynamique plus à l'équilibre dans DG et cinétique dans RSR.

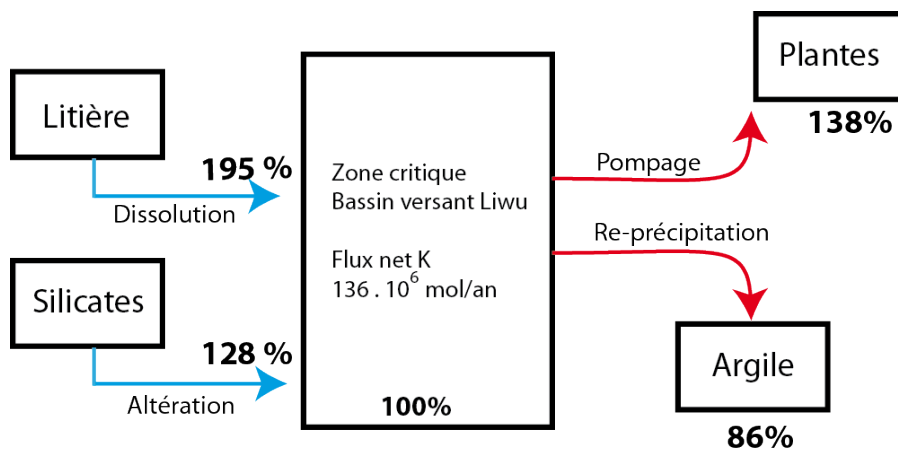


FIGURE 6.42 – Cycle biogéochimique du K dans le bassin versant Liwu

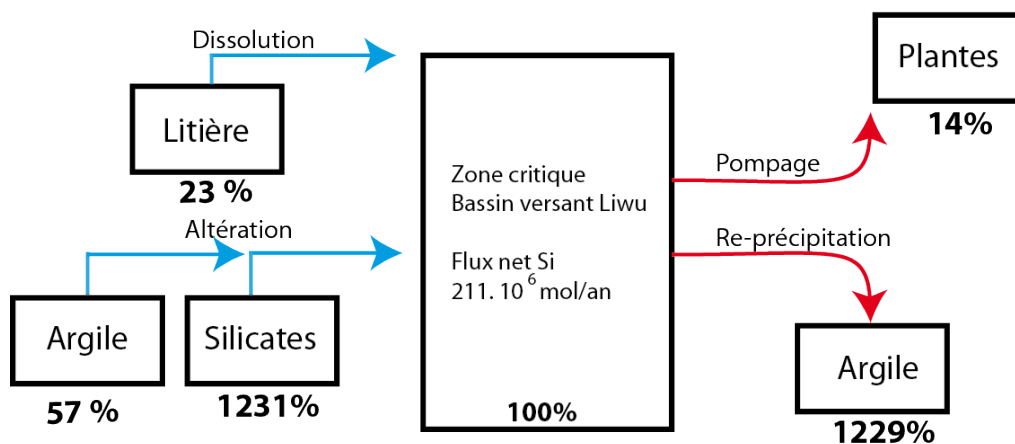


FIGURE 6.43 – Cycle biogéochimique du Si dans le bassin versant Liwu

In fine, les processus bruts des différents puits et sources à l'échelle du bassin versant Liwu représentent la somme des processus bruts modélisés de RSR, SSR et DG. Par conséquent, il est aisé de quantifier l'importance des processus biogéochimiques sur le cycle du Mg et également de retracer les cycles des éléments Ca, K et Si comme le montre les figures (6.40),(6.41), (6.42) et (6.43) respectivement.

Dans la figure (6.40) nous avons résumé le cycle biogéochimique du Mg dans le bassin versant Liwu en utilisant les modélisations des processus bruts précédentes. Nous observons que les processus lithologiques sont dominants sur le cycle du Mg. Tandis que, les processus biologiques sont en pseudo équilibre avec un apport de 9% de la dégradation de la matière organique et un prélèvement biologique de 6 % du flux net de Mg. Ceci représente un apport biologique de 40.7×10^6 mol/an de Mg et un pompage biologique de 28.8×10^6 mol/an de Mg. Le cycle biogéochimique du Mg dominé par la dissolution des carbonates avec 229 % du flux net représente une dissolution brut d'une couche de 1 mm/an⁴ de roches carbonatées. La précipitation de la calcite qui piège 50% du Mg net total représente une précipitation de 0.8 mm/an. Ceci représente un bilan net de 0.2 mm/an d'érosion des carbonates à l'échelle de la surface totale du bassin versant Liwu (435 km²). Sachant que, l'érosion physique du bassin versant Liwu est estimée à ~ 12.5 mm/an (Dadson et al., 2003). Par conséquent, les roches carbonatées représentent ~ 1.3 % de cette érosion totale.

Idem, la précipitation des argiles représente un dépôt de 0.1 mm/an et ne constitue que 1% de l'érosion totale sur le bassin. Cependant, il est difficile d'observer et de quantifier ces flux sur le terrain dû à la forte érosion physique caractéristique du bassin versant Liwu. Néanmoins, l'analyse chimique des matières en suspension dans les rivières est cohérente avec les fractions estimées par notre étude (e.g. Krupt et al., 2011).

4. Les masses volumiques utilisées $\rho_{Calcite} = 2.5 \text{ kg/dm}^3$; $\rho_{Argiles} = 2.0 \text{ g/cm}^3$.

Chapitre 7

Conclusions Générales

Durant ce travail de thèse, nous avons étudié les interactions eau-roche-plante à l'échelle d'une zone critique en retraçant le cycle biogéochimique du Mg. Le choix de l'observation de ces interactions s'est portée sur deux zones critiques différentes : les bassins versants du sud ouest de la Nouvelle Zélande ($< 1 \text{ km}^2$) et le bassin versant Liwu au Taïwan ($> 100 \text{ km}^2$). Une zone critique représente un foyer des interactions chimiques, biologiques, géologiques et hydrologiques. L'observation de cette zone est capitale pour l'étude des interactions entre les différents réservoirs terrestres. Les eaux drainant la zone critique jouent un rôle important dans la mobilité des éléments tel que le Mg. L'étude de la chimie des eaux est stratégique pour la compréhension le cycle biogéochimique du Mg.

Premièrement, Nous avons étudié le cycle biogéochimique du Mg dans les bassins versants du sud ouest des Alpes Néo-zélandaises dans le contexte d'une altération physique intense, dominée par l'altération incongruente des phases minérales silicatées (la biotite). La signature isotopique du Mg nous a permis de discriminer les processus biologiques et les processus d'altération chimique des roches. Nous avons développé un premier modèle basé sur la comparaison entre les zones de fort glissement de terrain (Landslide Seepage) dépourvues de végétation et les zones végétalisées (Vegetated

Stream) dans deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek. Le second modèle est basé sur la dissolution incongruente de la biotite avec un facteur de fractionnement $\alpha^{Mg} = 1.0004$. Ces deux modèles montrent que l'effet des processus biologiques à l'échelle des deux bassins versants Haremare Creek et Gaunt Creek est négligeable. Cependant, le second modèle confirme la dominance de l'altération incongruente de la biotite sur la composition isotopique du Mg dans les bassins versants du sud ouest des Alpes Néozélandaises.

L'exercice est plus difficile sur des bassins versants à grande échelle comme le Liwu $\sim 435 \text{ km}^2$ où il est difficile de découpler l'effet des processus biologiques et lithologiques. Cependant, l'utilisation du traceur isotopique couplé au modèle hydrologique du Liwu nous a permis de statuer sur les processus biologiques et lithologiques bruts qui contrôlent la chimie d'une rivière de la taille du Liwu. La modélisation multi-élémentaire de la composition isotopique du Liwu ($\delta^{26}\text{Mg}$) et des flux élémentaires du Ca, K, Mg, Na et Si a permis exceptionnellement de quantifier les différents processus chimiques et de retracer le cycle biogéochimique du Mg à l'échelle du bassin versant Liwu.

Le cycle biogéochimique du Mg est dominé par les processus lithologiques pendant que les processus biologiques sont en pseudo équilibre avec un apport de 9% du Mg de la dégradation de la matière organique dont 6% du flux net est absorbé par les processus de pompage biologique. Dans cette étude, nous avons montré que le cycle biogéochimique du Mg est principalement dominé par la dissolution des carbonates avec 229 % du flux net de Mg mesuré dans le Liwu. Ceci représente une dissolution brut de 1 mm/an des carbonates. La précipitation brut de la calcite qui piège 50% du Mg net total représente une précipitation de 0.8 mm/an. Ceci représente un bilan de net de 0.2 mm/an d'érosion des carbonates à l'échelle du bassin versant Liwu. Toute fois, l'érosion physique estimée pour le bassin versant Liwu est $\sim 12.5 \text{ mm/an}$ (Dadson et al., 2003). Par conséquent, les roches carbonatées représentent 1.3 % de cette exhumation totale. La précipitation des

argiles représente un dépôt de 0.1 mm/an et ne constitue que 1% de l'exhumation totale sur le bassin.

En extrapolant les deux études, nous observons que le cycle biogéochimique du Mg est similaire dans les deux zones critiques à des échelles différentes. Á l'échelle de Haremare Creek et Gaunt Creek $\leq 0.1 \text{ km}^2$, les processus biologiques sont négligeables en dépit des processus lithologiques qui dominant la chimie des solutés. Ceci dit, l'effet de la biomasse peut être masqué par les processus d'altération rapide des roches silicatées dans ses deux bassins. Cependant, à l'échelle d'un grand bassin versant cas du Liwu $\sim 435 \text{ km}^2$ nous avons montré que les processus biologiques sont en sub-équilibre et peuvent avoir un effet négligeable sur le cycle biogéochimique du Mg.

Chapitre 8

Annexes

8.1 La chimie élémentaire

TABLE 8.1 – Concentration des cations en ($\mu\text{mol}/l$) dans les échantillons prélevés de la rivière du Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).

échantillons	Li	Na	Mg	K	Ca	Sr	Si
Liwu 06-07-04 _B	0.78	120.94	402.05	90.89	1243.76	3.49	103.85
Liwu 10-08-07	0.35	91.19	315.68	89.22	1248.31	3.70	0.00
Liwu 09-07-04 _A	0.62	136.15	465.83	88.61	1415.97	4.44	110.32
Liwu 25-12-03	0.72	215.06	526.40	58.84	1756.89	7.50	0.00
Liwu 04-10-03	0.56	147.81	445.19	71.71	1604.29	6.33	0.00
Liwu 02-07-04	0.32	70.77	228.82	64.87	1060.84	2.81	81.48
Liwu 04-09-03	0.50	110.54	367.74	99.11	1414.91	4.45	0.00
Liwu 22-01-04	0.62	181.82	444.88	50.77	1084.24	5.95	0.00
Liwu 25-07-04	0.63	157.50	504.29	58.37	1590.80	6.14	121.91
Liwu 04-08-05	0.60	139.10	469.62	66.12	1568.84	5.91	0.00
Liwu 26-07-06	0.46	91.85	289.37	85.90	1158.78	3.18	0.00
Liwu 17-01-07	0.66	183.20	493.42	58.04	1650.76	6.65	0.00
Liwu 13-11-03	0.71	198.06	525.14	63.52	1747.94	7.43	0.00
Liwu 15-02-04	0.56	154.09	489.76	53.47	1647.48	6.45	0.00
Liwu 27-03-04	0.57	161.57	485.94	50.86	1590.40	6.35	0.00

Liwu 27-02-05	0.52	103.33	370.79	62.21	1388.20	4.40	0.00
Liwu 23-06-05	0.65	150.87	486.27	50.59	1524.82	6.13	0.00
Liwu 01-07-06	0.63	134.09	441.91	85.06	1445.97	5.35	0.00
Liwu 22-11-02	0.88	257.20	531.34	58.10	1704.00	8.09	0.00
Liwu 12-12-02	0.84	257.14	544.49	57.94	1752.08	8.32	0.00
Liwu 24-07-03	0.96	253.98	556.85	55.82	1591.86	8.36	0.00
Liwu 06-03-04	0.44	179.86	463.56	81.74	2014.91	9.39	0.00
Liwu 07-03-04	0.40	153.62	425.94	77.80	1980.78	8.50	0.00
Liwu 05-02-04	0.39	101.98	340.94	68.35	1279.82	4.41	0.00
Liwu 03-07-04	0.39	63.41	228.87	101.39	1042.56	2.24	66.22
Liwu 03-12-04	0.39	128.19	387.59	88.04	1534.98	5.63	0.00
Liwu 22-09-05	0.23	61.70	215.44	77.60	943.79	2.68	0.00
Liwu 6-10-07 _A	0.31	74.94	239.72	150.67	1193.81	2.87	80.90
Liwu 6-10-07 _E	0.36	78.28	215.98	202.44	1169.97	2.67	73.16
Liwu 6-10-07 _F	0.37	78.27	215.71	196.31	1168.33	2.57	72.73
Liwu 7-10-07 _C	0.45	91.22	257.00	131.58	1084.20	2.62	82.33
Liwu 7-10-07 _D	0.48	94.51	271.18	121.81	1113.91	2.80	87.85
Liwu 8-10-07 _B	0.60	103.43	316.86	107.81	1203.80	3.30	101.16

TABLE 8.2 – Concentration des anions en ($\mu\text{mol}/l$) dans les échantillons prélevés de la rivière du Liwu Taïwan (Calmels et al., 2011).

échantillons	F	Cl	Br	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
Liwu 06-07-04 _B	3.84	13.78	0.00	0.98	808.61	1875.41
Liwu 10-08-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3316.14
Liwu 09-07-04 _A	3.45	13.10	0.00	0.00	938.17	2104.96
Liwu 25-12-03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4856.19
Liwu 04-10-03	2.60	15.07	0.00	2.35	1205.12	1901.46
Liwu 02-07-04	3.03	12.52	0.00	0.00	598.17	1509.00
Liwu 04-09-03	2.57	13.93	0.00	23.01	1234.43	1275.98
Liwu 22-01-04	2.68	12.47	0.00	12.24	1172.31	931.33
Liwu 25-07-04	2.71	14.47	0.00	12.30	1097.91	2193.66
Liwu 04-08-05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4294.54
Liwu 26-07-06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3080.88
Liwu 17-01-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4543.55
Liwu 13-11-03	2.05	10.84	0.00	5.23	1522.17	1760.86
Liwu 15-02-04	2.57	14.91	0.00	35.16	1153.89	2135.07

Liwu 27-03-04	2.66	12.71	0.00	0.00	1153.17	2056.68
Liwu 27-02-05	2.50	11.42	0.00	28.97	770.47	2109.00
Liwu 23-06-05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4236.57
Liwu 01-07-06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4006.26
Liwu 22-11-02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4803.05
Liwu 12-12-02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4925.69
Liwu 24-07-03	2.72	21.79	0.00	8.16	1172.38	2247.47
Liwu 06-03-04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5237.75
Liwu 07-03-04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5062.26
Liwu 05-02-04	2.16	10.80	0.00	19.71	871.29	1645.83
Liwu 03-07-04	4.92	9.82	0.00	0.00	666.87	1364.07
Liwu 03-12-04	2.64	18.32	0.00	5.45	1277.91	1490.80
Liwu 22-09-05	2.49	11.79	0.00	0.00	526.35	1396.37
Liwu 6-10-07 _A	4.63	6.55	0.00	30.38	793.37	1470.40
Liwu 6-10-07 _E	5.07	6.64	0.00	25.03	774.69	1472.22
Liwu 6-10-07 _F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3048.18
Liwu 7-10-07 _C	4.04	6.66	0.00	33.66	569.63	1727.27
Liwu 7-10-07 _D	3.89	7.13	0.00	34.87	580.15	1786.38
Liwu 8-10-07 _B	3.75	8.74	0.00	35.83	670.87	1869.68

TABLE 8.3 – La composition chimique élémentaire des différents types d'échantillons étudiés dans les bassins versants du sud-ouest des Alpes Néo-Zélandaise. La notation * signifie que les valeurs sont corrigées des apports atmosphériques.

Samples	Type	Localisation	TDS	K	Mg	Mg*	K*	K*/Mg*
			(mg/l)	(μ mol/l)	(μ mol/l)	(μ mol/l)	(μ mol/l)	
NZS02-06	River Stream	Hokitika River	45	30	19	17.5	28.7	1.6
NZS02-07	River Stream	Waitaha River	80	76	32	29.9	73.1	2.4
NZS02-08	River Stream	Wanganui River	50	27	12	11.5	25.6	2.2
NZS02-10	River Stream	Whataroa River	47	16	13	11.8	15.1	1.3
NZS02-11	River Stream	Whaitangi Taona River	57	56	30	28.4	54.1	1.9
NZS02-16	River Stream	Calary River	65	29	15	14.6	28.5	1.9
NZS02-49	River Stream	Jacobs River	36	34	20	18.5	31.6	1.7
NZS02-51	River Stream	Paringa River	40	34	17	16.2	32.0	2.0
NZS02-67	River Stream	Haast River	59	26	30	28.8	23.8	0.8
NZS02-21	surface runoff	Haremare Creek	96	70	37	35.0	6.9	1.9
NZS02-23	surface runoff	Haremare Creek	38	36	16	13.7	33.0	2.4

NZS02-26	surface runoff	Haremare Creek	54	43	18	16.8	40.5	2.4
NZS02-27	surface runoff	Haremare Creek	100	74	38	36.2	70.9	2.0
NZS02-28	surface runoff	Haremare Creek	89	78	43	40.7	75.2	1.8
NZS02-33	surface runoff	Haremare Creek	98	81	44	41.5	77.6	1.9
NZS02-24	surface runoff	Haremare Creek	107	74	40	37.7	70.6	1.9
NZS02-29	surface runoff	Haremare Creek	126	108	55	52.6	104.4	2.0
NZS02-22	Landslide	Haremare Creek	147	81	67	64.5	78.1	1.2
NZS02-25	Landslide	Haremare Creek	107	70	38	35.4	66.2	1.9
NZS02-30	Landslide	Haremare Creek	212	176	98	95.3	170.6	1.8
NZS02-31	Landslide	Haremare Creek	145	115	41	38.4	110.2	2.9
NZS02-32	Landslide	Haremare Creek	191	132	58	54.8	126.3	2.3
NZS02-35	Landslide	Gaunt Creek	607	567	386	384.2	564.2	1.5
NZS02-36	Landslide	Gaunt Creek	269	164	99	96.7	160.8	1.7
NZS02-37	Landslide	Gaunt Creek	284	149	83	81.0	145.9	1.8
NZS02-40	Landslide	Gaunt Creek	379	263	160	157.9	259.8	1.6
NZS02-41	Landslide	Gaunt Creek	373	197	162	160.0	194.4	1.2
NZS02-42	Landslide	Gaunt Creek	528	421	344	342.7	418.0	1.2
NZS02-43	Landslide	Gaunt Creek	447	351	311	308.9	347.6	1.1
NZS02-45	surface runoff	Gaunt Creek	45	47	19	17.8	44.8	2.5
NZS02-38	surface runoff	Gaunt Creek	38	42	17	15.6	40.1	2.6
NZS02-39	surface runoff	Gaunt Creek	66	63	28	26.5	60.1	2.3

TABLE 8.4 – La composition isotopique des différents types d'échantillons étudiés dans les bassins versants du sud-ouest des Alpes Néo-Zélandaises (toutes les valeurs sont corrigées des apports atmosphériques)

Samples	$\delta^{26}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\Delta^{26}\text{Mg}'$	$\pm 2\sigma$
NZS02-06	-0.968	0.095	-0.499	0.038	0.006	0.016
NZS02-07	-1.021	0.127	-0.530	0.076	0.002	0.017
NZS02-08	-0.943	0.054	-0.485	0.023	0.006	0.017
NZS02-10	-0.851	0.132	-0.422	0.051	0.021	0.093
NZS02-11	-0.945	0.107	-0.498	0.042	-0.006	0.044
NZS02-16	-0.773	0.075	-0.400	0.284	0.003	0.006
NZS02-49	-1.006	0.069	-0.521	0.039	0.003	0.004
NZS02-51	-0.999	0.107	-0.516	0.056	0.005	0.006
NZS02-67	-0.712	0.053	-0.366	0.038	0.005	0.019

NZS02-21	-0.992	0.144	-0.514	0.073	0.003	0.008
NZS02-23	-0.755	0.089	-0.390	0.031	0.003	0.015
NZS02-26	-1.040	0.074	-0.535	0.037	0.007	0.011
NZS02-27	-0.894	0.175	-0.503	0.225	0.010	0.006
NZS02-28	-0.814	0.033	-0.420	0.008	0.004	0.009
NZS02-33	-0.988	0.101	-0.508	0.063	0.007	0.013
NZS02-24	-0.943	0.097	-0.511	0.135	0.016	0.015
NZS02-29	-0.925	0.162	-0.480	0.087	0.002	0.003
NZS02-22	-0.991	0.146	-0.452	0.203	0.008	0.024
NZS02-25	-0.947	0.177	-0.539	0.051	0.006	0.009
NZS02-30	-0.911	0.135	-0.461	0.057	0.014	0.014
NZS02-31	-1.161	0.128	-0.591	0.076	0.014	0.011
NZS02-32	-1.026	0.213	-0.520	0.100	0.015	0.016
NZS02-35	-1.131	0.111	-0.578	0.047	0.011	0.012
NZS02-36	-1.142	0.103	-0.578	0.058	0.017	0.004
NZS02-37	-1.242	0.050	-0.647	0.044	0.000	0.031
NZS02-40	-1.213	0.068	-0.627	0.048	0.005	0.018
NZS02-41	-1.176	0.157	-0.610	0.089	0.004	0.010
NZS02-42	-1.228	0.097	-0.633	0.065	0.007	0.018
NZS02-43	-1.065	0.046	-0.494	0.029	0.012	0.014
NZS02-45	-1.160	0.084	-0.600	0.043	0.004	0.009
NZS02-38	-1.134	0.109	-0.588	0.039	0.003	0.018
NZS02-39	-1.098	0.155	-0.564	0.082	0.008	0.013

8.2 script du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Circu}}$:

```

1 [Mg]Dg=1818; % concentration du Mg dans la circulation DG;
2 [Mg]SSR=164;% concentration du Mg dans la circulation SSR;
3 [Mg]RSR=64;% concentration du Mg dans la circulation RSR;
4
5 for i=1:21
6 fdG(i); % fraction de Mg importer par la circulation DG;
7 fSSR(i); % fraction de Mg importer par la circulation SSR;
8 fRSR(i); % fraction de Mg importer par la circulation RSR;
9 d26Mg(i); % La composition isotopique du Liwu ;
10 ConcMg;% La concentration du Mg dans le Liwu ;
11 end
12 iterations=10000; % choisir le nombre d'iterations dans la distribution
   Gaussienne;
13 X=zeros(iterations,1); %X: La composition isotopique de la circulation RSR
14 Y=zeros(iterations,1); %X: La composition isotopique de la circulation SSR
15 formule=zeros(iterations,21); %formule: La composition isotopique de la
   circulation DG en utilisant le melange isotopique dans le Liwu;

```

```

16
17 for j=1:iterations
18     X(j)=(2.5*randn(1,1)-2.5); %X: La composition isotopique de la circulation
        RSR
19     Y(j)=(2.5*randn(1,1)-2.5); %X: La composition isotopique de la circulation
        SSR
20 end
21
22 for i=1:21
23     for i=j:iterations
24         formule(j,i)=[(d26Mg(i)*ConcMg(i)) - ([Mg]RSR*fRSR(i)*X(j)) - ([Mg]SSR*Y(j)*
            fSSR(i))] / ([Mg]DG* fDG(i));
25     end
26 end

```

8.3 Les sources du Mg dissous dans le Liwu :

Nous avons testé plusieurs hypothèses avant de développer le modèle multi-élémentaire qui prend en compte les flux bruts élémentaires de Na, Ca, K, Si et de Mg. Dans cette partie, nous montrons les hypothèses discutées avant le développement du modèle.

L'effet de la lithologie : Altération des silicates et des carbonates

La chimie des réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG qui contrôlent le Liwu peut être héritée par la dissolution chimique des roches drainées. L'altération chimique des roches représente une source essentielle des éléments dissous dans la rivière (e.g. Galy et al., 1999; Gaillardet et al.1999). L'hypothèse d'un contrôle lithologique sur la chimie du Liwu doit être vérifiée. Pour ce faire, nous avons étudié la contribution de l'altération chimique des roches carbonatées et silicatées dans la chimie des réservoirs RSR, SSR et DG. L'hypothèse d'un contrôle exclusivement lithologique implique que le Mg dissous provient uniquement de la dissolution des roches. Nous définissons Mg_{Circu} comme étant

le flux de Mg caractéristique de chacune des circulations RSR, SSR et DG.

$$Mg_{Circu} = f_{Carbonates}^{Mg} \times Mg_{Carbonates} + f_{Silicates}^{Mg} \times Mg_{Silicates} \quad (8.1)$$

Les eaux drainant une lithologie purement silicatées sont caractérisées par une chimie différente de celle qui drainent une lithologie carbonatée (Meybeck et al., 2003 ; Gaillardet et al., 1999). En effet, les eaux de rivière impactées par une dissolution des silicates se distinguent par le rapport élémentaire Mg/Na = 0.24 ± 0.12 (Gaillardet et al., 1999). En utilisant ce rapport, nous pouvons estimer le taux de Mg dissous provenant des roches silicatées (équation 8.2). Par la suite, nous pouvons déduire la contribution des roches carbonatées par une simple soustraction dans l'équation (8.1).

$$Mg_{Silicates} = (Na - Cl) \times \left(\frac{Mg}{Na} \right)_{Silicates} \quad (Galy et al., 1999)^3 \quad (8.2)$$

La contribution des roches carbonatées et silicatées au flux de Mg dissous dans chacune des circulations RSR, SSR et DG montre une domination majeure des roches carbonatées estimée $\simeq 88\%$ en moyenne du Mg dissous total contre $\simeq 12\%$ en moyenne pour les roches silicatées. La contribution des roches silicatées est plus élevée dans le réservoir SSR (21%) et plus faible dans le réservoir DG (4%) (tableau 8.5). Par conséquent, le flux de Mg dissous dans les réservoirs RSR, SSR et DG peut être expliqué par la dissolution des roches. Mais qu'en est il de la composition isotopique du Mg ? Si le $\delta^{26}Mg_{Circu}$ est hérité par l'altération des roches du bassin implique que :

$$\delta^{26}Mg_{Circu} = f_{Carbonates}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Carbonates} + f_{Silicates}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Silicates} \quad (8.3)$$

Cette hypothèse implique que la composition isotopique du Mg dans les trois

1. f_i^{Mg} = la fraction de contribution. i= Carbonates, Silicates avec $\sum f_i=1$
2. Circu= RSR ou SSR ou DG
3. Cl= Cl_{Rain}, Na= Cl_{Rain} + Na_{Silicates}

(a) RSR			
$f_{Carbonates}^{Mg}$		$f_{Silicates}^{Mg}$	
96‰		4‰	
(b) SSR		(c) DG	
$f_{Carbonates}^{Mg}$		$f_{Carbonates}^{Mg}$	
$f_{Silicates}^{Mg}$		$f_{Silicates}^{Mg}$	
79‰		91‰	
21‰		9‰	

TABLE 8.5 – La fraction de contribution f des roches carbonatées et silicatées dans les circulations RSR, SSR et DG du Liwu.

réservoirs hydrologiques RSR, SSR et DG est contrôlée par la dissolution pure des roches silicatées et carbonatées. Dans ce cas, la comparaison entre la composition isotopique des eaux impactées par une dissolution pure des roches notée $\delta^{26}Mg_{Lithologie}$ estimée et la composition isotopique des circulations RSR, SSR et DG mesurées par notre modèle de mélange notée $\delta^{26}Mg_{Circu}$ doit être null. L'hypothèse d'un contrôle lithologique est validée si et seulement si $\delta^{26}Mg_{Circu} - \delta^{26}Mg_{Lithologie} \cong 0$. Les compositions isotopiques des roches ont été choisies en fonction de la lithologie du bassin versant du Liwu. Ce dernier est constitué de sédiments clastiques, gneiss, schiste noir et du marbre (métamorphisme de marge passive). Sachant que, $\delta^{26}Mg_{Marbre}$ varie de -4‰ à -2.7‰ (Teng et al., 2017 ; Galy et al., 2002, Higgins et al., 2012) et $\delta^{26}Mg_{Schistes/gneiss}$ varie de -0.3‰ à -0.5‰ (Teng et al., 2017 ; Li et al., 2010, Lin Ma et al., 2015).

TABLE 8.6 – La comparaison entre $\delta^{26}Mg_{Lithologie}$ estimé de chaque réservoir hydrologique et $\delta^{26}Mg_{Circu}$ mesuré.

$\delta^{26}Mg_{RSR} - \delta^{26}Mg_{Litho}$	$\delta^{26}Mg_{SSR} - \delta^{26}Mg_{Litho}$	$\delta^{26}Mg_{DG} - \delta^{26}Mg_{Litho}$
2.3 à 4.5 ‰	-3.1 à -0.2 ‰	0.9 à 2.8 ‰

L'estimation de l'effet de la lithologie seule dans le tableau (8.6) montre un $\delta^{26}Mg_{Circu} - \delta^{26}Mg_{lithologie} \neq 0$ pour les trois circulations hydrologiques du Liwu. Ceci dit, le $\delta^{26}Mg_{SSR}$

est proche du $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{lithologie}}$ impliquant que la lithologie peut jouer un rôle important sur la composition isotopique de ce réservoir. Par ailleurs, la signature isotopique des trois réservoirs hydrologiques du Liwu RSR, SSR et DG n'est pas contrôlée que par une pure dissolution des roches carbonatées et silicatées. Toute fois, l'effet de lithologie n'est pas négligeable mais l'effet seul de la lithologie n'est pas suffisant pour expliquer la composition isotopique du Mg dans RSR, SSR et DG et par conséquent dans le Liwu.

L'effet de la biologie

Le bassin versant du Liwu est situé dans un climat tropical humide propice à la croissance et au développement de la végétation. La dense couverture végétale peut affecter considérablement le flux des éléments nutritifs comme le Mg (e.g Bruijnzeel 1991). Dans cette seconde partie, nous discutons de l'influence de la minéralisation de la matière organique sur le flux et la composition isotopique du Mg calculés pour les réservoirs hydrologiques du Liwu. En effet, la dissolution des roches proposée dans le modèle précédent est insuffisante pour expliquer la composition isotopique des réservoirs RSR, SSR et DG. Dans cette partie, nous associons l'effet de la dégradation de la matière organique au processus de la dissolution des roches.

Lors de la décomposition de la litière, les éléments chimiques emmagasinés dans les plantes sont dissous et transportés par les eaux. Ce processus peut affecter la composition chimique et isotopique du Mg dans le Liwu (e.g Zakharova et al., 2007). Ceci dit, l'effet de la décomposition de la matière organique sur la circulation profonde DG définie par Calmels et al., 2011 semble négligeable. Alors que cet effet peut être conséquent sur les deux circulations de surface RSR et SSR qui drainent la litière en décomposition. La composition isotopique moyenne de la litière publiée dans les différentes littératures est environ $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{Litter}} \simeq -0.3 \pm 0.5\text{‰} (\pm 2\sigma_{\text{mean}})$ (Bolou-Bi et al., 2010).

Dans cette partie, nous avons discuté de l'effet de la dégradation de la matière organique associé à la dissolution des roches sur l'isotopie du Mg mesurée dans les circulations RSR et SSR. L'équation 8.5 illustre le mélange isotopique des processus de dissolution lithologique et biologique en fonction de la fraction de mélange (h). Dans le cas où la composition de la circulation RSR et/ou SSR notée $\delta^{26}Mg_{Circu}$ est égale à la signature isotopique de la somme des processus lithologiques et biologiques notée $\delta^{26}Mg_{Lithologie+litière}$, cela implique que la signature isotopique des réservoirs est contrôlée que par la dissolution des roches silicatées et carbonatées associée à la dégradation de la matière organique.

$$\delta^{26}Mg_{Circu} = h^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Lithologie} + (1 - h^{Mg}) \times \delta^{26}Mg_{litière} \quad (8.4)$$

$$\begin{aligned} \delta^{26}Mg_{Circu} = & h^{Mg} \times (f_{Carbonates}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Carbonates} + f_{Silicates}^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Silicates}) \\ & + (1 - h^{Mg}) \times \delta^{26}Mg_{Litter} \end{aligned} \quad (8.5)$$

La différence entre la composition isotopique estimée par un contrôle de la somme de la dissolution des roches et la dégradation de la matière organique $\delta^{26}Mg_{Lithologie}$ et $\delta^{26}Mg_{litière}$ est notée $\Delta^{26}Mg_{Circu-Litho-litière}$ calculée comme suit :

$$\Delta^{26}Mg_{Circu-Litho-litière} = \delta^{26}Mg_{Circu} - (h^{Mg} \times \delta^{26}Mg_{Lithologie} + (1 - h^{Mg}) \times \delta^{26}Mg_{litière}) \quad (8.6)$$

Le diagramme de la figure 8.1 discute le $\Delta^{26}Mg_{Circu-Litho-litière}$ qui représente la différence entre $\delta^{26}Mg_{Circu}$ et les processus de mise en solution du Mg dans RSR et SSR. Dans ce digramme quelque soit la fraction de mélange entre l'effet de la décomposition

4. h_i^{Mg} = la fraction de mélange. $\sum h_i^{Mg} = 1$, Lithologie= Carbonate + Silicates

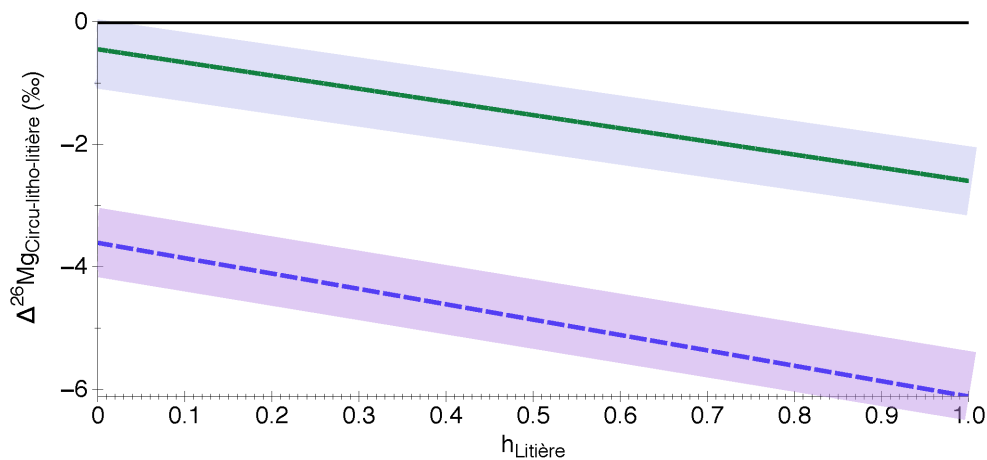


FIGURE 8.1 – Modélisation de l’effet combiné de la lithologie et de la décomposition de la litière pour les circulations RSR en couleur verte et SSR en couleur bleue ($\delta^{26}\text{Mg}_{\text{litière}} \cong -0.3 \pm 0.5\text{‰}$, le domaine violet et rose représentent la propagation de l’erreur associée), $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Circu-Litho-litière}} \neq 0$.

de la litière et des roches, le $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Circu-Litho-litière}}$ est $\neq 0$. Par conséquent, les effets des processus de dissolution du Mg par la lithologie et la biologie sont insuffisants pour expliquer la composition isotopique mesurée dans les réservoirs RSR et SSR.

Dans les deux modèles précédents nous avons discuté des effets des processus de dégradation de la matière organique et l’altération des roches carbonatées et silicatées. Ses modèles montrent que les processus sources sont insuffisants pour expliquer la compositions isotopique calculée pour RSR, SSR et DG et en conséquence celle du Liwu. Il est nécessaire de prendre en considération les processus puits qui absorbent le Mg comme le pompage biologique et la précipitation des minéraux secondaires.

8.4 Modélisation des flux bruts

8.4.1 RSR

TABLE 8.7 – modélisation des flux bruts de la circulation RSR_{mean}

X^i	Flux RSR (10^6 mol/an)	Flux Processus Sources					Flux Processus Puits	
		Carbonates	Silicates	Litière	Argile	Calcite	Plantes	
Na	26	0	26	0	0	0	0	
Ca	2443	4106	10	190	0	1800	63	
Mg	178	96	145	41	0	90	13	
K	215	0	37	266	0	0	88	
Si	165	0	10	47	119	0	12	
$\delta^{26}Mg_{theorique}$	+0.15‰	-2.2‰	-0.25‰	+0.3‰	-0.25‰	-2.85‰	-0.35‰	

5

5. $\omega^{Mg/Na} = 4.01$; $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -3 \text{‰}$; $\Delta^{26}Mg_{Plante-Solution} = -0.5 \text{‰}$.

8.4.2 Le réservoir SSR

TABLE 8.8 – modélisation des flux bruts de la circulation SSR

Flux (10^6 mol/an)		Flux Processus Sources				Flux Processus Puits			
X^i	SSR ^{net}	In ^(RSS)	Carbonates	Silicates	Litière	Argile	Calcite	Plantes	Argile
Na	38	6.2	0	38	0	0	0	0	0
Ca	-713	258.6	4435	15.2	0	0	5092	71.2	0
Mg	-36	11.4	620.9	52.7	0	0	51	15.3	643.4
K	-93	43	0	54.3	0	0	0	100	47.34
Si	0	12.8	0	1464.1	0	0	0	17.8	1446.2
$\delta^{26}\text{Mg}_{T\text{heorique}}$	-2.71 ‰	+0.5 ‰	-2.2 ‰	-	+0.3 ‰	-0.25 ‰	-5.71 ‰	-3.21 ‰	-1.71 ‰
				0.25 ‰					

6

6. Le flux SSR^{net} = Flux SSR - flux In^{RSS}, $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Calcite-Solution}} = -3$ ‰ ; $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Clay-Solution}} = +1$ ‰.

8.4.3 Le réservoir DG

TABLE 8.9 – modélisation des flux bruts de la circulation DG

Flux (10^6 mol/an)		Flux Processus Sources					Flux Processus Puits		
X^i	SSR^{net}	$In^{(RSS)}$	Carbonates	Silicates	Litière	Argile	Calcite	Plantes	Argile
Na	58	28.5	0	58	0	0	0	0	0
Ca	74	294.6	1780.8	23.2	0	0	1730	0	0
Mg	309	24.8	315	80.5	0	0	86.5	0	0
K	14	2.2	0	82.9	0	0	0	0	68.9
Si	-22	32.6	0	1117.4	0	0	0	17.8	1139.4
$\delta^{26}Mg_{T^{theorique}}$	-1.21 ‰	-3.91 ‰	-2.2 ‰	-0.25 ‰	+0.3 ‰	-0.25 ‰	-4.71 ‰	-	0.79 ‰
								1.51 ‰	

7

7. Le flux DG^{net} = Flux DG - flux In^{RSS} ; $\Delta^{26}Mg_{Calcite-Solution} = -3.5$ ‰; $\Delta^{26}Mg_{Clay-Solution} = +2$ ‰.

8.5 Le lac de Pavin

Au cours de ce travail de thèse, nous avons analysé durant 8 mois la composition isotopique du Mg des eaux du lac de Pavin. Les échantillons couvrent un profil vertical (profondeurs) du lac. ajouter les profondeurs et la localisation important

TABLE 8.10 – La composition isotopique du Mg mesurée dans les échantillons du lac de Pavin

échantillons	$\delta^{26}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\delta^{25}\text{Mg}$	$\pm 2\sigma$	$\Delta^{25}\text{Mg}'$	$\pm 2\sigma$	Ntime
P2	-0.485	0.006	-0.248	0.037	0.004	0.040	2
P4	-0.439	0.092	-0.223	0.049	0.006	0.027	4
P6	-0.473	0.125	-0.245	0.078	0.001	0.013	2
P8	-0.394	0.017	-0.201	0.063	0.004	0.054	2
P10	-0.446	0.116	-0.222	0.097	0.010	0.037	2
P14	-0.500	0.090	-0.249	0.055	0.012	0.010	3
P16	-0.346	0.054	-0.179	0.046	0.002	0.018	2
P20	-0.461	0.111	-0.237	0.031	0.004	0.027	3
P22	-0.588	0.120	-0.298	0.075	0.009	0.018	4
P24	-0.527	0.186	-0.270	0.097	0.004	0.002	3
P30	-0.348	0.066	-0.178	0.039	0.004	0.014	3
P31	-0.508	0.078	-0.256	0.050	0.009	0.010	3
P32	-0.497	0.109	-0.244	0.027	0.015	0.033	3
P33	-0.411	0.126	-0.210	0.057	0.005	0.015	6
P34	-0.438	0.044	-0.219	0.003	0.009	0.026	2
P35	-0.401	0.023	-0.217	0.011	-0.008	0.002	2
P37	-0.389	0.140	-0.267	0.237	0.007	0.012	4

P39	-0.319	0.062	-0.155	0.048	0.012	0.034	3
P40	-0.593	0.106	-0.299	0.049	0.010	0.021	4
P41	-0.371	0.116	-0.206	0.053	-0.013	0.114	2
P43	-0.333	0.031	-0.168	0.020	0.005	0.032	3
P45	-0.395	0.094	-0.207	0.089	-0.002	0.040	2
P47	-0.331	0.118	-0.164	0.045	0.008	0.019	3
P48	-0.411	0.080	-0.199	0.040	0.015	0.002	2

TABLE 8.11 – Localisation et concentration en Mg des échantillons du Pavin

Samples	Profondeur m	Volume ml	[Mg] $\mu\text{mol/l}$	[Mg] $\mu\text{mol/l}$
P1 et P2	45	100	66	70
P3 et P4	50	100	67	67
P5 et P6	51	100	67	67
P7 et P8	52	100	67	65
P9 et P10	53	100	67	65
P11 et P12	54	100	68	65
P13 et P14	55	100	69	65
P15 et P16	56	100	68	64
P17 et P18	57	52	68	64
P19 et P20	58	100	68	67
P21 et P22	58.5	100	68	69
P23 et P24	59	100	69	71
P25 et P26	59.5	71	78	
P27 et P28	60	0	74	85
P29	60.5	0	78	92
P30	61	2	88	99
P31	61.5	30	99	107
P32	62	35	114	120
P33	62.5	25	129	147
P34	63	25	151	171
P35	64	25	163	190
P36	65	25	183	198

P37	66	25	214	222
P38	68	25	234	255
P39	70	25	255	253
P40	72	25	262	286
P41	75	25	281	295
P42	80	10	290	300
P43	85	15	295	305
P44	87	20	300	297
P45	89	20	305	301
P46	90	20	304	304
P47	90.5	9	302	308
P48	91	2.5	300	306

Chapitre 9

Bibliographie

1. Akelsson, C., Westling, H., Sverdrup, H., Gundersen, P., 2007. Nutrient and carbon budgets in forest soils as decision support in sustainable forest management. *Forest Ecol. Manage.* 238, 167-174.
2. Amiotte Suchet, P., 1995. Cycle du Carbone, Érosion Chimique des Continents et Transports vers les Océans, Université de Strasbourg, Strasbourg, 156 pp
3. Anderson, S. P., Dietrich, W. E. (2001). Chemical weathering and runoff chemistry in a steep headwater catchment. *Hydrological Processes*, 15(10), 1791–1815. <https://doi.org/10.1002/hyp.240>
4. Anderson, S. P., Dietrich, W. E., Brimhall, G. H. (2002). Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss : Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Bulletin of the Geological Society of America*, 114(9), 1143–1158.
5. Anderson, S. P., Dietrich, W. E., Montgomery, D. R., Torres, R., Conrad, M. E., and Loague, K. (1997). Subsurface flow paths in a steep, unchanneled catchment. *Water Resources Research*, 33(12), 2637–2653.
6. Angelier, J., E. Barrier, et al. (1986). Plate collision and paleostress trajectories in a fold-thrust belt ; the foothills of Taiwan. *Tectonophysics* 125(1-3) : 161-178.
7. Angelier, J., F. Bergerat, et al. (1990). Tectonic analysis and the evolution of a curved collision belt ; the Hsuehshan Range, northern Taiwan. *Tectonophysics* 183(1-4) : 77-96.
8. Angelier, J., F. Bergerat, et al. (2008). Seismotectonics of a newly formed transform zone near a hot spot ; earthquake mechanisms and regional stress in the South Iceland seismic zone. *Tectonophysics* 447(1-4) : 95-116.

9. Aumont, O., Orr, J.C., Monfray, P., Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P. and Probst, J-C. 2001. Riverine-driven interhemispheric transport of carbon. *Global Biogeochem. Cycles* 15, 393-405.
10. Azmiyawati, C. (2012). ADSORPTION OF Mg (II) AND Ca (II) ON DISULFONATO-SILICA HYBRID, 12(3), 223–228.
11. Azmy K, Lavoie D, Wang Z, Brand U, Al-Aasm I, Jackson S, Girard I (2013) Magnesium-isotope and REE compositions of Lower Ordovician carbonates from eastern Laurentia : Implications for the origin of dolomites and limestones. *Chem Geol* 356 :64–75
12. B. Bolin et R. B. Cook, *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*, John Wiley and Sons, New York, 1983
13. Bailey S W, Horsley S B and Long R P 2005 Thirty Years Of Change In Forest Soils Of The Allegheny Plateau, Pennsylvania. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 681-690.
14. Bastian, L., Revel, M., Bayon, G., Dufour, A., Vigier, N. (2017). Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Scientific Reports*, 7(March). <https://doi.org/10.1038/srep44231>.
15. Barnes, P.M. (2009). Postglacial (after 20ka) dextral slip rate of the offshore Alpine fault, New Zealand. *Geology* 37 : 3-6.
16. BARNES, P.M. AND NICOL, A. (2004). Formation of an active thrust triangle zone associated with structural inversion in a subduction settings, eastern New Zealand. *Tectonics* 23, TC1015.
17. Beaulieu, E., Godderis, Y., Labat, D., Roelandt, C., Calmels, D., Gaillardet, J., 2011. Modeling of water–rock interaction in the Mackenzie basin : competition between sulfuric and carbonic acids. *Chem. Geol.* 289, 114–123.
18. Beavan, J., TREGONING, P., BEVIS, M., KATO, T. AND MEERTENS, C. (2002). Motion and rigidity of the Pacific Plate and implications for plate boundary deformation. *Journal of Geophysical Research* 107, NO. B10, 2261 (doi :10.1029/2001JB000282).
19. Bedison J E and Johnson A H 2010 Seventy-Four Years of Calcium Loss from Forest Soils of the Adirondack Mountains, New York. *Soil Sci Soc Am J* 74, 2187-2195.
20. Beinlich, A., Mavromatis, V., Austrheim, H., Oelkers, E. H. (2014). Inter-mineral Mg isotope fractionation during hydrothermal ultramafic rock alteration - Implications for the global Mg-cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 392, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.028>

21. Belt, M. (1995). Rejuvenation of K-Ar systems for minerals in the Taiwan Mountain Belt, 131, 71–98.
22. Berner E. K. and Berner R. A. (1987). *The Global Water Cycle, Geochemistry and environment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 397 pp.
23. Berner, R. a, Lasaga, a C., Garrels, R. M. (1983). Carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*. <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
24. Berner, R. a. (1994). GEOCARB II; a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 294(1), 56–91. <https://doi.org/10.2475/ajs.294.1.56>
25. Berner, R. A. (2003). The rise of trees and their effects on Paleozoic atmospheric CO₂ and O₂. *Comptes Rendus - Geoscience*, 335(16), 1173–1177.
26. Berner, R.A., 1992. Weathering, plants, and the longterm carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3225–3231.
27. Berner, R.A., 1995. Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 31, 565–583.
28. Berner, R.A., 1997. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂. *Science* 276, 544–546.
29. Berner, R.A., Lasaga, A.C., and Garrels, R.M. Carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. United States : N. p., 1983. [Web.doi :10.2475/ajs.283.7.641](https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641).
30. Binkley D and Richter D 1987 Nutrient cycles and H⁺ budgets of forest ecosystems. *Advances in Ecological Research* 16, 1-51.
31. Biq, C., 1971. A fossil subduction zone in Taiwan. *Proc. Geol. Soc. China* 14, pp. 146–154
32. Biq, C. (1972). "Dual-trench structure in the Taiwan-Luzon region." *Proceedings of the Geological Society of China* 15 : 65-75.
33. Biq, C. (1981). "Collision, Taiwan-style." *Chung Kuo Ti Ch'ih Hsueh Hui Chuan Kan = Memoir of the Geological Society of China* 4 : 91-102.
34. Bischoff J.L. DICKSON F.W. (1975) Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars - implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 25, 385–397.

35. Bizzarro M, Baker JA, Haack H, Lundgaard KL (2005) Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals planetesimals inferred from ^{26}Al ^{26}Mg chronometry. *Astrophys J* 632 :L41–L44.
36. Bizzarro M, Paton C, Larsen K, Schiller M, Trinquier A, Ulfbeck D (2011) High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMS-implications for the relative and absolute Mg isotope composition of the bulk silicate Earth. *J Anal At Spectrom* 26 :565–57.
37. Black JR, Yin QZ, Casey WH (2006) An experimental study of magnesium-isotope fractionation in chlorophyll-a photosynthesis. *Geochim Cosmochim Acta* 70 :4072–4079
38. Black JR, Yin QZ, Rustad JR, Casey WH (2007) Magnesium isotopic equilibrium in chlorophylls. *J Am Chem Soc* 129 :8690–8691
39. Black JR, Epstein E, Rains WD, Yin Q-Z, Casey WH (2008) Magnesium-isotope fractionation during plant growth. *Environ Sci Technol* 42 :7831–7836
40. Blattler CL, Miller NR, Higgins JA (2015) Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deepsea sediments. *Earth Planet Sci Lett* 419 :32–42
41. Blanchard, M., Wright, K., Catlow, C. R. A. (2006). Arsenic incorporation in FeS_2 Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), A54.
42. Blum, A.E. and Stillings, L.L., 1995. Feldspar dissolution kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
43. Blum, J.D., Gazis, C.A., Jacobson, A. and Chamberlain, C.P., 1998. Carbonate versus silicate weathering rates in the Raikot Watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology*, 26 : 411-414
44. Boissezon, P. (1973). Les matières organiques des sols ferrallitiques. *Sol*, 9–66.
45. Bolou-Bi, E.B, Vigier N, Brenot A, Poszwa A (2009) Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostand Geoanal Res* 33 :95–109.
46. Bolou-Bi, E.B, Vigier N, Poszwa A, Boudot J-P, Dambrine E (2012) Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochim Cosmochim Acta* 87 :341–355

47. Bolou-Bi, E. B., Poszwa, A., Leyval, C., Vigier, N. (2010). Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2523–2537.
48. Bonneau, M., 1995. Fertilisation des forêts dans les pays tempérés. ENGREF, Nancy
49. Bormann, F.H., Likens, G.E., 1967. Nutrient cycling. *Science* 155, 424-429
50. Bouchez, J., Von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A. (2013). Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science*, 313(4), 267–308. <https://doi.org/10.2475/04.2013.01>
51. Bourdon B, Tipper ET, Fitoussi C, Stracke A (2010) Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochim Cosmochim Acta* 74 :5069–5083.
52. Boyer, H. W., Chow, L. T., Dugaiczky, A., Hedgpeth, J. Goodman, H. M. (1973). *Nature New Biol.* 244, 40-43.
53. Boyle J R, Phillips J J and Ek A R 1973 Whole tree harvesting : nutrient budget evaluation. *J. For.* 71, 760-762.
54. Brasileira, R. (2003). Magnesium , Calcium and Potassium in solution leached from columns with aggregates of a Brazilian Rodhic Haplustox in relation to diffusion time, (October 2014).
55. Brenot, A., Cloquet, C., Vigier, N., Carignan, J., France-Lanord, C., 2008. Magnesium isotope systematics of the lithologically varied Moselle river basin, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5070–5089.
56. Brewer, A., Brewer, A., Teng, F., Dethier, D. (2018). Magnesium isotope fractionation during granite weathering Magnesium isotope fractionation during granite weathering. *Chemical Geology*, 501(October), 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.013>
57. Broadley MR, Bowen HC, Cotterill HL, Hammond JP, Meacham MC, Mead A, White PJ. 2003. Variation in the shoot calcium content of angiosperms. *Journal of Experimental Botany* 54 : 1431–1446.
58. Broadley MR, Bowen HC, Cotterill HL, Hammond JP, Meacham MC, Mead A, White PJ. 2004. Phylogenetic variation in the shoot mineral concentration of angiosperms. *Journal of Experimental Botany* 55 : 321–336.

59. Broadley MR, Willey NJ, Wilkins JC, Baker AJM, Mead A, White PJ. 2001. Phylogenetic variation in heavy metal accumulation in angio- sperms. *New Phytologist* 152 : 9–27.
60. Broecker, W.S., and T.H. Peng. 1982. *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Palisades, New York, 690 pp.
61. Bruand, A., Prost, R. (1988). Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol : utilisation des données concernant.
62. Bruijnzeel, L. A. Nutrient input-output budgets of tropical forest ecosystems : a review, (1991), 1–24.
63. Brumme, R., Meesenburg, H., Bredemeier, M., Jacobsen, C., Schönfelder, E., Meiwes, K.J., Eichhorn, J., 2009. Changes in soil solution chemistry, seepage losses, and input-output budgets at three beech forests in response to atmospheric deposition.
64. Buhl D., Immenhauser A., Smeulders G., Kabiri L., and Richter D. K. (2007). Time series $\delta^{26}\text{Mg}$ analysis in speleothem calcite : Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research. *Chemical Geology*
65. Bull, W. B., and Cooper, A. F., 1986, Uplifted marine terraces along the Alpine fault, New Zealand : *Science*, v. 234, p. 1225–1228.
66. Burbank, D. W. ; Leland, J. ; Fielding, E. ; Anderson, R. S. ; Brozovic, N. ; Reid, M. R. ; and Duncan, C. 1996. Bed rock incision, rock uplift and threshold hillslopes in the northwestern Himalayas. *Nature* 379 :505–510.
67. Burbank, D., Blythe, A., Putkonen, J., Pratt-Sitaula, B., Gabet, E., Oskin, M., Barros, A., Ojha, T., 2003. Decoupling of erosion and precipitation in the Himalayas. *Nature* 426, 652–655.
68. Caldeira, K., Berner, R. A. (1998). The need for mass balance and feedback in the geochemical carbon cycle : Comment and Reply. *Geology*, 26(5), 478. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0477:TNTFMA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0477:TNTFMA>2.3.CO;2)
69. Calmels, D., Gaillardet, J., François, L. (2014). Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chemical Geology*, 390, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.010>.
70. Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., France-Lanord, C. (2007). Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin : Climatic perspectives. *Geology*, 35(11), 1003–1006. <https://doi.org/10.1130/G24132A.1>

71. Calmels, D., Galy, A., Hovius, N., Bickle, M., West, A. J., Chen, M. C., Chapman, H. (2011). Contribution of deep groundwater to the weathering budget in a rapidly eroding mountain belt, Taiwan. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(1–2), 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.032>
72. Carder E.A., GALY A., MCKENZIE J.A., VASCONCELOS C. ELDERFIELD H. (2005) Magnesium isotopes in bacterial dolomites : A novel approach to the dolomite problem. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69.
73. Carder, E. A. (2006). The magnesium isotopic budget of the ocean : constraints from the sinks (November).
74. Carignan, J., Cardinal, D., Eisenhauer, a, Galy, a, Rehkamper, M., Wombacher, F., Vigier, N. (2004). A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and Si isotopic measurements and related reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 139-148 ST-A reflection on Mg, Cd, Ca, Li and S. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01050.x>
75. Carpenter J. MANELLA M. (1973) Magnesium to chlorinity ratios in seawater. *J. Geo-phys. Res.*, 78, 3621–3626.
76. Carter, R. M., Norris, R. J. (1976). [41 CAINOZOIC HISTORY OF SOUTHERN NEW ZEALAND : AN ACCORD BETWEEN GEOLOGICAL OBSERVATIONS AND PLATE-TECTONIC PREDICTIONS R.M. CARTER and R.J. NORRIS, 31, 85–94.
77. Catanzaro E. J., Murphy T.J., Garner E.L. and Shields W.R. (1966). Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of magnesium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* 70A, 453 - 458.
78. Chai, B. H. T. (1972). Structure and tectonic evolution of Taiwan. *American Journal of Science* 272(5) : 389-422.
79. Chakrabarti R, Jacobsen SB (2010) The isotopic composition of magnesium in the Solar System. *Earth Planet Sci Lett* 293 : 349–358.
80. Chang, V. T. C., Williams, R. J. P., Makishima, A., Belshawl, N. S., O’Nions, R. K. (2004). Mg and Ca isotope fractionation during CaCO₃ biomineralisation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 323(1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2004.08.053>

81. Chang, V.T.-C., Makishima, A., Belshaw, N.S., O’Nions, R.K., 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *J. Anal. Atomic Spectrom.* 18, 296-301.
82. Chanier, F, BURET, C., FERRIER, J. AND LARROQUE, C. (1994). Le bassin avant-arc de la marge néo-zélandaise. In : Les Bassins d’avant-chaines, Séance de la Société Géologique de France, Grenoble. *Geologie Alpine, Serie spéciale Résumé de Colloques*, 4, 20-21.
83. Chanier, F., FERRIERE, J., ANGELIER, J. (1999). Extensional deformation across an active margin, relations with subsidence, uplift, and rotations : The Hikurangi subduction, New Zealand. *Tectonics* 18 : 862-876.
84. Chapela Lara, M.; Buss, H. L.; Pogge von Strandmann, P. A. E.; Schuessler, J. A.; Moore, O. W. The influence of critical zone processes on the Mg isotope budget in a tropical, highly weathered andesitic catchment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2017, 202,77.100.
85. Chen, C.H., 2000. Geologic map of Taiwan, scale 1 : 500.000.
86. Chen, J.; Blume, H.P.; Beyer, L. Weathering of rocks induced by lichen colonization. a review. *Catena* 2000, 39 (2), 121.146.
87. Chorover, J., Troch, P. A., Rasmussen, C., Brooks, P. D., Pelletier, J. D., Breshars, D. D., ... Durcik, M. (2011). How water, carbon, and energy drive critical zone evolution : The Jemez-Santa Catalina critical zone observatory. *Vadose Zone Journal*, 10(3), 884–899. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0132>
88. Chuanshun, L. I., Xuefa, S. H. I., Shuhji, K. A. O., Minte, C., Yanguang, L. I. U., Xisheng, F., Shuqing, Q. (2012). Clay mineral composition and their sources for the fluvial sediments of Taiwanese rivers, 57(6), 673-681. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4824-1>
89. Cleaves E. T., Godfrey A. E. and Bricker O. P. (1970) Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81, 3015–3032.
90. Cole, D.W., and Rapp, M. 1981. Elemental cycling in forest ecosystems. In *Dynamic properties of forest ecosystems*. Edited by D.E. Reichle. Cambridge University Press. New York. pp. 341–407.
91. Cott, K. M. S., Avanaugh, C. M. C., Iu, J. S. L. (2004). Optimal methods for estimating kinetic isotope effects from different forms of the Rayleigh distillation equation, 68(3), 433–442. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00459-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00459-9)

92. Cox, S. C., and D. J. A. Barrell (2007), Geology of the Aoraki area, Geol. Map 15, scale 1 :250,000, Inst. of Geol. and Nucl. Sci., Lower Hutt, New Zealand.
93. Cox, S. C., and R. H. Findlay (1995), The Main Divide fault zone and its role in formation of the Southern Alps, New Zealand, *N. Z. J. Geol. Geophys.*, 38, 489–499, *doi* : 10.1080/00288306.1995.9514675.
94. Cox, S. C., and R. Sutherland (2007), Regional geological framework of South Island, New Zealand, and its significance for understanding the active plate boundary, in *A Continental Plate Boundary : Tectonics at South Island, New Zealand*, Geophys. Monogr. Ser., vol. 175, edited by D. Okaya, T. Stern, and F. Davey, pp. 19–46, AGU, Washington, D. C., *doi* : 10.1029/175GM03.
95. Cox, S. C., D. Craw, and C. P. Chamberlain (1997), Structure and fluid migration in a late Cenozoic duplex system forming the Main Divide in the central Southern Alps, New Zealand, *N. Z. J. Geol. Geophys.*, 40, 359–373, *doi* : 10.1080/00288306.1997.9514767.
96. Dadson, S. J., Hovius, N., Chen, H., Dade, W. B., Hsieh, M.-L., Willett, S. D., . . . Lin, J.-C. (2003). Links between erosion, runoff variability and seismicity in the Taiwan orogen. *Nature*, 426(6967), 648–651. <https://doi.org/10.1038/nature02150>.
97. Dadson, S.J., HOVIUS, N., CHEN, H., DADE, W.B., HSIEH, M.L., WILLET, S.D., HU, J.C., HORNG, M.J., CHEN, M.C., STARK, C.P., LAGUE, D. AND LIN, J.C -(2003). Links between erosion, runoff variability and seismicity in the Taiwan orogen. *Nature* 426 : 648-651.
98. Dadson, S.J., HOVIUS, N., CHEN, H., DADE, W.B., LIN, J.C., HSU, M.L., LIN, C.W., HORNG, M.J., CHEN, T.C., MILLIMAN, J., AND STARK, C.P. (2004). Earthquake-triggered increase in sediment delivery from an active mountain belt. *Geology* 32 : 733-736.
99. Dadson, S.J., HOVIUS, N., PEGG, S., DADE, W.B., HORNG, M.J. AND CHEN, H. (2005). Hyperpycnal river flows an active mountain belt. *Journal of Geophysical Research* 110, F04016.
100. Dambrine E, Vega J A, Taboada T, Rodriguez L, Fernandez C, Macias F and Gras J M 2000 Budgets of mineral elements in small forested catchments in Galicia (NW Spain). *Ann For Sci* 57, 23-38.
101. Davey, F. J., D. Eberhart-Phillips, M. D. Kohler, S. Bannister, G. Caldwell, S. Henrys, M. Scherwath, T. Stern, and H. van Avendonk (2007), Geophysical structure of the Southern Alps Orogen, South Island, New Zealand, in *A Continental Plate Boundary : Tectonics at South Island, New Zealand*, Geophys. Monogr. Ser., vol.175, edited by
102. D. Okaya, T. Stern, and F. Davey, pp. 47–72, AGU, Washington, D. C., *doi* : 10.1029/175GM04.

103. De Villiers, S., Dickson, J. A. D., Ellam, R. M. (2005). The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology*, 216(1–2), 133–142. *https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.010*
104. Dessert C, Lajeunesse E, Lloret E, Clergue C, Crispi O, Gorge C, Quidelleur X (2015) Controls on chemical weathering on a mountainous volcanic tropical island : Guadeloupe (French West Indies). *Geochim Cosmochim Acta* 171 :216–237.
105. Dessert, C., Lajeunesse, E., Lloret, E., Clergue, C., Crispi, O., Gorge, C., Quidelleur, X. (2015). Controls on chemical weathering on a mountainous volcanic tropical island : Guadeloupe (French West Indies). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171, 216–237. *https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.009*
106. Du, A., Steffens, M., Ko, I. (2012). Clay fractions from a soil chronosequence after glacier retreat reveal the initial evolution of organo mineral associations, 85, 1–18. *https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.046*
107. Dong, A.G.; Zhu, X.K.; Li, S.Z.; Kendall, B.; Wang, Y.; Gao, Z.F. Genesis of a giant Paleoproterozoic strata-bound magnesite deposit : Constraints from Mg isotopes. *Precambrian Res.* 2016, 281, 673–683.
108. Ebelmen, J. J. (1845). Sur le produit de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Annales Des Mines*, 7, 3-66.
109. Edmond, J.M., Measures, C., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I., Corliss, J.B., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean : the Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.* 46, 1–18.
110. Elderfield H. and Schultz A. (1996) Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 24, 191–224.
111. Elizabeth, C., Martin, A. (2013). Sources of solutes, groundwater fluxes and weathering processes in an active, (September).
112. Emberson, R. (2017). Journal of Geophysical Research : Earth Surface Weathering of Reactive Mineral Phases in Landslides Acts as a Source of Carbon Dioxide in Mountain Belts *Journal of Geophysical Research : Earth Surface*, 1–19. *https://doi.org/10.1029/2018JF004672*

113. Emberson, R., Hovius, N., Galy, A., Marc, O. (2016). Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nature Geoscience*, 2(November). <https://doi.org/10.1038/ngeo2600>
114. England, P., and Molnar, P., 1990, Surface uplift, uplift of rocks, and exhumation of rocks : *Geology*, v. 18, p. 1173–1177.
115. England, M.H., 1995 : The Age of Water and Ventilation Timescales in a Global Ocean Model. *J. Phys. Oceanogr.*, 25, 2756–2777.
116. Epstein E. and Bloom A. J. (2005) *Mineral Nutrition of Plants : Principles and Perspectives*, 2nd ed. Sinauer Associates Inc., Sunderland, MA, USA, 380 pp.
117. Fantle M. S. and DePaolo D. J. (2007) Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A : the $\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$ calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2524–2546.
118. Fantle, M. S., Higgins, J. (2014). The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates : Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142(September 2018), 458–481. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.025>
119. Feger, K. H., 1997. *Biogeochemistry of Mg in forest ecosystems, Magnesium Deficiency in Forest Ecosystems*. Kluwer Academic Publishers.
120. Foster, G.L., Pogge von Strandmann, P.A.E., Rae, J.W.B., 2010. Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11, 1–10.
121. France-Lanord, C., Derry, L. A. (1999). The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13–14), 1905–1925. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00081-2)
122. France-Lanord, C., Evans, M., Hurtrez, J.E., Riotte, J., 2003. Annual dissolved fluxes from Central Nepal rivers : budget of chemical erosion in the Himalayas. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1131–1140.
123. Gaillardet, J., Calmels, D., Romero-Mujalli, G., Zakharova, E., Hartmann, J. (2018). Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chemical Geology*, (May), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.009>
124. Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P., Allegre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers.

125. Gaillardet, J., Métiévier, F., Dosseto, A., Reche, I. De. (2003). River geochemistry and hydrodynamics : lessons from the Amazon Basin, 15.
126. Galy, A., France-Lanord, C. (1999). Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 159(1–4), 31–60. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00033-9).
127. Galy, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., Nions, R. K. (2002). Mg isotopic composition of carbonate : Insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1), 105–115. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00675-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00675-1).
128. Galy A., Yoffe O., Janney P. E., Williams R. W., Cloquet C., Alard O., Halicz L., Wadwha M., Hutcheon I. D., Ramon E. and Carignan J. (2003) Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM 980 and new reference materials for magnesium isotope ratio measurements. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1352–1356.
129. Galy, A., Belshaw, N. S., Halicz, L., Nions, R. K. O. (2001). High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple- collector inductively coupled plasma mass spectrometry, 208, 89–98.
130. Garrels, R. M., MacKenzie, F. T. (1972). A quantitative model for the sedimentary rock cycle. *Marine Chemistry*, 1(1), 27–41. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(72\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(72)90004-7).
131. Garzanti, E., Resentini, A. (2016). Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands). *Sedimentary Geology*, 336, 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2015.06.013>.
132. Garzanti, E., Resentini, A. (2016). Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands). *Sedimentary Geology*, 336, 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2015.06.013>.
133. Geske A, Goldstein RH, Mavromatis V, Richter DK, Buhl D, Kluge T, John CM, Immenhauser A (2015a) The magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signature of dolomites. *Geochim Cosmochim Acta* 149 :131–151.
134. Geske A, Lokier S, Dietzel M, Richter DK, Buhl D, Immenhauser A (2015b) Magnesium isotope composition of sabkha porewater and related (Sub) recent stoichiometric dolomites, Abu Dhabi (UAE). *Chem Geol* 393– 394 :112–124.
135. Gislason, S., Oelkers, E., Eiriksdottir, E., Kardjilov, M., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 213–222.

136. Gorbushina, A. A., Blanckenburg, F. Von. (2018). Magnesium Stable Isotope Fractionation on a Cellular Level Explored by Cyanobacteria and Black Fungi with Implications for Higher Plants. *Environmental Science and Technology*, 52, 12216–12224. research-article. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02238>.
137. Gosz, J. R. (1981) Nitrogen cycling in coniferous ecosystems, in *Terrestrial Nitrogen Cycles - Processes, Ecosystem Strategies, and Management Impacts*, SCOPE Report 18, Workshop at Gysinge Wiirdshus, Osterfarnebo, Sweden (in press).
138. Gosz, J. R., Likens, G. E. and Bormann, F. H. (1973) Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook Forest, New Hampshire, *Bcol. Monogr.*, 43(2), 173-191.
139. Gou, L., Jin, Z., Pogge, P. A. E., Strandmann, V., Li, G. (2019). Li isotopes in the middle Yellow River : Seasonal variability , sources and fractionation *ScienceDirect* Li isotopes in the middle Yellow River : Seasonal variability , sources and fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248(January), 88–108. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.007>.
140. Goya, J. F., Frangi, J. L. (2008). Decomposition and nutrient release from leaf litter in *Eucalyptus grandis* plantations on three different soils in Entre Ríos , Argentina Decomposition and nutrient release from leaf litter in *Eucalyptus grandis* plantations on three different soils in Entre Rios.
141. Griffiths, G. A., 1979, High sediment yields from major rivers of the Western Southern Alps, New Zealand : *Nature*, v. 282, p. 61–63.
142. Griffiths, G. A., and McSaveney, M. J., 1983a, Distribution of mean annual precipitations across some steepland regions of New Zealand : *New Zealand Journal of Science*, v. 26, p. 197–209.
143. Griffiths, G. A., and McSaveney, M. J., 1983b, Hydrology of a basin with extreme rainfalls—Cropp River, New Zealand : *New Zealand Journal of Science*, v. 26, p. 293–306.
144. Griffiths, G. A., and McSaveney, M. J., 1986, Sedimentation and river containment on Waitangitaona alluvial fan—South Westland, New Zealand : *Zeitschrift für Geomorphologie*, v. 30, p. 215–230.
145. Gruber, N., Friedlingstein, P., Field, C., Valentini, R., Heimann, M., Richey, J., ... Chen, C. (2004). The vulnerability of the carbon cycle in the 21st century : an assessment of carbon-climate-human interactions. In C. B. Field, M. R. Raupach (Eds.), *The global carbon cycle*. Washington : Island Press., 62(March), 45–76.

146. Han, G., Liu, C. Q. (2004). Water geochemistry controlled by carbonate dissolution : A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology*, 204(1–2), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.009>.
147. Handler M., Baker J., Schiller M., Bennett V. and Yaxley G. (2009) Magnesium stable isotope composition of Earth's upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 282(1–4), 306–313.
148. Harder H. (1972) The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chem. Geol.* 10(1), 31–39.
149. Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry : an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology* 24, 279–283
150. Heijden, G. Van Der. (2014). à la connaissance des flux d'éléments minéraux dans les écosystèmes forestiers To cite this version : HAL Id : pastel-01058253 L ' Institut des Sciences et Industries du Vivant et de Environnement (AgroParisTech) Spécialité : Sciences Forestières.
151. Henderson G S, Swank W T, Waide J B and Grier C C 1978 Nutrient budgets of Appalachian and cascade region watersheds - comparison. *Forest Science* 24, 385-397.
152. Hétérogènes, M., Cocody-abidjan, U. D. E., Kouassi, S. S., Andji, J. (2011). FACULTE des Sciences et Techniques Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline Directeurs de Thèse : Sylvie ROSSIGNOL.
153. Hicks, D. M., and U. Shankar (2003), Sediment from New Zealand rivers, NIWA chart, Misc. Ser. 79, Natl. Inst. of Water and Atmos. Res. (NIWA), Wellington, New Zealand.
154. Higgins JA, Schrag DP (2010) Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 74 :5039–5053.
155. Higgins JA, Schrag DP (2012) Records of Neogene seawater chemistry and diagenesis in deep-sea carbonate sediments and pore fluids. *Earth Planet Sci Lett* 357–358 :386–396.
156. Higgins JA, Schrag DP (2015) The Mg isotopic composition of Cenozoic seawater—evidence for a link between Mg-clays, seawater Mg/Ca, and climate. *Earth Planet Sci Lett* 416 :73–81.
157. Hilley, G. E. (2004). Steady state erosion of critical Coulomb wedges with applications to Taiwan and the Himalaya. *Journal of Geophysical Research*, 109(B1), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2002JB002284>.

158. Hilton, R. G. (2008). Erosion of Organic Carbon from Active Mountain Belts.
159. Hilton, R. G., Galy, A., Hovius, N. (2008). Riverine particulate organic carbon from an active mountain belt : Importance of landslides. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(1), 1–12. *https://doi.org/10.1029/2006GB002905*
160. Hilton, R. G., Galy, A., Hovius, N., Horng, M. J., Chen, H. (2010). The isotopic composition of particulate organic carbon in mountain rivers of Taiwan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3164–3181. *https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.004*
161. Hilton, R. G., Galy, A., Hovius, N., Horng, M. J., Chen, H. (2011). Efficient transport of fossil organic carbon to the ocean by steep mountain rivers : An orogenic carbon sequestration mechanism. *Geology*, 39(1), 71–74. *https://doi.org/10.1130/G31352.1*
162. Hilton, R. G., Galy, V., Gaillardet, J., Dellinger, M., Bryant, C., O'Regan, M., ... Calmels, D. (2015). Erosion of organic carbon in the Arctic as a geological carbon dioxide sink. *Nature*, 524(7563), 84–87. *https://doi.org/10.1038/nature14653*.
163. Hippler D., Buhl D., Witbaard R., Richter D. K. and Immenhauser A. (2009) Towards a better understanding of magnesium-isotope ratios from marine skeletal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6134–6146.
164. Ho, C. S. (1986). A synthesis of the geologic evolution of Taiwan. *Tectonophysics*, 125(1–3), 1–16. *https://doi.org/10.1016/0040-1951(86)90004-1*.
165. Holland H.D. ZIMMERMAN H. (2000) The dolomite problem revisited. *International Geology Review*, 42, 481–490.
166. Holland H. D. (2005) Sea level, sediments and the composition of seawater. *Am. J. Sci.* 305, 220–239
167. Holland HD (1978) *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. John Wiley and Sons.
168. Hornbeck J W, Bailey S W, Buso D C and Shanley J B 1997 Streamwater chemistry and nutrient budgets for forested watersheds in New England : Variability and management implications. *Forest Ecol Manag* 93, 73-89.
169. Hovius, N., Galy, A., Hilton, R. G., Sparkes, R., Smith, J., Shuh-Ji, K., ... Joshua West, A. (2011). Erosion-driven drawdown of atmospheric carbon dioxide : The organic pathway. *Applied Geochemistry*, 26(SUPPL.), S285–S287. *https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.082*.

170. Hovius, N., Stark, C. P., Rennes, U. De, Beaulieu, C. De, Allen, P. A. (1997). Sediment flux from a mountain belt derived by landslide mapping, (3), 231–234.
171. Hu Y, Teng F-Z, Plank T, Huang K-J (2015) Magnesium isotopic composition of the subducting marine sediments. American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco
172. Hu Y, Harrinton M D, Sun Y, Yang Z, Konter J, Teng F-Z (2016a) Magnesium isotopic homogeneity of San Carlos olivine : a potential standard for Mg isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom 30 2123–2132
173. Huang F, Chakraborty P, Lundstrom CC, Holmden C, Glessner JJG, Kieffer SW, Lesher CE (2010) Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. Nature 464 :396–400.
174. Huang F, Chen L, Wu Z, Wang W (2013a) First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine : Implications for Mg isotope thermometry. Earth Planet Sci Lett 367 :61–70.
175. Huang F, Glessner JJ, Ianno A, Lundstrom CC, Zhang Z (2009a) Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS Chem Geol 268 :15–23.
176. Huang F, Lundstrom CC, Glessner J, Ianno A, Boudreau A, Li J, Ferre EC, Marshak S, DeFrates J (2009b) Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient : Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. Geochim Cosmochim Acta 73 :729–749.
177. Huang F, Zhang Z, Lundstrom CC, Zhi X (2011) Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China. Geochim Cosmochim Acta 75 :3318–3334.
178. Huang J, Li S-G, Xiao Y, Ke S, Li W-Y, Tian Y (2015a) Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. Geochim Cosmochim Acta 164 :298–317.
179. Huang K-J (2013) The behavior of magnesium isotopes during low-temperature water–rock interactions. PhD dissertation. China University of Geosciences, Wuhan, China.
180. Huang K-J, Shen B, Lang X-G, Tang W-B, Peng Y, Ke S, Kaufman AJ, Ma H-R, Li F-B (2015b) Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones : Implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates. Geochim Cosmochim Acta 164 :333–351.
181. Huang K-J, Teng F-Z, Elsenouy A, Li W-Y, Bao Z-Y (2013b) Magnesium isotopic variations in loess : Origins and implications. Earth Planet Sci Lett 374 :60–70.

182. Huang K-J, Teng F-Z, Wei G-J, Ma J-L, Bao Z-Y (2012) Adsorption and desorption controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China. *Earth Planet Sci Lett* 359–360 :73–83
183. Huang, B., Hong, H., Wang, H. (1999). Size-fractionated primary productivity and the phytoplankton-bacteria relationship in the Taiwan Strait, (2016). <https://doi.org/10.3354/meps183029>
184. Huang, C. Y., Shyu, C. T., Lin, S. B., Lee, T. Q., Sheu, D. D. (1992). Marine geology in the arc-continent collision zone off southeastern Taiwan : Implications for late neogene evolution of the coastal range. *Marine Geology*, 107(3), 183–212. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(92\)90167-G](https://doi.org/10.1016/0025-3227(92)90167-G)
185. Huang, C. Y., Yuan, P. B., Lin, C. W., Wang, T. K., Chang, C. P. (2000). Geodynamic processes of Taiwan arc-continent collision and comparison with analogs in Timor, Papua New Guinea, Urals and Corsica. *Tectonophysics*, 325(1–2), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00128-1).
186. Huang, J., Ke, S., Gao, Y., Xiao, Y., Li, S. (2015). Magnesium isotopic compositions of altered oceanic basalts and gabbros from IODP site 1256 at the East Pacific Rise. *Lithos*, 231, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.06.009>.
187. Huang Kang-Jun , Fang-Zhen Teng, Terry Plank, Hubert Staudigel, Yan Hu, Zheng-Yu Bao, Magnesium isotopic composition of altered oceanic crust and the global Mg cycle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 238, (2018)
188. Husson JM, Higgins JA, Maloof AC, Schoene B (2015) Ca and Mg isotope constraints on the origin of Earth’s deepest d13C excursion. *Geochim Cosmochim Acta* 160 :243–266.
189. Immenhauser, A., Buhl, D., Richter, D., Niedermayer, A., Reichelmann, D., Dietzel, M., Schulte, U., 2010. Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave – field study and experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4346–4364.
190. Jacobson A. D. and Blum J. D. (2000) The Ca/Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr geochemistry of disseminated calcite in Himalayan silicate rocks from Nanga Parbat : Influence on river-water chemistry. *Geol.* 28, 463–466.
191. Jacobson A. D. and Blum J. D. (2003) Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO₂ consumption in the New Zealand Southern Alps. *Geology* 31, 865.
192. Jacobson A. D., Blum J. D., Chamberlain C. P., Craw D. C. and Koons P. O. K. (2003) Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 29–46.

193. Jacobson A. D., Blum J. D., Chamberlain C. P., Poage M. A. and Sloan V. F. (2002) Ca/Sr and Sr isotope systematics of a Himalayan glacial chronosequence : carbonate versus silicate weathering rates as a function of landscape surface age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 13–27.
194. Jacobson, A.D., Zhang, Z., Lundstrom, C., Huang, F., 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. *Earth Planet. Sci. Lett.* 297 (3–4), 446–452.
195. Johnson D W and Todd D E 1998 Harvesting effects on long-term changes in nutrient pools of mixed oak forest. *Soil Sci Soc Am J* 62, 1725-1735.
196. Johnson DW, Lindberg SE (1992) Atmospheric deposition and forest nutrient cycling. Springer, New-York, p 707
197. Johnson, D. W., Trettin, C. C., Jr, D. E. T. (2016). Forest Ecology and Management Changes in forest floor and soil nutrients in a mixed oak forest 33 years after stem only and whole-tree harvest, 361, 56–68.
198. Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92 : a software package for calculating the standard molar thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Comput. Geosci.*
199. Jonard M, Legout A, Nicolas M, Dambrine E, Nys C, Ulrich E, van der Perre R and Ponette Q 2012 Deterioration of Norway spruce vitality despite a sharp decline in acid deposition : a long-term integrated perspective. *Glob Change Biol* 18, 711-725.
200. Jones, M.T., Pearce, C.R., Jeandel, C., Gislason, S.R., Eiriksdottir, E.S., Mavromatis, V., Oelkers, E.H., 2012b. Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 355–356, 51–59.
201. Jones, M.T., Pearce, C.R., Oelkers, E.H., 2012a. An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 108–120.
202. Juan, V. C. (1975). Tectonic evolution of Taiwan. *Tectonophysics*, 26(3–4), 197–212. *https://doi.org/10.1016/0040-1951(75)90090-6*.
203. Julien, L. S., Legu dois, S. S., Ferry, B., Lafolie, F., Marsden, C., Heijden, G. Van Der, ... Legout, J. B. A. (2014). Les avanc es de la recherche dans le domaine de la modélisation des interactions sol-arbre, 479–490.

204. Kasemann SA, Pogge von Strandmann PAE, Prave AR, Fallick AE, Elliott T, Hoffmann K-H (2014) Continental weathering following a Cryogenian glaciation : Evidence from calcium and magnesium isotopes. *Earth Planet Sci Lett* 396 :66–77 Ke
205. Kimmig, S. R., Holmden, C., Be, N. (2018). ScienceDirect Biogeochemical cycling of Mg and its isotopes in a sugar bec maple forest in Que, 230, 60–82. *https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.020*
206. Kimmig, S. R. ; Holmden, C. ; Bélanger, N. Biogeochemical cycling of Mg and its isotopes in a sugar maple forest in Québec. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2018, 230,60.82.
207. KITTRICKJ. A. (1970) Precipitation of kaolinite at 25 °C and 1atm. *ClaysClayMin.* 18,261-267.
208. Knoll, M.A., James, W.C., 1987. Effect of the advent and diversification of vascular land plants on mineral weathering through geologic time. *Geology* 15, 1099–1102.
209. Koons P. O. and Craw D. (1991) Gold mineralization as a consequence of continental collision : an example from the Southern Alps, New Zealand. *Earth Planet. Sci. Lett.* 103, 1–9.
210. Koons PO. 1989. The topographic evolution of collisional mountain belts ; a numerical look at the Southern Alps, New Zealand. *American Journal of Science* 289 : 1041–1069.
211. Korup, O., McSaveney, M. J., Davies, T. R. H. (2004). Sediment generation and delivery from large historic landslides in the Southern Alps, New Zealand. *Geomorphology*, 61(1–2), 189–207. *https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2004.01.001.*
212. Kump, lee R., Bralower, T. J., Andy ridgwell. (2009). *Ocean Acidification in Deep Time*, 22(4), 94–107.
213. Kuo, C. W., Brierley, G. J. (2013). The influence of landscape configuration upon patterns of sediment storage in a highly connected river system. *Geomorphology*, 180–181, 255–266. *https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.10.015.*
214. Kuo, C. C., Wardrop, N., Chang, C. Te, Wang, H. C., Atkinson, P. M. (2017). Significance of major international seaports in the distribution of murine typhus in Taiwan. *PLoS Neglected Tropical Diseases*, 11(3), 5589. *https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0005430*
215. Laclau, J.P., Ranger, J., Deleporte, P., Nouvellon, Y., Saint-Andre, L., Marlet, S., Bouillet, J.P., 2005. Nutrient cycling in a clonal stand of Eucalyptus and an adjacent savanna ecosystem in Congo 3. Input-output budgets and consequences for the sustainability of the plantations. *For. Ecol. Manage.* 210, 375–391.

216. Lai, C., Ko, C., Lee, K., Kuo, H., Chen, T., Tai, J., Shiah, F. (2018). Growth-controlling mechanisms on heterotrophic bacteria in the South China Sea shelf : Summer and Winter patterns, 29(4), 441–453. <https://doi.org/10.3319/TAO.2018.01.19.01>.
217. Lan, C.Y., Lee, C.S., Shen, J.S., Chia-Yu, L.U., 2002. Nd–Sr isotopic composition and geochemistry of sediments from Taiwan and their implications. *West. Pac. Earth Sci.* 2, 205–222.
218. Larsen I. J., Almond P. C., Eger A., Stone J. O., Montgomery D. R. and Malcolm B. (2014) Rapid soil production and weathering in the Southern Alps, New Zealand. *Science* 343, 637–640.
219. Lee S-W, Ryu J-S, Lee K-S (2014) Magnesium isotope geochemistry in the Han River, South Korea. *Chem Geol* 364 :9–19.
220. Lee, S. W., Ryu, J. S., Lee, K. S. (2014). Magnesium isotope geochemistry in the Han River, South Korea. *Chemical Geology*, 364, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.022>
221. Lesack L F W and Melack J M 1996 Mass balance of major solutes in a rainforest catchment in the Central Amazon : Implications for nutrient budgets in tropical rainforests. *Biogeochemistry* 32, 115-142.
222. Li, F.-C., Angelier, J., Chen, R.-F., Hsieh, H.-M., Deffontaines, B., Luo, C.-R., ... Lin, M.-C. (2005). Estimates of present-day erosion based on sediment transport in rivers : a case study in Taiwan. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(13), 1131–1139. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.05.001>.
223. Li, W. Y., Teng, F. Z., Halama, R., Keller, J., Klaudius, J. (2016). Magnesium isotope fractionation during carbonatite magmatism at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Earth and Planetary Science Letters*, 444, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.034>
224. Li, W. Y., Teng, F. Z., Ke, S., Rudnick, R. L., Gao, S., Wu, F. Y., Chappell, B. W. (2010). Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6867–6884. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.030>.
225. Li, W., Chakraborty, S., Beard, B.L., Romanek, C.S., Johnson, C.M., 2012. Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 333e334, 304e316.
226. Li W-Y, Teng F-Z, Wing BA, Xiao Y (2014) Limited magnesium isotope fractionation during metamorphic dehydration in metapelites from the Onawa contact aureole, Maine. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15 :408–415.

227. Likens G E, Bormann F H, Pierce R S, Eaton J S and Johnson N M 1977 Biogeochemistry of a forested ecosystem. pp. Springer, New York, 146pp.
228. Likens, G. E. (1972) The chemistry of precipitation in the central Finger Lakes Region, Water Resources Center Technical Report 50, Cornell University, Ithaca, New York.
229. Lin F. and Clemency C. V. (1981) The kinetics of dissolution of muscovites at 25 °C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochem. Cosmochim. Acta* 45, 571–576.
230. Lin, K.-C., Hamburg, S. P., Tang, S.-L., Hsia, Y.-J., Lin, T.-C. (2011). Typhoon effects on litterfall in a subtropical forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 2192, 2184–2192. <https://doi.org/10.1139/x03-154>
231. Ling M-X, Li Y, Ding X, Teng F-Z, Yang X-Y, Fan W-M, Xu Y-G, Sun W (2013) Destruction of the North China craton induced by ridge subductions. *J Geol* 121 :197–213
232. Ling M-X, Sedaghatpour F, Teng F-Z, Hays PD, Strauss J, Sun W (2011) Homogenous magnesium isotopic composition of seawater : an excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom* 25 :2828–2836.
233. Little T. A., Cox S., Vry J. K. and Batt G. (2005) Variations in exhumation level and uplift rate along the oblique-slip Alpine fault, central Southern Alps, New Zealand. *Geol. Soc. Am. Bull.* 117, 707–723
234. Liu P-P, Teng F-Z, Zhou M-F, Dick HJB, Chung S-L (2016) Magnesium isotopic composition of abyssal peridotite. *Goldschmidt Conference Abstracts, Yokohama*
235. Liu, T.K. 1982. Tectonic implications of fission track ages from the Central Range, Taiwan. *Proceedings of the Geological Society of China* 25, 22-37.
236. Liu, S. A., Li, S., He, Y., Huang, F. (2010). Geochemical contrasts between early Cretaceous ore-bearing and ore-barren high-Mg adakites in central-eastern China : Implications for petrogenesis and Cu-Au mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24), 7160–7178. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.003>
237. Liu, T.K. 1982. Tectonic implications of fission track ages from the Central Range, Taiwan. *Proceedings of the Geological Society of China* 25, 22-37.
238. Liu, X. M., Teng, F. Z., Rudnick, R. L., McDonough, W. F., Cummings, M. L. (2014). Massive magnesium depletion and isotope fractionation in weathered basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 336–349. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.028>

239. Livingstone DA (1963) Chemical composition of rivers and lakes. USGS Professional Paper.
240. Lloret, E., Dessert, C., Pastor, L., Lajeunesse, E., Crispi, O., Gaillardet, J., Benedetti, M. F. (2013). Dynamic of particulate and dissolved organic carbon in small volcanic mountainous tropical watersheds. *Chemical Geology*, 351, 229–244. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.023>
241. Lo, C.-H., Onstott, T.C., 1995. Rejuvenation of K–Ar systems for minerals in the Taiwan Mountain Belt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 71–98.
242. Lowrance R R, Todd R L and Asmussen L E 1983 water borne nutriment budgets for the riparian zone of an agricultural watershed. *Agriculture Ecosystems and Environment* 10, 371-384
243. Ma L., Teng F. Z., Jin L., Ke S., Yang W., Gu H. O. and Brantley S. L. (2015) Magnesium isotope fractionation during shale weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory : accumulation of light Mg isotopes in soils by clay mineral transformation.
244. Ma, L., Teng, F.-Z., Jin, L., Ke, S., Yang, W., Gu, H.-O., Brantley, S. L. (2015). Magnesium isotope fractionation during shale weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory : Accumulation of light Mg isotopes in soils by clay mineral transformation. *Chemical Geology*, 397, 37–50. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.01.010>
245. Maher, K. (2010). The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1–2), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.010>.
246. Malmstrom, M., Banwart, S. (1997). Biotite dissolution at 25°C : The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14), 2779–2799. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00093-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00093-8)
247. Marc, O., Behling, R., Andermann, C., Turowski, J. M., Illien, L., Roessner, S., Hovius, N. (2018). Long-term erosion of the Nepal Himalayas by bedrock landsliding : the role of monsoons, earthquakes and giant landslides ., (September), 1–41.
248. Marc, O., Hovius, N., Meunier, P. (2016). The mass balance of earthquakes and earthquake sequences. *Geophysical Research Letters*, 43(8), 3708–3716. <https://doi.org/10.1002/2016GL068333>.
249. Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants, second ed. Academic Press, London.
250. Masson, F., Mouyen, M., Hwang, C., Wu, Y. M., Ponton, F., Lehujeur, M., Dorbath, C. (2012). Lithospheric structure of Taiwan from gravity modelling and sequential inversion of seismological and gravity data. *Tectonophysics*, 578, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.04.012>

251. Mathiaud, J. (2013). Méthode de Monte-Carlo.
252. Mavromatis V, Meister P, Oelkers EH (2014) Using stable Mg isotopes to distinguish dolomite formation mechanisms.
253. Mavromatis V., Gautier Q., Bosc O. and Schott J. (2013) Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 114, 188–203.
254. Mavromatis V., Rinder T., Prokushkin A. S., Pokrovsky O. S., Korets M. A., Chmeleff J. and Oelkers E. H. (2016) The effect of permafrost, vegetation, and lithology on Mg and Si isotope composition of the Yenisey River and its tributaries at the end of the spring flood. *Geochim. Cosmochim. Acta* 191, 32–46.
255. Mavromatis, V., Prokushkin, A. S., Pokrovsky, O. S., Viers, J., Korets, M. A. (2014). Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 147, 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.009>
256. Mavromatis V., Prokushkin A. S., Pokrovsky O. S., Viers J. and Korets M. A. (2014a). Magnesium isotopes in permafrost-dominated Central Siberian larch forest watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 147, 76-89.
257. Mavromatis V., Botz R., Schmidt M., Liebetrau V. and Hensen C. (2014b) Formation of carbonate concretions in surface sediments of two mud mounds, offshore Costa Rica : a stable isotope study. *International Journal of Earth Sciences* 103, 1831-1844
258. Mavromatis V., Pearce C. R., Shirokova L. S., Bundeleva I. A., Pokrovsky O. S., Benezeth P. and Oelkers E. H. (2012a) Magnesium isotope fractionation during hydrous magnesium carbonate precipitation with and without cyanobacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 161-174.
259. Mavromatis V., Schmidt M., Botz R., Comas-Bru L. and Oelkers E.H. (2012b) Experimental quantification of the effect of Mg on calcite-aqueous fluid oxygen isotope fractionation. *Chem. Geol.* 310-311, 97-105.
260. Mavromatis V., Immenhauser A., Buhl D., Purgstaller B., Baldermann A. and Dietzel M. (2017a) Effect of organic ligands on Mg partitioning and Mg isotope fractionation during low-temperature precipitation of calcite in the absence of growth rate effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 207, 139–153.

261. Mavromatis V., Purgstaller B., Dietzel M., Buhl D., Immenhauser A. and Schott J. (2017b) Impact of amorphous precursor phases on magnesium isotope signatures of Mg-calcite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 464, 227–236.
262. McDonough WF, Sun SS (1995) The composition of the Earth. *Chem Geol* 120(3–4) : 223–253
Mittlefehldt DW (2003) Achondrites. In :Davis AM (Ed.), *Meteorites, Comets, and Planets*. Elsevier Pergamon, Oxford, pp. 291–324.
263. McKinney CR, McCrea JM, Epstein S, Allen HA, Urey HC (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev Scientific Inst* 21(8) :724-730.
264. Melillo, J. M., Steudler, P. A., Aber, J. D., Newkirk, K., Lux, H., Bowles, F. P., ... Morrisseau, S. (2002). Soil warming and carbon-cycle feedbacks to the climate system. *Science*, 298(5601), 2173–2176. <https://doi.org/10.1126/science.1074153>
265. Meng, J., Li, H., Li, Y., Zhang, Z., Li, L., Song, Z. (2019). Stable isotope (S, Mg, B) constraints on the origin of the early precambrian zhaoanzhuang serpentine-magnetite deposit, southern north china craton. *Minerals*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/min9060377>
266. Meunier, J.D., 2003. Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents. *Comptes Rendus Geosciences*, 335 : 119-1206.
267. Meybeck, M.; Laroche, L.; Durr, H. H.; and Syvitski, J. P. M. 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob. Planet. Change* 39 :65–93.
268. MEYER (J.A.), DUPRIHZ(G.-L.), 1959. Quantité d'azote et d'autres éléments nutritifs apportées au sol par les eaux de pluie au Congo belge et leur intérêt agronomique. 3^{ème} Conférence Interafr.Sols (Dalaba), vol.1, pp. 495-499.
269. Miller, M. W., Services, B., Hill, C., Carolina, N. (2010). and neodymium isotopes to the oceans, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>
270. Millet, A., Bariac, T., Ladouche, B., Mathieu, R., Grimaldi, C., Grimaldi, M., Hubert, P., Molicova, H., Bruckler, L., Valles, V., Bertuzzi, P., Brunet, Y. and Boulègue, J., 1998. Influence de la déforestation sur le fonctionnement hydrologique de petits bassins versants tropicaux. *Revue des sciences de l'eau*, 1 : 61-84.
271. Milliman, J.D., Syvitski, J.P.M., 1992. Geomorphic/Tectonic control of sediment discharge to the ocean : the importance of small Mountainous Rivers. *J. Geol.* 100, 525–544

272. Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2011. River Discharge to the Coastal Ocean – A Global Synthesis.
273. Misra, S., Froelich, P. N. (2012). Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater : Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering. *Science*, 335(2012), 818–823. <https://doi.org/10.1126/science.1214697>
274. Moore J., Jacobson A. D., Holmden C. and Craw D. (2013) Tracking the relationship between mountain uplift, silicate weathering, and long-term CO₂ consumption with Ca isotopes : Southern Alps, New Zealand. *Chem. Geol.* 341, 110–127.
275. Moore J., Lichtner P. C., White A. F. and Brantley S. L. (2012) Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. *Geochim. Cosmochim. Acta* 93, 235–261.
276. Moore, J., Jacobson, A. D., Holmden, C., Craw, D. (2013). Tracking the relationship between mountain uplift, silicate weathering , and long-term CO₂ consumption with Ca isotopes : Southern Alps , New Zealand. *Chemical Geology*, 341, 110–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.005>
277. Moquet, J.-S. (2011). Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical - Cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazone, 395.
278. Mottl, M.J., Wheat, C.G., 1994. Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks : Fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2225–2237.
279. Moulton, K. L. (1998). Quantification of the effect of plants on weathering : Studies in Iceland. *Geology*, 26(10), 895–898. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0895:QOTEOP>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0895:QOTEOP>2.3.CO;2).
280. Moulton, K. L., West, J., Berner, R. A. (2000). Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *American Journal of Science*. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.7.539>
281. May, H. M., Kinniburgh, D. G., Helmke, P. A., Jackson, M. L., Survey, U. S. G., Park, M. (1986). Aqueous dissolution , solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals : Kaolinite and smectites, 1667–1677.
282. NICOL, A. AND WALLACE, L.M. (2007). Temporal stability of deformation rates : comparison of geological and geodetic observations, Hikurangi subduction margin, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters* 258 : 397-413.

283. Norris, R. J., and A. F. Cooper (2007), The Alpine Fault, New Zealand : Surface geology and field relationships, in A Continental Plate Boundary : Tectonics at South Island, New Zealand, Geophys. Monogr. Ser., vol. 175, edited by D. Okaya, T. Stern, and F. Davey, pp. 157–175, AGU, Washington, D. C., doi :10.1029/175GM09.
284. Norton S A and Young H E 1976 Forest biomass utilization and nutrient budgets. Oslo biomass studies. Papers presented during the meeting of S4.01 [Mensuration, Growth and Yield] in Oslo, Norway, June 22, 1976. XVIth International Congress of IUFRO., 55-73.
285. NYE(P.H.), 1961. Organic matter and nutrient cycle under moist tropical forest Plant.andSoil., vol.13, nu 4, pp. 333-346
286. Oelze, M., von Blanckenburg, F., Hoellen, D., Dietzel, M., Bouchez, J. (2014). Si stable isotope fractionation during adsorption and the competition between kinetic and equilibrium isotope fractionation : Implications for weathering systems. *Chemical Geology*, 380, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.027>.
287. Opfergelt, S., Burton, K. W., Georg, R. B., West, A. J., Guicharnaud, R. A., Sigfusson, B., ... Halliday, A. N. (2014). Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 110–130. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.036>
288. Opfergelt, S., Georg, R.B., Delvaux, B., Cabidoche, Y.M., Burton, K.W., Halliday, A.N., 2012. Mechanisms of magnesium isotope fractionation in volcanic soil weathering sequences, Guadeloupe. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341–344, 176–185.
289. Parker, R. N., A. L. Densmore, N. J. Rosser, M. de Michele, Y. Li, R. Huang, S. Whadcoat, and D. N. Petley (2011), Mass wasting triggered by the 2008 Wenchuan earthquake is greater than orogenic growth, *Nat. Geosci.*, 4(7), 449–452, doi :10.1038/ngeo1154.
290. Pearce CR, Saldi GD, Schott J, Oelkers EH (2012) Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium : Evidence from Mg isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 92 :170–183.
291. Pearson N. J., Griffin W. L., Alard O. and O' Reilly S. Y. (2006) The isotopic composition of magnesium in mantle olivine : records of depletion and metasomatism. *Chem. Geol. Spec Issue Honour of R.K. O'Nions* 226(3–4), 115–133

292. Pilson MEQ (2013) An Introduction to the Chemistry of the Sea. Cambridge University Press, Cambridge 529 pp.
293. Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. Kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 °C to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179–216.
294. Purgstaller, B., Mavromatis, V., Immenhauser, A., Dietzel, M. (2016). Transformation of Mg-bearing amorphous calcium carbonate to Mg-calcite - In situ monitoring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174, 180–195. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.030>
295. Pogge von Strandmann P. A. E., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P., Gislason S. R. and Sigfusson B. (2008) The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* 276(1-2), 187–197.
296. Popa, M., Dumitrel, G., Mirel, G., Popa, D. (2015). Anthropogenic Contamination of Water From Galda River - Alba County , Romania. *Italian Oral Surgery*, 6, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.116>.
297. Quideau, S. a., Graham, R. C., Chadwick, O. a., Wood, H. B. (1999). Biogeochemical Cycling of Calcium and Magnesium by *Ceanothus* and *Chamise*. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1880–1888. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6361880x>
298. Ra, K.; Kitagawa, H. Magnesium isotope analysis of different chlorophyll forms in marine phytoplankton using multi-collector ICP- MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2007, 22 (7), 817.821.
299. Ra K, Kitagawa H, Shiraiwa Y (2010a) Mg isotopes and Mg/Ca values of coccoliths from cultured specimens of the species *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Mar Micropaleontol* 77 :119–124
300. Ra K, Kitagawa H, Shiraiwa Y (2010b) Mg isotopes in chlorophyll-a and coccoliths of cultured coccolithophores (*Emiliana huxleyi*) by MC-ICP-MS. *Mar Chem* 122 :130–137
301. Raymo, M. E., W. F. Ruddiman, and P. N. Froelich (1988), Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles, *Geology*, 16, 649–653.
302. Riechelmann, S., Buhl, D., Schröder-Ritzrau, A., Riechelmann, D.F.C., Richter, D.K., Vonhof, H.B., Wassenburg, J.A., Geske, A., Spotl, C., Immenhauser, A., 2012. The magnesium isotope record of cave carbonate archives. *Clim. Past* 8, 1849e 1867.

303. Riechelmann S., Schröder - Ritzrau A., Wassenburg J. A., Schreuer J., Richter D. K., Riechelmann D. F. C., Terente M., Constantin S., Mangini A. and Immenhauser A. (2014) Physicochemical characteristics of drip waters : Influence on mineralogy and crystal morphology of recent cave carbonate precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 13-29
304. Riechelmann, S., Mavromatis, V., Buhl, D., Dietzel, M., Eisenhauer, A., Immenhauser, A. (2016). Impact of diagenetic alteration on brachiopod shell magnesium isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$) signatures : Experimental versus field data. *Chem. Geol.* 440, 191-206. Rinder
305. Rollion-Bard, C., Saulnier, S., Vigier, N., Schumacher, A., Chaussidon, M., Lécuyer, C. (2016). Variability in magnesium, carbon and oxygen isotope compositions of brachiopod shells : Implications for paleoceanographic studies. *Chemical Geology*, 423, 49–60. *https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.007*.
306. Roser, B. P., Cooper, A. F. (1990). Geochemistry and terrane affiliation of haast schist from the western Southern Alps, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 33(1), 1–10. *https://doi.org/10.1080/00288306.1990.10427567*.
307. Roux, P. (2017). Cycle biogéochimique du bore dans un écosystème forestier : étude de la hêtraie du site de Montiers To cite this version : HAL Id : tel-01623747 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr.
308. Rudnick RL, Gao S (2003) Composition of the continental crust. In :Rudnick RL (Ed.) *The Crust. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
309. Ryu, J. S., Jacobson, A. D., Holmden, C., Lundstrom, C., Zhang, Z. (2011). The major ion, $\delta^{44/40}\text{Ca}$, and $\delta^{26}\text{Mg}$ geochemistry of granite weathering at pH=1 and T=25 degre C : Power-law processes and the relative reactivity of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 6004–6026. *https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.025*.
310. Ryu, J., Vigier, N., Decarreau, A., Lee, S., Lee, K., Song, H., Petit, S. (2016). Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and clay formation. *Chemical Geology*, 445, 135–145. *https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.006*.
311. Sayles, F.I. and Mangelsdorf, P.C. 1977. The equilibration of clay minerals with seawater : exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 951-960.
312. Schmitt, A. D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., Chabaux, F. (2012). Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants,

- soils and waters : A review. *Comptes Rendus - Geoscience*, 344(11–12), 704–722. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.002>.
313. Schuessler, J. A., Blanckenburg, F. Von, Bouchez, J., Uhlig, D. (2018). Nutrient cycling in a tropical montaine rainforest under a supply-limited weathering regime traced by elemental mass balances and Mg stable isotopes. *Chemical Geology*, 497(August), 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.08.024>.
314. Schuessler, J. A.; Kampf, H.; Koch, U.; Alawi, M. Earthquake impact on iron isotope signatures recorded in mineral spring water. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 2016, 121 (12), 8548.8568.
315. Selim, H. M. (1989). Prediction of Contaminant Retention and Transport in Soils Using Kinetic Multireaction Models, 83, 69–75.
316. SEYFRIED W.E. BISCHOFF J.L. (1979) Low-temperature basalt alteration by seawater - experimental study at 70°C and 150°C. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 43, 1937–1947.
317. Schuck, B., Schleicher, A., Janssen, C., Toy, V., Dresen, G. (2019). Fault zone architecture of a large plate-bounding strike-slip fault : a case study from the Alpine Fault, New Zealand. *Solid Earth Discussions*, (June), 1–41. <https://doi.org/10.5194/se-2019-109>
318. Shen B, Jacobsen B, Lee CTA, Yin QZ, Morton DM (2009) The Mg isotopic systematics of granitoids in continental arcs and implications for the role of chemical weathering in crust formation. *PNAS* 106 : 20652-(20657).
319. Shao, H., Ray, J. R., Jun, Y. S. (2010). Dissolution and precipitation of clay minerals under geologic CO₂ sequestration conditions : CO₂brinephlogopite interactions. *Environmental Science and Technology*, 44(15), 5999–6005. <https://doi.org/10.1021/es1010169>.
320. Shin, T.C. and T.-I. Teng (2001). An overview of the 1999 Chi-Chi, Taiwan earthquake. *Bulletin of the Seismological Society of America* 91(5) : 895-913.
321. Shorrocks, V. M. (1965). Mineral nutrition, growth and nutrient cycle of *Hevea brasiliensis* 1. Growth and nutrient content. *Journal of the Rubber Research Institute of Malaya* 19 :32–47.
322. Shukla J. and Mintz Y. (1982) Influence of land–surface evapotranspiration on the Earth’s climate. *Science* 215, 1498–1501.
323. Sibuet, J. C., Hsu, S. K. (2004). How was Taiwan created? *Tectonophysics*, 379(1–4), 159–181. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2003.10.022>.

324. Sinclair, M.R. (1993). A diagnostic study of the extratropical precipitation resulting from tropical cyclone Bola. *Montly Weather Review* 121 : 2690-2707.
325. Smith, J. C. (2013). Particulate organic carbon mobilisation and export from temperate forested uplands, (May).
326. Soils, A., Soils, E. A., Change, C. (2004). Link between Atmospheric CO_2 and temperature at Million year time scale : Existing , linear , non linear. Foraminifère : eucaryote unicellulaire , hétérotrophe
Fabrique une coquille en carbonate de calcium Delta notation Example : Isotopic fractionation fa, (1997).
327. Stock, J. Molnar, P. (1982). Uncertainties in the relative positions of the Australia, Antarctica, Lord-Howe, and Pacific plates since the Late Cretaceous. *Journal of Geophysical Research*, 87, 4697-4714.
15
328. Suppe, J. (1981). Mechanics of mountain-building and metamorphism in Taiwan. *Chung Kuo Ti Chih Hsueh Hui Chuan Kan = Memoir of the Geological Society of China* 4 : 67-89.
329. Suppe, J., C.-H. Chen, et al. (1984). Kinematics of arc-continent collision, flipping of subduction, and back-arc spreading near Taiwan. *Chung Kuo Ti Chih Hsueh Hui Chuan Kan = Memoir of the Geological Society of China* 6 : 21-33.
330. Sverdrup, H., Rosen, K., 1998. Long-term base cation mass balances for Swedish forests and the concept of sustainability. *For. Ecol. Manage.* 110, 221–236.
331. Sverdrup, H., Thelin, G., Robles, M., Stjernquist, I., Sörensen, J., 2006. Assessing nutrient sustainability of forest production for different tree species considering Ca, Mg, K, N and P at Björnstorp Estate. Sweden *Biogeochem.* 81, 219–238.
332. Sverdrup, H., Warfvinge, P., 1988. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. *Water Air Soil Pollut.* 38, 387–408.
333. Swank W T and Douglass J E 1977 Nutrient budgets for undisturbed and manipulated forest ecosystems in the mountains of North Carolina. *Watershed research in eastern North America. A workshop to compare results*, Volume I, February 28-March 3, 1977, 343-364.
334. Tait, A., R. Henderson, R. Turner, and X. Zheng (2006), Thin plate smoothing spline interpolation of daily rainfall for New Zealand using a climatological rainfall surface, *Int. J. Climatol.*, 26, 2097–2115, doi :10.1002/joc.1350.

335. Tanner, T.M., Young, J.A. and Cooper, J.A. Multielement analysis of St. Louis aerosols by nondestructive techniques. *Chemosphere*, 5 : 211 (1974)
336. Taylor S. R. and McLennan S. M. (1985) *The Continental Crust : Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 100 pp.
337. S . R . Taylor , S . M . McLennan , R . L. Armstrong and J . Tarney Source. Society, R., Sciences, P. (2018). *The Composition and Evolution of the Continental Crust : Rare Earth Element Evidence from Sedimentary Rocks : Philosophical Transactions of the Ro*, 301(1461).
338. Teng F. Z., Li W. Y., Rudnick R. L. and Gardner L. R. (2010) Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 63–71.
339. Teng F-Z, Hu Y Chauvel, C (2016) Magnesium isotope geochemistry in arc volcanism. *PNAS* 113 :7082–7087, *doi* : 10.1073/pnas.1518456113.
340. Teng F-Z, Li W-Y, Ke S, Yang W, Liu S-A, Sedaghatpour F, Wang S-J, Huang K-J, Hu Y, Ling M-X, Xiao Y, Liu X-M, Li X-W, Gu H-O, Sio CK, Wallace DA, Su B-X, Zhao L, Chamberlin J, Harrington M, Brewer A (2015a) Magnesium isotopic compositions of international geological reference materials. *Geostand Geoanal Res* 39 :329–339
341. Teng F-Z, Yin Q-Z, Ullmann CV, Chakrabarti R, Pogge von Strandmann PAE, Yang W, Li W-Y, Ke S, Sedaghatpour F, Wimpenny J, Meixner A, Romer RL, Wiechert U, Jacobsen SB (2015b) Interlaboratory comparison of magnesium isotopic composition of 12 felsic to ultramafic igneous rock standards analyzed by MC-ICPMS *Geochem Geophys Geosyst* 16 :3197–3209, *doi* :1002/2015GC005939
342. Teng, F., Seattle, W. (2017). Magnesium Isotope Geochemistry, (June). <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.7>.
343. Teng, L. S. (1990). Geotectonic evolution of late Cenozoic arc-continent collision in Taiwan. *Tectonophysics*, 183(1–4), 57–76. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(90\)90188-E](https://doi.org/10.1016/0040-1951(90)90188-E).
344. Theunissen, T., Cattin, E. R., Wu, F. (2012). Déformation à la transition entre subduction et collision à l'est de Taïwan : approche sismologique To cite this version : *Sciences et Techniques du Languedoc* Thomas Theunissen.
345. Tian R C, Hu F X, Martin J M, 1993. Summer nutrient fronts in the Changjiang (Yangtze River) estuary. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 37 : 27–41.
346. Timmer V R, Savinsky H M and Marek G T 1983 Impact of intensive harvesting on nutrient budgets of boreal forest stands. *Resources and dynamics of the boreal zone*, 131-147.

347. Tipper, E. T., Bickle, M. (2006). The isotopic fingerprint of calcium and magnesium : from the alteration of the continental crust to global budgets. Department of Earth Sciences, Ph.D., 258. Retrieved from [http : //ftp.esc.cam.ac.uk/pub/ett20/TipperThesis_for_web.pdf](http://ftp.esc.cam.ac.uk/pub/ett20/TipperThesis_for_web.pdf)
348. Tipper, E. T., Bickle, M. J., Galy, A., West, A. J., Pomiès, C., Chapman, H. J. (2006). The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes : Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11), 2737–2754. [https : //doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.005](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.005)
349. Tipper, E. T., Calmels, D., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., Dubacq, B. (2012). Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 333–334, 35–45. [https : //doi.org/10.1016/j.epsl.2012.04.023](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.04.023).
350. Tipper, E. T., Gaillardet, J., Galy, A., Louvat, P., Bickle, M. J., Capmas, F. (2010). Calcium isotope ratios in the world's largest rivers : A constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(3). [https : //doi.org/10.1029/2009GB003574](https://doi.org/10.1029/2009GB003574).
351. Tipper, E. T., Galy, A., Bickle, M. J. (2006). Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents : Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(3–4), 267–279. [https : //doi.org/10.1016/j.epsl.2006.04.033](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.04.033).
352. Tipper, E. T., Galy, A., Bickle, M. J. (2008). Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region : Lithological or fractionation control? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4), 1057–1075. [https : //doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.029).
353. Tipper, E. T., Galy, A., Gaillardet, J., Bickle, M. J., Elderfield, H., Carder, E. A. (2006). The magnesium isotope budget of the modern ocean : Constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1–2), 241–253. [https : //doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.037](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.037)
354. Tipper, E. T., Louvat, P., Capmas, F., Galy, A., Gaillardet, J. (2008). Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology*, 257(1–2), 65–75. [https : //doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.016](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.016).
355. Tippett, J. M., and Kamp, P. J. J., 1993, Fission track analysis of the late Cenozoic vertical kinematics of continental Pacific crust, South Island, New Zealand : *Journal of Geophysical Research*, v. 98, p. 16119–16148.
356. Torres, M. A. (2017). Lecture : Carbonate Burial and Chemical Weathering, (September).

357. Uhlig, D.; Schuessler, J. A.; Bouchez, J.; Dixon, J. L.; von Blanckenburg, F. Quantifying nutrient uptake as driver of rock weathering in forest ecosystems by magnesium stable isotopes. *Biogeosciences* 2017, 14 (12), 3111-3128.
358. Upker, M. A. L., Allo, F. L. G., Avé, J. É. L. (2012). Geochemical composition of erosion products in Central Nepal : constraints on landslide and soil erosion processes . Electron microprobe and LA-ICP-MS analyses of ilmenite from lunar samples, (2008), 2135.
359. Urey, H.C., 1952. *The Planets : Their Origin and Development*. Yale University Press, New Haven V, E. S. P. B., Building, M., Gifford, C. (1990). Modelling stream water chemistry as a mixture of soilwater end-members a step towards second generation acidification models, 116, 307–320.
360. Van der Heijden, G., Legout, A., Nicolas, M., Ulrich, E., Johnson, D.W., Dambrine, E., 2011. Long-term sustainability of forest ecosystems on sandstone in the Vosges Mountains (France) facing atmospheric deposition and silvicultural change. *Forest Ecol Manag* 261, 730-740.
361. Von Damm K.L. (1990) Seafloor hydrothermal activity - black smoker chemistry and chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18, 173–204.
362. Von Damm K.L., EDMOND J.M., GRANT B. MEASURES C.I. (1985a) Chemistry of sub-marine hydrothermal solutions at 21-Degrees-N, East Pacific Rise. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 49, 2197–2220.
363. Walcott R.I. (1987). Geodetic strain and the deformation history of the North Island of New Zealand during the late Cenozoic. *Philosophical Transaction Royal Society London A331* : 163-181.
364. Walcott, R. I., 1978, Present tectonics and late Cenozoic evolution of New Zealand : *Royal Astronomical Society Geophysical Journal*, v. 52, p. 137–164.
365. Walter, B. F., Immenhauser, A., Geske, A., Markl, G. (2015). Exploration of hydrothermal carbonate magnesium isotope signatures as tracers for continental fluid aquifers, Schwarzwald mining district, SW Germany. *Chemical Geology*, 400, 87–105.
366. Wang S-J, Teng F-Z, Rudnick RL, Li S-G (2015b) The behavior of magnesium isotopes in low-grade metamorphosed mudrocks. *Geochim Cosmochim Acta* 165 :435–448.
367. Wang S-J, Teng F-Z, Rudnick RL, Li S-G (2015c) Magnesium isotope evidence for a recycled origin of cratonic eclogites. *Geology* 43 :1071–1074.
368. Wang Z, Hu P, Gaetani G, Liu C, Saenger C, Cohen A, Hart S (2013) Experimental calibration of Mg isotope fractionation between aragonite and seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 102 :113–123.

369. Warby, R.A.F., Johnson, C.E., Driscoll, C.T., 2007. Continuing acidification of organic soils across the northeastern USA : 1984–2001. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 274–284.
370. Watmough S A and Dillon P J 2003 Base cation and nitrogen budgets for a mixed hardwood catchment in South Central Ontario. *Ecosystems* 6, 675-693.
371. Watmough S A, Aherne J, Alewell C, Arp P, Bailey S, Clair T, Dillon P, Duchesne L, Eimers C, Fernandez I, Foster N, Larssen T, Miller E, Mitchell M and Page S 2005 Sulphate, nitrogen and base cation budgets at 21 forested catchments in Canada, the United States and Europe. *Environ. Monit. Assess.* 109, 1-36.
372. West, A. J., Galy, A., Bickle, M. (2005). Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1–2), 211–228.
373. Whipple, K. X. (2009), The influence of climate on the tectonic evolution of mountain belts, *Nat. Geosci.*, 2,97–104, doi :10.1038/ngeo413.
374. White J. R. and Cameron A. E. (1948). The Natural Abundance of Isotopes of Stable Elements. *Physical Review* 74, 991-1000.
375. White, A.F., Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (9), 1729–1747.
376. Whiteson, D., Mulhearn, M., Shimmin, C., Brodie, K., Burns, D. (2014). Observing Ultra-High Energy Cosmic Rays with Smartphones. *ArXiv.Org*, 1–7.
377. Wiechert U, Halliday AN (2007) Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. *Earth Planet Sci Lett* 256 :360–371.
378. Wiechert, U., Halliday, A.N., 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 360–371. doi :10.1016/j.epsl.2007.01.007.
379. Willett, S. D. (1999), Orogeny and orography : The effects of erosion on the structure of mountain belts, *J. Geophys. Res.*, 104, 28,957–28,981.
380. Willett, S. D., Fisher, D., Fuller, C. W., Yeh, E. C., Lu, C. Y. (2003). Erosion rates and orogenic wedge kinematics in Taiwan inferred from apatite fission track thermochronometry. *Geology*, 31(11), 945-948.
381. Wimpenny, J., Burton, K. W., James, R. H., Gannoun, A., Mokadem, F., Gslason, S. R. (2011). The behaviour of magnesium and its isotopes during glacial weathering in an ancient shield terrain in West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1–2), 260–269.

382. Wimpenny, J., Gislason, S. R., James, R. H., Gannoun, A., Pogge Von Strandmann, P. A. E., Burton, K. W. (2010). The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18), 5259–5279.
383. Wimpenny, J., Yin, Q. Z., Tollstrup, D., Xie, L. W., Sun, J. (2014). Using Mg isotope ratios to trace Cenozoic weathering changes : A case study from the Chinese Loess Plateau. *Chemical Geology*, 376, 31–43.
384. Wombacher F, Eisenhauer A, Bohn M, Gussone N, Regenber M, Dullo W-C, Ruggerberg A (2011) Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite. *Geochim Cosmochim Acta* 75 :5797–5818.
385. Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A, Weyer S (2009) Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS *J Anal At Spectrom* 24 :627–636.
386. Yang W, Teng F-Z, Zhang H-F (2009) Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle : A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. *Earth Planet Sci Lett* 288 : 475–482
387. Yoshimura T, Tanimizu M, Inoue M, Suzuki A, Iwasaki N, Kawahata H (2011) Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral. *Anal Bioanal Chem* 401 :2755–2769.
388. Young ED, Tonui E, Manning CE, Schauble EA, Macris C (2009) Spinel–olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth. *Earth Planet Sci Lett* 288 :524–533.
389. Young, E. D., Galy, A. (2004). The Isotope Geochemistry and Cosmochemistry of Magnesium. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 197–230. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.197>
390. Young, E. D., Galy, A., Nagahara, H. (2002). Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 1095–1104. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00832-8)
391. Yu, S.-B., Chen, H.Y., Kuo, L.-C., 1997. Velocity field of GPS stations in the Taiwan area. *Tectonophysics* 274, 41–59.

392. Yui, T. F., Maki, K., Lan, C. Y., Hirata, T., Chu, H. T., Kon, Y., ... Ernst, W. G. (2012). Detrital zircons from the Tananao metamorphic complex of Taiwan : Implications for sediment provenance and Mesozoic tectonics. *Tectonophysics*, 541–543, 31–42.
393. Zachos J., Pagani M., Sloan L., Thomas E. and Billups K. (2001) Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65MA to present. *Science* 292, 586–693.
394. Zachos, J. C., Schellenberg, S. A., Ro, U., Sluijs, A., Hodell, D. A., Kelly, D. C., ... Lourens, L. J. (2005). Rapid Acidification of the Ocean During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum, (June), 1611–1615.
395. Zhao, X.M.; Cao, H.H.; Mi, Y.; Evans, N.J.; Qi, Y.H.; Huang, F.; Zhang, H.F. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China Craton : Implications for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017, 172, 40.
396. Zakharova, E. A., Pokrovsky, O. S., Dupré, B., Gaillardet, J., Efimova, L. E. (2007). Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula , NW Russia : Assessing the effect of rock composition , wetlands and vegetation, 242, 255–277.
397. Zaks, D. P. M., Ramankutty, N., Barford, C. C., Foley, J. A. (2007). From Miami to Madison : Investigating the relationship between climate and terrestrial net primary production, 21(May).
398. Zambardi, T. (2011). Recherche de marqueurs de processus de formation des planètes à travers les isotopes stables de masse moyenne, 214.
399. Zelen, D. (2013). Classification of Taiwan forest vegetation Classification of Taiwan forest vegetation, (December 2017), 7–18.
400. Zhang, H., Jiang, X., Wan, L., Ke, S., Liu, S., Han, G., ... Dong, A. (2018). Fractionation of Mg isotopes by clay formation and calcite precipitation in groundwater with long residence times in a sandstone aquifer , Ordos Basin , ScienceDirect Fractionation of Mg isotopes by clay formation and calcite precipitation in groundwater . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237(August), 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.023>
401. Zhu, C., Liu, Z., Zhang, Y., Wang, C., Scheafer, A., Lu, P., ... Rimstidt, J. D. (2016). Measuring silicate mineral dissolution rates using Si isotope doping. *Chemical Geology*, 445, 146–163.