



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Géochimie de la Surface*

Présentée et soutenue par *Aurélie VIOLETTE*

Le *27 Septembre 2010*

Titre :

Processus et Bilans d'altération en milieu tropical (bassin versant de Mule Hole, Inde du Sud) : Sensibilité à la composition Minéralogique et au Climat

JURY :

Jean-Jacques Braun (DR IRD, directeur de thèse)

Sophie Cornu (HDR, INRA, rapporteuse)

Louis François (professeur de l'université de Liège, rapporteur)

Marie-Claire Pierret (physicienne adjointe, LHYGES/EOST Strasbourg, examinatrice)

Christian Valentin (DR IRD, examinateur)

Jérôme Viers (professeur de l'université Paul Sabatier Toulouse 3, examinateur)

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*

Unité de Recherche : *Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géologie (LMTG)*

Directeurs de Thèse : *Jean-Jacques BRAUN, Yves GODDÉRIS*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, Jean-Jacques Braun, porteur du projet indien et à l'initiative de cette thèse, sans qui, elle n'aurait donc jamais vu le jour. Son ichonographie impeccable restera une source d'inspiration pour mes prochains travaux (😊).

Je pense ensuite mon co-directeur de thèse, Yves Goddérès, grâce à qui j'ai eu un immense plaisir à découvrir la modélisation numérique. Au-delà de la science, sa patience, son humour et son optimisme, en quelques mots, m'ont très souvent aidé. Alors, vraiment, un grand merci.

Je souhaite remercier également tous ceux qui de près ou de loin, à un moment ou un autre, pendant ces quatre années au sein du LMTG, m'ont aidé techniquement et/ou simplement par leur bonne humeur ou leur gentillesse, et font que je garde un merveilleux souvenir du temps passé là bas. Il est difficile de n'oublier personne, d'autant que certains sont partis avant moi. Alors en vrac, merci à Carole Causserand, Maïté, Stéphanie Mounic, Phillipe Besson, Fabienne et Phillipe de Parseval, Thierry Aigouy, Fred Candaudap, Rémi Freydier, Jérôme Chmeleff, Pierre Brunet, Cyril Zouiten, Aurélie Lanzasova. Pour la salle blanche (où j'ai passé de très nombreuses heures), merci à Caco et Seb, présent dans les premiers temps, Manu et Jo plus récemment.

Merci aussi à Jean, pour son enthousiasme débordant, Stéphane pour ses points de vue très ... rafraichissants. Merci Priscia, pour m'avoir fait confiance et souvent réconforté.

Je pense beaucoup aussi aux étudiants du LMTG, Marie, Guilhem, Laurent, Cyrielle, Alisson, Sylvaine, Sophie, Camille, FX, Thomas, Elena, Theresa, Ana, Gaëlle, Clément, Aude, Emile, Laure, Irina ... Et bien sur tous mes co-bureaux, Yann, Gustave-Raoul, Emilie, Quentin et Sébastien. Vous allez me manquer ! Hélène, Sébastien, Jessica et Solène, ce fut une super rencontre et je garde un souvenir génial d'avoir monté le spectacle Lumaginaire avec vous !

Merci aussi à Laurent L. Un très grand merci plus particulièrement à Fred, Christelle et Caro, qui m'ont beaucoup écoutée et soutenue, redonné confiance et consolée quand tout partait en vrille. Merci à ma famille aussi bien évidemment. C'est aussi grâce à vous que, ça, c'est fait !

TABLE DES MATIERES

RESUME ETENDU	P.7
----------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE	P.11
------------------------------	-------------

PREMIERE PARTIE	P.17
------------------------	-------------

CADRE THEORIQUE, MILIEU NATUREL ET ANALYSES DES ROCHES ET SOLS DE MULE HOLE

CHAPITRE I-1	CADRE THEORIQUE DES ETUDES SUR L'ALTERATION	P.19
---------------------	--	-------------

I] Généralités	p.21
----------------	------

a) Altération, pédogenèse et érosion	p.21
--------------------------------------	------

b) Problématiques scientifiques	p.22
---------------------------------	------

c) Les grands types d'études	p.24
------------------------------	------

II] Les facteurs de l'altération	p.25
----------------------------------	------

a) Des lois expérimentales au milieu naturel	p.25
--	------

b) La lithologie	p.26
------------------	------

c) Le climat	p.28
--------------	------

d) L'érosion physique	p.29
-----------------------	------

e) La biosphère	p.31
-----------------	------

f) Les apports externes	p.32
-------------------------	------

g) L'hydrologie	p.32
-----------------	------

III] L'altération, le cycle du carbone et le climat	p.33
---	------

a) Le cycle long du carbone et rétroaction sur le climat	p.33
--	------

b) Effets à court terme des changements environnementaux	p.34
--	------

CHAPITRE I-2	LE MILIEU NATUREL	P.35
---------------------	--------------------------	-------------

I] Situation géographique	p.37
---------------------------	------

II] Contexte Géologique	p.38
-------------------------	------

III] Gradients climatique, morphologique et pédologique du bassin versant de la Kabini	p.40
--	------

a) Le climat actuel	p.40
---------------------	------

b) La végétation	p.41
------------------	------

c) Erosion et géomorphologie	p.42
------------------------------	------

d) Les pédogenèses actuelles	p.42
e) Paléosols et paléoclimats	p.43
V] Le bassin versant de Mule Hole	p.44
<u>CHAPITRE I-3</u>	
ANALYSE DES ROCHES ET SOLS DE MULE HOLE	p.47
I] Introduction	p.49
II] Echantillonnage	p.49
III] Méthodes d'analyses et de calcul	p.51
a) Minéralogie de la roche et des sols	p.52
b) Analyses physico-chimiques des sols	p.54
c) Compositions chimiques multi-élémentaires	p.55
d) Calculs	p.56
IV] Composition chimique et minéralogique de la roche mère	p.57
a) Minéralogie du gneiss (GNMH) et des veines vertes (GNENC)	p.58
b) Minéralogie de l'amphibolite (BH6)	p.60
c) Composition chimique des minéraux	p.61
d) Composition chimique du gneiss et calculs normatifs	p.63
V] Analyses des sols	p.64
a) Descriptions sur le terrain	p.64
b) Paramètres pédologiques (granulométrie, CEC...)	p.73
c) Minéralogie	p.76
d) Compositions chimiques et indices d'altération	p.79
VI] Etat des sols	p.81
a) Nature des sols, définition des horizons	p.81
b) Cations échangeables / Teneurs totales	p.84
c) Processus pédogénétiques	p.85
VII] Choix des paramètres pour la modélisation géochimique du bassin versant	p.86
a) Les dimensions du bassin versant	p.86
b) Minéralogie de la roche mère et du saprolite	p.87
c) les sols	p.87

MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L' ALTERATION SUR LE BASSIN VERSANT DE MULE HOLE

<u>CHAPITRE II-1</u>	MODELISATION GEOCHIMIQUE AVEC WITCH	p.91
I]	Pourquoi faire de la modélisation ?	p.93
II]	Les modèles d'altération	p.93
III]	Le modèle WITCH (Weathering at The Catchment scale)	p.95
	a) Présentation générale du modèle	p.95
	b) Altération des minéraux. Rappels de thermodynamique et cinétique	p.98
	c) Estimation de la surface réactive d'un minéral	p.105
	d) Etat d'équilibre d'un système et limites de WITCH	p.107
IV]	Adaptations du modèle WITCH au bassin versant de Mule Hole	p.108
	a) Entrées et géométrie du modèle	p.108
	b) Dans le modèle	p.111
	c) Les sorties du modèle	p.112
	d) Comparaison entre les deux versions de WITCH	p.113
<u>CHAPITRE II-2</u>	CARACTERISATION DE L'HYDROLOGIE	p.115
	CONTRAINTES POUR LA MODELISATION GEOCHIMIQUE	
I]	Modélisation hydrologique	p.117
II]	Simulation hydrologique sous un climat actuel	p.119
	a) Choix des années modélisées	p. 119
	b) Description du modèle hydrologique de référence P	p.122
III]	Modèles hydrologiques avec une modification de la pluviométrie	p.123
	a) Les simulations en climat plus humide (1.05P à 2P)	p.124
	b) Les simulations avec un climat plus sec (0.5P et 0.75P)	p.129
IV]	Stratégies de modélisation géochimique	p.132
<u>CHAPITRE II-3</u>	MODELISATION DES PROCESSUS D'ALTERATION ACTUELS I :	p.137
	ROLE DE LA COMPOSTION MINERALOGIQUE DU BASSIN	
I]	Résumé	p.139
II]	Article	p.140

CHAPITRE II-4 MODELISATION DES PROCESSUS D'ALTERATION ACTUELS II : p.187

ROLE DU CLIMAT

I] Introduction	p.189
II] Variations saisonnières des processus et des flux d'altération	p.191
a) Définition des saisons	p.191
b) Résultats : bilans d'altération saisonniers et flux d'altération/précipitation des minéraux	p.194
c) Contrôles hydrologiques des flux d'altération saisonniers	p.200
d) Contrôles saisonniers des processus d'altération : le système calcite – smectite calcique et smectite magnésienne	p.202
e) Contrôle minéralogique des flux d'altération saisonniers	p.206
III] Variations interannuelles des flux d'altération	p.208
IV] Résumé – Conclusion	p.213

CHAPITRE II-5 TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT I : p.215

SIMULATION A L'EQUILIBRE - ROLE DU DRAINAGE

I] Introduction	p.217
II] Rappel des paramètres hydrologiques et contraintes pour la modélisation géochimique	p.218
III] Résultats	p.219
IV] Discussion	p.223
a) Lois d'altération des silicates	p.223
b) Mule Hole par rapport aux petits bassins versants granitiques du monde	p.223
V] Conclusion	p.227

CHAPITRE II-6 TESTS DE SENSIBILITE A LA COMPOSITION MINERALOGIQUE : p.229

RAJEUNISSEMENT DES PROFILS ET PRECIPITATION DES PHASES SECONDAIRES

I] Introduction	p.231
II] Forçages du modèle	p.232
III] Résultats – Discussion	p.234
a) Evolution de la minéralogie des profils d'altération	p.235
b) Effet de la précipitation des phases secondaires sur les flux d'altération des minéraux primaires	p.238
c) Bilans d'altération de profils rajeunis – Rôle de l'érosion	p.239

IV] Conclusion	p.241
<u>CHAPITRE II-7</u>	P.243
TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT II :	
CHANGEMENT TEMPORAIRE DU FORÇAGE HYDROLOGIQUE ET RETOUR A L'EQUILIBRE	
I] Introduction	p.245
II] Précipitations depuis un siècle dans le sud de l'Inde	p.247
a) Origine des données	p.247
b) Précipitations depuis 1977	p.248
c) Précipitations depuis 1901	p.250
III] Modification du forçage hydrologique : méthodologie	p.250
IV] Résultats – Discussion	p.253
a) Impact d'une modification temporaire du forçage hydrologique (simulations hors équilibre « impact »)	p.253
b) Retour à l'équilibre du système avec le forçage hydrologique P (simulations « retour »)	p.259
V] Application d'une simulation « hors équilibre » sur le bassin de Mule Hole	p.262
a) Méthode : utilisation des flux de Na ⁺	p.262
b) Résultats / Discussion	p.263
VI] Résumé – Conclusion	p.266
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>P.267</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>P.273</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>P.295</u>

RESUME ETENDU

L'objectif principal de ce travail est d'améliorer les connaissances sur les facteurs de contrôles des processus d'altération en milieu naturel tropical. Plus particulièrement, cette thèse s'intéresse aux rôles de la minéralogie et du climat sur les flux et le bilan d'altération d'un petit bassin versant expérimental en milieu tropical, Mule Hole (Inde du Sud). Ce bassin forestier, préservé des activités humaines, est situé dans la zone transition climatique sub-humide du revers des Ghâts Occidentaux sur le Plateau du Deccan. Les précipitations dans la zone de transition climatique du gradient présentent une grande variabilité interannuelle (moyenne depuis 25 ans : 1120 ± 250 mm) et sont particulièrement sensibles aux variations climatiques. Le bassin versant est équipé depuis 2003 pour un suivi hydrologique et hydrochimique dans le cadre de l'ORE-BVET (Observatoire de Recherche en Environnement, Bassin Versants Expérimentaux et Tropicaux).

Le substratum géologique du bassin versant est essentiellement constitué de gneiss, mélangé à des passées amphibolitiques. La couverture pédologique se compose de deux types de sols. Les sols rouges sur les versants principalement (fersols dans le référentiel pédologique, *chromic luvisols* pour la classification de la WRB-FAO). Le type d'argile dominant est la kaolinite, la smectite est présente en très faible quantité. Les sols noirs (vertisols dans les deux classifications) occupent les plaines et quelques dépressions au sommet des collines où la roche est riche en amphibolites. Le type d'argile dominant des sols noirs est la smectite. Des minéraux primaires tels que le quartz et l'albite persistent jusque dans les horizons de surface pour les deux types de sols. Les propriétés de gonflement et retrait des smectites confèrent aux sols noirs des propriétés hydriques particulières (imperméables en saison humide, drainants en saison sèche grâce aux fentes de dessiccation), tandis que les sols rouges restent drainants. Les précipitations moyennes annuelles sont de 1100 mm/an. L'évapotranspiration intense (80-90% des précipitations) abaisse le niveau de la nappe. Le ruisseau sur le bassin est temporaire et ne coule que lors des forts orages. Il est principalement constitué de ruissellement de surface.

La méthode d'étude originale adoptée ici est une modélisation des processus d'altération, grâce au modèle géochimique mécanistique, WITCH (GODDERIS et al, 2006). Il utilise des lois cinétiques et thermodynamiques pour simuler l'altération supergène des minéraux. Le forçage hydrologique de WITCH est réalisé par un modèle hydrologique,

développé spécifiquement pour le bassin versant à la CEFIRSE à l'IISc (cellule franco-indienne pour la recherche en Sciences de l'Eau à l'Institut Indien des Sciences de Bangalore). Le rôle de la biosphère est pris en compte par le biais son impact sur l'hydrologie du bassin. La géométrie des deux modèles a été élaborée de façon symétrique pour pouvoir réaliser le couplage.

La première partie de ce travail consiste en l'étude de la roche mère et des sols du bassin versant. Le gneiss et des solums des sols rouges et noirs ont été échantillonnés et analysés. Les données pédologiques, minéralogiques et chimiques ainsi recueillies permettent de définir différentes unités (des réservoirs) pour modéliser le bassin versant.

La seconde partie de la thèse concerne la modélisation géochimique des processus et des flux d'altération.

Dans un premier temps, les années 2004 à 2006 sont étudiées. Les compositions chimiques du ruisseau et de la nappe servent à calibrer le modèle. La nappe draine la majeure partie des éléments provenant de l'altération. Les résultats montrent que les sols ne sont plus à l'équilibre avec les conditions climatiques actuelles. Le principal processus qui produit les flux d'altération du Si sur le bassin est l'altération des smectites (moins de 5% volumique dans les sols rouges) et la précipitation de kaolinite. Les flux d'altération observés (exportations d'éléments du bassin par la nappe et le ruisseau moins les apports par les pluies et pluviollessivats) ne sont reproduits que si une certaine constante de solubilité est attribuée aux smectites, cette constante étant considérée comme un paramètre de la modélisation. Les flux d'altération de Ca^{2+} sont contrôlés par la dissolution de calcite présente dans les saprolites. Le résultat majeur est ici que la dissolution des minéraux primaires contribue peu aux flux d'altération du bassin versant (16% du flux d'altération de silice, 15% du flux d'altération de Ca^{2+}), la contribution principale venant de la dissolution des phases argileuses, formées sous un climat différent de l'actuel. Certains de ces minéraux, comme les smectites, sont présents en faible quantité dans les sols et saprolite. Mais leur altération est responsable de la majeure partie des flux d'altération sur le bassin (75% de la silice exportée du bassin).

D'après les résultats de la modélisation, à cause du temps de transfert des solutions à travers les différents réservoirs du bassin (sols, saprolite et nappe), l'exportation maximale d'éléments provenant de l'altération aurait lieu au cours de la saison sèche, quand la nappe est alimentée par les solutions du saprolite. Dans les sols et saprolites, tous les processus d'altération seraient atténués pendant la saison sèche. C'est au cours de la saison humide que

les minéraux seraient principalement dissous, mais c'est aussi à ce moment que la formation de kaolinite serait maximale. Le contrôle de la variabilité interannuelle des flux d'altération des cations et de la silice est étudié sur cette période. Le climat semble être responsable de la variabilité interannuelle des flux d'altération du Si, mais c'est la composition chimique des apports atmosphérique qui semble contrôler au premier ordre celle des cations majeurs.

Dans un second temps, grâce à la modélisation, des tests de sensibilités à la composition minéralogique et au climat sont réalisés. La situation actuelle, modélisée précédemment, sert de référence autour de laquelle trois tests principaux sont construits. Dans le premier, le seul forçage modifié est le climat. La gamme de précipitation testée s'étend de la moitié au double des précipitations mesurées de 2004 à 2006. Les flux d'altération modélisés présentent alors une relation linéaire en fonction du drainage du bassin (précipitations moins évapotranspiration), sauf quand les précipitations, et par conséquent le drainage, sont réduits. Néanmoins, la sensibilité des flux d'altération au drainage est environ la moitié de celle attendue d'après les données de la littérature sur d'autres bassins versants tropicaux dans le monde. L'érosion physique, non modélisée, qui serait plus importante en milieu plus humide peut être une explication. Le contrôle des flux d'altération du bassin par l'altération des phases argileuses et non celle des minéraux primaires peut être une seconde explication. Le second test s'intéresse au rôle de l'érosion physique, via un enrichissement en minéraux primaires dans les profils d'altération. Les résultats de la modélisation indiquent que dans les conditions climatiques actuelles, contrairement à ce qui était attendu, un enrichissement en minéraux primaires altérables dans les sols conduit à une réduction des flux d'altération à l'échelle du bassin versant. Les solutions se chargent en éléments venant de la dissolution des minéraux primaires. Mais le drainage du bassin n'est pas suffisant pour évacuer ces solutions et la précipitation d'argiles (smectites) retient une grande partie de ces éléments dans le bassin. Pour finir, comme les trois années précédant la modélisation ont été particulièrement sèches (700 mm/an en moyenne), les conséquences d'un déséquilibre climatique sur les flux d'altération sont explorées.

En conclusion, le travail réalisé ici souligne le rôle prépondérant que pourrait jouer les minéraux secondaires, même présents en faible quantité (moins de 5%) sur les flux d'altération à l'échelle d'un bassin versant. La connaissance de leurs propriétés thermodynamiques, bien que difficilement accessibles, apparaît cruciale. De même, le fonctionnement hydrologique d'un bassin versant est un facteur déterminant des processus

d'altération. La prise en compte du passé climatique récent est indispensable à la compréhension des processus actuels. Ce genre de travail n'est donc possible que grâce à des suivis hydrogéochimiques sur le long terme. Une direction future de ce travail est la modélisation du rôle de la biosphère dans le recyclage et le transfert des éléments.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les années 80, la communauté scientifique internationale porte un intérêt sans cesse croissant à l'altération chimique par les eaux météoriques des roches affleurant à la surface des continents (le « *chemical weathering* » de la littérature anglo-saxonne). L'altération des roches silicatées continentales joue un rôle important dans le cycle long du carbone ($\geq 10^6$ ans). En effet, elle consomme du CO_2 atmosphérique, qui sera transporté sous forme d'ions bicarbonates par le réseau hydrographique, pour être *in fine* stocké sous forme de carbonates dans les océans. L'altération continentale intervient également dans les cycles biogéochimiques de nombreux éléments autres que le carbone. Elle contribue largement à l'acquisition de la composition chimique des grands fleuves et donc au transfert d'éléments des continents aux océans. A plus courte échelle de temps, l'altération continentale est aussi une source majeure d'éléments nutritifs pour la biosphère continentale. Elle permet aussi de tamponner l'acidification des milieux suite aux activités anthropiques.

Un objectif permanent est de discriminer le rôle des différents facteurs sur les processus et flux d'altération ainsi que leur importance respective. Ces principaux facteurs sont :

- (i) la lithologie,
- (ii) le climat, qui est généralement défini par la température et les précipitations ou l'écoulement spécifique,
- (iii) l'érosion physique, qui correspond à l'enlèvement de particules solides à la surface du sol et formeront les sédiments des rivières,
- (iv) la biosphère, dont l'action sur l'altération est de nature variée et peut présenter des effets antagonistes ;
- (v) les apports externes, comme les dépôts atmosphériques,
- (vi) un dernier facteur peut être cité, il s'agit de l'hydrologie. En effet, l'hydrologie détermine le temps de résidence des solutions dans les profils d'altération, ainsi que les chemins suivis par ces solutions (écoulement de sub-surface, écoulement profond). Elle n'est évidemment pas indépendante des paramètres cités précédemment. Elle est donc prise en compte depuis longtemps de façon implicite dans de nombreux travaux. Mais un intérêt se développe à l'heure actuelle pour le rôle de l'hydrologie en tant que facteur de contrôle direct des

processus d'altération. L'hydrologie sera donc un paramètre essentiel au cœur des aspects pris en compte dans cette thèse.

La compréhension du rôle de chacun de ces facteurs nécessite de travailler à différentes échelles spatiales et temporelles. L'objet naturel d'étude privilégié est le bassin versant. A l'échelle de grands bassins versants, le caractère intégrateur des fleuves rend leur étude indispensable, mais complique l'interprétation du rôle des différents facteurs (différents types de roche, plusieurs climats...). Pour réduire le nombre de variables, l'étude de petits bassins versants (quelques km²) est plus adéquate. Compte tenu des nombreuses interdépendances des différents phénomènes, il reste néanmoins difficile d'isoler l'effet d'un seul facteur en milieu naturel, même par l'inter-comparaison des flux d'altération sur de nombreux bassins versants à travers le monde (DESSERT et al., 2003; GAILLARDET et al., 1999; OLIVA et al., 2003; WHITE and BLUM, 1995). Par exemple, il n'y aurait pas de loi simple pour l'altération des roches granitiques en fonction des conditions climatiques (température et ruissellement, OLIVA et al., 2003); par contre, une relation climat-altération devient apparente si les bassins tropicaux sont exclus (GAILLARDET et al., 1999).

L'accent va être mis dans cette thèse sur deux facteurs : (i) la minéralogie et (ii) le climat par le biais de l'hydrologie. Les travaux réalisés sont à mettre en relation avec différentes problématiques émergentes :

- 1- Les questions du contrôle de la distribution spatiale et temporelle des flux d'altération. Elles sont liées au rôle de l'hydrologie.
- 2- Sur les questions du contrôle lithologique des flux d'altération, de façon générale seule l'altération de la roche mère est considérée. Encore à l'heure actuelle, très peu d'attention est portée au rôle des phases secondaires sur les bilans d'altération à l'échelle des bassins versants.
- 3- Les études sur l'évolution d'un système suite à une perturbation climatique à l'échelle decennale sont très rares elles aussi.

Contrairement à certains travaux de la littérature fondés sur des inter-comparaisons de bassins versants pour tester le rôle de la minéralogie et du climat, cette thèse se focalisera sur un seul site. Cette approche, qui nécessite l'utilisation de la modélisation numérique, devrait permettre de capter la dynamique d'un système d'altération, ce que l'approche multi-bassin ne

permet pas. Le petit bassin versant expérimental tropical Mule Hole, dans le sud de l'Inde sera le site d'étude.

Sur la péninsule indienne, l'escarpement des Ghâts occidentaux fait barrage aux vents de mousson du sud-ouest. Ils induisent par effet de foehn un fort gradient climatique sur le plateau du Deccan. De l'est à l'ouest se succèdent trois zones climatiques sur le bassin versant de la Kaveri (72 000 km²) : une zone humide (2000-6000 mm/an), une zone semi-humide de transition (1000-2000 mm/an) et une zone semi-aride (500-1000 mm/an). Le climat a contrôlé les processus d'érosion et d'altération sur le plateau car se superposent au gradient climatique un gradient géomorphologique et un gradient pédologique (GUNNELL and BOURGEON, 1997). Le substratum est homogène sur le bassin de la Kaveri, il est constitué d'un gneiss précambrien du craton de Dharwar ouest, avec des passées de roches basiques à ultrabasiques de la série de Sargur (NAQVI and ROGERS, 1987). Le sud de l'Inde présente donc une véritable climoséquence, couvrant un domaine ferrallitique à un domaine fersiallitique. La zone semi-humide, où se situe le petit bassin versant expérimental de Mule Hole, est une mince frange de transition climatique large d'une vingtaine de kilomètres. Cette zone de transition peut se déplacer vers l'ouest ou l'est, en fonction de l'intensité des vents de mousson, qui dépend du climat global (EMEIS et al., 1995; OVERPECK et al., 1996; PRELL and CAMPO, 1986; PRELL and KUTZBACH, 1992). La zone de transition est, dans sa majeure partie, préservée des activités humaines. Elle est recouverte par une forêt sèche décidue. Ce domaine forestier fait partie de la Réserve de Biosphère des Nilgiris reconnue patrimoine mondial par l'UNESCO.

Depuis 2003, le bassin versant de Mule Hole est équipé pour un suivi climatique, hydrologique et hydrochimique (www.bvet.ore.fr). Les chroniques sont traitées à la CEFIRSE de l'Indian Institute of Science (IISc) de Bangalore (Inde). Le climat présente un contraste saisonnier fort, marqué par une saison sèche et une saison humide. Les précipitations ont lieu sous forme d'averses. Le ruisseau est temporaire et ne coule que lors des forts orages (MARECHAL et al., 2009). La roche mère, le saprolite et les sols ont été caractérisés (BARBIERO et al., 2007; BRAUN et al., 2009). La couverture pédologique est constituée par un assemblage sols rouges / sols noirs. Les sols rouges (*ferralsols* à *chromic luvisol* dans la nomenclature FAO-ISRIC-ISSS, 1998) représentent la couverture majoritaire du bassin et sont en place sur les pentes des versants. La répartition des sols noirs (*vertisols*, *vertic intergrades*) est liée à la topographie (en bas de versant) ou à la roche mère (dans des cuvettes sur des roches basiques).

La couverture pédologique a donc une histoire complexe, puisqu'elle a enregistré les variations des conditions d'altération avec les changements de climat au cours du temps. Cette variabilité climatique à Mule Hole et ses contrastes saisonniers prononcés, font de ce site un objet d'étude idéal pour tester l'influence du climat sur les flux d'altération.

L'outil d'analyse original mis en place dans cette thèse est le couplage entre un modèle d'altération, WITCH (GODDERIS et al., 2006), et un modèle hydrologique développé spécifiquement pour le bassin versant. Le modèle d'altération WITCH est un modèle mécanistique qui nécessite de nombreuses données de terrain pour représenter de la façon la plus juste possible le milieu naturel. La modélisation des flux d'altération actuels permet une analyse fine des processus mis en jeu. A partir de cette situation de référence (la situation actuelle), la modélisation offre l'opportunité de faire varier un seul paramètre, indépendamment de tous les autres, et de tester ainsi la sensibilité et la dynamique du système. C'est la démarche principale qui va être mise en œuvre. Les grandes questions abordées sont les suivantes :

- Quels sont les minéraux qui contrôlent aujourd'hui les processus et les flux d'altération sur le bassin versant ?
- Existe-t-il des contrastes saisonniers dans les flux d'altération et les minéraux qui y contribuent ?
- Quels seraient les flux d'altération si le climat était différent ?
- Quels sont les mécanismes mis en jeu dans les premiers stades de l'altération ?
- Le bassin se trouvant en zone de transition climatique, des fluctuations de régimes hydrologiques sont susceptibles de s'être produites dans le passé ou de se produire dans le futur. Quelle serait la sensibilité du système actuel à un changement de régime hydrologique ?

Le travail réalisé au cours de cette thèse présente donc deux aspects :

- Le premier aspect est l'étude des objets naturels (sols et roches), nécessaire pour contraindre les paramètres du modèle numérique.
- Le second aspect est la modélisation.

Le manuscrit s'articule alors autour de deux grandes parties :

- La première partie comprend trois chapitres. Elle va définir le cadre général de l'étude et décrit le milieu naturel et le bassin versant de Mule Hole.

1) Le premier chapitre rappelle les grands facteurs qui contrôlent les processus d'altération discutés dans la littérature.

2) Le second présente la climoséquence de la Kaveri et le bassin versant de Mule Hole.

3) Le troisième chapitre concerne l'étude des roches et sols de Mule Hole réalisée dans le cadre de la thèse. Une approche pluridisciplinaire a été utilisée avec des outils pédologiques, minéralogiques et chimiques.

- La seconde partie comprend la présentation des modèles utilisés et les travaux réalisés par la modélisation.

1) Le premier chapitre présente le fonctionnement du modèle géochimique WITCH, les constantes et équations thermodynamiques et cinétiques utilisées, la définition des différents réservoirs du bassin modélisés et les données qui servent de forçage.

2) Le second chapitre présente le fonctionnement et les résultats produits par le modèle hydrologique du bassin versant, ainsi que les contraintes que cela impose pour la modélisation géochimique et les stratégies employées.

3) Le troisième chapitre concerne la modélisation des processus actuels et le rôle des différentes phases minérales sur les bilans d'altération à Mule Hole. Ce chapitre se présente sous la forme d'un article en anglais, précédé d'un résumé en français. Il constitue la base du travail développé par la suite et définit une simulation de référence.

4) Le quatrième chapitre concerne toujours les processus d'altération actuels, mais le rôle du climat est abordé par l'étude des contrôles saisonniers des flux d'altération et de leur variabilité interannuelle.

Les chapitres suivants sont des tests de sensibilité. Ils utilisent les résultats du chapitre 3 comme référence.

5) Le cinquième chapitre s'intéresse au rôle du climat. Il va être testé en faisant varier les précipitations sur une large gamme de pluviométrie. Ces simulations dites « à l'équilibre » permettent de discriminer le rôle du drainage seul sur les flux d'altération. Les flux modélisés vont alors être comparés à une compilation de résultats obtenus sur de nombreux petits bassins versants à travers le monde.

6) Le sixième chapitre est dédié à l'étude des premiers stades de l'altération. Les processus qui ont permis d'obtenir la minéralogie actuelle vont être explorés, ainsi que le rôle des phases secondaires sur les flux d'altération des minéraux primaires et sur les flux d'altération à l'échelle du bassin versant.

7) Finalement, le septième chapitre s'intéresse à l'effet des changements climatiques. Il utilise des simulations « hors équilibre », qui représentent le comportement du bassin versant « actuel » sous l'effet d'une perturbation du climat.

Première partie

**CADRE THEORIQUE
MILIEU NATUREL
ET
ANALYSES DES ROCHES ET SOLS
DE MULE HOLE**



CHAPITRE I-1

***CADRE THEORIQUE DES ETUDES SUR
L'ALTERATION***

CHAPITRE I-1

CADRE THEORIQUE DES ETUDES SUR L'ALTERATION

1] Généralités

a) Altération, pédogenèse et érosion

Les couvertures d'altération se trouvent à l'interface entre la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère, la biosphère et l'anthroposphère. Leur existence à l'état actuel résulte de l'évolution au cours du temps d'un matériel géologique sous l'action combinée de facteurs climatiques (températures, précipitations) et de l'activité biologique (végétaux, animaux, micro-organismes ; BAIZE, 2004). Les eaux météoriques et gaz atmosphériques (O₂ et CO₂ principalement) vont pénétrer dans la roche ou le sol, et réagir avec la matière organique qu'ils contiennent (NAHON, 1991). Ces conditions (température, pression, présence d'eau et de gaz) sont très différentes de celles de la formation des roches, ce qui va conduire à un réajustement thermodynamique des minéraux. Ce réajustement se fait par :

- 1- la dissolution des minéraux primaires. Cette dissolution peut être congruente (tous les éléments passent en solution, par exemple la calcite ou le quartz) ou incongruente (seule une partie des éléments passe en solution, par exemple les micas)
- 2- la mise en place de minéraux secondaires par néoformation (précipitation du minéral à partir de solutés) ou par transformation (réorganisation des éléments d'un minéral qui a subi une dissolution incongruente).

Les couvertures d'altération sont constituées de deux unités : les sols et saprolites.

Les phénomènes de transformation chimique ou de dissolution des minéraux est appelé *altération* et siège principalement dans le saprolite. La structure de la roche mère y est conservée.

La *pédogenèse*, ou la formation du sol, quant à elle regroupe l'ensemble des phénomènes physico-chimiques (dissolution, précipitation, oxydoréduction, lessivage, lixiviation, induration...) et des phénomènes biologiques (bioturbation, transport ...) qui vont réorganiser, structurer les minéraux en agrégats, sous l'effet des agents du pédoclimat (hydratation-déshydratation) et de l'activité de la faune et de la flore.

Les phénomènes *d'érosion* quant à eux regroupent l'ensemble des mécanismes d'exportation, transfert et accumulation des produits de l'altération et de la pédogenèse. L'érosion chimique correspond alors à l'exportation de matériel sous forme dissoute (les solutés). L'érosion physique correspond à l'enlèvement en surface des couvertures d'altération de matériel solide.

Dans la suite du manuscrit, le terme « altération » sera utilisé pour désigner aussi bien les processus d'altération et d'érosion chimiques.

b) Problématiques scientifiques

L'étude des sols et des processus d'altération intéressent différents domaines comme la métallurgie, l'agronomie et l'environnement. Des questions d'ordre économique sont abordées avec des études sur la formation supergène de minerai comme la bauxite (BRIMHALL and DIETRICH, 1987; WHITE and BRANTLEY, 1995). Les questions sur le lien entre l'altération et la fertilité des sols sont toujours d'actualité avec des études sur les sources et le cycle des nutriments inorganiques dans les sols (BERN et al., 2005; BLUM et al., 2002; CENKI-TOK et al., 2009; CHADWICK et al., 2009; CHANDRAJITH et al., 2009; NEZAT et al., 2010; PETT-RIDGE et al., 2009a; PETT-RIDGE et al., 2009b; YANAI et al., 2005) ainsi que les conséquences des activités anthropiques (acidification des sols, fertilisation ; DREVER and HURCOMB, 1986; PACES, 1985; PERRIN et al., 2008; PIERSON-WICKMANN et al., 2009; PROBST et al., 2000; SVERDRUP et al., 2006; SVERDRUP et al., 1996).

Dans un contexte de changement global, la compréhension du rôle de l'altération sur le cycle long du carbone et les changements climatiques à long terme d'une part (BERNER, 1994; RAYMO and RUDDIMAN, 1992; VOLK, 1987; WALKER et al., 1981), et les conséquences des activités anthropiques sur les processus d'altération et le cycle court du carbone d'autre part (GISLASON et al., 2009; RAYMOND et al., 2008) suscitent un intérêt croissant. Le lien entre l'altération et le cycle du carbone va être détaillé ci-dessous.

Dissolution des minéraux et transfert de l'alcalinité aux océans

L'altération des minéraux peut être induite par l'intervention de plusieurs acides. Le plus commun est un acide faible, l'acide carbonique, qui provient de la dissolution du CO₂ atmosphérique.



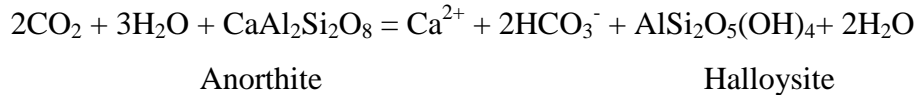
Dans les sols, la respiration de la matière organique (HINSINGER et al., 2003) ou sa dégradation par oxydation enrichissent l'atmosphère du sol en CO₂ et rendent les solutions d'autant plus agressives vis-à-vis des minéraux. Un acide fort moins fréquent que l'acide carbonique est l'acide sulfurique. Il est créé par la dissolution du dioxyde de soufre atmosphérique (SO₂) ou par l'oxydation des minéraux sulfurés (comme la pyrite) dans les profils d'altération (ANDERSON et al., 2000; MEYER et al., 2009).

Dissolution du SO₂ atmosphérique : $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

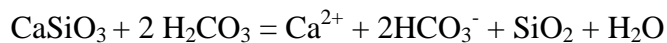
Oxydation de la pyrite : $\text{H}_2\text{O} + 15/2 \text{O}_2 + 2 \text{FeS}_2(\text{s}) = 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{SO}_4^{2-}$

Le CO₂ et SO₂ atmosphériques peuvent être d'origine naturelle (volcanique) ou anthropique (activité industrielle, combustion du C fossile ...). Finalement, la présence d'acide organique dans les sols, très complexant vis-à-vis des métaux, notamment de l'aluminium (DREVER and STILLINGS, 1997; MAST and DREVER, 1987; STILLINGS et al., 1996), peut aussi être un facteur favorisant la dissolution des minéraux.

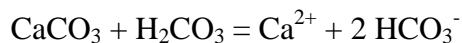
L'équation de l'altération des silicates par les réactions de dissolution à l'acide carbonique fut proposée initialement par Ebelmen (EBELMEN, 1845 ; lu dans WEST et al., 2005) :



Cette équation peut être généralisée aux silicates calciques sous la forme :



La dissolution des carbonates quand à elle s'écrit :



La dissolution des minéraux par l'acide carbonique sur les continents produit donc de l'alcalinité et des cations qui sont exportés aux océans par les rivières. La mesure de l'alcalinité dans les eaux permet donc d'estimer la quantité de CO₂ atmosphérique consommé par l'altération des minéraux, sous réserve de connaître la part d'alcalinité provenant de la dissolution des carbonates.

Dans les océans, le C va être stocké grâce à la sédimentation de carbonates, selon l'équation de précipitation :



Pour deux ions bicarbonates qui arrivent aux océans, un va donc être stocké sous forme de carbonate et un autre repartira sous forme de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. A

l'échelle du cycle long du C, le bilan de l'altération des silicates peut donc s'écrire (équation de Urey) :



A l'échelle des temps géologiques, seule l'altération des minéraux silicatés est un puits de C atmosphérique.

c) Les grands types d'études

La recherche sur l'altération s'articule autour de trois grands types d'étude :

- 1) L'expérimentation en laboratoire qui permet de déterminer les constantes et lois thermodynamiques et cinétiques (par exemple BLUM and STILLINGS, 1995; CASTET et al., 1993; DOVE, 1994; OELKERS et al., 1994),
- 2) les études de terrain pour la compréhension des processus en milieu naturel,
- 3) la modélisation géochimique numérique, qui utilise la synthèse des connaissances acquises sur le terrain et en laboratoire.

Les échelles spatiales et temporelles étudiées sur le terrain sont très variables. Les processus d'altération impliquent d'une part la roche qui va perdre progressivement des éléments et des solutions d'autre part qui s'enrichissent en éléments. La durée de formation d'un sol est un processus très lent (de plusieurs centaines d'années à plusieurs centaines de milliers d'années) en comparaison avec le temps de résidence des solutions dans les sols. Les réactions dans les solutions (acido-basique, oxydoréduction, échange d'ions...) quand à elles sont des processus beaucoup plus rapides qui peuvent refléter les variations journalières ou saisonnières de l'état du système. Il est donc possible d'étudier par bilan de masse les processus et taux actuels d'altération (d'érosion chimique) en s'intéressant à la composition chimique des eaux rivières (BLUM et al., 1998; BOEGLIN and PROBST, 1998; DREVER and ZOBRIK, 1992; FRANCE-LANORD et al., 2003; GAILLARDET et al., 1997; JHA et al., 2009; MEYBECK, 1987; TIPPER et al., 2006; VELBEL, 1985; VELBEL and PRICE, 2007). De même, les sédiments charriés sur le fond par les rivières ou en suspension dans la solution (MES : matière en suspension) permettent de même d'estimer les taux d'érosion physiques actuels d'un bassin versant. D'autre part, l'étude des bilans de masse (APRIL et al., 1986; BRIMHALL and DIETRICH, 1987; PRICE et al., 2008) à l'échelle d'un profil d'altération (sol et saprolite) qui représente la partie « résiduelle » de la roche en cours d'altération, donne une image « en négatif » des flux d'altération moyens intégrés sur la durée de formation du profil (BRAUN et

al., 2009; GREEN et al., 2006; NEZAT et al., 2004; RIEBE et al., 2004; RIEBE et al., 2001b; WHITE et al., 1998).

Les échelles spatiales des études sur l'altération vont de l'échelle du minéral à l'échelle du bassin versant. Dans le premier cas, on s'intéresse aux processus aux interfaces minérales et à l'avancée du front d'altération (BUSS et al., 2008; PELT et al., 2008). Dans le second cas, le plus fréquent, on cherche à comprendre quels sont les facteurs qui contrôlent les processus d'altération et la composition chimique des rivières. L'étude des grands bassins (DAS et al., 2005; DUPRE et al., 1996; GAILLARDET et al., 1997; GALY and FRANCE-LANORD, 1999; JHA et al., 2009; KARIM and VEIZER, 2000; VIERS et al., 2000) permet d'estimer des flux d'altération à l'échelle globale (GAILLARDET et al., 1999; MEYBECK, 1987). Mais le rôle de chaque facteur est alors difficilement discriminable. Des approches intégrées sur des petits bassins versants expérimentaux (quelques km²) se sont développées pour réduire le nombre de variables (DREVER and ZOBRIST, 1992; GISLASON et al., 2009; OLIVA et al., 2004; PROBST et al., 2000; WHITE et al., 1998).

La modélisation est une méthode utilisée pour la compréhension des processus et qui permet de proposer des scénarii d'évolution des systèmes passés ou futurs. Des études sur les processus d'altération actuels (GODDERIS et al., 2006; PARTON et al., 1997; ROELANDT and GODDERIS, 2010; SVERDRUP and WARFVINGE, 1993; SVERDRUP and WARFVINGE, 1995; WARFVINGE et al., 1993; WARFVINGE and SVERDRUP, 1992) et les interactions entre l'altération et le climat à l'échelle des temps géologique peuvent ainsi être menées (BERNER, 1994; DESSERT et al., 2001; DONNADIEU et al., 2006a; DONNADIEU et al., 2006b; FRANCOIS and WALKER, 1992; GODDERIS and FRANCOIS, 1996).

II] Les facteurs de l'altération

a) Des lois expérimentales au milieu naturel

En expérimentation, l'altération des minéraux peut s'exprimer par une loi cinétique qui dérive de *Transition State Theory* (TST) de EYRING (1935). Cette loi prend en compte l'état de saturation des solutions et la loi d'Arrhénius qui lie les constantes cinétiques (k) avec la température :

$k = Ae^{\frac{-E_{app}}{RT}}$ (LASAGA, 1995) où A est le facteur pré-exponentiel et E_{app} est l'énergie d'activation apparente de la réaction solution/minéral, R la constante des gaz parfaits et T la

température. Une expression de loi cinétique dérivée de la TST est donnée dans le chapitre II-1. Les facteurs qui jouent alors sur les bilans de dissolution/précipitation des minéraux sont :

- (i) la surface minérale en contact avec les solutions,
- (ii) la température,
- (iii) la composition chimique des solutions (concentration des réactifs H^+ , OH^- , eau, matière organique, présence d'espèces inhibitrices, état de saturation de la solution vis-à-vis des phases minérales),
- (iv) le temps de réaction entre la solution et le minéral.

En milieu naturel, la transposition des lois expérimentales pour la dissolution des minéraux n'est pas triviale. Les taux de dissolution estimés en milieu naturel sont beaucoup plus faibles qu'en laboratoire (2 à 3 ordres de grandeurs). De nombreuses études notent cette différence et certains auteurs cherchent à les réconcilier (GANOR et al., 2007; GANOR et al., 2005; MAHER et al., 2009; MURPHY et al., 1998; PACES, 1983; VELBEL, 1993; WHITE and BRANTLEY, 2003). Parmi les raisons qui peuvent expliquer cette différence, la surface de contact entre les minéraux et les solutions est souvent invoquée. La formation d'un enduit d'oxydes sur les minéraux, des grains émoussés par le transport, ou un trajet de circulation préférentielle des solutions dans les sols conduiraient à une diminution de la surface d'échange, ralentissant ainsi les réactions en milieu naturel.

C'est néanmoins de la TST dont certains des auteurs se sont inspirés pour proposer des lois empiriques de l'altération à l'échelle de bassins versants (DESSERT et al., 2001; OLIVA et al., 2003; WHITE and BLUM, 1995). Les facteurs pris en compte dans ces expressions sont (i) la nature de la roche, en fonction de laquelle une énergie d'activation est déterminée, (ii) le climat, qui se traduit par les paramètres de température et d'écoulement spécifique. Des facteurs supplémentaires vont intervenir dans l'acquisition de la composition chimique des solutions et les temps de réaction entre la solution et le minéral. Ces différents facteurs vont être décrits ci-dessous.

b) La lithologie

Les minéraux ne présentent pas la même altérabilité (**Figure II.1**). Les roches sont donc elles-aussi plus ou moins altérables, ce qui confère aux rivières qui les drainent une charge variable en éléments dissous (MEYBECK, 1986; STALLARD and EDMOND, 1983). (MEYBECK, 1987) normalise les flux d'altération (masse de silice et ions dissous par unité de surface et par unité de temps corrigée des apports atmosphériques) de petits bassins monolithologiques par rapport à ceux des bassins granitiques. Il obtient : granite (1) < gneiss et

micaschistes (1.2) < gabbro et grès (1.3) < roches volcaniques (1.5) < schistes (2.5) < serpentine et amphibolite (5) < roche carbonatée (12) < gypse (40) < évaporites (80). Les dépôts sédimentaires silicatées, qui ont déjà subi une première phase d'altération produisent des flux moins importants que les roches granitiques (MEYER et al., 2009).

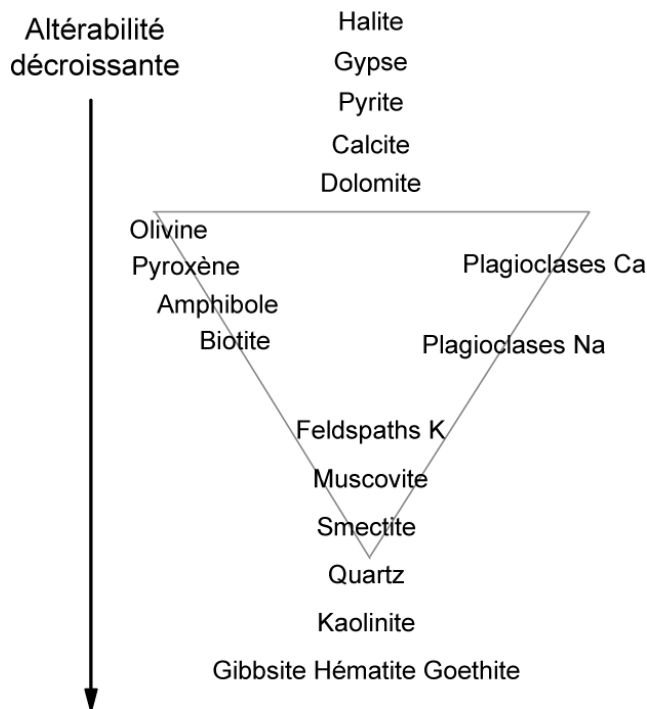


Figure 11.1 : Ordre d'altérabilité des minéraux d'après GOLDICH (1938) et BERNER and BERNER (1987).

Cette différence d'altérabilité des roches présente des conséquences importantes sur la charge acide que peut supporter un milieu (par exemple KRAM et al., 1997) et sur l'alcalinité des rivières. Pour déterminer le puits de CO₂ que constitue l'altération des roches continentale, il est nécessaire de déterminer la part de charge dissoute provenant de l'altération de chaque type de roche (silicates, carbonates, évaporites). Des modèles d'inversion ont été utilisés en combinaison avec les analyses isotopiques (GAILLARDET et al., 1999; NEGREL et al., 1993). Les analyses de la composition isotopique en Sr, traceur du Ca (CAPO et al., 1998; STEWART et al., 1998) sont les plus fréquentes (BLUM et al., 1998; CLOW et al., 1997; GAILLARDET et al., 1997; GALY et al., 1999; JACOBSON and BLUM, 2000; KRISHNASWAMI et al., 1992; PROBST et al., 2000; SINGH et al., 2006).

Les carbonates, dont la cinétique de dissolution est de huit à dix ordres de grandeur supérieure à celle des silicates contrôlent largement l'alcalinité des grands bassins (AMIOTTE-SUCHET and PROBST, 1993; PROBST et al., 1994). Parmi les roches silicatées, les basaltes

s'altèrent huit fois plus vite que les roches granitiques et seraient responsables de 30% de la consommation globale du CO₂ atmosphérique par l'altération des silicates (BLUTH and KUMP, 1994; DAS et al., 2005; DESSERT et al., 2003; GISLASON et al., 1996; LOUVAT and ALLEGRE, 1997).

En outre, le rôle sur les flux d'altération de bassins versants silicatés de certains minéraux traces calciques (<1% massique), très altérables, a été mis en avant (ANDERSON and DIETRICH, 2001; BLUM et al., 1998; DOUGLAS et al., 2002; DREVER and HURCOMB, 1986; HORTON et al., 1999; JACOBSON and BLUM, 2000; MAST et al., 1990). Ces minéraux peuvent être la calcite (WHITE et al., 1999b; WHITE et al., 2005), l'apatite (BLUM et al., 2002) ou des minéraux silicatés comme l'épidote (OLIVA et al., 2004). Au niveau de la composition chimique des rivières, leur dissolution se traduit par un rapport Ca/Na supérieur à celui des minéraux majeurs (généralement les plagioclases, VELBEL and PRICE, 2007).

Le rôle des phases secondaires sur les flux d'altération est une problématique émergente (GODDERIS et al., 2006; MAHER et al., 2009) qui, du fait de la complexité des systèmes étudiés, est traitée par le biais de la modélisation.

c) Le climat

L'effet du climat sur les flux d'altération s'exprime au travers de deux paramètres : la température et les précipitations ou l'écoulement spécifique. Ils jouent sur les vitesses de réactions et la surface et le temps de contact entre les solutions et les minéraux. A l'échelle annuelle, si le bilan hydrique d'un bassin est équilibré, c'est-à-dire si les réservoirs du bassin ne stockent ou ne perdent pas d'eau (les sols et saprolites), la somme des précipitations équivaut à la somme de l'évapotranspiration plus le drainage du bassin (drainage vertical : écoulement profond vers la nappe ; drainage latéraux vers l'exutoire : écoulement hypodermique et ruissellement de surface).

$$P = ET + Q_{\text{profond}} + Q_{\text{hypodermique}} + \text{Ruissellement}$$

Dans la plupart des cas, la différence entre les précipitations et l'évapotranspiration est calculée à partir du débit de la rivière, c'est l'écoulement spécifique du bassin (DREVER and CLOW, 1995). Bien que la part de ruissellement ne soit généralement pas connue, l'écoulement spécifique représente mieux que les précipitations la lame d'eau disponible sur le bassin pour les processus d'altération. Par exemple, (PORDER et al., 2007) montrent un effet de seuil sur une climoséquence, avec des flux d'altération très faibles quand les précipitations sont inférieures à l'évapotranspiration potentielle, et au contraire des flux importants si elles lui sont supérieures. Cette quantité d'eau disponible pour les processus d'altération va

éventuellement jouer sur les surfaces de contact entre les solutions et les minéraux (en fonction des teneurs en eau de chaque réservoir), mais aussi sur le temps de contact entre le minéral et la solution (si l'écoulement spécifique est faible, les solutions vont être peu renouvelées).

L'effet de la température, en laboratoire comme en milieu naturel, semble répondre à une loi d'Arrhenius (TURNER et al., 2010; VELBEL, 1993; WHITE et al., 1999a). Plus la température est élevée, plus l'altération est efficace. Mais cet effet est souvent masqué en milieu naturel par le rôle de l'écoulement spécifique (KUMP et al., 2000).

Sur des lithologies basaltiques, une loi simple de l'altération en fonction de la température et de l'écoulement spécifique a pu être exprimée par DESSERT et al. (2001). Il n'existerait au contraire pas de loi simple pour les lithologies granitiques (OLIVA et al., 2003). Néanmoins, les effets de la température sur les processus d'altération seraient visibles pour des bassins versants présentant de forts écoulements spécifiques (>1000 mm/an), et une relation existerait entre les flux d'altération et l'écoulement spécifique pour deux types de bassins, avec une température moyenne annuelle (i) supérieure à 13°C et (ii) inférieure à 9°C. Pour (WHITE and BLUM, 1995), le rôle de la température et de l'écoulement spécifique seraient prédominants pour l'altération des silicates. En revanche, pour (GAILLARDET et al., 1999), le climat n'aurait qu'un second rôle dans les processus d'altération, derrière l'érosion, puisque de nombreux bassins versants tropicaux, situés dans des conditions favorables à l'altération (température et écoulement spécifique élevés) présentent des flux d'altération parmi les plus faibles (EDMOND et al., 1995; GAILLARDET et al., 1995; PICOUE et al., 2002; VIERS et al., 2000; VIERS et al., 1997; VON BLANCKENBURG et al., 2004).

d) L'érosion physique

L'érosion physique d'un bassin versant se mesure par la charge de sédiments transportée par la rivière. Le contrôle de ces flux de sédiments semble être dû en premier lieu à l'écoulement spécifique, mais toujours en combinaison avec la pente, la dureté de la roche et la répartition annuelle des précipitations (LUDWIG and PROBST, 1998). Le changement d'utilisation des terres ou les pratiques culturelles sont aussi des facteurs importants à prendre en compte pour les bassins anthropisés (VALENTIN et al., 2008).

A l'état d'équilibre (« *steady state* »), l'érosion physique en surface d'un profil d'altération est exactement compensée par l'altération de la roche. Ainsi, l'épaisseur du profil reste constante (**figure II.2**). Si l'altération est plus importante que l'érosion physique, alors

l'épaisseur du profil augmente. Si l'altération est moins importante, le matériel le plus vieux et le plus altéré de la surface est exporté, conduisant ainsi à un rajeunissement et une diminution de l'épaisseur du profil. Ces deux états hors équilibre définissent deux régimes d'érosion (STALLARD, 1995a; STALLARD, 1995b) :

- l'érosion à transport limité (« *transport-limited erosion* »). C'est typiquement la situation rencontrée sur les vieux boucliers où les épaisses couvertures latéritiques isolent la roche mère et les minéraux altérables des solutions atmosphériques.
- l'érosion à altération limitée (« *weathering limited erosion* »). L'évacuation du matériel en surface est toujours suffisante pour que ce soit les réactions d'altération qui limitent les flux et non la quantité disponible de matériel à altérer. C'est alors du climat (WEST et al., 2005) ou de la nature de la roche (EDMOND et al., 1996) que vont dépendre les flux d'altération. Cette situation se rencontre notamment dans les zones à forte activité tectonique et volcanique.

Les deux termes « *transport-limited* » et « *weathering-limited* » sont respectivement équivalents aux expressions « *supply-limited* » et « *kinetically-limited* » rencontrées plus récemment (HILLEY et al., 2010; RIEBE et al., 2004; WEST et al., 2005).

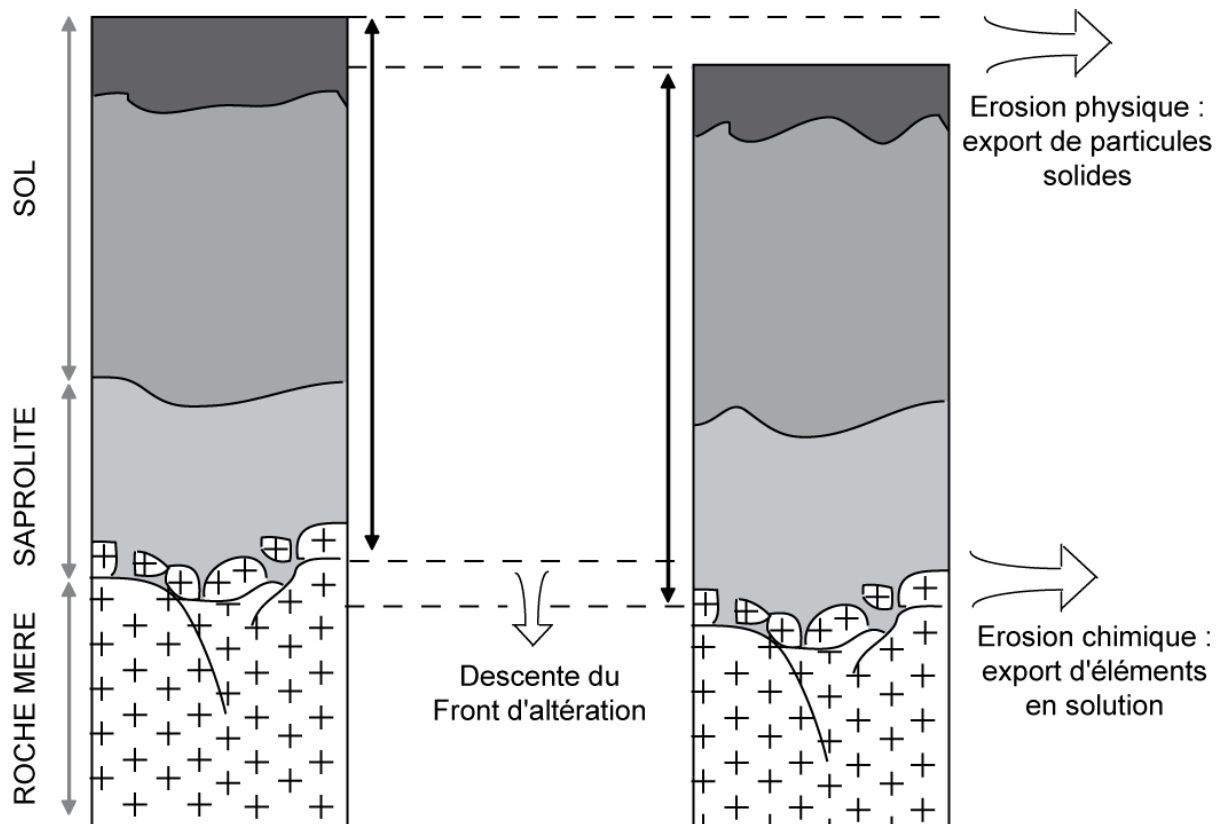


Figure II.2 : Schéma de l'état d'équilibre d'un profil d'altération. L'érosion physique est compensée par la descente du front d'altération.

Pour certains auteurs, le rôle de l'érosion sur les flux d'altération des bassins versants est au moins aussi important que celui du climat ou de la lithologie (BLUTH and KUMP, 1994). Par exemple, RIEBE et al. (2004), RIEBE et al. (2001a), RIEBE et al. (2001b) montrent sur des bassins versants granitiques de montagne, que les flux d'altération sur le long terme sont mieux corrélés à l'érosion qu'au climat. (MILLOT et al., 2002) proposent une loi simple qui lie l'érosion physique à l'altération de la forme : $Chem = 0.39 \cdot (Phys)^{0.66}$ avec *Chem* et *Phys* les taux d'altération et d'érosion physique. Dans cette relation, l'érosion a donc une influence de premier ordre sur les flux d'altération, avant même la nature de la roche et le climat. Ce couplage érosion-altération a aussi été montré sur les grands bassins versants (GAILLARDET et al., 1999).

Néanmoins, des limites au rôle de l'érosion ont été posées, d'abord par des études de terrain (ANDERSON and DIETRICH, 2001; ANDERSON et al., 2002), et aussi avec des travaux sur la modélisation du couplage érosion / altération (FERRIER and KIRCHNER, 2008; GABET and MUDD, 2009). Les premiers observent que, bien qu'une part non négligeable des flux d'altération sur leur bassin provienne de la zone fracturée de la roche mère, les éléments libérés par l'altération restent majoritairement originaires du sol. Un bassin fortement érodé, où le paysage est dominé par l'affleurement de la roche, présentera des flux d'altération plus faibles que si la couverture pédologique est préservée. Les modèles prédisent les mêmes limites. (GABET and MUDD, 2009) précisent que les flux d'altération augmenteraient jusqu'à un taux d'érosion de 100 t/km²/an. Au-delà, la diminution de la quantité de minéral disponible réduirait les flux d'altération. Un profil d'altération épais de 50 cm présenterait des flux d'altération maximum.

Pour finir, il peut arriver que l'altération contrôle l'érosion (RAJAMANI et al., 2009). En amont du bassin de la Kaveri (Inde), l'altération rapide de minéraux mafiques, étroitement associés dans la roche à des minéraux felsiques moins altérables, contrôle la génération de sédiments.

e) La biosphère

De nombreuses études montrent que les flux d'altération sont plus importants dans des environnements colonisés par la biosphère (couverture végétale et micro-organismes) qu'en son absence (AGHAMIRI and SCHWARTZMAN, 2002; ASANO et al., 2004; BALOGH-BRUNSTAD et al., 2008b; BLUM et al., 2002; BORMANN et al., 1998; BRADY et al., 1999; COCHRAN and BERNER, 1996; HINSINGER et al., 2001; LUCAS, 2001; MOULTON and BERNER, 1998; MOULTON et al., 2000). En effet, la bioturbation mélange les constituants, en remontant des

minéraux en surface. Elle organise aussi les agrégats du sol et influence donc la circulation des solutions. La respiration et la dégradation de la matière organique augmentent la pression partielle de CO₂ dans le sol (AKTER and AKAGI, 2005; ANTWEILER and DREVER, 1983; DREVER, 1994; DREVER and STILLINGS, 1997; HAYNES, 1990; HINSINGER et al., 2003; KELLY et al., 1998; LAMBERS et al., 2009; UROZ et al., 2009). D'autre part, la présence d'acides organiques peut accélérer la dissolution des minéraux et complexer certains métaux (HAUSRATH et al., 2009; OLIVA et al., 1999; STILLINGS et al., 1996; VIERS et al., 1997; ZHANG and BLOOM, 1999). Mais cet effet n'est pas systématique (MAST and DREVER, 1987; POULSON et al., 1997). WILLIAMS et al. (2007) et BRADY et CARROLL (1994) ont montré qu'en fertilisant un sol, par l'apport de nutriments ou par l'augmentation de la pression partielle de CO₂ atmosphérique, de plus grands flux d'altération sont produits.

Néanmoins, d'après GODDERIS et al. (2009) et ROELANDT et GODDERIS (2010), l'effet principal de la biosphère sur les flux d'altération serait une conséquence indirecte de son rôle sur l'hydrologie. En outre, la présence d'un couvert végétal peut avoir un effet antagoniste sur l'altération en maintenant les couvertures pédologiques en place et limitant ainsi l'érosion.

f) Les apports externes

Les apports d'éléments au sol ont généralement lieu par voie atmosphérique. Qu'ils soient d'origine naturelle (par exemple marine ou volcanique) ou anthropique (pluies acides, engrais), ils vont avoir un impact sur la composition des horizons de surface (BRIMHALL et al., 1991) et/ou la chimie des solutions. Ils influencent donc les phénomènes d'altération et la composition chimique des rivières (DREVER and HURCOMB, 1986; PACES, 1985; PACES, 1986; PERRIN et al., 2008; PIERSON-WICKMANN et al., 2009; PORDER et al., 2007; PROBST et al., 2000; SVERDRUP et al., 1996). La majorité des cas étudiés sont liés à une acidification des milieux, mais les apports atmosphériques peuvent aussi permettre le maintien de la fertilité dans certains environnements (KENNEDY et al., 1998)

g) L'hydrologie

Pour finir, la surface et le temps de contact entre un minéral et la solution ainsi que la concentration de ces solutions sont des paramètres au moins en partie dirigés par l'hydrologie. C'est de l'hydrologie d'un bassin dont vont dépendre le temps de résidence des solutions dans les profils d'altération, ainsi que les chemins suivis par ces solutions (écoulement de sub-surface, drainage profond...). Ce facteur n'est évidemment pas indépendant des paramètres cités précédemment. Il est influencé par (i) le climat, qui

contraint les quantités d'eau apportées au sol et l'évaporation, (ii) la végétation et sa transpiration, elles-mêmes fonction du climat (PEEL, 2009), (iii) l'érosion, qui va faire varier l'épaisseur du profil, (iv) et l'altération même qui va modifier la porosité et la perméabilité des matériaux au cours du temps. Bien qu'elle soit depuis longtemps prise en compte de façon implicite dans de nombreux travaux, l'hydrologie commence à être regardée en tant que facteur de contrôle direct des processus d'altération (ANDERSON and DIETRICH, 2001; CLOW and MAST, 2010; GODSEY et al., 2009; MAHER, 2010; NEZAT et al., 2010; RADEMACHER et al., 2001; VELBEL, 1993; WHITE et al., 2001).

III] L'altération, le cycle du Carbone et le climat

a) Le cycle long du carbone et rétroactions sur le climat

WALKER (1981) proposa un mécanisme de rétroaction entre l'altération des roches silicatées et le climat. En effet, si la teneur en CO₂ atmosphérique (gaz à effet de serre) augmente, le climat se réchauffe. Les réactions d'altération qui consomment du CO₂ sont donc accélérées sous l'effet de la hausse des températures. A l'échelle du million d'années, l'altération conduirait à une réduction significative de sa teneur dans l'atmosphère et donc à une baisse de la température globale, et une réduction de la consommation de CO₂ atmosphérique.

A l'heure actuelle, il est généralement admis qu'à l'échelle des temps géologiques (>10⁶ ans), le climat est principalement régulé par le bilan entre le dégazage terrestre de CO₂ (volcanisme, magmatisme et métamorphisme (KERRICK, 2001) et sa consommation par l'altération des roches silicatées continentales et la précipitation associée de carbonates marins (BERNER et al., 1983; BRADY, 1991; GARRELS and MACKENZIE, 1971; WALKER et al., 1981). La petite taille du réservoir de C organique et le faible temps de résidence du C permettent en général de négliger ce réservoir pour les modèles du cycle long du C (BERNER et al., 1983).

Deux autres principaux processus constituent des puits de CO₂ atmosphérique :

- l'enfouissement du C organique par sédimentation (FRANCE-LANORD and DERRY, 1997; RAYMO, 1994),
- l'altération chimique de la croûte océanique (SPIVACK and STAUDIGEL, 1994).

Pour affiner la compréhension des mécanismes de régulation du climat, les études et modèles sur l'altération, le cycle long des éléments et notamment le cycle long du C (BERNER, 1994; BERNER et al., 1983; FRANCOIS and WALKER, 1992; SUNDQUIST, 1991) prennent également en compte d'autres facteurs comme :

-
- l'activité de la biosphère (BERNER, 1992; VOLK, 1987),
 - l'impact des grandes orogénèses, notamment au Cénozoïque avec celle de l'Himalaya (FRANCOIS and GODDERIS, 1998; GODDERIS and FRANCOIS, 1996; RAYMO, 1994; RAYMO and RUDDIMAN, 1992; RAYMO et al., 1988; RICHTER et al., 1992).
 - la mise en place des grandes provinces basaltiques (DESSERT et al., 2001; TAYLOR and LASAGA, 1999).
 - l'érosion par le retrait des glaciers qui expose de grandes surfaces de roches fraîches (CLARK et al., 2006).
 - La paléogéographie et la dérive des continents (DONNADIEU et al., 2006a ; WORSLEY and KIDDER, 1991).

b) Effet à court terme des changements environnementaux

Si l'importance de l'altération des roches silicatées continentales pour le cycle long du carbone est à présent admise, qu'en est-il de la sensibilité des flux d'altération à des échelles de temps plus courtes (décennie ou siècle) ? D'une part, la végétation, qui se met rapidement à l'équilibre avec le climat (à l'échelle du siècle), les changements d'occupation des sols et les perturbations du cycle de l'eau liée au climat (LABAT et al., 2004) ou à l'irrigation vont avoir un impact immédiat sur les flux d'altération (PACES, 1985; PIERSON-WICKMANN et al., 2009; RAYMOND et al., 2008). D'autre part, dans certains environnements sensibles, les réponses de l'altération au réchauffement climatique sont mesurables. Par exemple dans les zones boréales, la fonte du permafrost modifie les conditions physico-chimiques et augmente l'altération des minéraux (KHVOROSTYANOV et al., 2008). En Islande, le réchauffement climatique et la fonte des glaciers ont conduit à une hausse de 4 à 14% des flux d'altération (GISLASON et al., 2009).

CHAPITRE I-2

LE MILIEU NATUREL

CHAPITRE I-2

LE MILIEU NATUREL

1] Situation géographique

Le sous continent indien se divise en trois principales unités physiographiques (**Figure I2.1**) : la région himalayenne au nord, la plaine indo-gangétique au centre et l'Inde péninsulaire au sud. L'Inde péninsulaire est formée principalement par le plateau du Deccan.

Le plateau du Deccan est basculé vers l'est. Sa bordure ouest est constituée par les Ghâts occidentaux (ou Sahyadri), qui forment un escarpement presque continu entre 8° et 21° N. L'escarpement est parallèle à la côte à l'échelle de la péninsule et présente des reliefs allant de 0.6 à 2.7 km à une distance comprise entre 0 et 70 km de la mer d'Arabie. Ils isolent donc à l'ouest une mince frange côtière (le Karavali). La trouée du Palghat est la seule percée importante de la chaîne. Les points les plus hauts de la péninsule sont le massif des Nilgiris (2637m) et le bloc des Palni-Anaimalai (2695m). La ligne du partage des eaux entre le Golfe du Bengale à l'est et la mer d'Oman à l'ouest correspond à la ligne de crête des Ghâts occidentaux. Les Ghâts orientaux correspondent au relief qui borde le plateau à l'est, mais ils ne forment jamais une barrière continue et le passage à la zone côtière se fait souvent sans rupture de pente perceptible. Le réseau hydrographique qui traverse la péninsule coule dans le sens ouest-est.

La Kaveri (Cauvery en anglais) est la principale rivière qui draine le sud du plateau (**Figure I2.1**). Longue de 765 km, pour un bassin de 72 000 km², elle prend sa source dans les Ghâts occidentaux. Elle traverse les états du Kanartaka et du Tamil Nadu avant de se jeter dans le golfe du Bengale. L'un des affluents majeurs de la Kaveri est la Kabini, dont le bassin couvre une surface de 7000 km². Il intègre le gradient climatique et morphopédologique du revers des Ghâts occidentaux, auxquels correspondent des grands domaines d'altération et de pédogenèse. De l'ouest à l'est se succèdent trois zones climatiques, d'humide à semi-aride. La zone de transition entre les deux est une mince bande large d'une vingtaine de kilomètres dans laquelle se situe le petit bassin versant expérimental de Mule Hole.

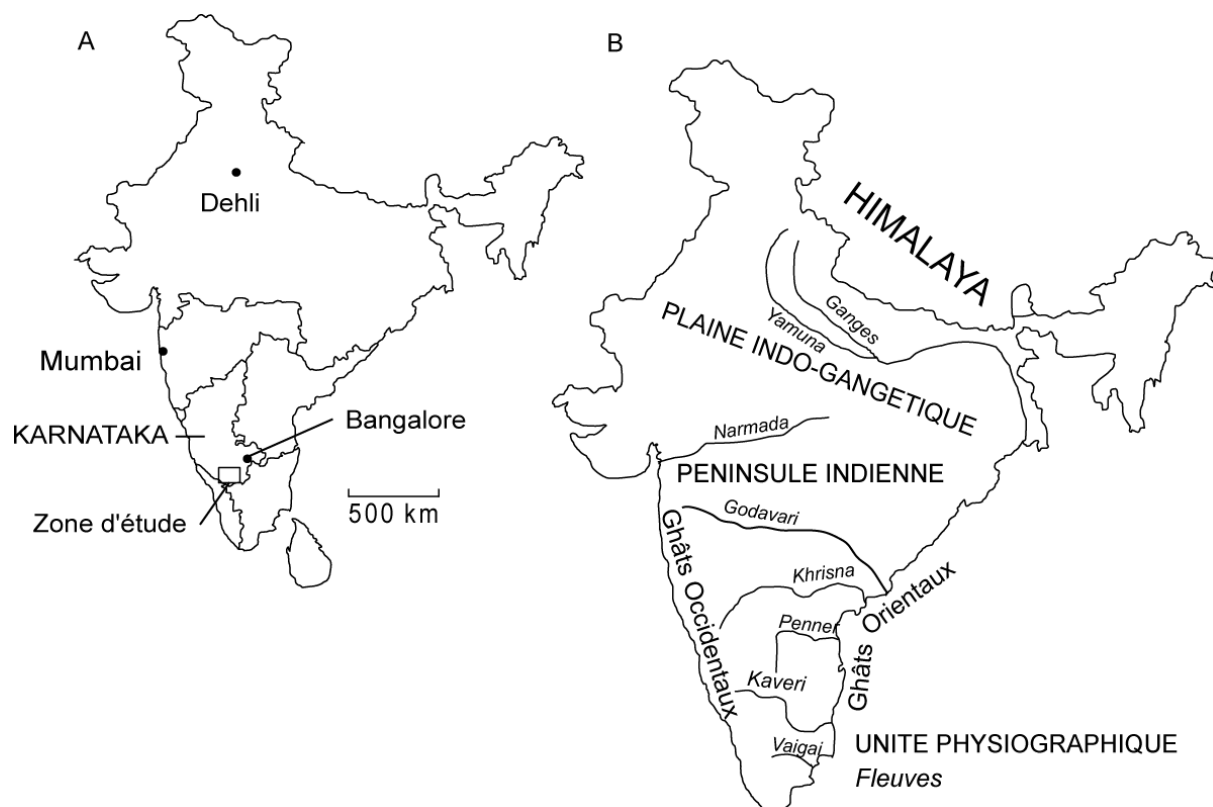


Figure I2.1: A) Carte administrative simplifiée des états du sud de l'Inde et localisation de la zone d'étude. B) Principales unités physiographiques et principaux fleuves de l'Inde.

II] Contexte géologique

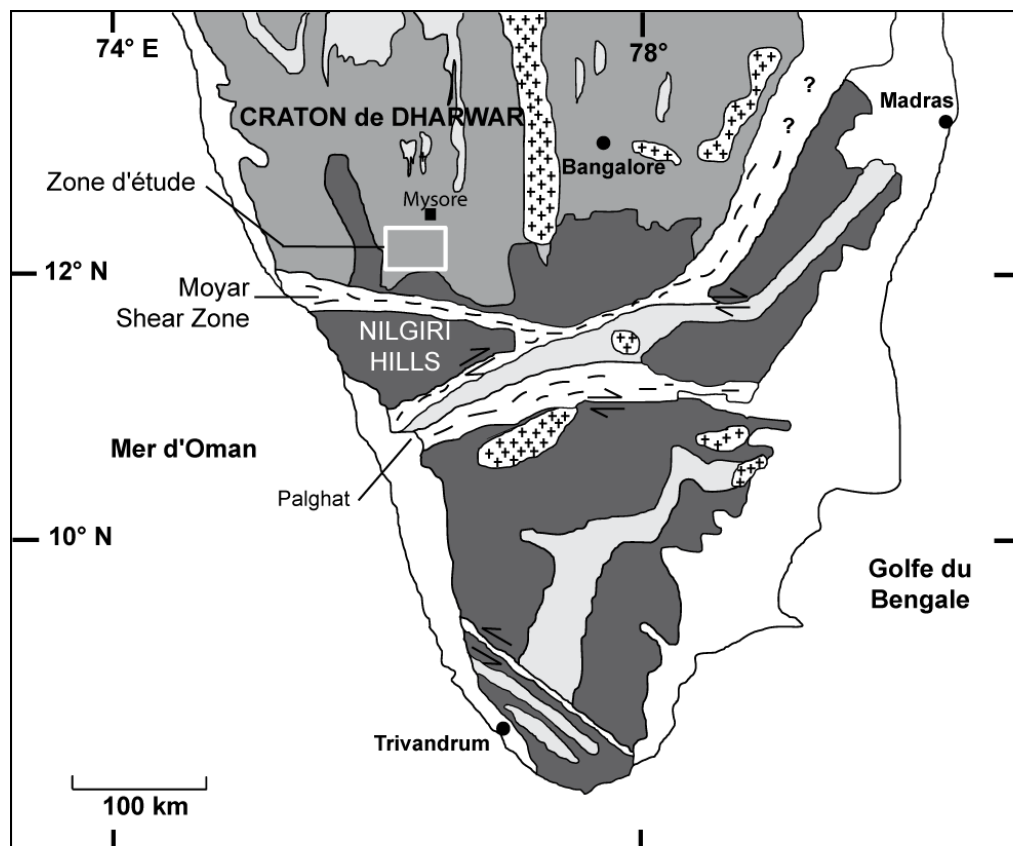
Le substratum géologique du sud de l'Inde péninsulaire est essentiellement constitué par un socle cristallin ayant appartenu au continent du Gondwana. Il s'est divisé au Jurassique et Crétacé (200 à 65 Ma), puis l'Inde a dérivé vers le nord jusqu'à entrer en collision avec la plaque Eurasienne au miocène (23 à 5 Ma).

(NAQVI and ROGERS, 1987) ont synthétisé les résultats de travaux antérieurs réalisés sur ce socle. Il semble s'être formé par accréation de plusieurs nucléi qui auraient donné trois protocontinents (Dharwar, Singhbhum et Aravalli). A partir du début du Protérozoïque (2.5Ga), le socle indien forme un tout. Différents cratons s'individualisent. Le sud de la péninsule (sous le 12°N) est un craton formé de granulite (**Figure I2.2**). Entre les trapps du Deccan au Nord (épanchements basaltiques de la fin du Crétacé au début du Tertiaire, 65 Ma) et les Granulites au sud se trouvent les cratons de Dharwar Est et Dharwar Ouest (**Figure I2.2**). C'est sur ce dernier que se trouve le bassin versant de la Kabini.

Le craton est composé de roches archéennes. La croûte continentale est datée de 3.3 à 3 milliard d'années. La roche principale du craton est une roche acide, connue sous le nom de *Gneiss péninsulaire*. Il s'agit d'un gneiss du faciès TTG (tonalite-trondhjemite-granodiorite)

typique de l'archéen, datée de 3.4-2.7 Ga. Il s'est mis en place par fusion d'une croûte océanique en subduction (MOYEN et al., 2001). Le craton est aussi composé de roches vertes basiques (des amphibolites) de 3.3-2.6 Ga. Sur le bassin versant de Mule Hole, elles appartiennent à la série de Sargur. Ces roches vertes peuvent avoir deux origines : (i) soit par formation d'écaïlles dans le gneiss (antérieur ou pendant la mise en place des gneiss) (ii) soit par remonté de magma basique par des dykes dans le gneiss (postérieur à la mise en place du gneiss).

Lors de la mise en place du craton, des compressions dans la direction Est-Ouest ont donné une foliation N-S à toute la région. Mais le bassin versant de Mule Hole se trouve près d'une grande zone de déformation par cisaillement : la Moyar Shear Zone (CHADWICK et al., 1997; MEISSNER et al., 2002). Il s'agit d'une grande faille dextre orientée E-O. Le jeu de la faille a déformé toutes les structures (gneiss et amphibolite) pour leur donner une foliation régionale E-O. L'essentiel de cette déformation est due à un épisode orogénique qui date de 2.56 à 2.51 Ga (CHADWICK et al., 2000).



d'après Meissner et al., 2002; modifiée

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Dépôts sédimentaires phanérozoïques | Métamorphisme de la croûte supérieure |
| Faciès amphibolitiques | Gneiss |
| Migmatites et granites | Granulites |

Figure I2.2 : Contexte géologique du Sud de l'Inde (MEISSNER et al., 2002).

III] Gradients climatique, morphologique et pédologique du bassin versant de la Kabini

a) Le climat actuel

Le principal mécanisme qui contrôle le climat du sous continent indien est le phénomène de mousson, forcé par les radiations solaires. Il est dû principalement à la différence de capacité thermique entre le continent asiatique et l'océan indien. Au printemps et en été, le soleil réchauffe plus vite le continent que l'océan. Avec la hausse de la température, la pression atmosphérique au-dessus du continent diminue et une circulation des masses d'air de l'océan (S.O.) vers le continent (N.E.) se met en route. Il s'agit de la mousson du Sud-ouest qui se produit durant l'été. Au contraire, en hivers, le continent se refroidit rapidement, avec notamment les chutes de neige sur l'Himalaya. Le sens des vents est inversé. C'est la mousson du Nord-est. Les années chaudes (peu de neige), le continent se réchauffe plus vite et les vents de mousson du S.O. sont renforcés. C'est l'inverse pour les années plus froides (EMEIS et al., 1995; FINDLATER, 1974).

L'escarpement des Ghâts Occidentaux (1200m en moyenne) induit par effet de foehn une chute rapide des précipitations (P) apportées au plateau du Deccan par la mousson du Sud-ouest. Les pluies se concentrent sur la frange côtière et le versant au vent, alors que le plateau, sous le vent, n'est que très peu arrosé et présente un climat semi-aride. La mousson du Sud-ouest, active entre juin et septembre, apporte 90% des précipitations. La pluviosité moyenne annuelle peut dépasser 7000 mm/an au niveau de la crête de l'escarpement et chute, en l'espace d'une cinquantaine de kilomètres, à des valeurs inférieures à 1000 mm/an sur le plateau du Deccan. Trois zones climatiques se relayent d'ouest en est et de l'amont vers l'aval du bassin de la Kabini (**Figure I2.3**) : une zone humide ($P = 6-1,5$ m/an), une zone semi-humide ($P = 1,5-0,9$ m/an) et une zone semi-aride ($P = 0,9-0,5$ m/an). A l'ouest, la zone humide est dominée par le régime de la mousson du Sud-ouest avec un pic de précipitation pendant l'été. A l'est, la zone semi-aride présente deux saisons humides au printemps et en automne correspondant à l'influence des deux moussons. La zone semi-humide (la zone de transition) mélange les deux régimes climatiques avec trois maxima de précipitation au cours de l'année (BOURGEON, 1992; GUNNELL and BOURGEON, 1997).

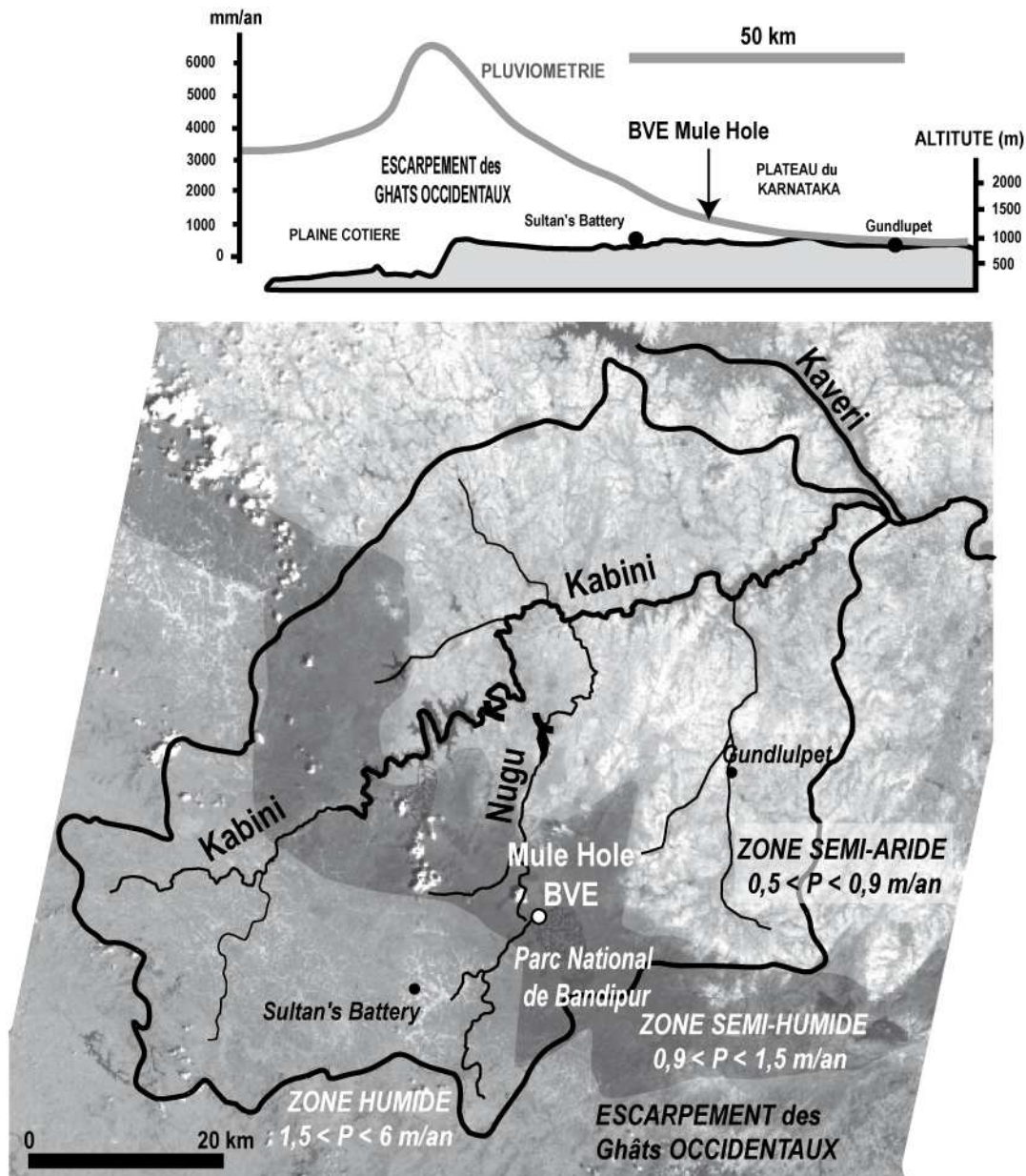


Figure I2.3 : Pluviométrie en relation avec la physiographie du plateau du Karnataka. Le gradient de pluviométrie induit par les Ghâts occidentaux définit trois zones climatiques.

b) La végétation

La végétation à l'intérieur des terres est une forêt décidue sèche à *Anogeissus-Tectona-Terminalia* (faciès ATT) et sur la frange ouest se compose d'une forêt à feuille persistantes *Lagestroemia-Tectona-Dillenia*. Ces forêts sont considérées comme climaciques (BOURGEON, 1992). Les zones humide et semi-aride sont fortement peuplées et cultivées tandis que la zone de transition est, en partie, préservée des activités humaines. Elle est recouverte par la forêt sèche décidue et fait partie de la Réserve de Biosphère des Nilgiris reconnue patrimoine mondial par l'UNESCO.

c) Erosion et géomorphologie

A la différence des vieux boucliers africain ou brésilien, le sud de l'Inde ne présente pas d'importante couverture latéritique sur toute la surface du craton (BOURGEON and GUNNELL, 1998). Les taux de dénudation estimés sont de 20 à 50 m/Ma pour la période post-Crétacé (65Ma), c'est-à-dire depuis la formation de la côte occidentale de l'Inde. Cette valeur est élevée pour une région de bouclier (par exemple de 1 à 4m/Ma au Niger, BOEGLIN and PROBST, 1998 ; 10 m/Ma sur le bouclier guyanais, EDMOND et al., 1995). Elle est due à l'évolution tectonique des Ghâts Occidentaux. Ce soulèvement régional est le résultat du rifting initial vers 65Ma (GUNNELL, 1998). Cet effet a été exacerbé au Cénozoïque par l'érosion de rebord maritime qui allège la croûte continentale. Les Ghâts Occidentaux évoluent vers un alors vers un « grand escarpement ».

Ces taux de dénudation élevés ont décapé de façon accélérée les sols et la couverture latéritique en Inde. La zone humide a subi une érosion intense dont témoignent les captures récentes des rivières drainant la péninsule vers l'est par les fleuves se jetant dans l'océan à l'ouest. Des traces de ferricrètes formées lors d'un passé plus humide existent encore. Les restes de ces couvertures latéritiques se trouvent sur les hauteurs, comme au Gopalswamy Betta (à 1500m) à 500 m au-dessus du niveau actuel du plateau et témoigne de l'intensité de l'érosion. Mais plus généralement, le démantèlement des cuirasses n'a laissé que des nodules et graviers ferrugineux.

Associée au gradient climatique, l'érosion a modelé les paysages et présente une succession géomorphologique (GUNNELL and BOURGEON, 1997). Au niveau de l'isohyète 900 mm/an, l'intensité de l'érosion semble suffisante pour creuser le lit des rivières et donner une forme convexe aux vallons. La morphologie des paysages est dite « multi-concave » dans la zone semi-aride avec de rares inselbergs. Le relief y est plat et les pentes sont fortement atténuées par le colluvionnement. Le paysage est convexo-concave dans la zone de transition et finalement en demi-orange dans la zone humide (multi-convexe) avec des fonds de vallée plats et des pentes marquées.

d) Les pédogenèses actuelles

Aux trois zones climatiques correspondent de grands domaines d'altération et de pédogenèse allant du domaine latéritique en zone humide jusqu'au domaine fersiallitique dans la zone semi-aride (BOURGEON, 1992; GUNNELL and BOURGEON, 1997).

Dans la zone humide, les sols sont ferralitiques avec un horizon B (+8% d'argile par rapport à l'horizon A). Les saprolites peuvent être épais de dizaines de mètres. La minéralogie

est constituée de gibbsite en surface et de kaolinite dans le saprolite. Dans la zone semi-aride, une altération de type bisiallitique (formation d'argiles 2/1, les smectites) s'est mise en place sur des sols rouges. Des sols immatures se développent en haut de versant. Les sols fersiallitiques leur succèdent et les bas de pente sont constitués par des colluviosols rouges ou des vertisols. Un horizon calcique existe dans les sols rouges de versant, au même niveau que les lignes de gravats (« *stones lines* » en anglais). En haut de versant, des nodules carbonatés peuvent être présents mais uniquement associées aux veines d'amphibolite. Cet horizon carbonaté forme des calcrètes en bas de versant. Leur étude a montré une origine essentiellement autochtone du calcium (DURAND et al., 2006a; DURAND et al., 2006b; DURAND et al., 2007). L'altération est prononcée en amont, mais reste très limitée dans les zones de calcrètes puisque les plagioclases peuvent y être intacts. Au-dessus des « *stones lines* », c'est la bioturbation qui ramène du matériel 2/1 en surface qui évoluera en minéral 1/1 (monosiallisation qui forme des kaolinites).

Entre les deux, dans la zone de transition, les minéraux primaires montrent des traces d'altération, souvent par monosiallisation. Les sols rouges ressemblent à ceux de la zone semi-aride sauf par quelques aspects : (i) l'absence de carbonates (ii) l'accumulation d'argiles devient visible dans les horizons B (iii) les sols s'approfondissent vers l'ouest.

e) Paléosols et Paléoclimat

Pour certains auteurs (BRONGER et al., 2000; PAL et al., 1989), les sols rouges du sud de l'Inde péninsulaire sont des paléosols. Sous un seuil de 2000 mm/an, la formation de kaolinite ne serait pas possible. Cependant, pour GUNNELL and BOURGEON (1997), suite à l'évolution tectonique des Ghâts Occidentaux, l'érosion a démantelé pratiquement toutes les cuirasses ferrugineuses, témoins d'un climat plus humide dans le passé. Les sols observés à l'heure actuelle seraient donc des sols jeunes reflétant les processus de pédogenèse actuelle. La présence de minéraux argileux à 7Å dans la zone semi-aride au-dessus de la « stoneline » serait bien le résultat de la désilicification actuelle des minéraux 2/1 au cours de la saison humide, et non une kaolinite héritée d'un passé plus humide.

La présence de calcrètes épaisses développées sur des roches peu riches en calcium montrerait que le climat dans la zone semi-aride est stable depuis 10^5 - 10^6 ans, soit sur la durée du Quaternaire. D'après DURAND et al. (2007), la calcrète de Gundlupet indique que le climat est à peu près stable depuis 200 ka au moins, avec des fluctuations autour des précipitations actuelles (700mm/an). Elle se serait mise en place grâce à plusieurs épisodes d'altération lors de pics d'humidité. La zone semi-aride semble donc avoir été protégée des variations

climatiques. Mais de nombreux indicateurs montrent des fluctuations de l'intensité des moussons, notamment dans les enregistrements sédimentaires de la mer d'Arabie.

Par exemple, d'après des enregistrements sédimentaires de pollen, VAN CAMPO (1986) définit une période plus aride de 22 à 18 ka et un pic d'humidité vers 11 ka. OVERPECK et al. (1996) identifient, par des pollens et foraminifères, deux phases de mousson particulièrement intenses entre 13 et 12.5k et entre 10 et 9.5ka. Pour SARKAR et al. (2000), les isotopes de l'oxygène et du carbone dans les sédiments montrent une diminution de l'évapotranspiration de 10 à 2ka, ce qui traduirait une augmentation de l'intensité des moussons. Mais ces données contredisent les enregistrements terrestres, qui voient une période particulièrement aride vers 4 ka. Ils concluent finalement que la très grande variabilité spatiale des précipitations observées à l'heure actuelle doit aussi avoir existé tout au long de l'holocène (depuis 10 ka). Cette variabilité locale des enregistrement climatique terrestre a aussi été notée autour des Nilgiris (CANER and BOURGEON, 2001; SUKUMAR et al., 1993). ANDERSON (2002) s'intéresse aux fluctuations récentes de l'intensité des vents de moussons. Sur les 400 ans dernières années, la mousson semble s'être renforcée. Dans un contexte de réchauffement global, cette tendance devrait persister.

V] Le bassin versant de Mule Hole

Le bassin versant expérimental de Mule Hole (4.1 km²) se situe dans la zone semi-humide du gradient climatique de la Kabini (11°44'N-76°27'E, état du Karnataka, district de Chamrajnagar). Le bassin a été préservé des activités humaines depuis au moins de 17^e siècle puisqu'il a fait parti de la réserve de chasse du Maharaja de Mysore, puis il a été incorporé au parc national de Bandipur.

Les pentes sur le bassin versant sont douces, pour des altitudes allant de 820 à 910 m au-dessus du niveau de la mer. La morphologie du bassin est contrôlée par le réseau hydrographique, qui entaille de 2 mètres le fond des vallées. Les versants sont convexes et les dépressions concaves (paysage est convexo-concave de la zone de transition).

La pluviométrie annuelle est de 1120 ± 250 mm (moyenne sur 25 ans) avec une saison sèche de plus de cinq mois. La température moyenne annuelle est de 23°C. La recharge de la nappe est en partie directe, par les précipitations sur le bassin versant (45 mm/an) et en partie indirecte grâce au ruisseau (30 mm/an ; MARECHAL et al., 2009). L'évapotranspiration intense sur le bassin (80 à 90% des précipitations) conduit à l'abaissement du niveau de la nappe, et explique la présence d'un réseau hydrographique temporaire. Le ruisseau ne coule que suite aux forts orages.

La roche mère du bassin est constituée par le *GneissPéninsulaire* du Craton de Dharwar avec des passées de roches ultramafiques de la série de Sargur. Le gneiss péninsulaire représente au moins 85% de la surface du bassin. Une zone riche en amphibolite s'étend dans la partie sud-est du bassin et couvre 7% de sa surface.

La couverture pédologique du bassin (BARBIERO et al., 2007) est composée d'une association sol rouge (Ferralsols et Chromic Luvisols dans la classification de la FAO-ISRIC-ISSS, 1998) et sol noirs (vertisols et vertiques intergrade). Les premiers comportent souvent une *stoneline* composée de quartz et de nodules ferrugineux. Ils couvrent 66% du bassin et font généralement entre 2 et 3 m d'épaisseur, mais peuvent descendre à 4 m. Les sols noirs se développent sur deux types de positions (BARBIERO et al., 2007; LACARCE, 2006) : (i) en bas de versants (de 2 à 6m d'épaisseur) et (ii) dans des dépressions sur la ligne de crêtes (jusqu'à 2.5m de profondeur) associées à des passées amphibolitiques. Le saprolite gneissique affleure ou se trouve sous un fin sol rouge sur 22% de la surface du bassin.

La végétation du bassin (la forêt décidue sèche) s'est développée en relation avec les sols. Elle se compose sur le bassin versant de 3 faciès. Le faciès principal ATT (*Anogeissus latifolia*, *Terminalia alata* et *Tectona grandis*), le faciès Shorea (*Shorea roburghii* et *lagnostroemia microcarpa*), et le faciès 'Swamp' qui consiste en une pelouse avec quelques arbres (*Ceristoides turgida*). Le faciès ATT couvre environ 70% du bassin versant et se développe sur les sols rouges et les sols noirs peu épais. Le faciès Swamp (5% du bassin) s'est développé en bas de versant et dans les dépressions en association avec les sols noirs épais. Finalement, le faciès Shorea couvre 15% du bassin versant et s'est mis en place sur les sols rouges très fins qui couvrent le saprolite de gneiss.

L'érosion actuelle sur le bassin versant semble contrôlée par les zones de contact entre sol rouge et sol noir au niveau desquelles s'est mis en place de réseau hydrographique principal (BARBIERO et al., 2007).

CHAPITRE I-3

ANALYSES DES ROCHES ET SOLS DE MULE

HOLE

CHAPITRE I-3

LES ROCHES ET SOLS DE MULE HOLE

I] Introduction

Ce chapitre a pour but l'étude des roches et sols sur le bassin versant de Mule Hole, afin de permettre la modélisation géochimique dans la seconde partie de la thèse. Ils vont être caractérisés du point de vue pédologique, minéralogique et chimique. Dans un premier temps, l'échantillonnage puis les méthodes d'études et de calculs vont être présentés. Ensuite, l'étude de la roche mère du point de vue minéralogique et chimique va permettre de déterminer une gamme de teneur des différents minéraux présents dans la roche. Dans un troisième temps, les résultats des analyses des sols vont être présentés puis discutés. Finalement, un récapitulatif des données utilisées pour la modélisation sera fait.

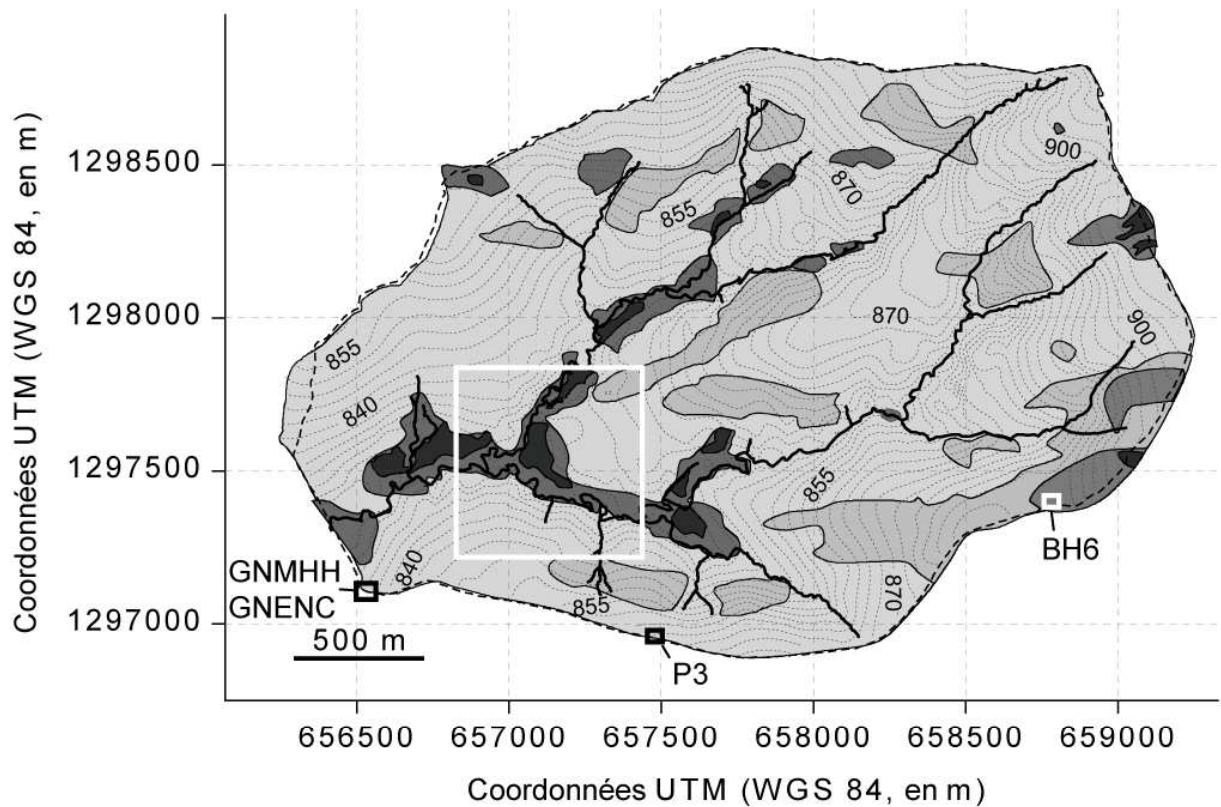
II] Echantillonnage

Les sols ont été échantillonnés au cours de deux missions, en février 2007 pour les sols rouges (**WP1 à WP3**) et les échantillons de roche et en mai 2008 pour les sols noirs (**WP4 et WP5**). Le choix des sites s'appuie sur les travaux antérieurs de caractérisation et de cartographie des sols de BARBIERO et al. (2007) (**Figure I3.1**). Nous avons choisi d'échantillonner des profils de sols d'un versant qui présente une toposéquence de transition sol rouge - sol noir, développée sur le gneiss, représentative de la couverture pédologique du bassin versant (**Figure I3.2**). Les échantillons sont prélevés en vrac dans des sacs.

Le premier profil **WP1** (sol rouge, coordonnées GPS UTM, WGS 84 : 657 111m ; 1 297 392m) se trouve à une dizaine de mètres du ruisseau en remontant le versant (**Figures I3.1 et I3.2**). Il est échantillonné de façon systématique tous les 20 cm depuis la surface jusqu'à 360 cm. L'épaisseur de la couverture pédologique diminue vers le haut de versant. A une dizaine de mètre de WP1, sur un affleurement de 210 cm de profondeur, le saprolite est apparent. Ce profil, nommé **WP2**, est échantillonné de façon systématique tous les 30 cm. Un dernier profil, **WP3** est échantillonné sur un interfluve. Il est situé à proximité du piézomètre P5. Un échantillonnage systématique est réalisé tous les 20 cm de la surface à 160 cm de profondeur.

Deux profils de sol noir sont échantillonnés dans le bas fond en direction de WP1, après le lit du ruisseau (**Figure I3.1**). Une retenue d'eau occupe la partie centrale du bas fond. La

première fosse (**WP4**, coordonnées GPS : 657 141m ; 1 297 468m) est creusée à environ 30 m du ruisseau. Elle se situe plutôt en bordure de la plaine. Le saprolite se trouve à 55 cm environ de profondeur. La seconde fosse creusée (**WP5**, coordonnées GPS : 657 113m ; 1 297 520m) se situe à environ 5m de la retenue d'eau. Dans cette fosse profonde de 210 cm, le saprolite n'a pas été atteint. Un échantillonnage systématique a été effectué tous les 20 cm dans les deux fosses.



- Sol Rouge
- Sol Noir (épaisseur < 2m)
- Sol Noir (épaisseur > 2m)
- Saprolite affleurant

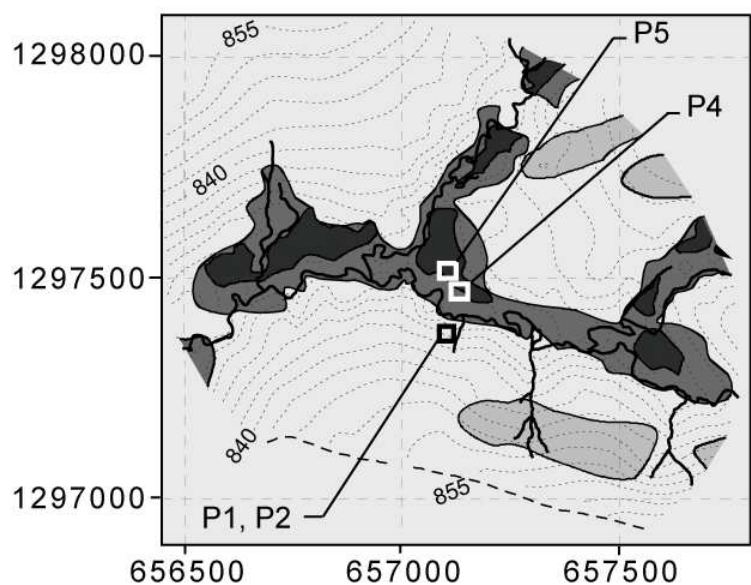


Figure I3.1 : Topographie et sols de Mule Hole (d'après BARBIERO et al., 2007) et localisation des profils de sol et roches échantillonnés.

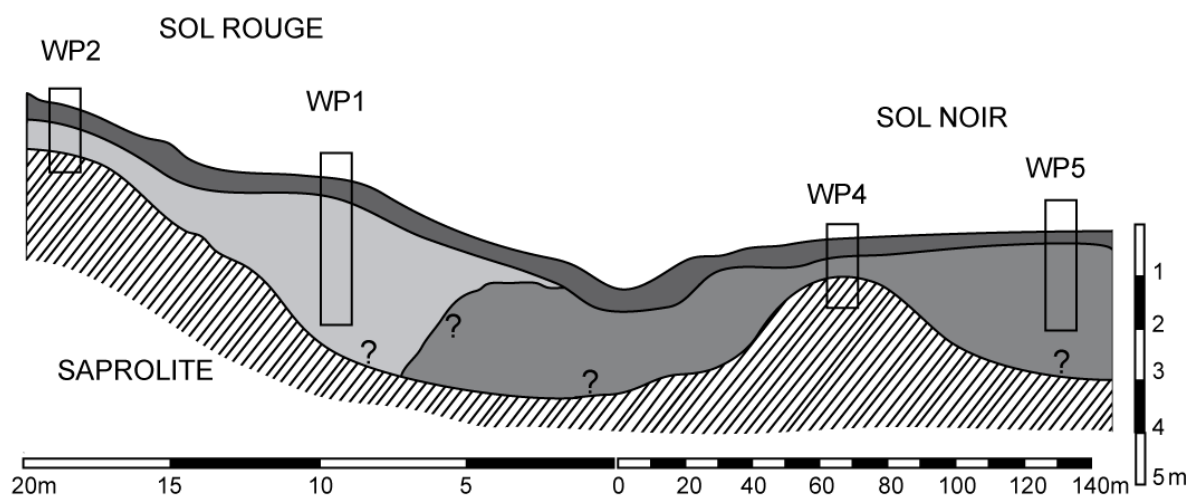


Figure I3.2 : Coupe schématique de la toposéquence échantillonnée. Les points d'interrogation représentent des limites qui n'ont pas été observées mais extrapolées.

Le substratum du bassin versant est formé de deux roches-mères. Il s'agit majoritairement de gneiss péninsulaire, qui est mélangé à des passées amphibolitiques (Chapitre I-2). L'échantillonnage de la roche-mère la plus fraîche sur le bassin versant de Mule Hole n'a été possible qu'en sondage (roche pulvérisée, BRAUN et al., 2009). Des échantillons composites ont été prélevés dans huit puits, dont un seul correspond majoritairement à de l'amphibolite (BH6). Toutefois, à proximité immédiate du BVE, les travaux de réfection du pont qui enjambe la Soreda Halla a permis d'échantillonner la roche-mère dans le lit de la rivière. Ce gneiss est parcouru par des veines vertes de largeur centimétrique à décimétrique. Des échantillons de gneiss (**GNMH**) sont prélevés ainsi que des veines plus vertes (**GNENC**). Un échantillon de **BH6** sera utilisé pour décrire les passées amphibolitiques.

III] Méthodes d'analyse et de calcul

Les sols ont été séchés au laboratoire de la CEFIRSE dans une étuve ventilée à 50°C pendant une journée. Une dizaine d'agrégats de 3 cm de diamètre de chaque sac d'échantillon sont mis de côté pour les mesures de densité apparente. Le reste des échantillons est ensuite broyé de façon modérée pour séparer les agrégats puis quarté.

a) Minéralogie de la roche et des sols

1- Diffraction des rayons X

Tous les échantillons de roches et sols sont analysés par diffraction des rayons X (DRX) au LMTG. Cette méthode est classiquement utilisée pour déterminer la nature des minéraux qui composent un échantillon. Elle n'est pas quantitative mais permet néanmoins de faire le bilan des phases présentes ou absentes d'un échantillon, et d'estimer une leur évolution au sein de profil de sol. Il faut cependant noter qu'un minéral présent en quantité inférieure à 5% ne sera pas détecté (limite de détection).

Les analyses par DRX ont été réalisées sur des échantillons entiers (porphyrisés), ainsi que sur des lames orientées d'argiles (fraction < 2µm) pour les échantillons de sol, après séparation granulométrique par sédimentation dans de l'eau (loi de Stockes).

Echantillons porphyrisés

La poudre des échantillons broyés au mortier en agate n'a pas été orientée pour offrir un maximum de plan de diffraction lors de l'analyse totale de l'échantillon et donner une image représentative de sa diversité minéralogique. Les diffractogrammes ont été obtenus avec un compteur courbe *CPS 120 Inel* qui analyse 120° d'angle avec un pas de 0.029° en 1200 secondes. La fenêtre d'analyse est de 0.295° à 107.247°. La radiation est émise par une anti-cathode de cobalt (longueur d'onde 1.78897Å).

Analyse des argiles

Pour l'analyse des argiles, les minéraux sont orientés de façon à renforcer leur réflexion principale liée aux plans (001). La préparation est déposée sur une lame en verre où les argiles vont sédimenter et sécher à l'air (**spectre N**). Mais certains minéraux argileux ne sont alors pas dissociables. C'est pourquoi on applique différents traitements. On enregistre également les diffractogrammes (**tableau I3.1**):

(i) après gonflement à la vapeur d'éthylène glycol (**spectre EG**). Cette opération a pour but de faire « gonfler » les feuillets de certaines argiles (par exemple, les smectites).

(ii) après chauffage à 490°C (**spectre CH**). La kaolinite est détruite, les vermiculites et les smectites sont déshydratées de façon irréversible.

Les analyses sur les lames orientées d'argiles sont effectuées avec un goniomètre *G3000 Inel* associé à une diode au silicium pour détecteur. La fenêtre d'analyse est de 2.3° à 34.61°, le temps de comptage est de 2 secondes par pas de 0.03°. La radiation est émise par une anti-cathode de cuivre (longueur d'onde 1.5418 Å).

En complément des analyses réalisées au LMTG, 21 échantillons de sols ont été analysés au LHyGeS à Strasbourg. Un traitement supplémentaire est appliqué aux lames d'argiles orientées, il s'agit d'un traitement à la vapeur de d'hydrazine (hydrazine monohydrate, **spectre H**). Cette saturation a pour but de distinguer la kaolinite en présence de chlorite en faisant « gonfler » les minéraux de la famille du kaolin. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RX *D5000 Brüke*, (balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1s, anticathode Cu).

Tableau I3.1 : Récapitulatif des critères de détermination des argiles par diffraction des rayons X (d'après ELSINGER and PEAVER, 1988; THOREZ, 1975; THOREZ, 1986; VELDE, 1992; WHITTIG, 1965).

Argile	Symbole	Test (d en Å)			
		(N)	(EG)	(H)	490°C (CH)
Kaolinite	K	d(001) : 7.15 d(002) : 3.57 d(003) : 2.33		d(001) : 7.15	disparition disparition disparition
Kaolinite désordonnée	Kd	pics larges		d(001) : 10.4	disparition
Talc	T	d(001) : 9.3 d(002) : 4.7 d(003) : 3.12			
Illite (ou muscovite)	I	d(001) : 10 d(002) : 5 d(003) : 3.33			
Vermiculite	V	d(001) : 14			d(001) : 10 d(002) : 7 d(003) : 4.7
Chlorite	Ch	d(001) : 14 d(002) : 7 d(003) : 4.7			
Chlorite gonflante	Ch g	d(001) : 14	d(001) : 16-17		d(001) : 14
Smectite Ca/Mg	Ca/Mg Sm	d(001) : 15 d(003) : 5	d(001) : 17 d(002) : 8.5 d(003) : 5.7		d(001) : 10 d(003) : 5
Smectite K	K Sm	d(001) : 12	d(001) : 12-17		d(001) : 10
Interstratifié Illite-Smectite (50%-50%)	I-Sm	d(001) : 24-25 d(001/001) : 12	d(001) : 27 d(001/001) : 13		d(001) : 20 d(001/001) : 10

2- Microscopie électronique et microsonde

Des lames de gneiss, d'enclaves vertes et d'amphibolites, préalablement métallisées au carbone, sont observées au LMTG à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB),

Jeol JSM 6360LV, en mode électrons rétrodiffusés. Le MEB est couplé à un système d'analyse EDS de nouvelle génération, un « Silicon Drift Detector » (SDD) *PGT Sahara*. Cette méthode permet une analyse semi-quantitative des minéraux dans la roche.

La composition chimique des minéraux des lames est également analysée par une microsonde électronique *CAMECA SX50* au LMTG. Une dizaine d'éléments peut être analysée en deux minutes. Le choix de la méthode d'analyse sera fonction du minéral. Les précisions sont alors de l'ordre du pourcent, pour une limite de détection à 100 ppm.

b) Analyses physico-chimiques des sols

1- Mesure des densités apparente et réelle

Les mesures de la densité apparente sont réalisées sur une dizaine d'agrégats à la CEFIRSE à Bangalore, avec le dispositif de mesure ('density kit' Sartorius®).

La densité réelle des échantillons est réalisée sur des aliquotes broyées et séchées à 105°C pendant 24 heures. La mesure est faite à l'aide d'un pycnomètre à la CEFIRSE à Bangalore.

2- La granulométrie

Les granulométries « cinq fractions » ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse des Sols à Arras (LAS, INRA) selon la norme NF X 31-107, sans décarbonatation pour les sols rouges et après décarbonatation pour les sols noirs. La décarbonatation se fait à l'acide chlorhydrique. La matière organique des sols est éliminée à l'aide d'eau oxygénée (H₂O₂). Les éléments grossiers (>2 mm) sont ensuite séparés par tamisage. Puis la terre fine des échantillons (fraction < 2mm) est dispersée par ultrasons et ajout d'un dispersant ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃) ou à l'aide de résines sodiques si l'échantillon a été décarbonaté.

Les trois fractions les plus fines (argiles < 2µm, limons fins de 2 à 20 µm et limons grossiers de 20 à 50 µm) sont déterminées par la méthode dite de la pipette de Robinson, c'est-à-dire par prélèvements successifs dans une suspension de sol en cours de sédimentation. La fraction des sables fins (0,05 à 0,2 mm) est ensuite séparée de la suspension par un passage sur un tamis sous un courant d'eau.

3- Le calcaire total

Le calcaire total des échantillons de sol a été mesuré au LAS de l'INRA d'Arras, selon la norme NF ISO 10693. On mesure dans un milieu fermé le volume dégazé de CO₂ produit

par la dissolution de carbonate en présence d'acide chlorhydrique. Ce volume est converti en masse de CaCO_3 . La limite de détection est alors de 0,1% de carbonates en masse dans l'échantillon.

4- Carbone organique, matière organique et azote total

Ces mesures ont été effectuées au LAS de l'INRA d'Arras, selon la norme NF ISO 10964 pour le carbone organique (Corg) et la norme NF ISO 13878 pour l'azote total (N total). Les échantillons de sols sont chauffés à une température de 1000°C environ en présence d'oxygène. Les produits formés, du CO_2 et du N_2 sont mesurés par un catharomètre après séparation chromatographique. Les limites de détections sont de 0,02 g/kg. Cette méthode mesure la totalité du C contenu dans l'échantillon. En présence de carbonates, le C total mesuré est corrigé de la part de carbone provenant des carbonates pour déduire la quantité de carbone organique présent dans l'échantillon.

La masse de matière organique de l'échantillon (M.O.) est estimée par la relation :

$$MO = 1,73 \times Corg$$

5- Capacité d'échange cationique et cations échangeables

La capacité d'échange cationique (CEC en cmol/kg) et les cations échangeables (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, K et Na) ont été analysés au LAS de l'INRA d'Arras. La mesure de la CEC cobaltihexamine est effectuée selon la norme NF X 31-130. La différence de concentration en ions cobaltihexamine d'une solution avant et après échange avec l'échantillon de sol se détermine par spectrophotométrie. Cette différence correspond à la quantité d'ion fixée sur l'échantillon et permet de déterminer sa CEC. Les cations extraits de l'échantillon par la solution de cobaltihexamine sont ensuite dosés par émission atomique en plasma (sur une ICP-AES, pour Al, Ca, Fe, Mg, Mn et K) et de flamme pour le Na (EAF).

La limite de détection est de 1 cmol/kg pour la CEC, 0,005 cmol/kg pour le Fe et Mn échangeables, 0,002 cmol/kg pour les autres cations.

c) Compositions chimiques multi-élémentaires

Les analyses chimiques des échantillons ont été réalisées au SARM (Service d'analyse des roches et des minéraux du CRPG, Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique à Vandœuvre-lès-Nancy). Les éléments majeurs sont analysés par ICP-OES. Les limites de détermination et les incertitudes sur les mesures pour des gammes de concentrations observées sont indiquées dans le **tableau I3.2**.

Tableau I3.2 : Erreurs sur les mesures des éléments majeurs en fonction de la gamme de concentration et limite de détermination pour chaque élément.

	Erreur (%) <	Concentration (%) >	Limite de détermination (%)
SiO₂	1	10	0.05
Al₂O₃	1	10	0.015
Fe₂O₃	2	1	0.04
	5	0.1	
MnO	10	0.1	0.001
	5	1	
MgO	10	0.05	0.01
	5	1	
CaO	5	0.5	0.02
Na₂O	15	0.1	0.07
	2	5	
K₂O	5	0.5	0.05
	15	0.1	
TiO₂	5	0.5	0.005
P₂O₅	10	0.1	0.015
	20	0.05	
PF	1	10	
	5	1	

d) Calculs

1- Porosité

La porosité est la part de volume occupé par des fluides (air ou solution) sur le volume total d'un échantillon. Elle se calcule à l'aide des densités apparente et réelle mesurées :

$$P = 100 \cdot \left(1 - \frac{D_{app}}{D_p} \right)$$

P : porosité (%)

D_{app} : densité apparente

D_p : densité réelle des particules

2- Indices d'altération

Les indices d'altération (« *chemical weathering index* ») sont fréquemment utilisés pour caractériser l'évolution chimique de sols ou de sédiments (BRAUN et al., 2009; DALAI et al., 2002b; DRIESE et al., 2005; GOLDSMITH et al., 2008; NESBITT and MARKOVICS, 1997; RAJAMANI et al., 2009; SHARMA and RAJAMANI, 2000; SHARMA and RAJAMANI, 2001; SINGH et al., 2005a; SINGH, 2009).

Deux indices vont être utilisés, le CIA (“chemical index of alteration”, NESBITT and YOUNG, 1982) et le WIP (“weathering index of Parker”, PARKER, 1970).

$$CIA = 100 \cdot \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O}$$

Le CIA évalue la mobilité des cations (Ca^{2+} , Na^+ et K^+) par rapport à l’ Al^{3+} qui est considéré comme un élément immobile. Un matériel frais, non altéré, présentera un CIA faible (environ 50 ou moins). Plus l’altération est poussée, plus les cations ont été perdu par le matériel, plus le CIA augmente. Il sera égal à 100 au maximum.

$$WIP = 100 \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot Na_2O}{0.35} \right) + \left(\frac{MgO}{0.9} \right) + \left(\frac{2 \cdot K_2O}{0.25} \right) + \left(\frac{CaO}{0.7} \right) \right]$$

Le WIP prend en compte la mobilité individuelle des cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+) en fonction de la force de leur liaison avec les atomes d’oxygènes. Il est supérieur à 100 pour un matériel frais et descend à zéro lorsqu’il n’y a plus de cations.

Pour PRICE and VELBEL (2003), le WIP est l’indice d’altération qui s’applique le mieux à un profil d’altération développé sur une roche felsique hétérogène. En effet, à la différence du CIA, il ne fait pas l’hypothèse que l’aluminium est immobile au cours de l’altération. De plus, il ne prend en compte que les cations basiques, les éléments les plus mobiles, ce qui permet d’obtenir un contraste important entre les valeurs calculées de la roche et du profil d’altération. La contre partie de n’utiliser que les cations est que le WIP peut rapidement tomber à zéro ou ne plus évoluer dans les profils très altérés, comme les bauxites ou les ferricrètes. Le CIA est alors préférable dans ce cas.

IV] Composition chimique et minéralogique de la roche mère

La composition de la roche mère a été étudiée de façon intensive par BRAUN et al. (2009) par l’analyse de 157 échantillons de gneiss et d’amphibolites composites obtenus par forages (avec un marteau fond de trou) sur le bassin versant. Une étude approfondie des échantillons en place (et non composites) prélevés au niveau de la Soreda Halla est réalisée ici. Cette approche est complémentaire de celle de BRAUN et al. (2009). L’objectif de cette partie est de déterminer quelle est la nature et la stœchiométrie des minéraux qui composent les roches, et quelles sont leurs abondances relatives. Dans un premier temps, la minéralogie du gneiss (GNMH) et les veines vertes (GNENC) sera abordée, puis celle de l’amphibolite de BH6. Ensuite, viendront les analyses des minéraux afin de déterminer leur stœchiométrie, ce qui permettra enfin de réaliser un calcul normatif à partir des analyses totales de la roche.

a) Minéralogie du gneiss (GNMH) et veines vertes (GNENC)

Le gneiss présente une alternance de passées claires (beige rosée, leucosome) en alternance avec des passées plus sombres (gris bleuté, mélanosome). Dans les veines vertes qui le parcourent, des cristaux de pyrite se distinguent à l'œil nu (**figure I3.3**).

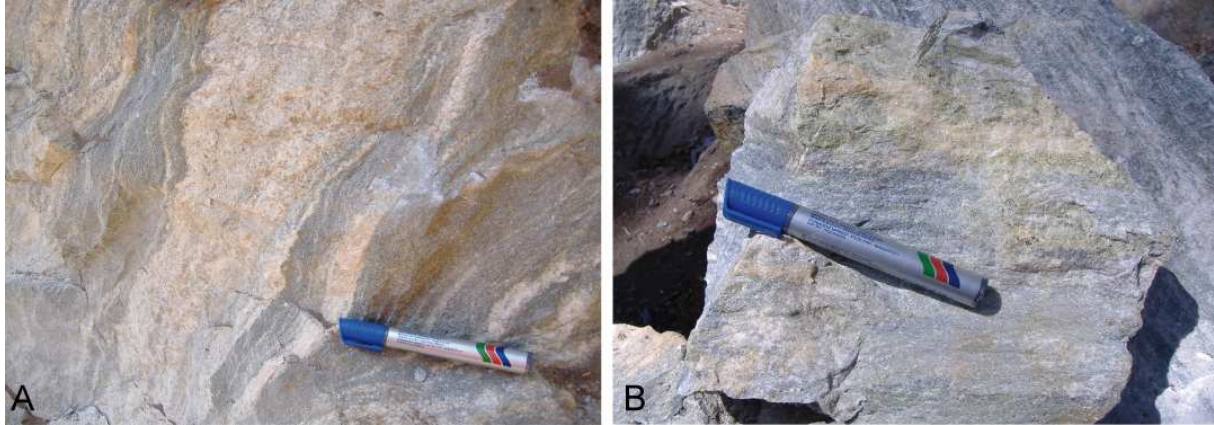


Figure I3.3 : (a) Photo du gneiss en place de la Soreda Halla. (b) Veine verte à l'intérieur du gneiss.

L'étude des diffractogrammes indique que les principaux minéraux présents dans le gneiss sont le quartz, l'albite et les micas (chlorite, muscovite et biotite). La présence d'épidote et de divers oxy-hydroxydes a demandé confirmation par microscopie.

Les observations aux MEB des lames GNMH montrent que les minéraux ont subi une altération hydrothermale. L'albite est séricitisée (réflexions de la muscovite aux RX), la quasi-totalité des biotites sont chloritisées (**Figure I3.4**). Parmi les minéraux accessoires, apatites, sphènes, zircons et oxydes sont fréquents (oxydes de fer ou ilménite, FeTiO_3). Il existe également des allanites (épidote de terres rares). On trouve ponctuellement des pyrites, et quelques rares chalcopyrites.

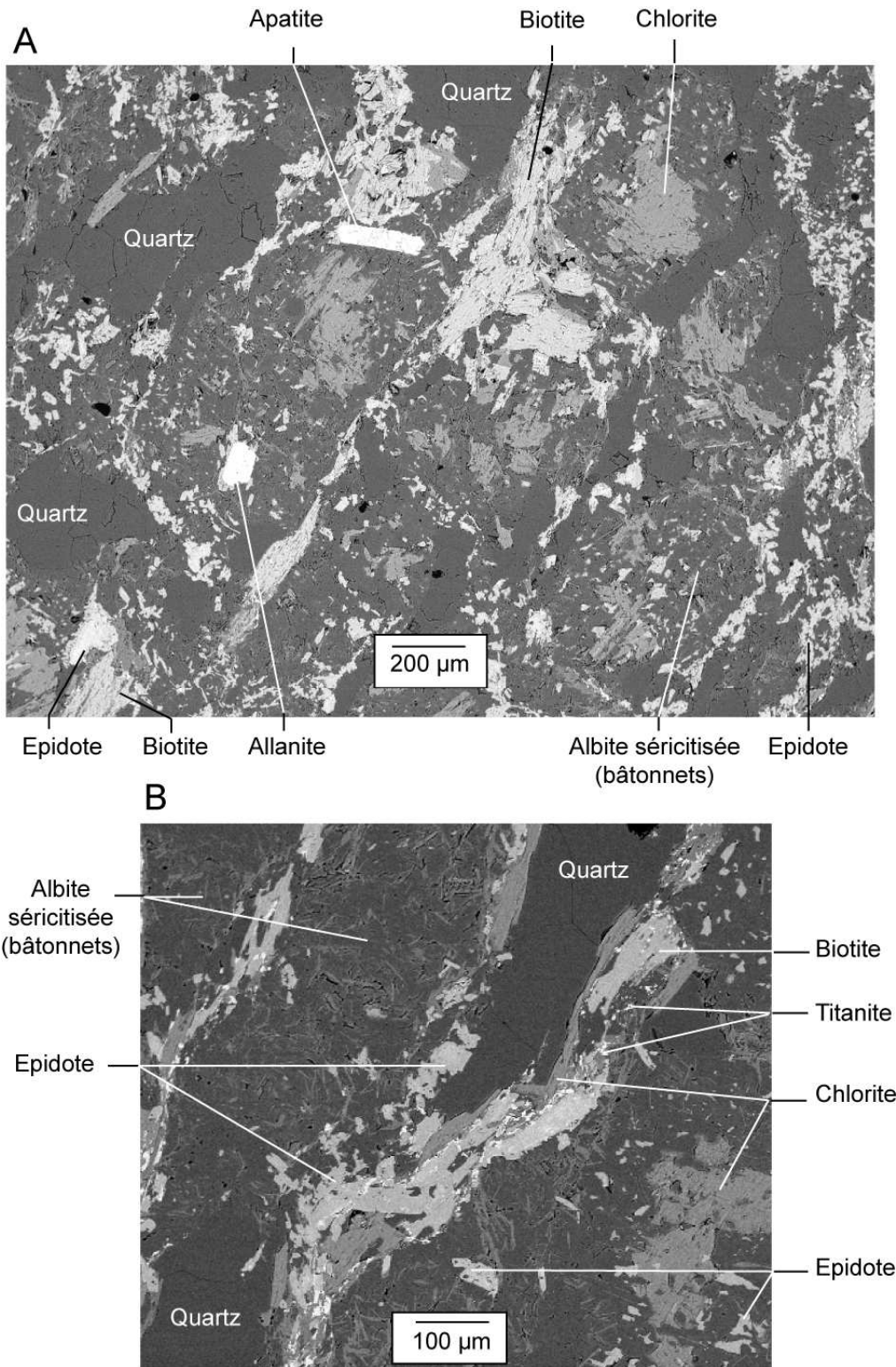


Figure I3.4 : Photos MEB d'échantillons de GNMH en mode électrons rétrodiffusés. (a) Vue générale. (b) Détail d'une biotite chloritisée contenant de la titanite (points brillants) et de l'albite séricitisée (bâtonnets plus clairs dans la matrice foncée).

Sur l'échantillon GNENC, quatre minéraux principaux apparaissent aux RX. Il s'agit toujours du quartz et de l'albite, mais aussi d'épidote et de calcite. La minéralogie des lames sur les veines vertes (GNENC) qui parcourent le gneiss est beaucoup plus simple que celle du

gneiss. Elle est essentiellement formée d'albite et d'épidote qui donnent la couleur verte à ces veines. Les zones couvertes d'épidotes sont de très grandes tailles (de plusieurs millimètres à plusieurs centimètres). Les pyrites, visibles à l'œil nu, y sont plus fréquentes que dans le gneiss. L'albite n'est presque plus séricitisée (**Figure I3.5**).

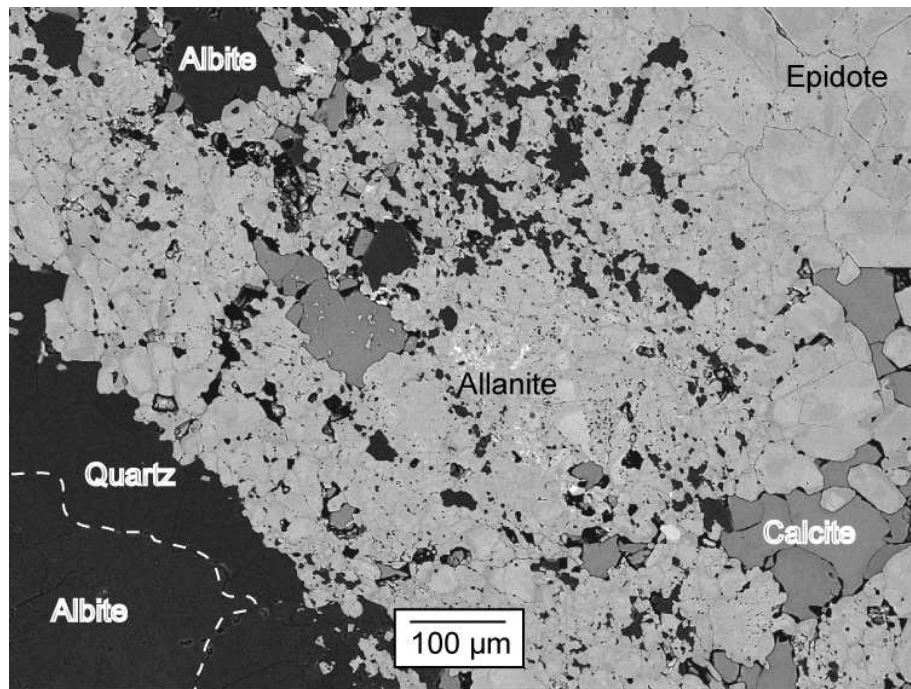


Figure I3.5 : Photo MEB d'une lame de GNENC en mode électrons rétrodiffusés. Les taches brillantes au sein de l'épidote correspondent à de l'allanite.

b) Minéralogie de l'amphibolite (BH6)

Le diffractogramme de l'échantillon BH6 révèle essentiellement la présence d'amphiboles, de chlorite, de talc et de serpentine, dont l'amésite.

Les observations au MEB confirment la présence de hornblende (amphibole calcique), de chlorite, de serpentine et de talc, qui peut être dominant sur certaines parties de la lame (**Figure I3.6**). Parmi les minéraux accessoires se trouvent de très nombreux spinelles (oxydes de fer, fer et chrome, fer et titane) et des carbonates (calcite et dolomite). Il existe de plus quelques rares apatites.

L'échantillon de BH6 analysé ici donne des résultats très différents de ceux de BRAUN et al. (2009). Les minéraux majeurs présentés dans cet article sont la labradorite (An₅₀₋₇₀), des amphiboles magnésiennes, la hornblende et la chlorite. Les roches vertes sur le bassin versant

de Mule Hole offrent donc une grande variété minéralogique suite à des degrés très variables de métamorphisme (transformation partielle à complète en serpentine et talc).

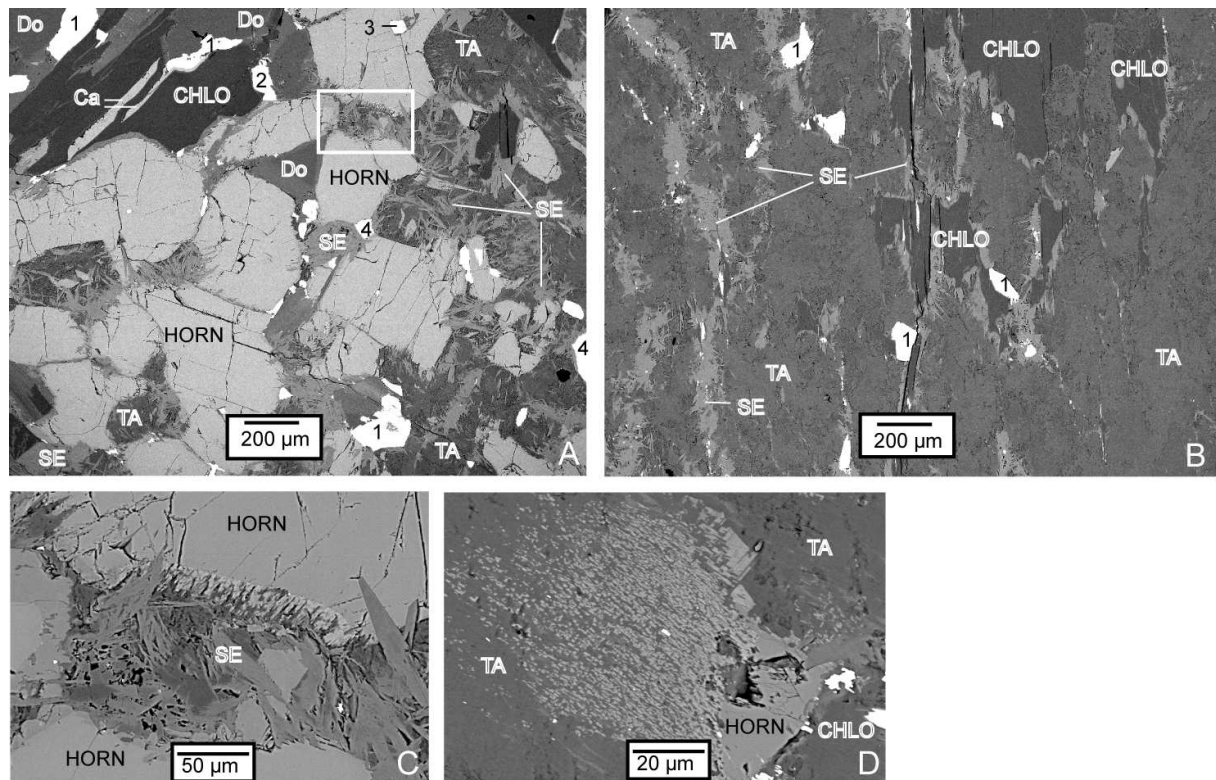


Figure I3.6 : Photos MEB d'échantillons de BH6 en mode électrons rétrodiffusés. (A) Vue générale riche en amphiboles. (B) Vue générale riche en talc. (C) Zoom de la photo A. Serpentinisation des amphiboles. (D) Formation de talc à partir d'une amphibole.

HORN : hornblende. CHLO : chlorite. SE : Serpentine. TA : talc. Ca : calcite. Do : dolomite. 1 : oxyde de Fe et Cr. 2 : oxyde de Fe. 3 : oxyde de Fe et Ti. 4 : Apatite.

c) Composition chimique des minéraux

Les résultats des analyses faites à la microsonde sont présentés en **annexe I-A**. Les formules structurales qui en sont déduites sont indiquées dans le **tableau I3.3**.

Les feldspaths analysés sont des albites. Ils sont moins calciques que ceux mesurés par BRAUN et al. (2009), pour lesquels la composition moyenne est de An14. Une moyenne pondérée entre les analyses réalisées ici (26 valeurs) et celles de l'article (30 valeurs) donne une composition de feldspath moyen An9,4. Les analyses à la microsonde de la séricite du gneiss lui donnent une composition de phengite. Les carbonates trouvés dans les veines vertes sont des calcites ; il s'agit de dolomites (ou magnésite) dans les passées amphibolitiques.

Tableau I3.3 : Formules structurales moyennes des minéraux déduites des analyses à la microsonde.

Echantillon	Minéral	Formule structurale générique	Formule structurale moyenne mesurée	
GNMH	Allanite	$(Ca, REE)_2 (Fe^{3+}) Al_2 (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	$(Ca_{1.2} REE_{0.7}) Fe^{3+} Al_{1.9} (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	
	Apatite	$Ca_5 (PO_4)_3 (OH, F, Cl)$	$Ca_{10} (PO_4)_6 (OH_{0.73}, F_{1.24}, Cl_{0.03})$	
	Biotite	$K (Mg, Fe)_3 [Si_3 Al O_{10} (OH, F)_2]$	$K_{1.8} (Mg_{2.8}, Fe_{2.2}) [Si_{5.7} Al_{2.3} O_{20} (OH_{3.9}, F_{0.1})]$	
	Chlorite	$(Mg, Fe, Al)_3 Mg_3 [(Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2] (OH)_6$	$(Mg_{5.71}, Fe_{3.45}, Al_{2.64}) [(Si_{5.6}, Al_{2.4}) O_{20} (OH)_4] (OH)_{12}$	
	Epidote	$Ca_2 (Fe^{3+}) Al_2 (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	$Ca_{1.96} (Fe^{3+})_{0.78} Al_{2.17} (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	
	Feldspaths	Albite : $NaSi_3AlO_8$		$Na_{0.95}Ca_{0.05}Si_{2.95}Al_{1.05}O_8$
		Anorthite : $CaSi_2Al_2O_8$		
	Séricite (phengite)	$K_2 (Fe, Mg) Al_3 [Si_7 Al O_{20} (OH, F)_4]$	$K_{1.7} Na_{0.2} (Fe_{0.36}, Mg_{0.39}) Al_{3.27} [Si_{6.6} Al_{1.4} O_{20} (OH_{3.95}, F_{0.05})]$	
	Titanite	$CaTi(SiO_4)(O, OH, F)$	$Ca_{3.6} Ti_{3.5} (Si_4O_{16})(OH)_4$	
GNENC	Carbonates	Calcite : $CaCO_3$	$Ca_{0.98}Mg_{0.06}Fe_{0.06}CO_3$	
	Epidote	$Ca_2 (Fe^{3+}) Al_2 (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	$Ca_{1.99} (Fe^{3+})_{0.74} Al_{2.22} (SiO_4) (Si_2O_7) O (OH)$	
	Feldspaths	Albite $NaSi_3AlO_8$		$Na_{0.95}Ca_{0.05}Si_{2.95}Al_{1.05}O_8$
Anorthite $CaSi_2Al_2O_8$				
BH6	Amphibole (Hornblende)	$(Ca, K, Na)_2 (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5 [(Si_6(Al, Si)_2 O_{22}] (OH, F)_2$ $(Ca_{1.8}, K_{0.06}, Na_{0.6}) (Mg_{3.62}, Fe^{2+}_{0.02}, Fe^{3+}_{0.75}, Al_{0.44}) [(Si_6(Al_{1.65}, Si_{0.35}) O_{22}] (OH_{1.95}, F_{0.05})$		
	Carbonates	Calcite : $CaCO_3$; Magnésite : $MgCO_3$	$Ca_{0.48}Mg_{0.48}Fe_{0.04}CO_3$	
	Chlorite	$(Mg, Fe, Al)_3 Mg_3 [(Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2] (OH)_6$	$(Mg_{2.63}, Al_{2.17}, Fe_{0.93}) Mg_6 [(Si_6, Al_2) O_{20} (OH)_4] (OH)_{12}$	
	Serpentine	$Mg_6 [Si_4O_{10} (OH)_2] (OH)_6$	Pas d'analyse pure : mélangée à du talc ou à de la chlorite	
	Talc	$Mg_3 [(Si_4 O_{10} (OH)_2]$	$Fe_{0.2} Mg_{2.8} [(Si_4 O_{10} (OH)_2]$	
Tous les échantillons	Quartz	SiO_2		
	Zircon	$Zr(SiO_4)$		

d) Composition chimique du gneiss et calculs normatifs

La composition de l'échantillon de gneiss GNMH prélevé au niveau de la Soreda Halla est comparée au gneiss moyen donné dans la publication de BRAUN et al. (2009) (**tableau I3.4**). L'échantillon GNMH présente une composition chimique incluse dans la gamme de celle du gneiss moyen pour tous les éléments majeurs à l'exception du P, qui est légèrement plus faible. Par rapport à cette composition moyenne, GNMH est plutôt pauvre en Fe et Mg et riche en Ca. Les indices d'altérations sont similaires pour le gneiss moyen et GNMH. Les WIP calculés sont ceux de roches fraîches, mais les CIA sont un peu forts pour un matériel non altéré (<50).

Tableau I3.4 : Composition chimique en poids d'oxydes (pourcentage massique).

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total	WIP	CIA
GNMH	70.5	15.1	1.95	0.02	0.67	2.66	5.14	1.32	0.25	0.06	0.98	98.7	4453	62.4
GN moyen	68.2	13.7	4.78	0.05	2.60	2.02	4.49	1.67	0.40	0.10	1.93	99.9	4479	62.6
± σ	5.3	1.4	3.32	0.05	1.86	1.50	1.40	0.56	0.17	0.03	0.79			

Dans BRAUN et al. (2009), des calculs de modes ont été réalisés (à partir de formules structurales générales des minéraux et le gneiss moyen). Des calculs normatifs sont réalisés ici (à partir des formules structurales du **tableau I3.3** et un feldspaths An₉,₄). A chaque fois que la proportion d'un minéral est déterminée, on soustrait sa composition élémentaire au gneiss moyen. Sont calculés dans l'ordre :

- la quantité d'apatite en lui attribuant tout le P de la roche (le Ca de l'apatite est alors soustrait à sa teneur dans la roche totale)
- la quantité d'albite en lui attribuant tout le Na
- la quantité d'épidote en lui attribuant tout le Ca restant
- le Ti est partagé entre la biotite et la titanite. Différentes proportions vont être testées.
- le reste de K est attribué à la séricite
- le reste de Mg à la chlorite
- le Si restant au quartz.

Lorsque la proportion de chaque minéral est fixée, la composition chimique de cette roche hypothétique « calculée » est déterminée. Elle est comparée aux analyses de la roche totale (**Tableau I3.5**). Pour le partage du Ti entre la biotite et la titanite, une teneur maximale en biotite se calcule en lui attribuant tout le K de la roche. Cette valeur est maximale car le K doit être partagé avec la séricite. Il faut donc au minimum 45% du Ti dans la titanite.

Tableau I3.5 : % massique de chaque minéral calculé selon la proportion de Ti attribué à la titanite et différence entre les compositions élémentaires de la roche « calculée » et de la roche analysée.

% Ti dans la titanite	90%	70%	45%
Apatite	0.23	0.23	0.24
Albite	41.7	42.4	43.3
Epidote	3.84	3.91	3.99
Titanite	0.92	0.73	0.48
Biotite	2.7	8.3	15.5
Sericite	12.8	7.75	1.15
Chlorite	10.3	7.37	3.55
Quartz	27.4	29.3	31.8
Total	100	100	100

Différence (%)			
Al	22.2	12.5	0.3
Fe	-18.0	-15.1	-11.5
Ca	15.0	11.4	6.9

Les différences entre les compositions de la roche « calculée » et de la roche mesurée ne sont présentées que pour les trois éléments Al, Fe et Ca car sont ceux qui diffèrent le plus. Pour les autres éléments utilisés dans le calcul normatif, les différences sont inférieures à 1%. Les compositions minéralogiques calculées demandent toujours plus d'Al que la teneur de la roche mais n'utilisent pas tout le Fe. Ce surplus vient peut-être inclus des oxydes.

Bien que ce soit celle qui présente les plus faibles erreurs, une composition moyenne de la roche avec 45% du Ti dans la titanite semble peu probable au regard des observations faites au MEB. Il n'y a pas 5 fois plus de biotite que de chlorite dans la roche, et seulement 1% de séricite paraît largement sous-estimé. Néanmoins les résultats obtenus pour les différents minéraux sont dans la gamme donnée par BRAUN et al. (2009).

Les compositions minéralogiques du gneiss calculées ci-dessus serviront de repères pour la modélisation du bassin versant.

V] Analyses des sols

a) Descriptions sur le terrain

L'échantillonnage des sols rouges (février 2007) a lieu pendant la saison sèche. Certains arbres sont toujours verts, mais la plupart de la végétation est sèche. L'échantillonnage des sols noirs a eu lieu en mai 2008, au début de la saison des pluies. Quelques averses ont déjà eu lieu sur le bassin, la végétation est verte (**Figure I3.7**).



Février 2007



Mai 2008

Figure I3.7 : Photographies lors des deux campagnes d'échantillonnages (sols rouges en février 2007 et sols noirs en mai 2008) autour de la retenue d'eau de la plaine de sols noirs.

Les horizons définis sur le terrain seront affinés par la suite avec les analyses des paramètres pédologiques.

1- Les sols rouges

La végétation sur ces solums se compose de graminées en partie sèche. Cinq horizons se distinguent pour WP1 et WP3 (**figures I3.8 et I3.10**). Les observations sont résumées dans les **tableaux I3.6 et I3.7**. Dans les deux cas, les horizons organo-minéraux A de surface se distinguent facilement par leur couleur. Le solum WP3 est plus rouge que WP1 (2.5YR et 5YR respectivement). Sur WP1, vers la profondeur, les oxydes s'organisent en début de concrétionnent. Le dernier horizon observé est bariolé. La surface du solum WP3 est chargée en éléments grossiers. Des minéraux primaires autres que le quartz (micas, feldspaths altérés) se distinguent dès le 3^{ième} horizons. Les deux derniers horizons correspondent au saprolite, dans lequel on reconnaît une structure en plaquette héritée de la roche mère.

Sur le solum WP2, deux horizons en plus du saprolite se distinguent (**Figure I3.9**):

- H1 (0-30cm) : horizon brun organo-minéral.
- H2 (30-90cm) : horizon rouge. 'Stoneline' : présente entre 80-90cm.
- Saprolite (>90cm) : Il s'est développé sur un leuco-gneiss. Il est fissuré le long de la foliation. Les fissures sont plus importantes quand elles sont accompagnées de racines. Elles s'étendent jusqu'à la base de l'affleurement (210cm).

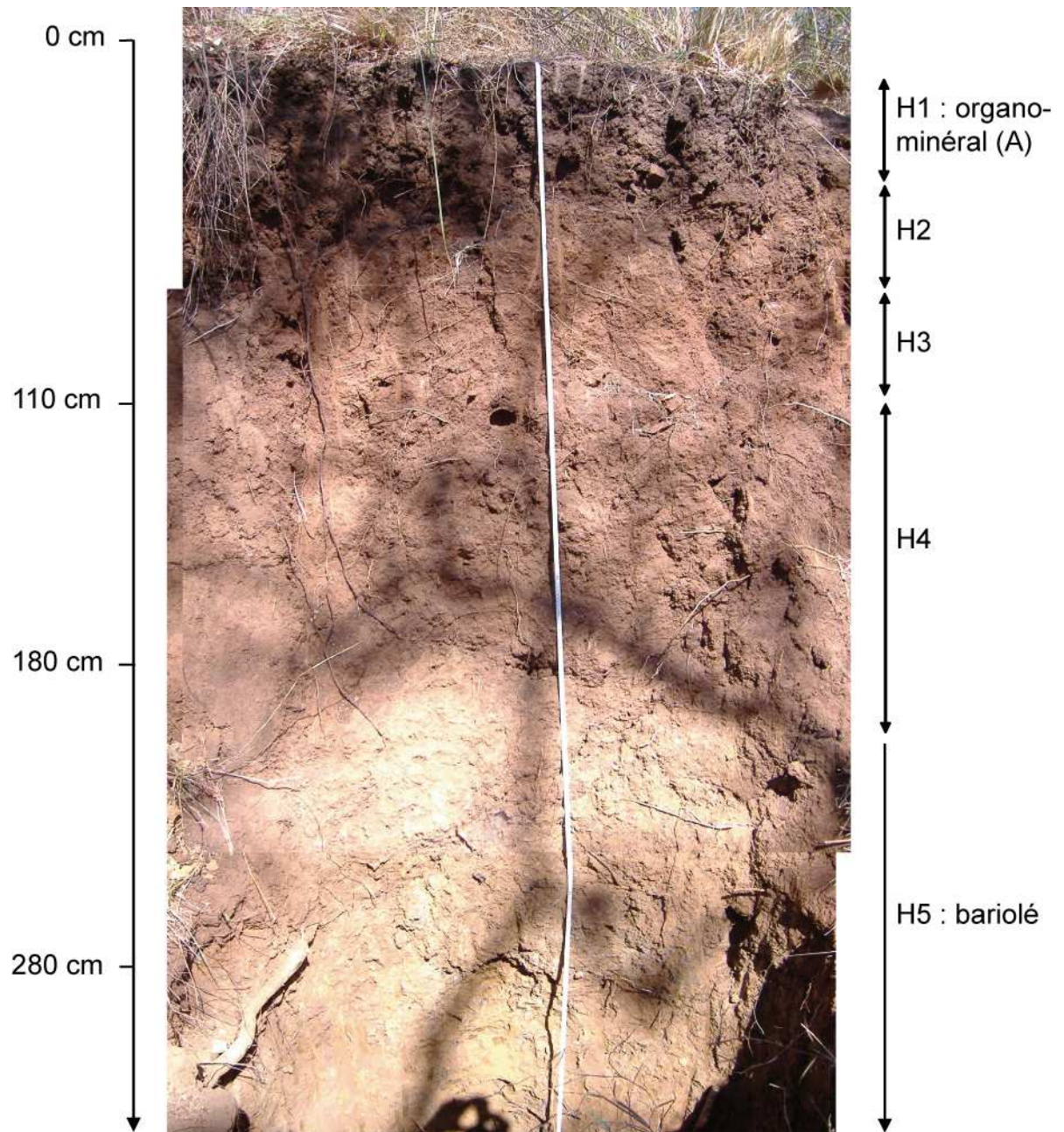


Figure I3.8 : Photographies montées du solum WP1.

Tableau I3.6 : Observations et description du solum WP1

Horizon	Prof. (cm)	M.O.	Structure	Texture	Couleur	Éléments grossiers	Traits pédologiques	Humidité
H1	0-45	racines de graminées, enracinement moyen, vertical et horizontal	Prismatique à polyédrique sub-anguleuse (20 à 50 mm). Sous structure prismatique à polyédrique sub-anguleuse très fine (< 10mm).	A	homogène, entre 7.5YR3/2 et 10YR3/2	Présence de quartz rose ou blancs, de formes très variables, émoussés à anguleux. Certains sont recouverts d'une couche d'oxy-hydroxyde de fer.	présence de petits agrégats d'oxy-hydroxyde de fer (<1mm)	sec
H2	45-80	Racines de graminées. Apparition de racines de végétation arbustive et/ou arbres plus ou moins éparse	Prismatique grossière (>50 mm) à polyédrique sub-anguleuse. Sous structure : prismatique à polyédrique, fine à médium (10 à 50mm).	A	homogène dans la masse mais s'éclaircit vers la profondeur, entre 5YR 3/3 et 5YR 3/2.	Autant que dans H1. Quartz identiques aux précédents, sans couverture d'oxyde de fer apparente.	Il n'y a plus d'oxy-hydroxydes de fer, mais des nodules noirs de manganèse, de 1 à 5 mm plus ou moins sphériques	sec
H3	80-110	Moins dense. Racines restantes plus grosses.	Prismatique grossières (>50 mm) à polyédrique sub-anguleuse. Sous structure : prismatique à polyédrique fine.	A	homogène 5YR3/3	comme H2	comme H2	sec
H4	110-190/200	Enracinement assez important. Grosses racines.	Prismatique moyenne (10-50 mm) à polyédrique sub-anguleuse. Sous structure : prismatique à polyédrique fine à très fine (<10mm)	SA	comme H3	Plus que dans les horizons précédents.	Oxydes de fer en début de concrétionnement. Oxydes de Mn micro-agrégés.	sec
H5	> 200	Enracinement visible, disparate. Racines moyennes.	Polyédrique sub-anguleuse médium (10-50 mm). Sous structure : sub-anguleuse fine à très fine (<10mm)	SA	Horizon bariolé. Gley 10Y5/1 et 5YR5/8	Amas de quartz	Oxydes de Mn en nodulations. Taches et imprégnations plus orange d'oxyde de fer.	frais

M.O. : Matière Organique. A : argileux. SA : sablo-argileux.

Tableau I3.7 : Observations et description du solum WP3.

Horizon	Prof. (cm)	M.O.	Structure	Texture	Couleur	Éléments grossiers	Traits pédologiques	Humidité
H1	0-40	Enracinement fin, très dense.	Polyédrique sub-anguleuse médium (20 à 50 mm). Sous structure : prismatique plus ou moins polyédrique, fine.	SA	homogène 10YR4/2	Chargé en bloc. Très riche en éléments grossiers, certains jusqu'à 20cm (trace d'un ancien filon de quartz).	Début de taches d'oxyhydroxyde de fer. Les quartz du filon sont recouverts d'une pellicule de fer.	très sec
H2	40-70	Enracinement beaucoup moins dense à cause de la granulométrie.	Constituée essentiellement d'éléments grossiers jointifs dans la matrice	AL	matrice 2.5YR4/8	comme H1, toujours dans le filon de quartz	Nodule de Mn mélangés aux quartz (non émoussés).	très sec
H3	70-110	Racines de taille moyenne, plus ou moins abondantes	Polyédriques sub-anguleux de taille médium (20 à 50 mm).	SA	matrice 2.5YR4/8	De toutes tailles. Quartz anguleux, micas visibles de couleurs mordorées. Feldspaths altérés.	moins d'oxydes de Mn	très sec
H4 Saprolite bariolé	110-150	Bioturbation par les termites.	Structure en plaquettes, héritée de la roche. Sous agrégats : sub-anguleux.		rouge 5YR4/6 (matrice), blanc 7YR8/4 (altérite)	comme H3		très sec
H5	> 150	Enracinement très faible	Structure particulière, avec des éléments d'agrégation polyédrique, plus ou moins en plaquettes.	S	7.5YR4/8 pour l'altérite	Nombreux Minéraux primaires altérés, quartz anguleux, micas	Oxydes de fer dans les « fosses », les zones de racines, les schistosités.	sec

M.O. : Matière Organique. SA : sablo-argileux. AL : Limono-argileux. S : Sableux.

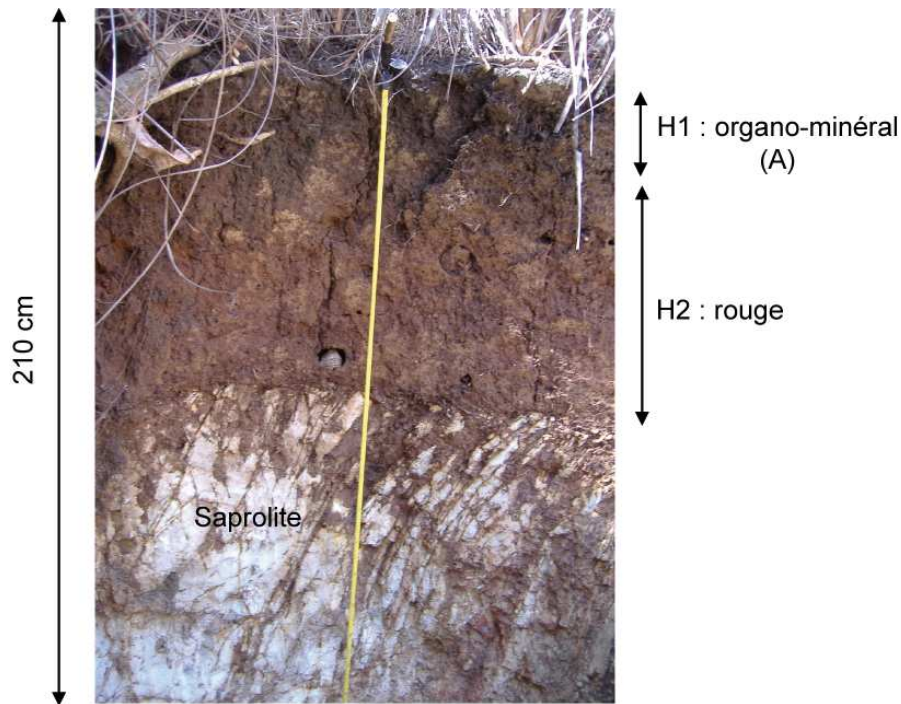


Figure I3.9: Photographie du solum WP2 avec deux horizons et le saprolite. Une chambre à meule de termites se trouve au-dessus du saprolite.

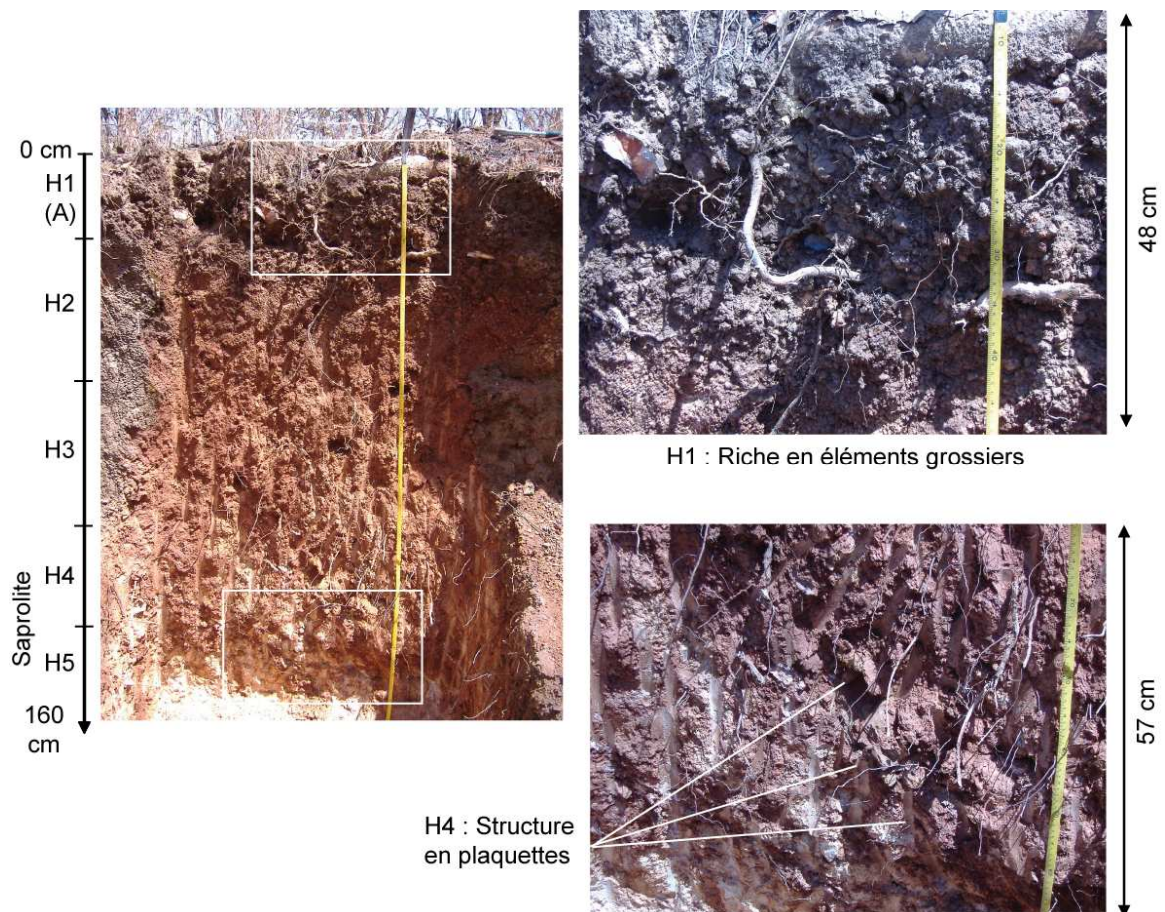


Figure I3.10 : Photographie du solum WP3 entier et zooms sur les horizons H1 et H4 (encadrés blancs sur le solum entier).

b- Les sols noirs

Lors de l'échantillonnage des sols noirs (mai 2008), quelques averses ont déjà eu lieu et les ont humectés. Les fentes de dessiccations (**Figure I3.11**) se sont refermées. Les structures caractéristiques des vertisols sont en partie effacées.

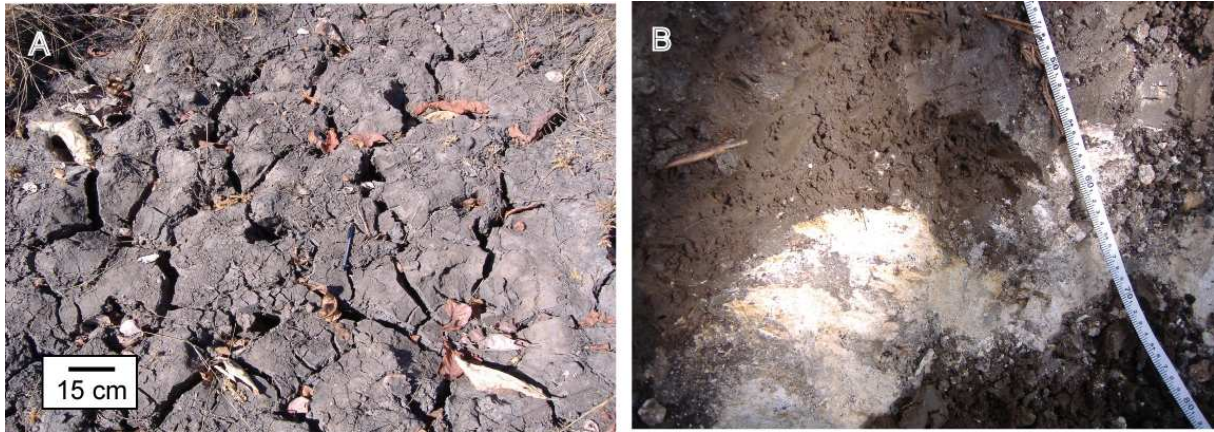


Figure I3.11 : A) Photographie de la surface du sol noir en février 2007 pendant la saison sèche. Les fentes de dessiccation sont larges de plusieurs centimètres. B) Transition nette entre le saprolite blanc, oxydé et pulvérulent et le sol noir (WP4).

Sur le solum WP4 (**tableau I3.8**), peu profond (55 cm), se distinguent deux couleurs. La limite est irrégulière et variable en profondeur (de 20 à 35 cm). Par endroit, un horizon de 10 cm se distingue en surface par sa structure. Ailleurs, il est confondu avec l'horizon H2.

La transition avec le saprolite est nette (**figure I3.11**). Les fractures du saprolites sont comblées par du matériel du sol. Il est pulvérulent et montre des tâches rouille d'oxydation. Des morceaux de saprolite se sont détachés et se retrouvent au sein de la matrice argileuse dans le bas du solum.

Sur le solum WP5, il n'est pas possible de distinguer différents horizons *à priori* par la couleur. La description est donc faite de façon systématique. Seules les profondeurs où se produisent des changements sont signalées (**tableau I3.9**). Les horizons sont distingués *à posteriori*. Par la structure se distinguent essentiellement 3 horizons. Le dernier contient des nodules de carbonates, et bien que présentes sur l'ensemble du profil, les traces d'oxydation sont plus marquées dans cet horizon. Des morceaux de saprolite se retrouvent dans le bas du solum comme pour WP4. Des veines de sables sont présentes à partir de 190cm. Cependant, elles ne correspondent pas à celles décrites par (BARBIERO et al., 2010), qui se formeraient grâce à un phénomène de ferrolyse. Ces solums sont situés sur un versant et non en position de bas fond. Une étude sur les carbonates pédogéniques de Mule Hole est présentée en **annexe III**.

Tableau I3.8 : Observations et description du profil WP4.

Horizon	Prof. (cm)	M.O.	Structure	Texture	Couleur	Éléments grossiers	Traits pédologiques	Humidité
H1	0-10	Enracinement fort. Racines épaisses et vivantes d'arbres, fines racines des herbacées. Présence de vers, insectes et des cavités.	Structure polyédrique à sous structure grumeleuse. Léger et aéré.	AS	homogène entre 2.5YR 2.5/1 et 7.5YR 2.5/1	rares		frais
H2	10-20/35	Comme H1	Structure polyédrique à sous structure polyédrique.	AL	comme H1	Rares quartz blancs		frais
H3	20/35-55	Enracinement moins dense, moins de racines de graminées. M.O. en décomposition.	Polyédrique	A	homogène 2.5YR 3/1	Rares quartz blancs. Morceaux centimétriques de saprolite.	Tâches d'oxydes de fer rouille et un nodule noir de Mn (5 mm).	frais

M.O. : Matière Organique. AS : argilo-sableux. AL : argilo-limoneux. A : argileux.

Tableau I3.9: Observations et description du profil WP5. M.O. : Matière Organique. AL : argileux-limoneux. A : argileux. AS : argilo-sableux.

Horizon	Prof. (cm)	M.O.	Structure	Texture	Couleur	Eléments grossiers et traits pédologiques			Humidité
						Carbonates	Oxydes	Autres	
	0								
H1	10	Enracinement fort par les graminées. Quelques grosses racines d'arbres. Cavités. M.O. en décomposition.	Grumeleuse	AL	7.5YR2.5/1		Taches d'oxydes de fer rouille.		frais
	20		Transition	Teneur en argile augmente					
H2	30			Prismatique					
	40	forte diminution de l'enracinement							
	50								
	60		Structure massive.	A		Apparition de carbonates millimétriques			
H3	70		Apparition de faces lisses et luisantes :						
	80		surface de glissement (slickensides)						
	90		présentes jusqu'en profondeur.						
	100								
	110	uniquement M.O. en décomposition.							
H4	120				10YR3/1	Nodules centimétriques. Il reste les petits.	Nodules de Mn noirs		
	130								
	140								
	150								
H5	160				2.5Y3/1		Augmentation significative des taches d'oxydes de fer.	Morceaux entiers de saprolites. Certains sont recouverts de rouille.	
	170								
	180								
H6	190								
	200			AS			Veines de sables		
	210							humide	

b) Paramètres pédologiques (granulométrie, CEC ...)

Les résultats des analyses sont présentés en **annexe I-B et C**.

1- Les sols rouges

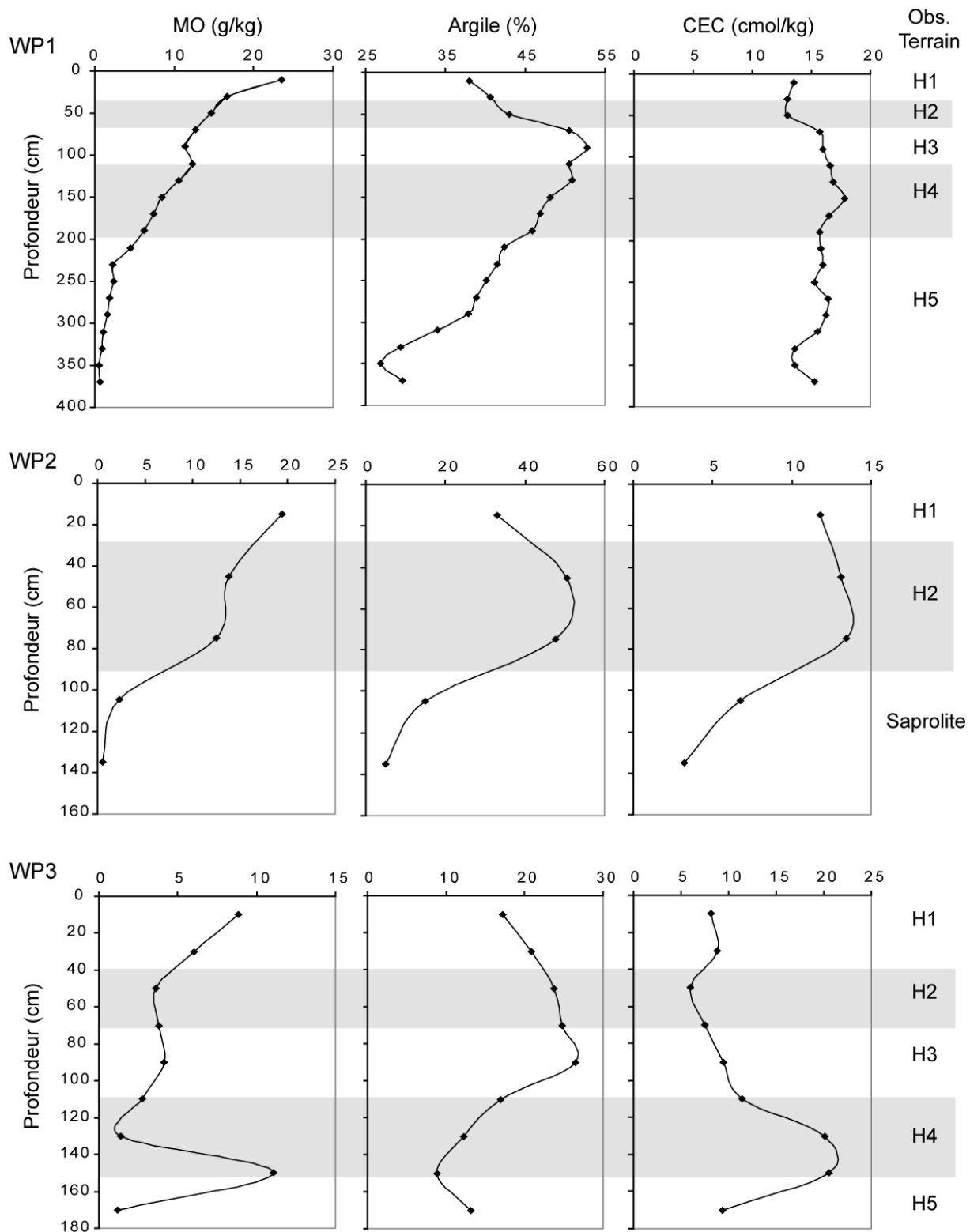
Les sols présentent une granulométrie dominée par les argiles et les sables. Ces derniers sont prépondérants sur le profil WP3. La matière organique (MO) présente des profils classiques, avec environ 20 g/kg en surface pour les deux profils WP1 et WP2. Elle diminue de façon constante jusqu'à 2,25 g/kg à 220-240 cm pour WP1 et 100-120 pour WP2 (**figure I3.12**). Le profil de la MO pour WP3 montre une forte bioturbation due aux termites vers 150 cm. La capacité d'échange cationique (CEC) de WP1 est assez homogène sur le profil, autour de 15 cmol/kg (**figure I3.12**). Sur WP2, la CEC, la teneur en argiles et la MO sont plus importantes sur les 3 échantillons de sols et réduisent fortement dans ceux du saprolite. En revanche sur WP3, la CEC montre plutôt une augmentation avec la profondeur (de 8 à 20 cmol/kg, **figure I3.12**).

Le complexe d'échange est saturé pour l'ensemble des échantillons, à l'exception des échantillons de surface sur WP3 (taux de saturation à 60-70% sur les 40 premiers centimètres) et du saprolite de WP2 (80%). Ce complexe d'échange est occupé majoritairement par Ca^{2+} , puis par Mg^{2+} et K^+ . Le Na^+ n'est présent sur le complexe d'échange de façon significative que dans le saprolite de WP2 (8%). La part de Ca^{2+} diminue vers la profondeur et est plus importante pour les profils WP1 et WP2 que pour WP3 (de 70% à 50-60% de Ca^{2+} sur le complexe d'échange pour WP1 et WP2, de 60 à 40% pour WP3). Inversement, la teneur en Mg^{2+} augmente vers la profondeur (de 20 à 50% pour WP1 et de 25 à 50% pour WP3).

Aucun nodule de carbonate n'a été observé sur les profils de sols rouges. La teneur en calcaire total dépasse rarement la limite de détection (1g/kg), mais elle est tout de même mesurable sur certains échantillons, principalement en surface. Il faut rappeler que l'échantillonnage a eu lieu en fin de saison sèche et cette présence de carbonates est peut-être causée par l'évapotranspiration intense.

La porosité des profils WP1 et WP2 augmente de 25% en profondeur et dans le saprolite, jusqu'à 45% en surface. WP3 présente le même maximum en surface (45%), mais l'activité biologique sur ce profil maintient une porosité importante sur toute la profondeur (35-40%). Le minimum (30%) est observé au niveau de la 'stoneline'.

Figure I3.12 : Profils de la matière organique (MO), de la teneur en argile et de la capacité d'échange cationique (CEC) en regard avec les horizons observés sur le terrain pour les 3 solums rouges.



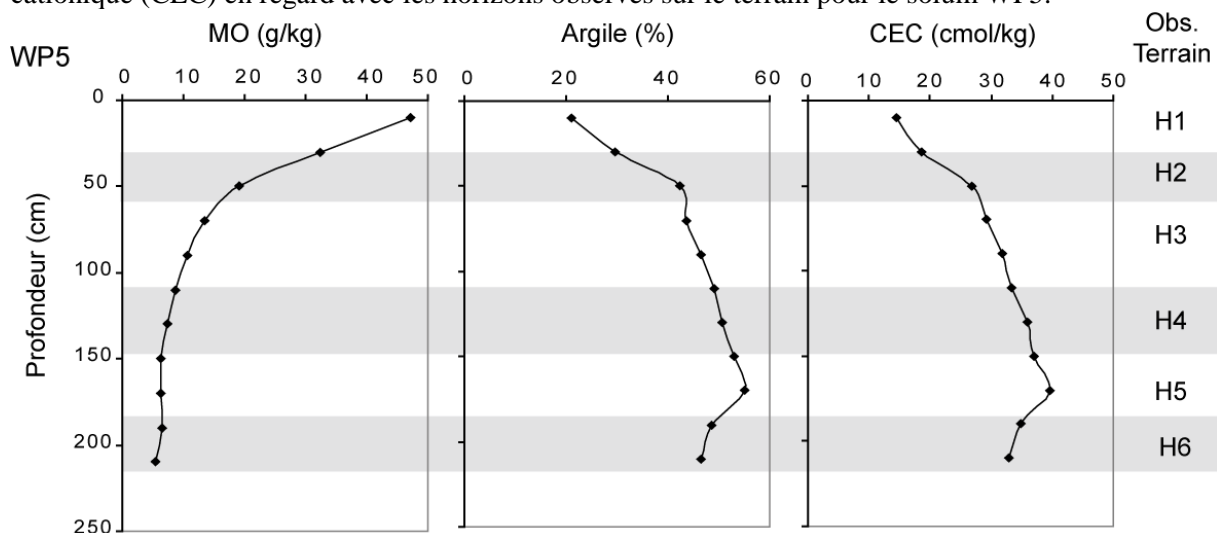
2- Les sols noirs

A la différence des sols rouges, les deux solums de sols noirs présentent une teneur en argile qui, dans l'ensemble, augmente avec la profondeur (**figure I3.13** de 25 à 36% pour WP4 et de 20 à 55% pour WP5). Les horizons de surfaces des sols noirs sont plus riches en MO que ceux des sols rouges (40 et 50g/kg respectivement pour WP4 et WP5). La teneur en MO est encore de 5g/kg à plus de 2m de profondeur sur WP5.

Le solum WP4 présente une capacité d'échange cationique comparable à celle des sols rouges (15/20 cmol/kg). Celle de WP5 est, au contraire, bien plus importante (> 15 cmol/kg) et la teneur en argiles, elle augmente avec la profondeur (**figure I3.13**). Dans les deux cas, le complexe d'échange est saturé. Comme pour les sols rouges, il est dominé par Ca^{2+} , puis Mg^{2+} . Le K^+ et le Na^+ sont très faibles dans les échantillons de sol (< 4%), mais le Na^+ représente 20% des cations échangeables dans le saprolite de WP4. Comme pour les sols rouges, la part de Ca^{2+} est plus importante en surface et diminue vers la profondeur (de 70/65 à 55%). Inversement, la proportion de Mg^{2+} sur les cations échangeables augmente avec la profondeur (de 30 à 40%).

Le calcaire total mesuré est souvent inférieur à la limite de détection pour les sols noirs, alors que des nodules ou amas carbonatés sont observés. La présence des carbonates est donc très localisée et non diffuse dans la masse du sol.

Figure I3.13 : Profils de la matière organique (MO), de la teneur en argile et de la capacité d'échange cationique (CEC) en regard avec les horizons observés sur le terrain pour le solum WP5.



c) Minéralogie

De la séricite a été observée au MEB sur la roche mère et par un pic à 10 Å par DRX. Les DRX ne permettent cependant pas de distinguer la séricite de l'illite. Le terme général « mica » sera donc employé ici.

1- Les sols rouges

Les analyses par diffractométrie des RX pour les échantillons entiers de sols rouges montrent essentiellement la présence de quartz, d'albite et de kaolinite (**tableau I3.10**). L'intensité maximale des pics (001) du quartz et de l'albite diminue vers la surface. Mais celui de l'albite diminue plus vite. En effet, le rapport de l'intensité du pic de quartz sur celui de l'albite est de 12 pour l'échantillon WP1 360-380 cm, et augmente jusqu'à 21. Il varie de 10 à 34 sur WP3 de 170 cm à 30 cm de profondeur. Sur WP2, il varie de 4 dans le saprolite, 15 à 60-90 cm à 20 en surface. Il est de 2 dans l'échantillon de roche mère GNMH. Sur les échantillons de saprolite et 90-120 cm de WP2 et les échantillons profonds de WP3, le pic des micas reste visible, comme dans les échantillons de GNMH. La présence de talc est observée uniquement sur l'échantillon WP3 0-20 cm. Parmi les oxydes de fer, la goethite semble être présente pour les échantillons de WP1 de 80 à 200 cm de profondeur, et dans l'échantillon 300-320 cm.

Le minéral argileux dominant sur tous les échantillons de sol rouge est la kaolinite (**tableau I3.11**). La seconde phase correspond aux smectites. La réflexion sur les lames normales se situant au-delà de 14 Å de distance interréticulaire, il est probable qu'il s'agisse de smectites calciques et/ou magnésiennes. Les micas sont parfois observés, plutôt dans les échantillons profonds. La goethite apparaît dans certains cas. L'échantillon de saprolite de WP2 ne présente pas de smectites mais des micas en forte proportion qui disparaissent progressivement vers la surface au profit des smectites. Sur le solum WP3 la kaolinite reste majoritaire mais en plus des smectites, des argiles interstratifiées illite-smectites apparaissent (distances interréticulaires de 25 Å et 12.5 Å). D'autre part, les échantillons montrent systématiquement soit des micas, soit du talc, soit les deux.

Tableau I3.10 : Récapitulatif des minéraux identifiés par DRX sur les échantillons entiers de sols rouges.

Echantillons	Quartz	Albite	Minéral argileux (7Å)	Muscovite	Goethite	Talc	Minéral à 14Å	Minéral à 12Å
WP1-0-20	XXX	X	X					
WP1-20-40	XXX	X	X					
WP1-40-60	XXX	X	X					
WP1-60-80	XXX	X	X					
WP1-80-100	XXX	X	X		X ?			
WP1-100-120	XXX	X	X		X ?			
WP1-120-140	XXX	X	X		X ?			
WP1-140-160	XXX	X	X		X ?			
WP1-160-180	XXX	X	X		X ?			
WP1-180-200	XXX	X	X		X ?			
WP1-200-220	XXX	X	X					
WP1-220-240	XXX	X	X					
WP1-240-260	XXX	X	X					
WP1-260-280	XXX	X	X					
WP1-280-300	XXX	X	X					
WP1-300-320	XXX	X	X		X ?			
WP1-320-340	XXX	X	X					
WP1-340-360	XXX	X	X					
WP1-360-380	XXX	X	X					
WP2-0-30	XXX	X	X					
WP2-30-60	XXX	X	X					
WP2-60-90	XXX	X	X	X ?				
WP2-90-120	XXX	XX	X	X				
WP2-SAPROLITE	XXX	XX	X	X				
WP3-0-20	XXX	X	X			X		
WP3-20-40	XXX	X	X	X ?				
WP3-40-60	XXX	X	X	X ?				
WP3-60-80	XXX	X	X	X ?				X ?
WP3-80-100	XXX	X	X	X				X ?
WP3-100-120	XXX	X	X	X				X ?
WP3-120-140	XXX	X	X	X			X ?	X
WP3-140-160	XXX	X	X	X			X ?	X
WP3-160-180	XXX	X	X	X			X ?	X

XXX et XX : phases majeures (réflexion maximale décroissante). X : phase mineure. X ? : phase mineure dont la réflexion principale est de très faible intensité.

Tableau I3.11 : Récapitulatif des minéraux identifiés par DRX sur les lames d'argiles pour les échantillons de sols rouges.

Echantillons	Kaolinite	Smectite Ca/Mg	Interstratifié Illite-Sm	Mica	Talc	Goethite	Gibbsite	Quartz
WP1-0-20	XXX	X						XX
WP1-20-40	XXX	X						XX
WP1-40-60	XXX	X				X		XX
WP1-60-80	XXX	X				X ?		XX
WP1-80-100	XXX	X						XX
WP1-100-120	XXX	X ?						XX
WP1-120-140	XXX	X		X		X ?		X
WP1-140-160	XXX	X		X ?				X
WP1-160-180	XXX	X		X ?				XX
WP1-180-200	XXX	X		X ?				X
WP1-200-220	XXX	X		X ?				X
WP1-220-240	XXX	X						XX
WP1-240-260	XXX	X ?		X ?				X
WP1-260-280	XXX	XX		X ?		X ?		X
WP1-280-300	XXX	X		X ?		X ?		X
WP1-300-320	XXX	XX		X		X ?		X
WP1-320-340	XXX	XX		X		X ?		X
WP1-340-360	XXX	XX		X		X ?		X
WP1-360-380	XXX	XX						
WP2-0-30	XXX	X				X ?		X
WP2-30-60	XXX	X				X ?		X
WP2-60-90	XXX	X		X		X ?		X
WP2-90-120	XXX	X		XX		X ?	X	X
WP2-SAPROLITE	XXX			XXX		X		XX
WP3-0-20	XXX			X	X	X ?		X
WP3-20-40	XXX	X ?		X	X	X		X
WP3-40-60	XXX	X ?		X	X ?			X
WP3-60-80	XXX	X ?			X ?			X
WP3-80-100	XXX	X	X	X		X ?		X
WP3-100-120	XXX	X	X	X ?	X	X ?		X
WP3-120-140	XXX	XX	XX		X	X ?		X
WP3-140-160	XXX	XX	XX	X	X			X
WP3-160-180	XXX	XX	XX	X	X	X		X

XXX et XX : phases majeures (réflexion maximale décroissante). X : phase mineure. X ? : phase mineure dont la réflexion principale est de très faible intensité.

2- Les sols noirs

Tous les échantillons entiers de sol noir (**tableau I3.12**) présentent des diffractogrammes similaires. Comme pour les sols rouges, ils sont dominés par les réflexions du quartz et de l'albite. Sur WP4, la réflexion principale de l'albite diminue entre le sapolite et les échantillons de sol. Il reste une réflexion vers 7 Å qui correspond à un minéral argileux.

L'argile majoritaire sur les sols noirs est la smectite, magnésienne ou calcique (**tableau I3.12**). La deuxième phase est la kaolinite. Sur de nombreux échantillons, notamment sur WP5, les diffractogrammes montrent également la présence de talc.

Tableau I3.12 : Récapitulatif des minéraux identifiés par DRX sur les échantillons de sols noirs.

Echantillons	Echantillons entiers			Lames d'argiles					
	Quartz	Albite	Minéral argileux (7Å)	Kaolinite	Smectite Ca/Mg	Talc	Goethite	Gibbsite	Quartz
WP4 0-20	XXX	X	X	X	XXX		X ?		X
WP4 20-40	XXX	X	X	X	XXX	X ?	X ?	X ?	X
WP4 40-60	XXX	X	X	X	XXX		X ?	X ?	X
WP4 SAPROLITE	XXX	XX	X	X	X				X
WP5 0-20	XXX	X	X	X	XX	X			X
WP5 20-40	XXX	X	X	X	XX	X			X
WP5 40-60	XXX	X	X	X	XXX	X ?			X
WP5 60-80	XXX	X	X	X	XXX				X
WP5 80-100	XXX	X	X	X	XXX	X			X
WP5 100-120	XXX	X	X	X	XXX	X		X ?	X
WP5 120-140	XXX	X	X	X	XXX	X	X		X
WP5 140-160	XXX	X	X	X	XXX	X			X
WP5 160-180	XXX	X	X	X	XXX	X			X
WP5 180-200	XXX	X	X	X	XXX	X			X
WP5 200-220	XXX	X	X	X	XXX	X			X

XXX et XX : phases majeures (réflexion maximale décroissante). X : phase mineure. X ? : phase mineure dont la réflexion principale est de très faible intensité.

d) Compositions chimiques et indices d'altération

Les compositions multi-élémentaires et les indices d'altération sont présentés en **annexe I-D**.

1- Les éléments majeurs

La concentration en SiO₂ des solums rouges va de 64 à 79 % massique, les solums noirs de 63 à 73% massique. Les deux sapolites (WP2 et WP4) sont à 75%, alors que GNMH est à 70,5%. La gamme des concentrations de Al₂O₃ est de 6 à 16% et de 9 à 14%

respectivement pour les solums rouges et noirs. Les saprolites et GNMH sont entre 14 et 15%. Les teneurs en Fe_2O_3 varient respectivement de 4 à 8,5% et de 2,9 à 5,5% pour les solums rouges et noirs. Les saprolites montrent des teneurs de 1,5 et 0,8% respectivement pour WP2 et WP4, et pour rappel dans GNMH elle est de 2%. Le MgO présente une gamme de concentrations allant de 0,4 à 3,9% et de 0,6 à 1,7% dans les solums rouges et noirs. Elle est de 0,6% dans le saprolite de WP2 et de 0,05% pour celui de WP4 (0,7% dans GNMH).

Respectivement pour CaO, Na₂O et K₂O, les teneurs minimales dans les solums rouges sont de 0,2, 0,2 et 0,4% massique. Les teneurs maximales sont de 0,75, 2,2 et 1,6% massique. Dans les solums noirs, ces concentrations varient de 1 à 3% massique pour CaO, 1,3 à 1,8% pour Na₂O et 0,5 à 1,1% pour K₂O. Leurs concentrations respectives dans le saprolite de WP2, le saprolite de WP4 et GNMH sont de (i) 0,2, 1,8 et 2,7% massique pour CaO (ii) 3,3, 5,5 et 5,1% massique pour Na₂O (iii) 2,1, 1,1 et 1,3% massique pour K₂O.

2- Les indices d'altération : CIA et WIP

L'évolution du WIP sur WP1 est régulière, de 1600 en profondeur à 1000 en surface (**figure I3.14**). Le CIA varie lui de 80 à 89 de 360-380 cm à 80-100 cm, puis ré-augmente à 85 de 0 à 20cm. Sur WP2, les échantillons de surface montrent le même WIP que ceux de WP1. Leur CIA va de 89 à 85. Les échantillons 90-120 et le saprolite présentent des indices d'altération qui se rapprochent de ceux du gneiss (GNMH). Ils sont respectivement de 2600 et 3600 pour le WIP et de 80 et 72 pour le CIA. Le CIA sur WP3 augmente de 82 à 92 du bas du profil à 40-60cm, puis redescend à 84 en surface. Le WIP montre la même inflexion à 40-60cm. Il diminue de 1700 à 570 puis remonte à 770 en surface.

Pour les solums noirs, le WIP est globalement plus élevé et le CIA plus faible que pour les solums rouges. Sur WP5, le WIP diminue de 1850 à 1550 du bas du profil à 40-60cm, puis remonte à 1780. Le CIA est de 77 dans le bas du profil, de 80 sur des profondeurs de 180 à 40 cm, puis descend à 70 en surface. La forte diminution du CIA entre 120 et 140 cm (CIA de 74) est due à la présence de calcaire dans cet échantillon (**annexe I-C**). Les trois échantillons de sol de WP4 évoluent comme les 3 échantillons de surface de WP5. Les indices d'altération du saprolite de WP4 sont très proches de ceux de GNMH (4300 de WIP et 63 de CIA pur le saprolite).

Les solums rouges et WP5 montrent donc des indices d'altération croissants des échantillons profonds jusqu'à 60 cm sur WP1, 20cm sur WP2, 40 cm sur WP3 et WP5. En surface, les indices expriment des altérations moins intenses. Sur WP4, au regard des indices d'altération, l'échantillon le plus altéré serait celui situé juste au-dessus du saprolite.

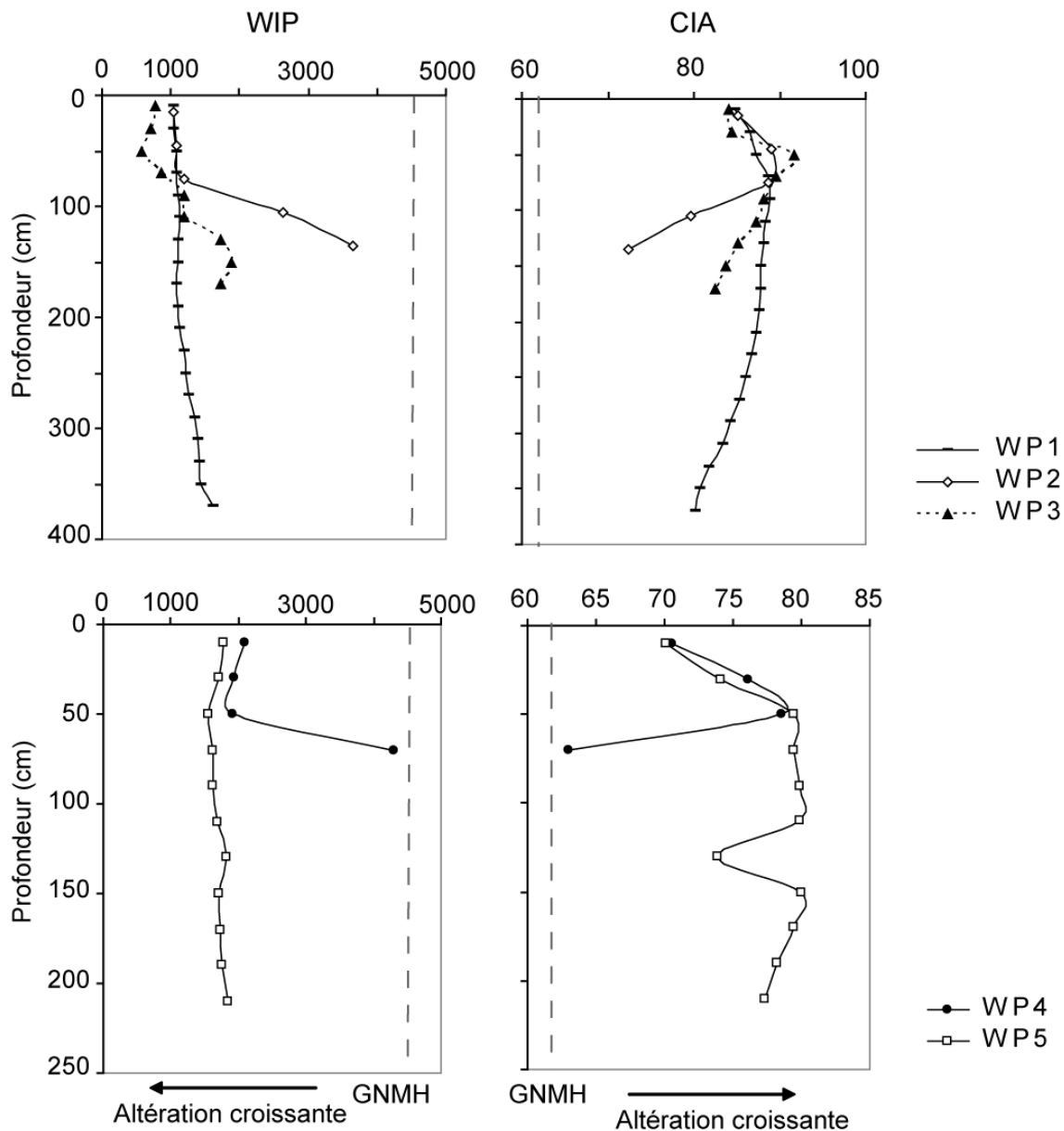


Figure 13.14 : Profils des indices d'altération WIP et CIA sur les 5 solums étudiés

VI] Etat des sols

a) Nature des sols ; définition des horizons

Pour réaliser une classification précise des sols, d'autres paramètres auraient dus être mesurés, comme par exemple les formes de fer libre. Ce n'était pas l'objectif principal de cette étude.

1- Solum rouge : WP1

Sous l'horizon organo-minéral A (H1 : 0-45cm) se trouvent les horizons « rouges », H2 à H4 (Tableau I3.6). Ils présentent une augmentation de la teneur en argile (40% dans

l'horizon A, 50% dans H3 et 48% dans H4, H2 fait la transition). Néanmoins l'absence d'horizon de perte et la coloration rouge (5YR) et la présence d'argiles 2/1 indiquent des horizons fersiallitiques (AFES, 1995). Le *chroma* un peu faible (3, habituellement > 3.5) et la présence de différents agrégats et nodules de fer ou de manganèse ne sont pas caractéristiques de fersialsols. La capacité d'échange est faible (15 cmol/kg de sol en moyenne). Tous les horizons sont saturés. Les 3 horizons rouges seraient donc (i) H2 : transition (ii) H3 et H4 : FSt (FSt1 et FSt2).

Au-delà de 200 cm, le changement de couleur est prononcé en H5, l'horizon devient bariolé (rouge jaunâtre 5YR5/8 et gley 1 10Y5/1). Ce changement d'horizon (entre 200 et 240 cm) est aussi marqué par une baisse dans la teneur en matière organique et en argiles (**annexe I-B, figure I3.12**). Néanmoins, la teneur en argile marque une autre limite à 300cm de profondeur. Ce H5 doit donc être divisé en deux. Le concrétionnement des oxydes débuté dans les horizons précédents est plus marqué dans le H5. La teneur en smectites dans les argiles semble plus importante d'après les diffractogrammes des lames d'argiles. En descendant dans le solum, les indices WIP et CIA montrent une altération de moins en moins intense, se rapprochant sans atteindre les valeurs du saprolite de WP2. Il semblerait que dans le fond du solum WP1 le saprolite soit proche, mais l'horizon H5 n'en fait pas partie. Le H5 semble être un FSg (FSg1 et FSg2).

Le solum WP1 serait donc un **fersialsol éluvique** avec une succession d'horizons : A / transition / FSt (1 et 2) / FSg (1 et 2).

Dans le référentiel de la WRB (FAO-ISRIC-ISSS, 1998), le solum WP1 correspond à un **Chromic Luvisol**.

2- Solum rouge : WP2

Le solum WP2 est moins profond que le WP1 mais présente les mêmes caractéristiques, sans la présence de l'horizon bariolé FSg. C'est un **fersialsol éluvique** où se succèdent les horizons A, FSt puis le saprolite C.

3- Solum rouge : WP3

Le solum WP3 (**tableau I3.7, figure I3.12**) montre des caractéristiques similaires à WP1 : (i) augmentation de la teneur en argiles en H2 et H3 par rapport à H1 (de 17 à 27% d'argiles, soit une augmentation de 60% de la teneur en argiles) (ii) augmentation de la teneur en smectites vers la profondeur (iii) présence de taches et nodules d'oxydes sur toute la profondeur du solum.

Les principales différences sont : (i) la couleur plus rouge (2.5YR sur WP3, 5YR sur WP1) (ii) les éléments grossiers très nombreux en surface (iii) la présence de nombreux minéraux primaires reconnaissables à partir de H3 (iv) le complexe d'échange désaturé en surface et (v) la présence du saprolite bariolé (structure en plaquette héritée de la roche).

La succession d'horizon de WP3 est donc la suivante : A / FSt (1 et 2) / C (1 et 2).

Il s'agit toujours d'un **fersialsol éluvique**. Mais le caractère illuvial des argiles est plus marqué que dans WP1 par une très forte augmentation de la teneur en argile et la désaturation du complexe d'échange dans l'horizon A.

4- Solum noir : WP5

D'après les structures observées sur le solum, il y aurait trois principaux horizons (H1, organo-minéral grumeleux, H2 prismatique et au-delà, de H3 à H6, avec une structure massive et des faces de glissement, **tableau I3.9**). Ces faces de glissements sont caractéristiques d'un horizon vertique V du référentiel pédologique. L'horizon supérieur, présentant une structure prismatique (H2) correspond à l'horizon SV (**figure I3.13**).

Par sa position en plaine en bas de versant, ce vertisol peut faire penser à un topovertilsol (AFES, 1995). Néanmoins, la teneur en argile est faible en surface pour un vertisol (20 à 30%). C'est un indice d'état de déséquilibre du sol. Donc, plutôt qu'un topovertilsol, il s'agirait plus vraisemblablement d'un **paravertisol haplique** (AFES, 1995).

Les horizons V et SV sont saturés et présentent un rapport Ca^{2+}/Mg^{2+} compris entre 1 et 2. Le sol est donc **magnésique**. De plus, les faibles *chroma* et *value* des horizons permettent de qualifier le sol de **mélanisé**.

Bien que des amas ou nodules carbonatés soient présents dans l'horizon V, il ne peut pas être qualifié de carbonaté ni calcarique car (i) la teneur calcaire est inférieure à 5% (ii) il n'y a pas de vrai horizon calcarique ou carbonaté en-dessous, même si la taille des nodules augmente vers la profondeur.

Les horizons H5 et H6 sont particuliers car ils conservent les faces de glissement de l'horizon V, mais des morceaux de saprolite puis des veines de sables sont présentes (**figure I3.13**, légère diminution de la teneur en argiles). Les indices d'altération dans le bas du solum WP5 sont loin de ceux du saprolite de WP4. L'horizon V (de H3 à H6) devrait donc être séparé en 4 sous horizons (de V1 à V4).

La succession des horizons de ce paravertisol haplique est donc : A / SV / V (1 à 4).

Dans la classification de la (FAO-ISRIC-ISSS, 1998), la présence d'un horizon vertique suffit à définir ce sol comme **vertisol**. Les qualificatifs que l'on peut attribuer à ce solum sont (i) **grumique**, pour la structure de l'horizon de surface (ii) **pellique**, pour sa couleur sombre et (iii) **eutrique**, car il est saturé sur toute sa profondeur.

5- Solum noir : WP4

Ce solum présente deux horizons principaux (i) en surface, le A riche en matière organique (H1, **tableau I3.8**) et (ii) un horizon divisé en deux sous-horizons, marqué la présence de morceaux de sapolite dans le sous horizon le plus profond.

Bien que riche en smectites, ce solum ne présente pas d'horizon vertique V du référentiel pédologique. Compte tenu de sa faible épaisseur, il fait penser à un leptismectisol (Av / SV/ C). Néanmoins, comme pour WP5, sa teneur en argile est trop faible, de 25% en surface à 36% avant le sapolite, alors que 40% sont nécessaires dans le référentiel. L'accumulation d'argile est nette au regard de la granulométrie, mais aucune trace de lessivage n'a été identifiée. Il n'y a pas d'horizon de perte. Ce solum ne peut pas être classé parmi les luvisols. Le second horizon est alors un horizon structural S. Le sol ne s'est pas mis en place à partir d'une roche mère carbonatée. Il est donc à rattacher aux Brunisols. Le complexe d'échange est saturé. Ce sol est donc probablement un **intergrade entre un leptismectisol et un brunisol saturé vertique**, avec pour succession d'horizons : A / S (1 et 2) / C.

Pour la (FAO-ISRIC-ISSS, 1998), le sol peut se définir comme un **intergrade entre le leptic luvisol et le vertisol**.

b) Cations échangeables / Teneurs totales

Le pourcentage des cations dans la fraction échangeable par rapport à la teneur totale dans les échantillons est calculé.

Le K⁺ échangeable représente sur l'ensemble des échantillons entre 0 et 6% du K total. Bien que ces concentrations soient faibles, cela signifie qu'il reste dans les solums un mica porteur de K. La biotite disparaît dans les premiers stades de l'altération. La séricite et/ou l'illite seraient les seuls porteurs de K dans les sols. De même, le Na⁺ échangeable représente sur l'ensemble des échantillons entre 0 et 4% du Na total. Le porteur majoritaire est l'albite, qui est présente jusqu'au sommet des profils.

Le Ca^{2+} échangeable représente : (i) entre 60% et 100% Ca total des échantillons des solums rouges, 44% dans le saprolite de WP2 (ii) moins de 1% dans le saprolite et 50% dans les échantillons de sol de WP4 ; de 80% à 30% sur WP5.

Il n'existe pas de corrélation entre le Ca échangeable et la teneur totale en Ca des échantillons. Pour un Ca total à peu près constant sur les solums WP1, WP3 et WP5 (exemple avec WP1, **Figure I3.15**), la teneur en Ca^{2+} échangeable est fortement variable. Il y aurait donc le même stock de Ca dans tous les échantillons de sols, dont une part variable serait échangeable ou prise dans un minéral. Ces résultats sont cohérents avec une précipitation saisonnière de carbonate déterminée par la mesure de faibles teneurs en calcaire ponctuelles sur les profils rouges et la présence de carbonates observée sur WP5. Cette précipitation de carbonates soustrairait du Ca^{2+} au complexe d'échange.

Pour finir, le Mg^{2+} échangeable représente de 4 à 42% du Mg total sur l'ensemble des échantillons. Contrairement au Ca, il existe une corrélation entre le Mg^{2+} échangeable et le Mg total de tous les échantillons de sols des cinq solums (**Figure I3.15**). Les saprolites ne fonctionnent pas dans cette relation. Il y a donc dans les sols un minéral porteur de Mg qui a un contrôle sur la CEC. Il s'agit probablement des smectites.

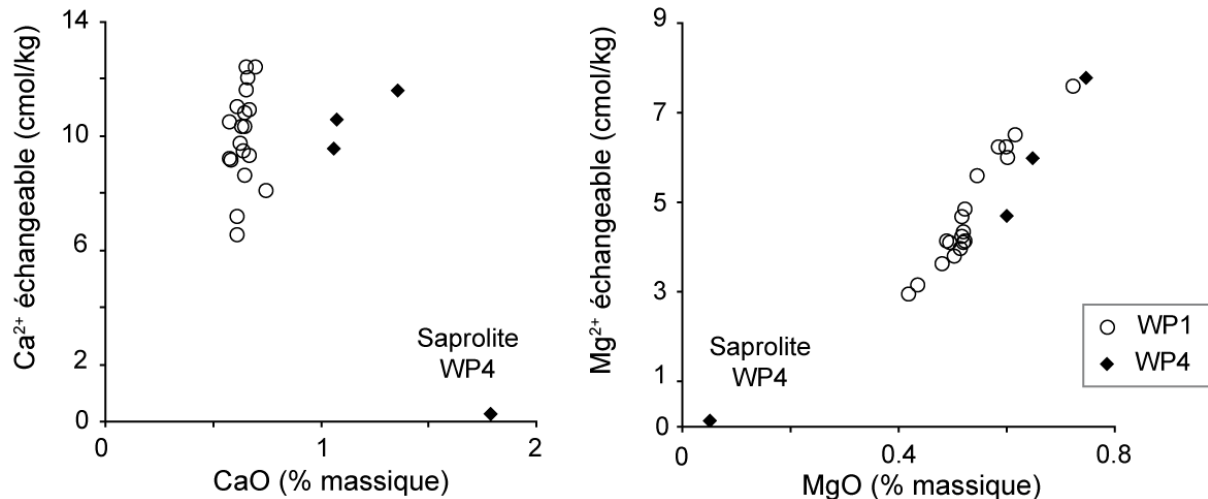


Figure I3.15 : Cations échangeables (Ca^{2+} et Mg^{2+}) en fonction des teneurs totales dans les échantillons de WP1 (solum rouge) et WP4 (solum noir).

c) Processus pédogénétiques

(BOURGEON, 1992) a étudié l'altération profonde des micas et des feldspaths sur les sols rouges mis en place à partir du gneiss. Les micas produisent des minéraux à 7Å désordonnés, des micas résiduels (ou illite de transformation) et une grande quantité d'interstratifiés illite/smectites. Les feldspaths s'altèrent en kaolinite bien cristallisée. La

bisiallisation est donc importante à la base des profils (illite et interstratifiés illite/smectites). Dans le haut des profils, la monosiallisation tend à devenir exclusive. L'altération des micas en interstratifiés gonflants peut faire éclater la roche, ce qui expliquerait sa fissuration qui précéderait l'altération des feldspaths.

Les processus décrits sont cohérents avec les observations minéralogiques réalisées. Des argiles interstratifiées sont abondantes sur WP3, alors que de nombreux minéraux primaires sont encore présents dans le solum. La présence de mica s'observe dans les échantillons profonds des sols. Kaolinite et smectites sont les minéraux majoritaires, mais la kaolinite tend à être de plus en plus importante vers la surface.

La majeure différence observée est que pour (BOURGEON, 1992), la séricitisation des feldspaths serait un processus d'altération supergène, suivie immédiatement par la kaolinitisation. Les observations microscopiques réalisées sur les lames de gneiss suggèrent aussi une origine hydrothermale à ces minéraux.

VII] Choix des paramètres pour la modélisation géochimique du bassin versant

Pour la modélisation du bassin versant, il est nécessaire d'utiliser des données qui représentent au mieux l'ensemble du bassin versant. Prendre en compte dans un modèle la variabilité inhérente au milieu naturel de façon exhaustive n'est pas possible. L'objectif est alors de hiérarchiser les informations et données pour représenter de façon juste en quelques paramètres la diversité du milieu naturel. Des données de BRAUN et al. (2009) qui ont fait une étude intensive des roches et sols rouges du bassin versant et BARBIERO et al. (2007), qui présentent des cartes géologiques et pédologiques du bassin seront utilisées en plus des données de cette étude. Cette partie vise donc à faire un tri et un choix parmi les nombreuses données disponibles.

a) Les dimensions du bassin versant

Le bassin versant fait 4,1 km² et serait recouvert à 12% par des sols noirs, soit 0,492 km² de sol noir et 3,608 km² de sol rouge (BARBIERO et al., 2007). La roche mère fraîche serait surmontée de 15 m de saprolite et 2m en moyenne de sol. Ces dimensions seront conservées pour la modélisation (BRAUN et al., 2009).

b) Minéralogie de la roche mère et du saprolite

La roche mère utilisée pour la modélisation du bassin versant sera le gneiss. En effet, d'après (BARBIERO et al., 2007), le gneiss péninsulaire couvre 83% du bassin versant. Les 17% restant sont constitués par des passées amphibolitiques mélangées à du gneiss. De plus, les amphibolites ont subi différents degrés d'altération hydrothermale, ce qui complique l'estimation de leur composition minéralogique. Par exemple, sur l'échantillon analysé de BH6, le talc est le minéral majoritaire, alors que pour BRAUN et al. (2009), ce serait la hornblende et la labradorite. Cette dernière n'a pas été observée. La présence des passées amphibolitiques sera prise en compte en incluant 5% volumique de hornblende dans la minéralogie du gneiss. La composition chimique des minéraux utilisée est celle présentée dans le **tableau I3.3**, sauf pour les plagioclases (An_{9,4}).

Dans le saprolite du gneiss, BRAUN et al. (2009) estiment les proportions de minéraux altérés. La perte de biotite, transformée en smectite ou smectite/kaolinite interstratifiées (BOURGEON and LARQUE, 1992), est évaluée à 26% au minimum. Les plagioclases sont peu altérés dans le saprolite, avec moins 18% par rapport à la roche fraîche ; de même pour l'apatite, avec moins 17%. Comme pour la séricite, la proportion de quartz est stable dans le saprolite. L'accumulation de carbonates secondaires est possible. La minéralogie du saprolite prendra donc en compte ces informations.

c) Les sols

Les deux couvertures (sol rouge / sol noir) seront donc distinguées dans la modélisation. Parmi les solums étudiés, WP1 et WP5 seront privilégiés car ils sont bien développés, contrairement à WP2 et WP4. WP3, en haut de versant, représente un cas particulier des sols du bassin.

Les sols vont être divisés en 3 horizons. Il y aura (i) un horizon de surface (le plus altéré) A, (ii) un horizon B, qui représentera l'horizon FSt des sols rouges et les horizons SV/V (1 et 2) de WP5 et (iii) un horizon de transition vers le saprolite BC, qui représentera FSg de WP1 (pour lequel les indices d'altération montrent que les échantillons profonds sont proches du saprolite) et V (3 et 4) de WP5, dans lequel des morceaux de saprolites et du sable sont observés. La hauteur des horizons sera ramenée de façon proportionnelle à des solums de 2m.

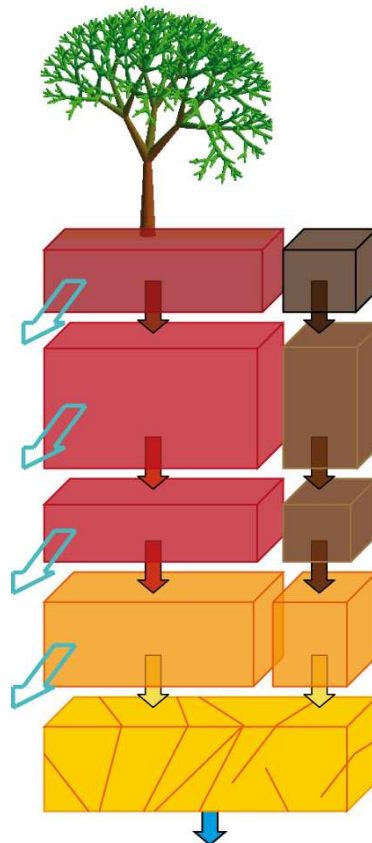
Pour les différentes données pédologiques nécessaires sur ces horizons (par exemple C organique, granulométrie, CEC), des moyennes seront effectuées sur les 3 horizons A/B/BC définis sur les solums WP1 et WP5.

BRAUN et al. (2009) évaluent à au moins 90% la perte des plagioclases dans les sols rouges. Cette perte de plagioclase va être appliquée aux sols rouges et noirs jusque dans l'horizon A. Il n'y a plus de biotite, mais un peu de séricite devrait résister dans les solums. Le mica observé jusque dans les horizons B sera considéré comme étant de la séricite. La présence de talc (solum WP3 et bas du solum WP5) sera négligée. La minéralogie des horizons BC sera un mélange entre celle de l'horizon B et le saprolite. Tous les minéraux primaires seront donc présents dans cet horizon, même en très faible proportion.

Des carbonates seront inclus dans les sols noirs, mais pas dans les sols rouges pour lesquels le calcaire mesuré correspondrait à une précipitation saisonnière en condition de forte sécheresse. Dans les sols noirs, la proportion de kaolinite dans les argiles sera plus importante dans l'horizon A, pour représenter les processus d'altération actuel des sols noirs. Dans les sols rouges, des smectites seront présentes uniquement dans les horizons B et BC, car la monosiallisation est le processus majoritaire en surface des solums.

Deuxième partie

MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L'ALTERATION SUR LE BASSIN VERSANT DE MULE HOLE



CHAPITRE II-1

MODELISATION GEOCHIMIQUE

AVEC WITCH

CHAPITRE II-1

MODELISATION GEOCHIMIQUE AVEC WITCH

I] Pourquoi faire de la modélisation ?

Les processus d'altération sont régis par de nombreux paramètres qui présentent une grande variabilité spatiale et temporelle. Parmi ces paramètres, le climat, la géologie, la végétation, la topographie, l'érosion physique et les activités anthropiques jouent un rôle majeur (DESSERT et al., 2003; DREVER, 1994; DUNNE, 1978; GAILLARDET et al., 1999; GISLASON et al., 2009; KUMP et al., 2000; MILLOT et al., 2002; OLIVA et al., 2003; RAYMO and RUDDIMAN, 1992; RIEBE et al., 2001b; STALLARD, 1995b; WHITE and BLUM, 1995). De plus, des rétroactions existent entre ces différents paramètres et rendent le système encore plus complexe.

Un modèle peut être utilisé à plusieurs fins. Tout d'abord, il permet de tester en une seule expérience (une seule simulation) les interactions entre de nombreux processus. Ensuite, il permet de décomposer un système complexe, car il est possible d'isoler certains facteurs. Enfin, un modèle permet d'explorer le comportement des systèmes dans le passé. Quand un modèle reproduit les phénomènes passés et présents, il permet la compréhension de ces phénomènes. Alors il devient possible de prédire le comportement des systèmes dans le futur.

II] Les modèles d'altération

Seuls les modèles d'altération numériques et mécanistiques vont être pris en compte (« *process-based* »). De nombreux modèles thermo-cinétique couplés ou non avec le transport des espèces chimiques existent. On peut citer par exemple KINDIS (MADE et al., 1994) et sa version couplée avec un schéma de transport KIRMAT (GERARD et al., 1996), PHREEQC (PARKHURST and APPELO, 1999), CrunchFlow (STEEFEL, 2001; STEEFEL and YABUSAKI, 1996) ou MIN3P (MAYER et al., 2002). Leur compétence est essentiellement axée sur des processus aux échelles spatiales réduites (de l'ordre du cm), comme la dissolution et la précipitation des phases minérales, les réactions acido-basiques et d'oxydoréduction, la complexation et les échanges d'ions.

Le dimensionnement de ces codes et le traitement à une dimension du transport (jusqu'à trois dimensions pour MIN3P) les rendent particulièrement bien adaptés à la modélisation des

processus à l'œuvre lors d'expérimentation en laboratoire. Ils sont aussi très largement utilisés dans les études sur les fluides géothermaux et, de façon générale, dans les domaines de gestion et protection de l'environnement (chimie naturelle et acidification ou salinisation des aquifères, transfert de contaminants et réhabilitation des nappes, stockage des déchets radioactifs et résistance des barrières géologiques; drainages acides miniers...). Ce sont donc majoritairement les calculs de spéciation qui intéressent les auteurs.

En revanche, leur utilisation est beaucoup moins fréquente pour les études des processus d'altération en milieu naturel. L'altération d'un granite a été étudiée avec KINDIS (PROBST et al., 2000), ainsi que la composition chimique d'un ruisseau par une modélisation inverse avec PHREEQC (LECOMTE et al., 2005). CrunchFlow a aussi été récemment utilisé sur des questions du contrôle des taux d'altération dans un profil de sol et l'étude du rôle des phases minérales argileuses (MAHER et al., 2009).

Les problèmes d'acidification des sols, des eaux de surface et des écosystèmes liés aux dépôts atmosphériques ont été un important moteur dans le développement de modèles. Néanmoins peu d'entre eux prennent en compte les phénomènes d'altération des minéraux. Le couplage de PHREEQC avec le modèle d'écosystème DAYCENT (PARTON et al., 1997) permet la modélisation de la production primaire, la dynamique de la matière organique du sol, les échanges de cations, l'altération des minéraux et la composition chimique du ruisseau et des solutions de sol (modèle Day-cent-Chem, HARTMAN et al., 2007). Cependant, la cinétique des processus d'altération n'est pas prise en compte et la dissolution des minéraux est limitée par le taux de dénudation journalier moyen imposé dans le modèle.

Un modèle d'altération complet et adapté à l'échelle d'un bassin versant est SAFE (SVERDRUP and WARFVINGE, 1995; WARFVINGE et al., 1993), version dynamique du modèle biogéochimique PROFILE (SVERDRUP and WARFVINGE, 1993; WARFVINGE and SVERDRUP, 1992). Ces modèles ont été développés à l'origine pour étudier les effets des pluies acides sur les sols et les eaux souterraines et pour déterminer la charge critique acide sur un écosystème. Le modèle PROFILE calcule la composition chimique des solutions de sol lorsque le système est à l'état d'équilibre. Le modèle SAFE prédit leur évolution dans le temps. Les données de sortie des modèles sont les flux de cations majeurs (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) et les taux de dissolution des minéraux.

La structure spatiale des modèles est une superposition de couches supposées homogènes et dont la minéralogie est connue. L'hydrologie dans ces modèles a été structurée pour que l'eau soit (1) évapo-transpirée, (2) ou drainée latéralement (3) et que le surplus descende vers la couche sous-jacente. L'hydrologie est forcée par des données ou par un autre modèle. Les

hauteurs d'eau sont généralement maintenues constantes. Les processus d'altération sont régis par des lois cinétiques. Néanmoins, ces codes ne prennent pas explicitement en compte le calcul des affinités chimiques ni la précipitation de minéraux secondaires. Ces lacunes s'expliquent par le fait que SAFE a été abondamment utilisé pour modéliser les processus d'altération sur des couches de sols fines (en Scandinavie) où la saturation vis-à-vis des phases minérales secondaires est rarement atteinte, surtout pour des milieux soumis à une acidification intense. Il s'agit d'un inconvénient pour la modélisation des processus d'altération dans des profils plus épais où les solutions deviennent souvent sursaturées vis-à-vis des minéraux primaires et secondaires dans le bas des solums.

Le modèle WITCH (GODDERIS et al., 2006) est un modèle numérique mécanistique de l'altération des silicates à l'échelle d'un bassin versant. Il a été réalisé dans l'objectif d'étudier le cycle des éléments dont le carbone pendant l'altération. Dans la première version publiée (GODDERIS et al., 2006), WITCH a été couplé au modèle numérique ASPECTS (RASSE et al., 2001) qui s'intéresse aux cycles de l'eau et du carbone dans un écosystème forestier. L'originalité de cette étude réside également dans la modélisation des processus à l'échelle saisonnière, et pas seulement annuelle.

III] Le modèle WITCH (Weathering at The Catchment scale)

a) Présentation générale du modèle

1- Avec les mains

Witch (Godderis et al., 2006) est un modèle en réservoirs (« box-model »), pour chacun desquels il calcule la composition chimique des solutions qu'ils contiennent.

A un instant t , le modèle détermine l'état de saturation de la solution dans le réservoir par rapport à l'ensemble des phases minérales (primaires et secondaires) avec lesquelles la solution est en contact. Si la solution est sous-saturée vis-à-vis d'une des phases, elle va se dissoudre. Si la solution est sursaturée, le minéral précipite dans le cas d'un minéral secondaire, ou ne se dissout plus dans le cas d'un minéral primaire. Les quantités d'éléments libérées (par altération ou échange) ou prises (par précipitation ou échange) à la solution sont intégrées sur une durée qui correspond au pas de temps de la simulation (qui est dans le cas présent fixée par l'utilisateur). En parallèle, on intègre sur ce pas de temps les flux d'éléments entrant et sortant du réservoir (transport par les flux d'eau). Pour cela, WITCH utilise les compositions chimiques des solutions entrant dans le réservoir (flux entrant) et la composition

la solution du réservoir (flux sortant) au temps t . A la fin du pas de temps, WITCH recalcule une nouvelle composition chimique de la solution, à partir de laquelle il calculera de nouveaux indices de saturation et ainsi de suite (**Figure III.1**).

2- Le bilan de masse

Le bilan de masse calculé dans chaque réservoir à chaque pas de temps est (**Figure III.1**):

$$(eq. III-1) \quad \frac{d(z \cdot A \cdot \theta \cdot C_j)}{dt} = F_{top} - F_{bot} + \sum_{i=1}^n F_{weath,j}^i - \sum_{i=1}^n F_{prec,j}^i \pm R_j$$

z : épaisseur (m) du réservoir R

A : surface (m²) du réservoir

θ : teneur en eau volumique du réservoir (%)

C_j : concentration (kmol/m³ ou mol/L) de la solution du réservoir pour une des espèces j modélisées (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Σ SiO₂(aq), Σ Al, SO₄²⁻, Σ PO₄ et l'alcalinité ou ANC « acid neutralizing capacity »). NH₄⁺ et NO₃⁻ ne sont pas explicitement modélisés et ne comptent que comme donneurs de protons.

F_{top} : le flux d'éléments entrant dans le réservoir par transport des solutions (kmol/s). Il peut s'agir des précipitations atmosphériques ou d'une solution provenant d'un autre réservoir.

F_{bot} : le flux d'éléments sortant du réservoir par transport des solutions (kmol/s). Il peut s'agir de solutions évacuées vers le ruisseau ou vers un autre réservoir.

$F_{weath,j}^i$: le flux d'élément j provenant de la dissolution du minéral i sur les n minéraux contenus dans le réservoir (kmol/s).

$F_{prec,j}^i$: le flux d'élément j soustrait par la précipitation du minéral i sur les n minéraux contenus dans le réservoir (kmol/s).

R_j : le flux d'élément j échangé entre la solution et le complexe argilo-humique (kmol/s).

La capacité d'échange cationique des réservoirs est imposée et maintenue constante. Les éléments échangeables sont Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Al³⁺ et H⁺.

Le complexe d'échange peut être totalement dynamique. Mais dans la version du code utilisée, afin de maintenir le temps de calcul dans des limites raisonnables, on considère que le complexe d'échange est instantanément à l'équilibre avec les éléments en solution. Le gradient de concentration entre la surface du complexe d'échange et la solution est donc imposé à zéro pour toutes les espèces chimiques échangeables. En conséquence, R_j est nul.

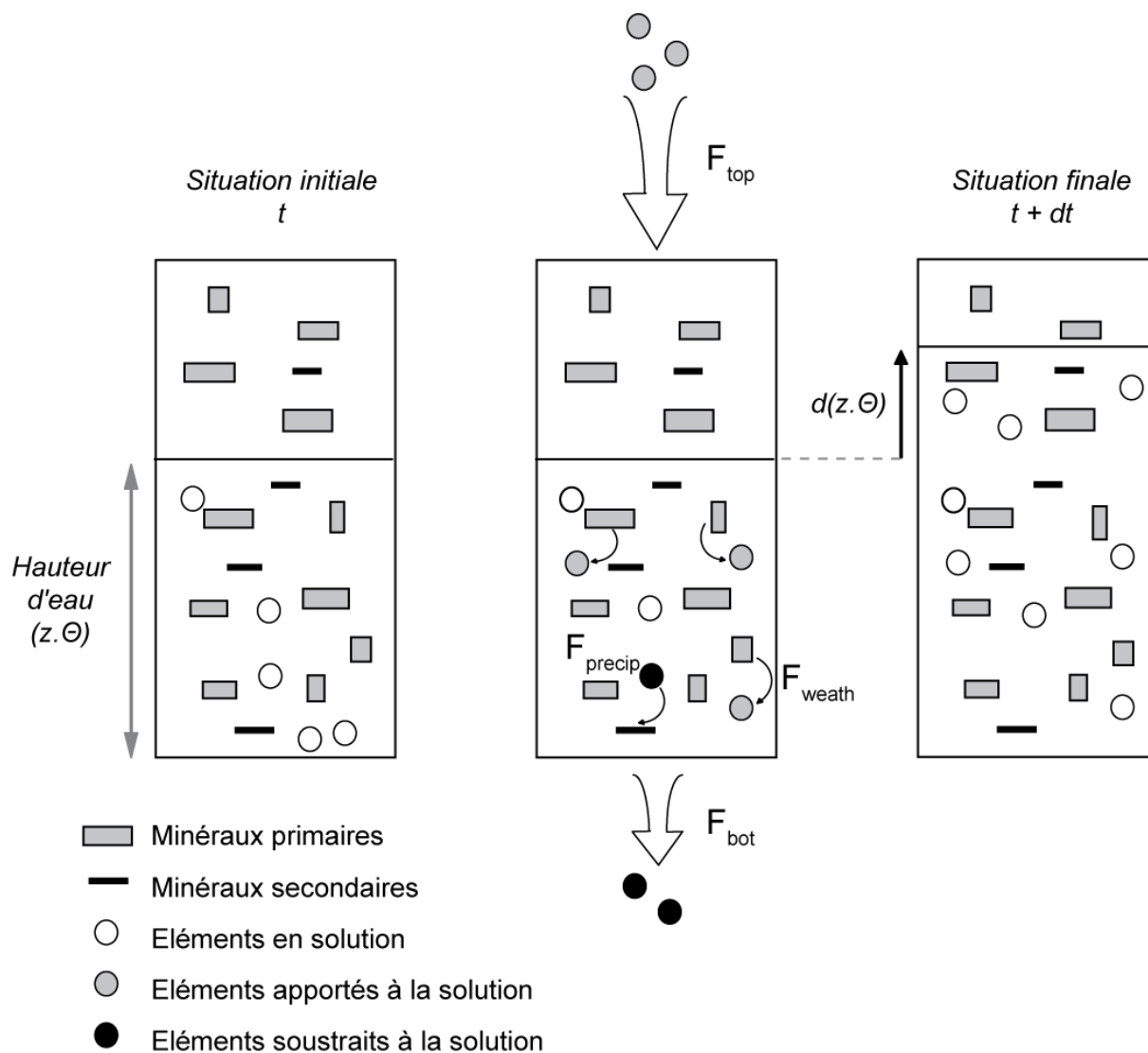


Figure III.1 : Illustration des processus modélisés par Witch sur un pas de temps (dt) et inclus dans l'équation du bilan de masse pour un réservoir. Le flux d'échange R est nul (non représenté). Remarquez en situation finale qu'un plus grand volume d'eau permet une plus grande surface de contact entre les minéraux et la solution. D'autre part, la variation de la masse minérale due à l'altération ou à la précipitation est supposée négligeable par rapport à la masse totale (voir texte III d).

3- Les données d'entrées du modèle

Les données d'entrée du modèle peuvent se répartir en 5 catégories :

(i) **les données minéralogiques** (pour chaque réservoir) : la composition minéralogique volumique (en %),

(ii) **les données physico-chimiques** (pour chaque réservoir) :

Sur les solides : la CEC (en keq/kg), la granulométrie (sable, limon, argile, en % massique), la densité apparente,

Sur les solutions : la température, le carbone organique dissous, la pression partielle de CO_2 et le Eh.

(iii) les données géométriques (pour chaque réservoir) : la surface (m^2) et l'épaisseur (m).

(iv) les données hydrologiques :

la quantité des précipitations (m/s), la hauteur d'eau dans les réservoirs (m), les flux de solutions entre les réservoirs et les flux vers l'exutoire du bassin (m^3/s).

(v) les données chimiques : la composition chimique des intrants atmosphériques ($kmol/m^3$ ou mol/L).

4- Les sorties du modèle :

Le modèle calcule au cours du temps :

- La composition chimique des solutions dans chaque réservoir (ANC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Si total, Al total, SO_4^{2-} , P total et Cl^- , en $kmol/m^3$ ou en mol/L) et les indices de saturation vis-à-vis des minéraux,
- la composition du complexe d'échange et les flux entre le complexe et la solution (ces valeurs n'ont de sens que si l'on travaille en version dynamique),
- les flux d'altération/précipitation de chaque minéral dans chaque réservoir, en $kmol$ d'un élément (Si ou Ca^{2+}) par unité de temps (s),
- les flux entrant et sortant d'éléments pour chaque réservoir. Puisque le complexe d'échange n'est pas dynamique dans la version utilisée, la différence entre ces deux flux sur un pas de temps (flux sortant – flux entrant) représente la quantité d'élément produite par l'altération si la différence est positive ; ou au contraire la quantité d'élément stockée dans la boîte par précipitation d'un minéral secondaire si la différence est négative.

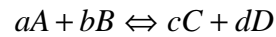
b) Altération des minéraux – Rappels de thermodynamique et cinétique

Les modèles mécanistiques d'altération s'appuient sur des lois et des données expérimentales. Pour une bonne utilisation dans un modèle, ces mécanismes et les équations qui les régissent doivent être adaptés au milieu naturel. Dans cette partie, quelques notions fondamentales vont être rappelées avec les équations utilisées dans WITCH.

1- Thermodynamique:

Un système chimique tend vers un équilibre, pour lequel toutes les variables intensives qui le décrivent (température, pression, activités des réactifs et des produits) sont homogènes et constantes au cours du temps. La constante d'équilibre K d'une réaction élémentaire (eq. III-2) correspond aux produits des activités Q à l'équilibre (eq. III-3 et 4) :

(eq. III-2)



A et *B* : réactifs

C et *D* : produits

a, *b*, *c* et *d* : coefficients stœchiométriques

(eq. III-3)

$$Q = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

(eq. III-4)

$$K_{eq} = \frac{(a_C^{eq})^c \cdot (a_D^{eq})^d}{(a_A^{eq})^a \cdot (a_B^{eq})^b}$$

Q : produit des activités

K_{eq} : constante d'équilibre

a_I : activité de l'espèce *I*

a_I^{eq} : activité de l'espèce *I* à l'équilibre

On rappelle que l'activité *a_I* est égale à :

(eq. III-5)

$$a_I = [I] \cdot \gamma_I$$

[*I*] : concentration de l'espèce *I*

γ_I : coefficient d'activité de l'espèce *I*

Il existe différentes façons de quantifier **l'éloignement d'un système de l'état d'équilibre**.

L'indice de saturation *Ω* est défini par le rapport des produits d'activités *Q* sur la constante d'équilibre *K_{eq}* de la réaction. Il est sans dimension.

(eq. III-6)

$$\Omega = Q / K_{eq}$$

- *Ω* = 1 à l'équilibre

-
- $\Omega > 1$ si les réactifs sont sursaturés dans la solution, la réaction se déplace vers la formation des produits ;
 - $\Omega < 1$ si les réactifs sont sous-saturés dans la solution, la réaction se déplace vers la formation des réactifs.

Une autre grandeur utilisée pour décrire la distance à l'équilibre est l'affinité chimique A (eq. III-7) :

(eq. III-7)
$$A = RT \cdot \ln\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) = RT \cdot \ln(\Omega)$$

Ou
$$\Omega = \exp(-A/RT)$$

R : la constante des gaz parfaits ($8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : la température absolue (K)

- $A = 0$ à l'équilibre
- $A < 0$ quand les réactifs sont sursaturés
- $A > 0$ quand les réactifs sont sous-saturés

Les constantes d'équilibre sont généralement données à 25°C (ou 298.15K). On recalcule sa valeur à une autre température et à pression constante par la l'équation de van't Hoff (eq.III-8) :

(eq. III-8)
$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

L'intégration de cette équation de 298.15K à la température T_i (K) est utilisée dans WITCH et donne :

(eq. III-9)
$$\ln K_i = \ln K_{25} - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{298.15}\right)$$

K_i : constante d'équilibre à la température T_i

K_{25} : constante d'équilibre à 25°C

R : constante des gaz parfaits

ΔH_r^0 : enthalpie standard de réaction.

Les constantes utilisées dans le modèle sont présentées dans le tableau II.1.1.

2- Cinétique:

Pour une réaction de la forme :



La vitesse globale de la réaction V_g peut s'écrire (eq.10) :

(eq. III-11)
$$V_g = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = -\frac{d[A]}{a \cdot dt} = -\frac{d[B]}{b \cdot dt} = \frac{d[C]}{c \cdot dt}$$

$[A]$: concentration du réactif A.

a, b, et c : coefficients stœchiométriques

La vitesse globale de la réaction est de la forme du produit d'une puissance de la concentration des réactifs et de k , une constante de vitesse de réaction. Les puissances α et β correspondent aux ordres partiels de la réaction ($\alpha + \beta$ est l'ordre de la réaction) et sont différents de a et b. La constante de vitesse de la réaction k est fortement dépendante de la température. Cette dépendance est donnée par la loi d'Arrhénius (eq. III-12).

(eq. III-12)
$$k = K_0 \cdot \exp(-Ea/RT)$$

K_0 : le facteur pré-exponentiel, valeur de k quand $1/T$ tend vers 0.

Ea : énergie d'activation apparente ($J \cdot mol^{-1}$) qui est déterminée expérimentalement.

R : la constante des gaz parfaits ($8.31451 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : la température absolue (K)

La croissance ou la dissolution d'un minéral est régie par (i) le transport des réactifs et des produits depuis ou vers la surface du minéral et (ii) les processus à la surface de ce minéral. La vitesse de réaction totale est limitée par le plus lent des deux processus. Ce sont les processus de surface qui contrôlent les réactions de dissolution de la plupart des silicates à basses température et pression. Cinq de ces processus de surface qui ont lieu en parallèle ont été identifiés :

(i) réaction avec les protons H^+ ,

Tableau III.1 : Constantes d'équilibre à 25°C et enthalpies des réactions des minéraux.

	Réaction de dissolution	pK _{eq}	ΔH _R ⁰ (kJ/mol)
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	3.98	25.06
Biotite ^a	$\text{KMg}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + 1.5\text{Mg}^{2+} + 1.5 \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-32.2547	-146.447
Halloysite ^b	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-12.5	-166.6
Apatite ^c	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 12\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{F}^-$	-49.99	-110
Chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	-68.508	-644.5
Ca-smectite ^d	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Ca}_{0.165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.67\text{Al}^{3+} + 0.33\text{Mg}^{2+} + 0.165\text{Ca}^{2+}$	-5.53 à -11.53	-81.646
Mg-smectite ^d	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.67\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	-5.49 à -11.49	-86.437
Albite An 9.4%	assimilée à l'albite : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{libération de Ca}^{2+}$	-2.29	-73.82
Calcite ^b	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.48	-9.61

Hors mention spéciale, les données pour les minéraux et les espèces en solutions proviennent de la base de données de SUPCRT (SPEQ03.DAT), sauf Al³⁺ (CASTET et al., 1993; WESOLOWSKI and PALMER, 1994) et H₄SiO₄ (WALTHER and HELGESON, 1977).

a) L'enthalpie libre de la biotite est calculée comme une solution solide entre l'annite (pôle ferreux) et la phlogopite (pôle magnésien). (Fraction atomique du Fe en site M1 de 0.9 et W = 9 kJ, THERMOCALC). Données thermodynamiques des pôles de SUPCRT.

b) (DREVER, 1997)

c) (GUIDRY and MACKENZIE, 2003)

d) Gamme de pK testés. Les données originales sont de -2.53 et -2.49 pour la montmorillonite calcique et la montmorillonite magnésienne respectivement dans la base de données de SUPCRT.

-
- (ii) réaction avec l'eau H₂O,
 - (iii) réaction avec les ions hydroxydes OH⁻
 - (iv) réaction avec les acides organiques forts et
 - (v) réaction avec le dioxyde de carbone CO₂. Cette réaction est utilisée par certains auteurs (SVERDRUP and WARFVINGE, 1993; SVERDRUP and WARFVINGE, 1995). Mais GOLUBEV et al. (2005) montrent que son effet est très faible. Cette réaction n'est pas prise en compte dans WITCH.

La vitesse totale (eq. III-13) de l'altération correspond à la somme des vitesses des processus simultanés.

$$(eq. III-13) \quad r_w = r_{H^+} + r_{H_2O} + r_{OH^-} + r_{org} (+ r_{CO_2})$$

Pour chaque réaction incluse dans (12), une expression peut être déduite de la **théorie de l'état transitoire** (*transition state theory, TST* ; EYRING, 1935).

D'après cette théorie, les réactifs d'une réaction chimique élémentaire doivent passer par un état d'énergie libre maximale, appelé le «complexe activé» avant de former les produits (eq. III-14) :



A et *B* : réactifs

*AB** : complexe activé

C et *D* : produits

Ce complexe activé se forme depuis la surface du minéral par des interactions entre les sites de surface et des ligands, H⁺ ou OH⁻. La réaction contrôlant la dissolution des silicates dans des conditions loin de l'équilibre serait un mécanisme à 3 étapes :

- (i) la dissolution est amorcée par l'adsorption à la surface des ligands, H⁺ ou OH⁻, qui polarisent, fragilisent et cassent les liaisons entre les atomes d'oxygène et les métaux.
- (ii) le complexe activé se forme sur la surface. Il est en équilibre avec le minéral. Sa vitesse de formation est beaucoup plus rapide que sa dégradation.
- (iii) le complexe activé se dégrade, ce qui est irréversible dans le cas de minéraux primaires à basses température et pression.

D'après la TST, les réactifs sont en équilibre avec le complexe activé, qui est considéré comme une véritable espèce chimique. Dans certaines circonstances, les espèces en solution peuvent interférer avec les mécanismes de sa formation et ralentir la réaction totale. L'effet inhibiteur de certaines espèces a été démontré, comme par exemple l'aluminium pour les minéraux alumino-silicatés (OELKERS et al., 1994). Un facteur d'inhibition (f_{inh}) est alors pris en compte.

L'expression de la dissolution / précipitation des minéraux utilisée dans WITCH (eq. III-15) dérive de la TST et prend en compte les différents facteurs cités ci-dessus :

$$(eq. III-15) \quad F_g = S_g \cdot \left[\sum_l k_{l,g} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,g}^l}{R \cdot T}\right) \cdot a_l^{n_{l,g}} \cdot f_{inh} \right] \cdot (1 - \Omega_g^s)$$

F_g : vitesse de dissolution totale du minéral g (mol/s) dans un réservoir donné pour les différents processus de surface (réaction avec les différentes espèces l H^+ , OH^- , H_2O et les ligands organiques).

S_g : surface de minéral réactive (m^2)

R : la constante des gaz parfaits ($8.31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue en Kelvin

$k_{l,g}$: constante de vitesse de dissolution du minéral g avec l'espèce l ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

$E_{a,g}^l$: énergie d'activation (J/mol) permettant la dissolution du minéral g avec l'espèce l (H^+ , H_2O , OH^- et les ligands organiques).

a_l : activité de l'espèce l

$n_{l,g}$: ordre de la réaction.

f_{inh} : effet inhibiteur de certaines espèces dissoutes sur la réaction de dissolution. Dans le modèle WITCH, Al^{3+} est considéré comme la principale espèce inhibitrice.

Ω_g : indice de saturation de la solution vis-à-vis du minéral g .

s : coefficient stœchiométrique.

En conclusion, dans le modèle WITCH, la vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral est donc régie par la même équation et dépend de la valeur positive (dissolution) ou négative (précipitation) de la fonction $(1 - \Omega^s)$. Pour les minéraux primaires, la précipitation a été interdite. La version d'origine du modèle inclut les lois cinétiques pour 31 minéraux. Seules les données des minéraux utilisés pour ce travail sont rappelées dans le **tableau III-2**.

Pour deux minéraux (épidote et apatite) la vitesse de dissolution s'exprime par une autre équation que (eq. III-15).

La vitesse de dissolution de l'épidote (mol/m²/s) est calculée à 25°C par (ROSE, 1991) :

$$(eq. III-16) \quad R_{epidote} = k_1 \cdot a_H^{0.25} + k_2 \cdot a_H^{0.08}$$

avec k_1 and k_2 respectivement égaux à $10^{-11.3}$ and $10^{-11.97}$ mol/m²/s.

La dissolution de la calcite s'écrit F_{cal} (mol/s):

$$(eq. III-17) \quad F_{cal} = \left(k_H^{cal} \cdot a_H + \frac{k_o}{1 \cdot 10^{-5} + a_{CO_3}} \right) \cdot (1 - \Omega_{cal}^{1.0})$$

avec k_H^{cal} égal à $10^{-0.659}$ mol/m²/s et k_o égal à 10^{-11} mol/m²/s à 25°C (WOLLAST, 1990). Les activations d'énergies utilisées sont respectivement de 8,5 kJ/mol and 30 kJ/mol (ALKATTAN et al., 1998; POKROVSKY et al., 2009).

c) Estimation de la surface réactive d'un minéral

La surface réactive d'un minéral est un paramètre important du modèle. Les taux de dissolution estimés via l'expérimentation en laboratoire se rapportent tous à une surface réactive BET (estimée par l'adsorption d'une couche monomoléculaire de gaz à la surface des minéraux, BRUNAUER et al., 1938). Sur le terrain, la surface totale (tous les minéraux) est estimée à partir de la granulométrie par la formule paramétrique suivante (SVERDRUP and WARFVINGE, 1995) :

$$(eq. III-18) \quad S = (8.0 \cdot x_{argile} + 2.2 \cdot x_{limon} + 0.3 \cdot x_{sable}) \cdot \rho$$

Où x représente une fraction granulométrique et ρ la densité apparente du sol.

De plus : $x_{argile} + x_{limon} + x_{sable} = 1$.

Dans cette formule, la fraction argileuse est celle dont la taille des particules est inférieure à 2 microns, les limons sont entre 2 et 60 microns et les sables entre 60 et 250 microns. Cette surface réactive totale est alors distribuée entre l'ensemble des minéraux en fonction de leur abondance volumique estimée à partir de données de terrain.

Tableau III.2 : Constantes des vitesses de dissolution à 25°C (mol/m²/s) et énergie d'activation Ea (kJ/mol) pour les réactions de dissolutions réalisées par H⁺, OH⁻, l'eau (w) et les ligands organiques (L) utilisées dans WITCH. n_H et n_{OH} correspondent à l'ordre des réactions de dissolutions dues à H⁺ et OH⁻. L'absence d'effet d'un réactif sur la cinétique de dissolution d'un minéral est indiqué par le symbole « - ».

	pK _H E _a H n _H	pK _{OH} E _a OH n _{OH}	pK _w E _a w	pK _L E _a L
Quartz ^a	- - -	11 85 0.25	13.4 85	- -
Biotite ^b	10.88 35 0.32	- - -	14.2 35	- -
Kaolinite ^c	12.45 50 0.38	10.74 40 0.73	14.43 55	- -
Apatite ^d	5.08 34.7 0.87	- - -	- -	- -
Chlorite ^e	10.02 40 0.5	11.8 40 0.2	13.5 40	- -
Sericite ^f	10.02 40 0.5	11.8 40 0.2	13.5 40	- -
Hornblende ^g	10.02 50 0.55	- - -	13.5 50	- -
Toutes les Smectites ^h	9.7811 48 0.38		13.9 55	12.1 48.3
Albite An9.4 ⁱ	9.5 60 0.5	9.95 50 0.3	12.6 67	12.96 59

a) (DOVE, 1994)

b) d'après les données pour la biotite de (NAGY, 1995)

c) d'après les données pour la kaolinite de (NAGY, 1995)

d) d'après les données pour la fuorapatite (pH<7.5) de (GUIDRY and MACKENZIE, 2003) et (CHAÏRAT, 2005)

e) (SVERDRUP, 1990)

f) On suppose que la cinétique de dissolution de la séricite est identique à celle de la chlorite

g) d'après les données de (FROGNER and SCHWEDA, 1998)

h) Montmorillonites de (HOLMQVIST, 2001)

i) d'après les données de (BLUM and STILLINGS, 1995) pour l'albite. On suppose que la part d'anorthite (An9.4) ne modifie pas la cinétique de dissolution de l'albite.

d) Etat d'équilibre d'un système et limites de WITCH

L'état d'équilibre est un concept fondamental lié aux travaux sur la cinétique. On considère qu'un système est à l'équilibre lorsqu'aucune variable d'état du système (pression, température, volume, quantité de matière) ne varie avec le temps. Dans un système fermé, cela signifie que les réactions chimiques ont atteint l'équilibre ($Q = K$). Dans un système ouvert en revanche, il n'y a pas forcément d'équilibre chimique, mais considérer que l'on est à l'équilibre (« steady state ») signifie que les sources d'un élément sont exactement compensées par les puits. Les concentrations d'éléments en solution sont alors constantes. Un exemple simple de ces systèmes est un réacteur ouvert avec un débit de solution constant (**Figure III.2**). Ces systèmes expérimentaux sont souvent utilisés dans les études d'interaction eau-roche depuis CHOU and WOLLAST (1984).

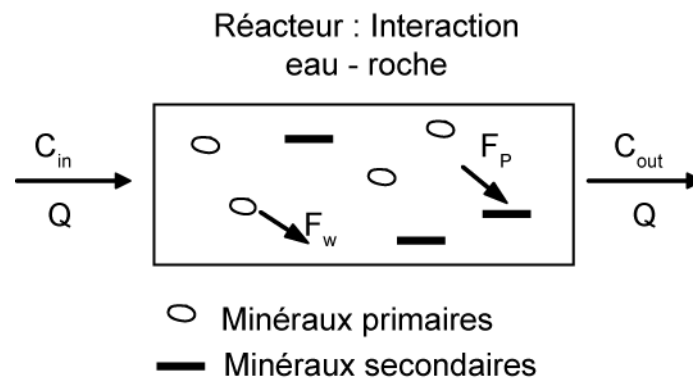


Figure III.2 : Schéma d'un réacteur en système ouvert. Q : débit des solutions (m^3/s). C_{in} : Concentration de la solution en entrée du réacteur (mol/m^3). C_{out} : concentration dans la solution en sortie du réacteur (mol/m^3). F_w : Flux d'élément apporté à la solution par la dissolution de minéraux (mol/s). F_p : Flux d'élément soustrait à la solution par précipitation de minéraux (mol/s).

A l'équilibre dans ce système, on peut alors écrire :

$$(eq. III-19) \quad 0 = \frac{dN}{dt} = Q \cdot (C_{in} - C_{out}) + F_w - F_p$$

Où N est le nombre de moles de l'élément dans la solution du réacteur, Q le débit de la solution (m^3/s), C_{in} et C_{out} les concentrations (mol/m^3) en entrée et sortie du réacteur, F_w et F_p les flux d'éléments apportés ou soustraits à la solution par la dissolution ou la précipitation d'un minéral (mol/s). F_w et F_p sont dépendants de la surface du minéral (A_{min} , m^2), du coefficient stoechiométrique de l'élément i dans le minéral (x_{min}^i , sans dimension) et de la vitesse de dissolution ou de précipitation du minéral R_{min} ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$). Cette dernière peut être elle-même fonction du pH ou des concentrations de certains éléments en solution.

$$(eq. III-20) \quad F = A_{min} \cdot x_{min}^i \cdot R_{min}$$

Dans la nature, aucun système n'est réellement à l'équilibre. La température ou les débits des solutions par exemple vont varier quotidiennement. D'autre part, le stock de minéral primaire est fini. Celui des phases secondaires est variable (la quantité et le nature des phases minérales peut changer au cours du temps).

La principale limite du modèle WITCH réside dans le fait que la composition minéralogique du système est constante. Il n'inclut notamment pas de modèle de nucléation des phases minérales secondaires et on rappelle que la vitesse de précipitation ou de dissolution d'un minéral est proportionnelle à sa surface réactive. Ceci implique qu'un minéral secondaire absent de la minéralogie d'origine ne pourra pas être formé, même si la solution est largement sursaturée par rapport à ce minéral. De plus, considérer une composition minéralogique constante revient à supposer que la variation de la masse de ce minéral est négligeable comparée à sa teneur initiale sur la durée de la simulation. Ces hypothèses restent raisonnables sur de courtes durées de temps (quelques années à quelques décennies).

Dans notre étude, les forçages sont variables dans le temps (paramètres hydrologiques, composition chimique des intrants atmosphériques). Le système sera donc considéré à l'équilibre lorsque la composition chimique des différents réservoirs ne dérive plus mais évolue autour d'une valeur moyenne constante. Pour deux situations avec des forçages parfaitement identiques (teneurs en eau minimales, tous les débits et apports nuls), des compositions chimiques identiques seront alors modélisées.

IV] Adaptations du modèle WITCH au bassin versant de Mule Hole

Alors que le modèle WITCH a été initialement calibré et validé en milieu tempéré, le travail de modélisation réalisé ici s'applique au milieu tropical. L'application de WITCH aux écosystèmes tropicaux nécessite des adaptations et modifications qui seront présentées ci-après.

a) Entrées et géométrie du modèle

1- Couplage avec l'hydrologie – Géométrie du modèle

Dans la première version de WITCH, toute l'hydrologie (contenus d'eau dans les réservoirs, flux d'eau entre les réservoirs) a été estimée par le modèle ASPECTS (RASSE et al., 2001), développé sur des forêts tempérées (en Belgique). D'une part, l'application du modèle ASPECTS en milieu tropical aurait nécessité un travail très important d'adaptation à

de nouveaux types d'arbres et une recalibration. Ce n'était pas l'objectif de cette thèse. D'autre part, la présence de deux types de sols sur le bassin versant de Mule Hole avec deux comportements hydrologiques bien distincts contraint à tenir compte de ces deux unités dans la modélisation du bassin versant.

Le choix fut pris de coupler à WITCH un modèle hydrologique qui a été développé par J.-C. Maréchal spécifiquement pour cette étude. La description de ce modèle hydrologique est faite dans le chapitre suivant. Les sorties du modèle hydrologique servent de fonctions de forçage à WITCH.

WITCH et le modèle hydrologique sont des modèles en réservoirs. Pour réaliser le couplage, il est nécessaire que la géométrie des réservoirs dans les deux modèles soit superposable. Le bassin versant a donc été découpé de façon identique dans les deux cas, la présence de sols rouge et noir sur le bassin de Mule Hole formant la base du découpage. En effet, les deux sols présentent des minéralogies différentes (kaolinite dominante dans les sols rouges, et smectites dominantes dans les sols noirs), ce qui justifie une séparation des sols du point de vue de la modélisation géochimique. De plus, les propriétés de retrait-gonflement des smectites imperméabilisent le milieu lorsqu'il est humide. Les sols rouges en revanche restent drainants. Leurs comportements hydrologiques nécessitent donc une modélisation distincte.

Pour chaque modèle, un réservoir représente une unité supposée homogène pour laquelle des données minéralogiques et hydrologiques sont disponibles. Le modèle hydrologique se compose de 5 réservoirs. Il distingue les sols des saprolites, sur les deux profils (rouge et noir), le tout reposant sur un réservoir représentant l'aquifère. Le modèle géochimique est constitué de neuf réservoirs. On retrouve ceux de l'aquifère et des deux saprolites. Les sols sont cependant divisés en trois réservoirs chacun afin de prendre en compte les particularités minéralogiques des différents horizons des sols observées sur le terrain. Des horizons A, Bt (sol rouge)/Bv (sol noir) et BC vont être pris en compte pour les deux profils (figure III.3). Tout au long de cette partie, les différents réservoirs géochimiques vont être identifiés de la même façon, comme présentée dans la **figure III.3**. Les trois horizons du sol rouge seront nommés de la surface vers la profondeur : R1, R2 et R3, et de même pour les trois horizons du sol noir : B1, B2 et B3. Les saprolites rouge et noir seront respectivement RSAP et BSAP. La zone fracturée de la roche, l'aquifère, baignée par la nappe sera FZ.

Dans la première version publiée de WITCH (Godderis et al., 2006), deux simulations étaient réalisées séparément, chacune représentant un versant du bassin du Strengbach (Vosges, France). La composition chimique du ruisseau en sortie du bassin versant était

calculée en différé par le mélange des solutions modélisées pour les deux versants (« post-processing » des sorties du modèle). Dans la version adaptée, le couplage avec le modèle hydrologique permet de simuler en une seule exécution (une simulation) l'altération parallèlement sur deux profils de sol type, ainsi que de réaliser le mélange des diverses solutions qui composent le ruisseau (atmosphère, écoulements de surface, solution de sol).

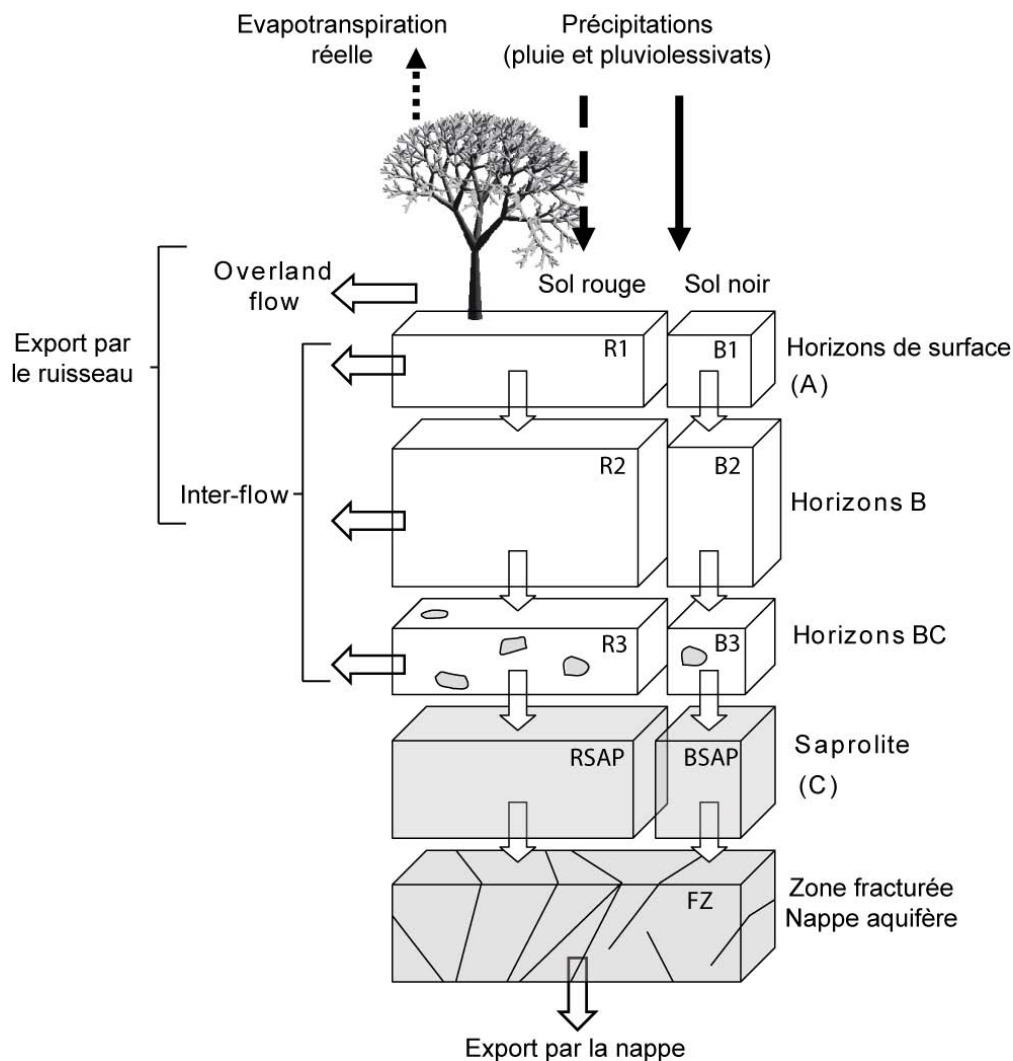


Figure III.3 : Découpage du bassin versant en neuf réservoirs pour la modélisation géochimique de façon superposable au découpage du bassin pour la modélisation hydrologique (un seul réservoir par type de sol). Les flèches correspondent à des flux donnés par le modèle hydrologique.

Overland-Flow : ruissellement ; *Inter-flow* : écoulement hypodermique.

2- Composition de la pluie et des dépôts atmosphériques humides

La composition des solutions atmosphériques qui entrent dans le bassin versant est un forçage important du modèle. On considère ici que les solutions atmosphériques se composent

d'un mélange de dépôts atmosphériques humides *sensu stricto* (appelés 'pluies' par abus de langage) et de pluviollessivats. La démarche utilisée pour faire une estimation de leur composition est résumée ici.

(i) Sur le bassin versant de Mule Hole, le suivi de la composition chimique des dépôts atmosphériques humides *sensu stricto* dans le cadre de l'ORE-BVET offre une base de données suffisante pour tenir compte de ces variations au cours de la durée de la simulation. Dans la version adaptée pour ce travail, la composition de la pluie est donc variable et forcée par les données de terrain.

(ii) Quelques données ponctuelles existent pour les pluviollessivats sous trois espèces d'arbres. Une composition moyenne fixe est estimée à partir des proportions relatives des espèces d'arbres dans un bassin versant proche de Mule Hole (SUKUMAR et al., 2005).

(iii) Pour finir, un mélange entre la pluie et les pluviollessivats est réalisé. Les proportions de ce mélange sont fixées annuellement. Pour cela, on s'intéresse à la concentration moyenne en K^+ des premières crues de l'année. En effet, elles sont très largement composées de ruissellement de surface (à plus de 90% d'après le modèle hydrologique, chapitre suivant II-2). Ce ruissellement de surface est supposé avoir la composition chimique des solutions atmosphériques. Le K^+ est fortement influencé par la biosphère et est recréé par les végétaux (CHAUDHURI et al., 2007; LIKENS et al., 1994) et enrichissent les pluviollessivats. Les dépôts atmosphériques humides en revanche en contiennent faiblement. Les proportions de dépôts atmosphériques humides et de pluviollessivats sont calculées de façon à modéliser la concentration mesurée au ruisseau.

b- Dans le modèle

1) Données thermodynamiques et cinétiques

Des minéraux qui n'étaient pas initialement présents dans le code ont dû être ajoutés. Il s'agit de l'épidote, la hornblende et la séricite. Les données thermodynamiques et cinétiques utilisées dans les simulations ont été précisées dans la section III de ce chapitre.

2) Lecture en boucle du forçage hydrologique

Le modèle hydrologique fournit un forçage sur une durée de temps déterminée (trois ans). Néanmoins, les simulations géochimiques doivent se faire sur des durées plus longues pour permettre au modèle de relaxer ses conditions initiales (**Figure III.4**). WITCH démarre à l'année 1 ($T = 1.0$ au démarrage). Il doit donc lire en boucle le forçage hydrologique, qui

démarre à l'année 0 ($T_{hydro} = 0.0$) et finit à l'année 3 ($T_{hydro} = 3.0$). A chaque T doit correspondre un T_{hydro} afin d'être capable d'interpoler les sorties du modèle hydrologique au pas de temps de WITCH. La fonction utilisée est :

$$(eq. III-21) \quad T_{hydro} = (T - 1) - \left(\text{int} \left[\frac{T - 1}{cycle} \right] \cdot cycle \right)$$

- T_{hydro} : temps (en années, de 0 à 3) dans les fichiers hydrologiques
- T : temps (en années, à partir de 1) dans la modélisation géochimique
- $cycle$: nombre d'années qui compose un cycle hydrologique (ici 3 ans).
- int : fonction qui ne garde que la partie entière du nombre.

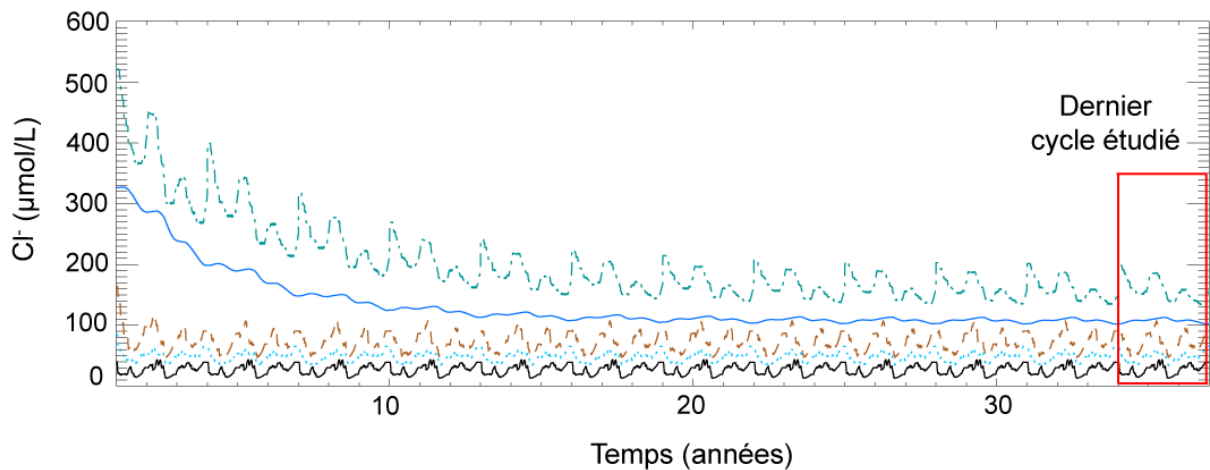


Figure III.4 : Exemple de relaxe des conditions initiales. Chaque courbe représente un réservoir. Plus le temps de résidence des solutions dans un réservoir est long, plus il faudra de temps pour relaxer les conditions initiales (deux courbes supérieures).

c- Les sorties du modèle

Le modèle imprime des valeurs de sortie sur une périodicité qui est un multiple du pas de temps, ce multiple est fixé par l'utilisateur. Ces valeurs sont instantanées.

Compte tenu des fortes variations hydrologiques qui ont lieu sur le bassin versant, il est nécessaire d'imprimer très fréquemment les sorties pour ne manquer aucun évènement, au risque de travailler avec des fichiers très volumineux. Sur le dernier cycle de la modélisation, le choix est fait d'imprimer une valeur instantanée toutes les 6h, ce qui correspond à la période du forçage hydrologique et donc à la meilleure résolution temporelle possible.

En revanche, une valeur moyenne journalière est calculée pour les flux d'éléments entre les réservoirs ainsi que pour la composition chimique du ruisseau. Cette moyenne journalière

correspond à l'ensemble des valeurs instantanées calculées à chaque pas de temps intégrées sur la journée.

d- Comparaison entre les deux versions de WITCH

La différence principale qui existe entre le code d'origine et la nouvelle version utilisée ici réside dans le forçage de l'hydrologie. Elle était calculée par ASPECTS initialement. C'est un modèle hydrologique spécialement développé pour le bassin versant dans la version pour Mule Hole.

Avec cette adaptation, on perd les échanges d'éléments entre les solutions de sols et les réservoirs biologiques. Néanmoins, le modèle hydrologique de Mule Hole tient aussi compte de la biosphère par le biais de l'évapotranspiration. Hors, un rôle majeur de la biosphère sur l'altération en milieu tropical est cette évapotranspiration qui limite le drainage des sols (GODDERIS et al., 2009; ROELANDT and GODDERIS, 2010).

CHAPITRE II-2

CARACTERISATION DE L'HYDROLOGIE : CONTRAINTES POUR LA MODELISATION GEOCHIMIQUE

CHAPITRE II-2

CARACTERISATION DE L'HYDROLOGIE :

CONTRAINTES POUR LA MODELISATION

GEOCHIMIQUE

I] Modélisation hydrologique

Le bassin versant de Mule Hole est équipé depuis 2003 pour le suivi (précipitations, débits et hauteur de la nappe grâce à un réseau de piézomètres, station micrométéorologique (MARECHAL et al., 2009; RUIZ et al., 2010) Les précipitations, l'humidité, la température et le débit du ruisseau sont mesurés au pas de temps horaire.

Le modèle hydrologique utilisé dans cette étude (**figure II2.1**) a été élaboré par J.-C. Maréchal (BRGM, IFCWS). Le fonctionnement hydrologique du bassin est caractérisé par une réponse très rapide (quelques heures) aux évènements pluvieux. Le modèle fonctionne donc au pas de temps horaire. Les paramètres de forçage du modèle sont les précipitations (P) et l'évapotranspiration potentielle (ETP) calculée avec un pas de temps horaire grâce à la formule de Penman-Montheit pour Alfalfa (ALLEN et al., 2006). Pour chaque réservoir par heure, le modèle calcule : (i) les teneurs en eau volumiques moyennes et (ii) les flux d'eau moyens. L'évapotranspiration réelle (ETR) est calculée pour les sols (Ep) et les saprolites (Ea) en fonction des quantités d'eau disponibles dans les différents réservoirs : $ETR = Ea + Ep \leq ETP$. L'évaporation dans le saprolite (Ea) permet de simuler la prise de solution en profondeur par les racines sous forêt. Les ETR modélisées sont cohérentes avec celles mesurées dans le monde pour des couverts forestiers et un même régime climatique (ZHANG et al., 2001). Lors d'un évènement pluvieux, les solutions sont stockées dans les sols, ce qui se traduit par une hausse de leur teneur en eau (U). L'évaporation peut alors débiter (Ep). Si les précipitations se poursuivent, les solutions vont saturer la microporosité des sols. L'excédant de solution correspond à de l'eau gravitaire qui va soit faire un écoulement hypodermique parallèlement à la surface et alimenter le ruisseau (le flux IF apparait), soit s'écouler vers le saprolite (le flux DL est généré). De l'eau est alors stockée dans le saprolite et sa hauteur d'eau augmente (L). Des écoulements vers la nappe ($ToGw$) ou vers le ruisseau ($Sapro$) sont

alors possibles. La nappe étant déconnectée du ruisseau, on suppose que l'eau s'évacue du bassin comme écoulement de base profond. Lorsque les précipitations cessent, les sols ne sont plus alimentés en solutions, mais l'évaporation est toujours active. La teneur en eau des sols diminue. Les écoulements vers le saprolite et le ruisseau s'arrêtent (*DL* et *IF*). On modélise alors un palier pour la teneur en eau du saprolite. Lorsque l'évaporation dans le sol (*Ep*) a réduit la teneur en eau à sa valeur minimale, l'évaporation débute dans le saprolite (*Ea*), jusqu'à ce que sa teneur en eau atteigne aussi son minimum. Les écoulements vers la nappe et le ruisseau s'arrêtent alors (*ToGw* et *Sapro*).

Ce modèle en double boîte (sol-saprolite) est répliqué pour les profils de sol rouge et de sol noir. Les débits à l'exutoire sont pondérés par les surfaces des sols (88% de sol rouge et 12% de sol noir). Le débit calculé à l'exutoire est donc :

$$(eq. II2-1) \quad Q_{sim} = 0.88 \cdot (OF_{red} + IF_{red} + Sapro_{red}) + 0.12 \cdot (OF_{black} + IF_{black} + Sapro_{black})$$

Il a été calibré à l'aide des débits horaires mesurés. Le débit de la nappe a été contraint avec des estimations de la recharge annuelle selon la méthode du bilan de masse du chlore (MARECHAL et al., 2009). Les teneurs en eau minimales et maximales dans les sols et saprolites sont fixées grâce aux mesures réalisées avec une sonde à neutrons. La teneur en eau de la nappe est supposée constante et égale à 1%, valeur classique des aquifères fracturés du sud de l'Inde (MARECHAL et al., 2006; MARECHAL et al., 2004).

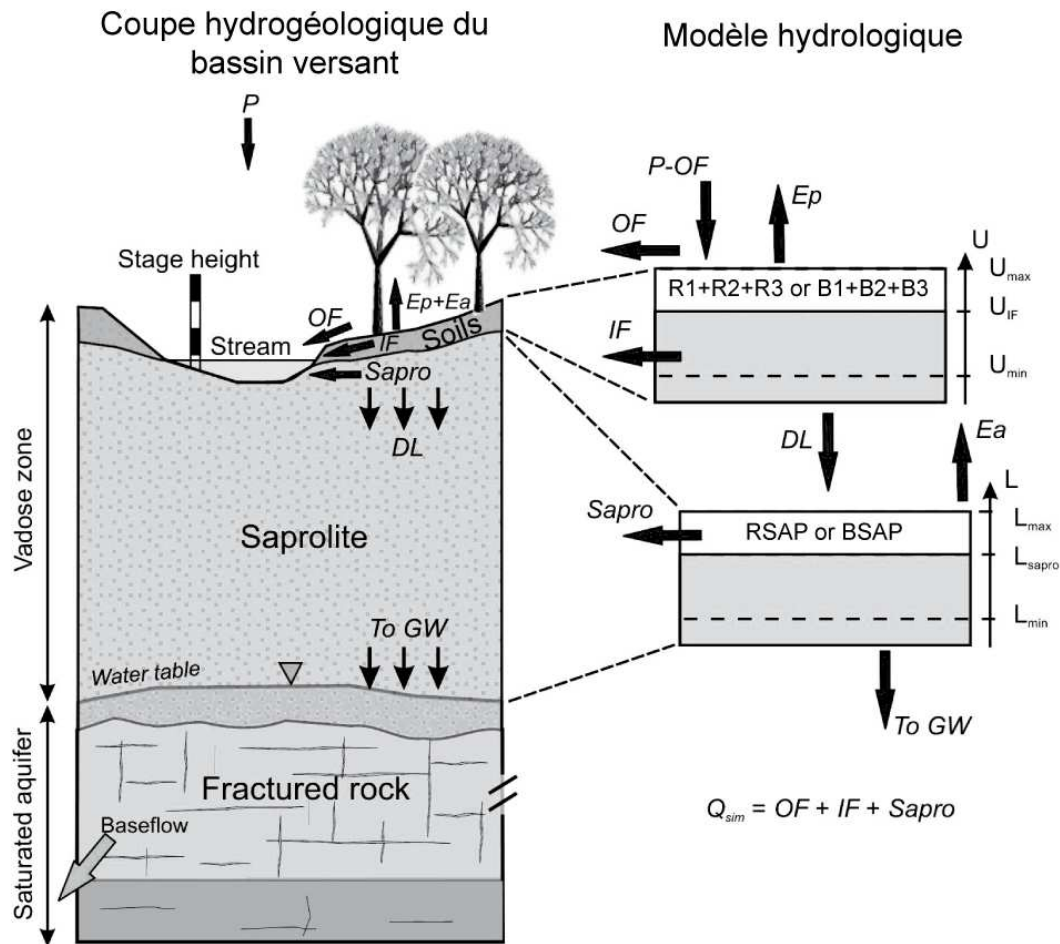


Figure II.2.1 : Correspondance entre la coupe hydrogéologique du bassin versant de Mule Hole et le modèle hydrologique développé sur le bassin. Le modèle en double boîte est répliqué pour le profil de sol rouge et le profil de sol noir.

II] Simulations hydrologiques sous un climat actuel

a) Choix des années modélisées

Les simulations hydrologiques couvrent une durée du 7 juillet 2003 à 0h au 24 septembre 2007 à 18h pour laquelle le jeu de données est complet. Cependant, l'hydrologie va être lue en boucle pour permettre au modèle géochimique de relaxer ses conditions initiales. Il faut donc choisir une période qui peut se répéter. Les critères de ce choix furent :

- un nombre entier d'années
- un nombre maximal d'années
- un état hydrique du système (teneurs en eau et flux) strictement identique au début et à la fin de la période choisie. Cela permet une lecture en boucle sans incohérence au départ de chaque nouveau cycle.

Pour trouver des états hydriques identiques, on choisit de s'intéresser aux saisons sèches. Elles présentent à certaines périodes des teneurs en eau minimales et des flux nuls. Le principal facteur limitant est E_p , l'évaporation dans les sols. Ces périodes sont très peu nombreuses et sont signalées en grisé sur la **figure II.2**. La plus grande durée de temps correspondant à un nombre entier d'année qui débute et s'achève pendant ces périodes grisées correspond à **la période du 15 mars 2004 à 0h au 14 mars 2007 à 18h**. Ces trois années, qui permettent le couplage hydrologique et géochimique, vont donc être modélisées. Par commodité, on sous-entendra qu'une année démarre au 15 mars et se termine au 14 mars suivant inclus (l'année 2005 correspond donc à la période du 15 mars 2005 au 14 mars 2006).

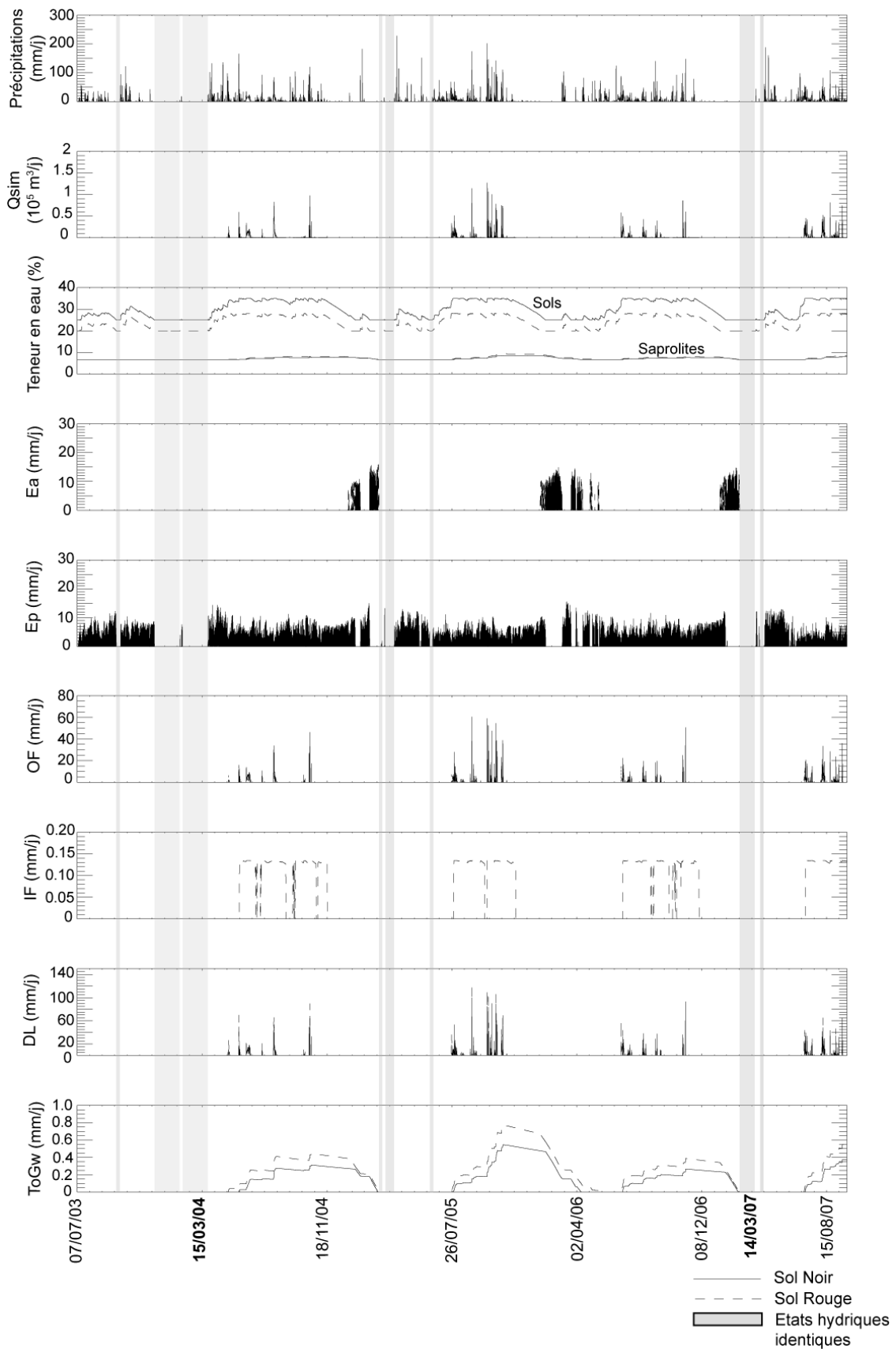


Figure II.2 : Evolution des paramètres hydrologiques du 07 Juillet 2003 au 24 Septembre 2007 (une valeur toutes les six heures). Les zones grisées correspondent à des périodes où les teneurs en eau sont minimales et tous les flux de solution sont nuls. Qsim : débit modélisé au ruisseau ; Ea : évaporation dans les saprolites ; Ep : évaporation dans les sols ; OF : *overland-flow* ou ruissellement ; IF : *inter-*

flow ou écoulement des sols vers le ruisseau ; DL : débit des solutions de sols vers les saprolites ; ToGw : débit des solutions de saprolite vers la nappe.

b) Description du modèle hydrologique de référence P

Le modèle hydrologique de référence a été calibré avec les précipitations et le débit du ruisseau mesurés sur la période simulée. Le forçage climatique est donc le climat actuel. Le modèle hydrologique sera donc identifié par la lettre **P**, pour signifier « une fois les précipitations actuelles ». C'est ce modèle hydrologique qui est utilisé pour réaliser la simulation géochimique de référence discutée dans l'article (Chapitre 3) et dans le chapitre 4.

Les précipitations moyennes sur les trois années modélisées sont de 1270 mm/an. Cette valeur est dans la moyenne observée en 25 ans sur le bassin versant (1120 ± 250 mm). Le **tableau II.1** résume les différents résultats du modèle hydrologique qui servent de forçage au modèle géochimique. L'année 2004 est une année de pluviométrie moyenne ($P=1292$ mm) pour laquelle le bilan hydrique du bassin versant est équilibré. L'année 2005 est la plus humide des trois ($P=1430$ mm). Le bassin versant présente alors un bilan hydrique positif (160mm). Il stocke des solutions dans ses différents réservoirs (sols et saprolites). L'année suivante, 2006, est la plus sèche ($P=1086$ mm). Le bassin versant présente alors un bilan hydrique négatif (-160mm). Il vide ses réservoirs des solutions accumulées durant l'année précédente. Sur les trois années modélisées, le bilan hydrique est donc équilibré.

Au cours de la période modélisée, le ruisseau a coulé l'équivalent de 121 jours, soit 11% de cette durée ou 40 jours par an en moyenne. Durant cette période, la nappe est restée déconnectée du ruisseau. Le débit moyen du ruisseau simulé pour les 3 années est 6% supérieur à celui observé. Il est respectivement de 1062, 1525 et 908 m³/j de 2004 à 2006. Les solutions du ruisseau sont essentiellement alimentées par le ruissellement (OF, 85%, **figure II.3**). Les solutions des sols rouges constituent les 15% restant (IF red). On considère que les sols noirs sont imperméables, ils n'alimentent jamais le ruisseau. La recharge modélisée de la nappe dans la zone fracturée est respectivement de 85, 107 et 68 mm/an de 2004 à 2006, ce qui représente en moyenne 83% du débit modélisé au ruisseau. Le temps de résidence calculé des solutions dans ce réservoir est de 3 ans, soit la durée de la simulation.

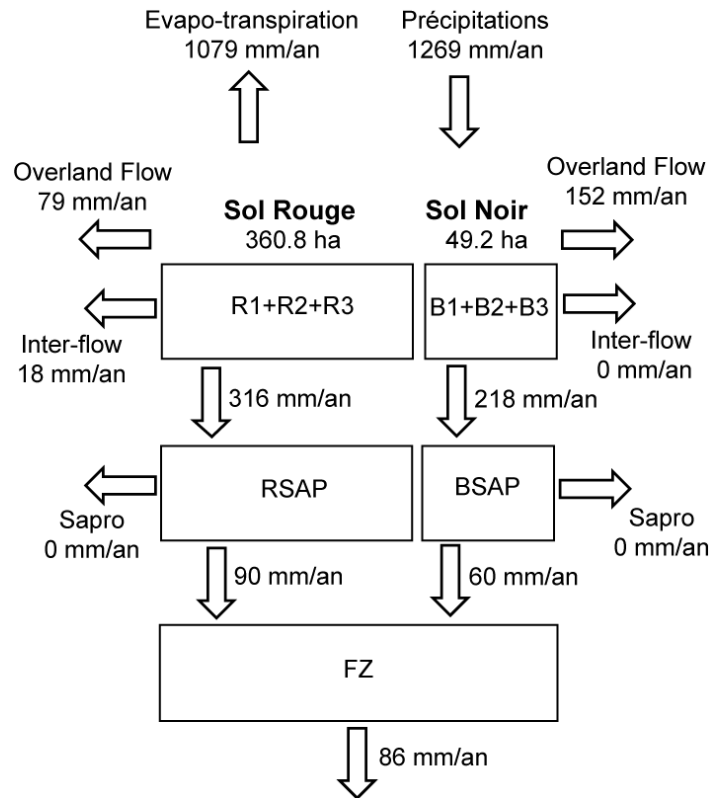


Figure II.2.3 : Moyenne des flux du modèle hydrologique de référence entre les différents réservoirs du bassin versant sur les trois années modélisées.

R1+R2+R3 : trois horizons du sol rouge ; B1+B2+B3 : trois horizons du sol noir ; RSAP/BSAP : saprolites sous sol rouge/noir ; FZ : zone fracturée, nappe.

III] Modèles hydrologiques avec une modification de la pluviométrie

Le gradient climatique du plateau du Karnataka s'étend d'une zone humide ($P > 1500$ mm/an) à l'Ouest à une zone semi-aride ($P < 900$ mm/an) à l'Est (**figure I2.3**). Les précipitations annuelles s'étendent de 5000 mm sur la côte de la mer d'Arabie à moins de 750 mm à Gundlupet à l'intérieur du plateau (d'après (PASCAL, 1982), dans (GUNNELL and BOURGEON, 1997)). Mule Hole, situé dans la zone de transition climatique ($900\text{mm} < P < 1500$ mm, climat semi-humide), a pu connaître de fortes variations climatiques en fonction de l'intensité des précipitations liées à la mousson du sud-ouest. La zone de transition a pu se déplacer vers l'Est si l'intensité des précipitations liées à la mousson a augmenté. Mule Hole se serait situé dans ce cas en zone humide. A l'inverse, une réduction des précipitations décalerait la zone de transition vers l'Ouest, Mule Hole se situerait alors en zone semi-aride. De nombreux enregistrements sédimentaires dans la mer d'Arabie témoignent de ces variations d'intensité des vents de mousson qui augmente en période interglaciaire, lorsque le climat global se réchauffe (par exemple (EMEIS et al., 1995; GUPTA et al., 2003; OVERPECK et al., 1996; PRELL and CAMPO, 1986; SARKAR et al., 2000)). La sensibilité de l'altération aux

modifications du climat est donc explorée dans cette étude. Pour cela, le forçage climatique du modèle hydrologique a été modifié. Un facteur est appliqué à la série temporelle des pluies mesurées : 0.5 et 0.75 pour simuler un climat plus sec ; 1.05, 1.1, 1.2, 1.5 et 2 pour simuler un climat plus humide. Les simulations seront identifiées grâce à ces facteurs (par exemple 1.5P pour le modèle hydrologique avec un facteur 1.5 appliqué à la série temporelle des précipitations actuelles). Ainsi la gamme de précipitations testée couvre un large spectre climatique (635 mm/an pour un climat semi-aride avec la simulation 0.5P, 952 mm/an pour un climat semi-humide à la limite Est de la zone de transition climatique avec la simulation 0.75P, 1904 et 2539 mm/an pour un climat humide avec les simulations 1.5P et 2P respectivement). Le calibrage de la simulation hydrologique de référence est conservé. Les résultats des nouvelles simulations hydrologiques qui servent de forçage au modèle géochimique sont résumés dans le **tableau II.1**.

a) Les simulations en climat plus humide : simulations 1.05P à 2P

1- Description quantitative des résultats

Les trois simulations les plus proches de la simulation de référence (1.05P, 1.1P et 1.2P) présentent une hausse progressive des différents flux d'eau quand le forçage des précipitations est plus fort, mais il n'y a pas d'apparition de nouveau flux par rapport à la simulation P. Les résultats de ces simulations sont présentés dans la **figure II.4**. Les deux simulations 1.5P et 2P en climat humide vont être décrites en revanche plus précisément. Elles présentent une évapotranspiration moyenne semblable (1180 mm/an) qui est 10% supérieure à celle de la simulation de référence. Elle correspond à l'évapotranspiration potentielle (**figure II.4**). Par rapport aux résultats de la simulation de référence, la modélisation hydrologique en climat humide présente des flux OF et DL en moyenne 2.5 fois et 4 fois plus importants pour les simulations 1.5P et 2P respectivement. La recharge de la nappe a été multipliée par 3 et 4.5 fois, le débit au ruisseau par 3 et 8. Les hauteurs d'eau moyenne dans les sols sont presque identiques (hausse de 3 et 5%) car les valeurs minimales et maximales sont forcées par les mesures de terrain. Par contre, les hauteurs d'eau des saprolites sont augmentées de 25 et 40%. Le flux hypodermique (inter-flow, IF) des sols rouges vers le ruisseau a augmenté de 37 et 54%. Les quantités de solution atteignant le saprolite sous sol rouge sont suffisantes pour faire un écoulement vers le ruisseau. Sous sol noir, uniquement dans la simulation 2P le saprolite est suffisamment drainé pour générer un flux vers le ruisseau.

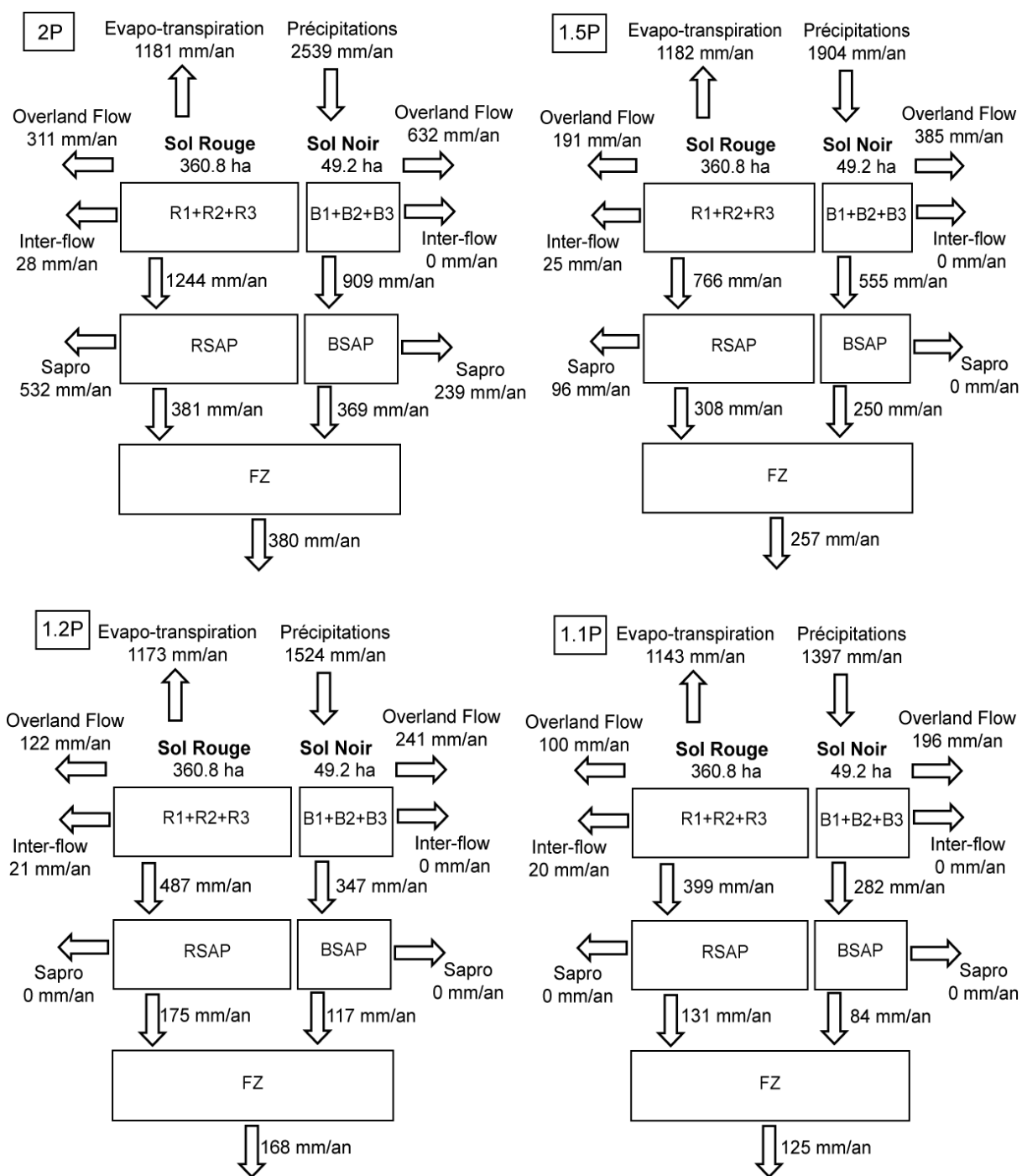


Figure II.2.4: Moyenne des flux des modèles hydrologiques de 1.05 P à 2P entre les différents réservoirs du bassin versant sur les trois années modélisées.

R1+R2+R3 : trois horizons du sol rouge ; B1+B2+B3 : trois horizons du sol noir ; RSAP/BSAP : sapolites sous sol rouge/noir ; FZ : zone fracturée, nappe.

1.05P

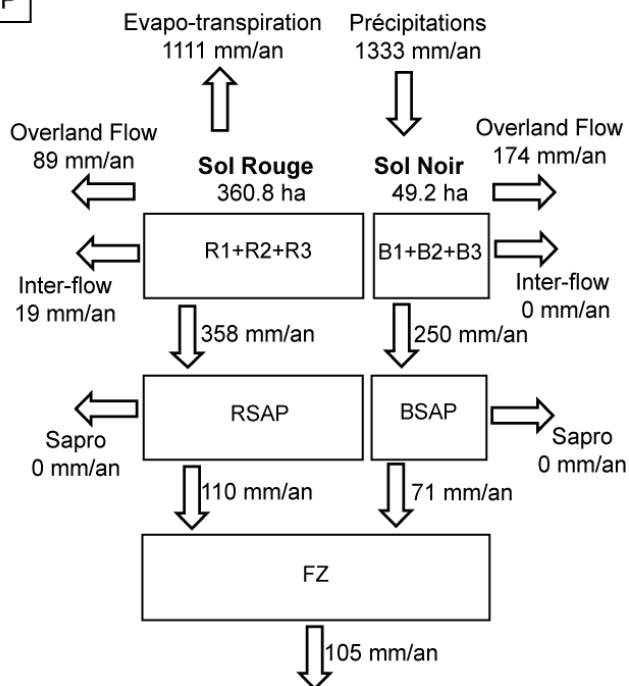


Figure II.2.4 (suite)

2- Répartition temporelle

Les flux des solutions donnés par le modèle hydrologique ont été largement augmentés par l'accroissement des précipitations 1.5P et 2P en forçage du modèle. De plus, la durée pendant laquelle ces flux existent s'est allongée. Il y a donc une nouvelle répartition temporelle de l'état hydrique du système. La **figure II.2.5** présente les résultats des teneurs en eau et du flux ToGw (recharge de la nappe) de la simulation de référence et des deux simulations 1.5P et 2P. Quand le climat est humide, on observe que les teneurs en eau des sols arrivent plus vite à saturation et y sont plus souvent que dans la simulation de référence. Néanmoins, ce sont de petits réservoirs et ils retrouvent aussi vite leur teneur en eau minimale. Au contraire, les teneurs en eau des saprolites sont minimales uniquement au tout début de la simulation (vers le 07/07/03) et autour du 15/03/04. De même, la recharge de la nappe est nulle uniquement au début de la simulation et vers le 15/03/04. On ne retrouve donc plus que le premier des deux états hydriques secs de la simulation de référence (les 15/03/04 et 14/03/07) qui permettaient de faire une boucle hydrologique cohérente pour le forçage du modèle géochimique.

Sur la période simulée (du 15 Mars 2004 au 14 Mars 2007), le bassin versant va donc stoker des solutions dans les saprolites. Le bilan hydrique du bassin est positif (186 mm/an pour la simulation 1.5P et 605 mm/an pour la simulation 2P). L'augmentation progressive des teneurs

en eau dans les saprolites modélisée avec les deux forçages 1.5P et 2P correspond en fait à un relâchement des conditions initiales (**figure II2.5**). Les simulations hydrologiques démarrent avec les teneurs en eau de la simulation hydrologique de référence (P). Le cumul des précipitations avec les deux forçages 1.5P et 2P est trop important pour que les saprolites se vident entièrement pendant les saisons sèches. Ils stockent donc progressivement de l'eau.

Les simulations hydrologiques 1.05P, 1.1P et 1.2P présentent aussi des durées pendant lesquelles les flux de solutions existent plus longues que la simulation hydrologique de référence P. Mais ces modifications sont moins importantes que pour 1.5P et 2P. Au 15 Mars 2004 ainsi qu'au 14 Mars 2007, tout le bassin est dans un état hydrique sec pour ces 3 simulations (flux d'eau nuls et teneurs en eau minimales dans tous les réservoirs), comme pour la simulation de référence P. Le bassin ne va pas dans ces cas là stocker de solution sur la période étudiée.

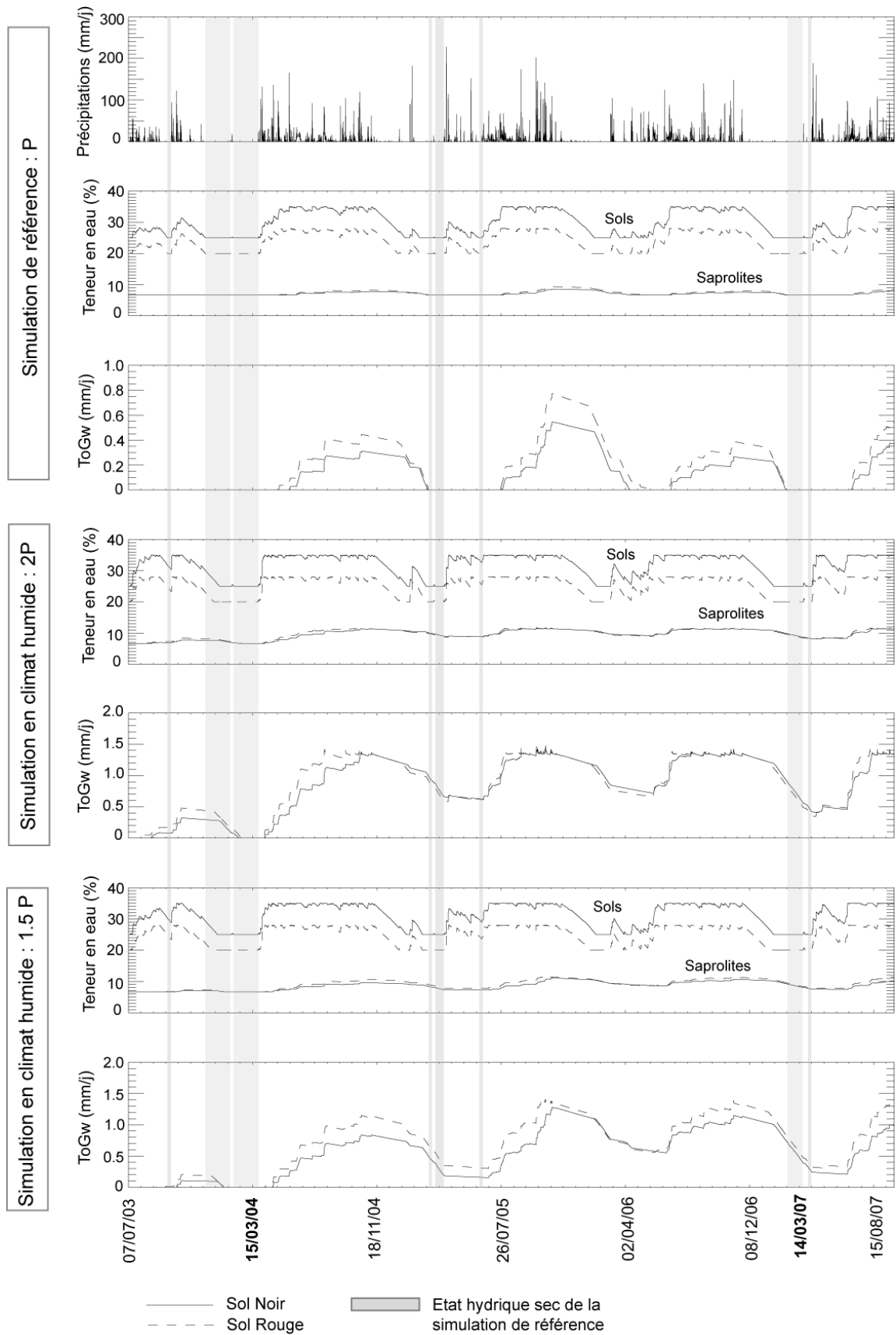


Figure II.5: Evolution des teneurs en eau et de la recharge de la nappe (ToGw) du 07 Juillet 2003 au 24 Septembre 2007 (une valeur toutes les six heures). Les zones grisées correspondent à des périodes où les teneurs en eau sont minimales et tous les flux de solution sont nuls pour la simulation de référence. Seul l'état hydrique sec du 15/03/04 persiste en climat humide.

b) Les simulations avec un climat plus sec : simulations 0.75P et 0.5P

1- Description quantitative des résultats

Les deux simulations 0.75P et 0.5P présentent une évapotranspiration très forte qui équivaut respectivement à 93% et 99.5% des précipitations simulées, contre 85% avec le climat actuel (**figure II2.6**). Dans la simulation 0.5P, il reste donc très peu d'eau sur le bassin, qui se répartit entre le ruissellement (ou overland-flow, 2/3) et la recharge de la nappe (1/3). L'eau qui entre dans les sols noirs est ré-évoquée. Il n'y a donc plus de drainage vers le saprolite, ni même de ruissellement.

Par rapport aux résultats de la simulation de référence, la simulation 0.75P présente des flux OF, IFred et DL en moyenne 3 fois plus petits. La recharge de la nappe et le débit au ruisseau ont aussi été divisés par 3. Les hauteurs d'eau moyenne dans les sols sont presque identiques (-3%). Les hauteurs d'eau des saprolites ont perdu 6 à 8%.

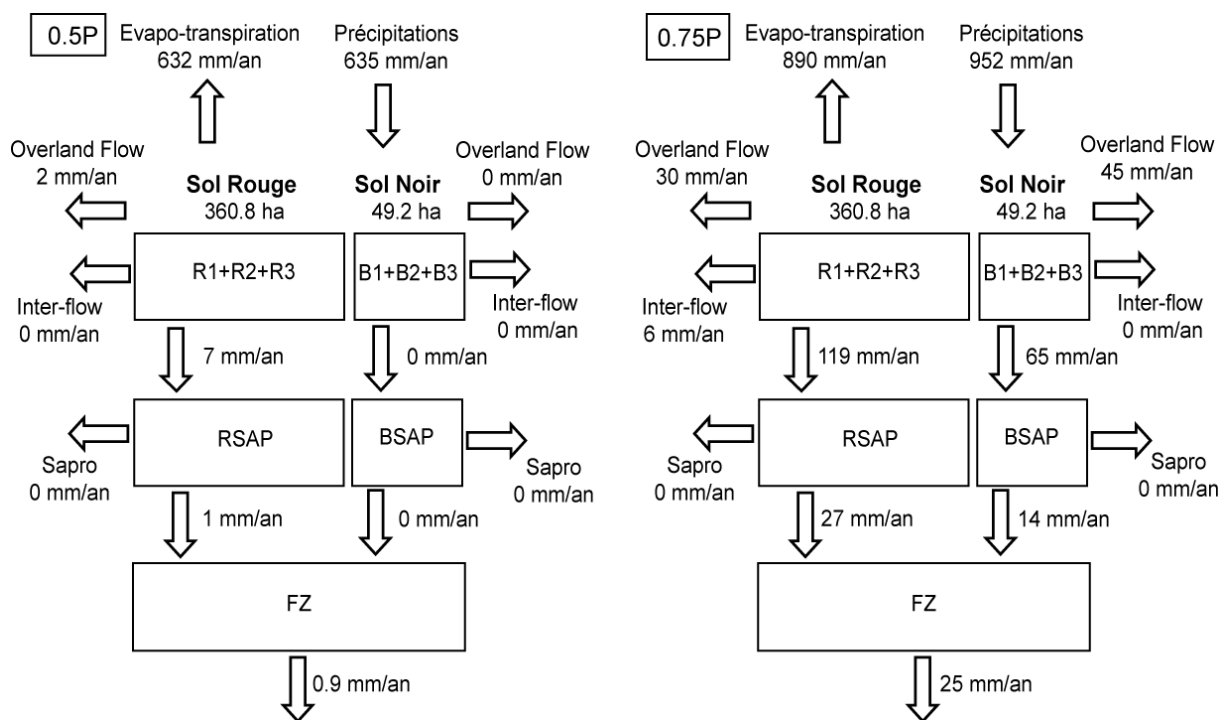


Figure II2.6 : Moyenne des flux du modèle hydrologique pour les forçages **0.5P** et **0.75P** entre les différents réservoirs du bassin versant sur les trois années modélisées.

R1+R2+R3 : trois horizons du sol rouge ; B1+B2+B3 : trois horizons du sol noir ; RSAP/BSAP : saprolites sous sol rouge/noir ; FZ : zone fracturée, nappe.

2- Répartition temporelle

Comme pour la modélisation en climat humide, la modification du forçage des précipitations induit une nouvelle répartition temporelle de l'état hydrique du système. Mais au contraire de la modélisation en climat humide, les périodes où l'état hydrique du système est sec (flux nuls, teneurs en eau minimales) sont beaucoup plus longues et fréquentes que dans la simulation de référence P (**figure II2.7**). Les états hydriques du système sont donc identiques au 15/03/04 et au 14/03/07. Le bilan hydrique du bassin pour ces deux simulations est donc nul (le bassin ni ne stocke ni libère des solutions).

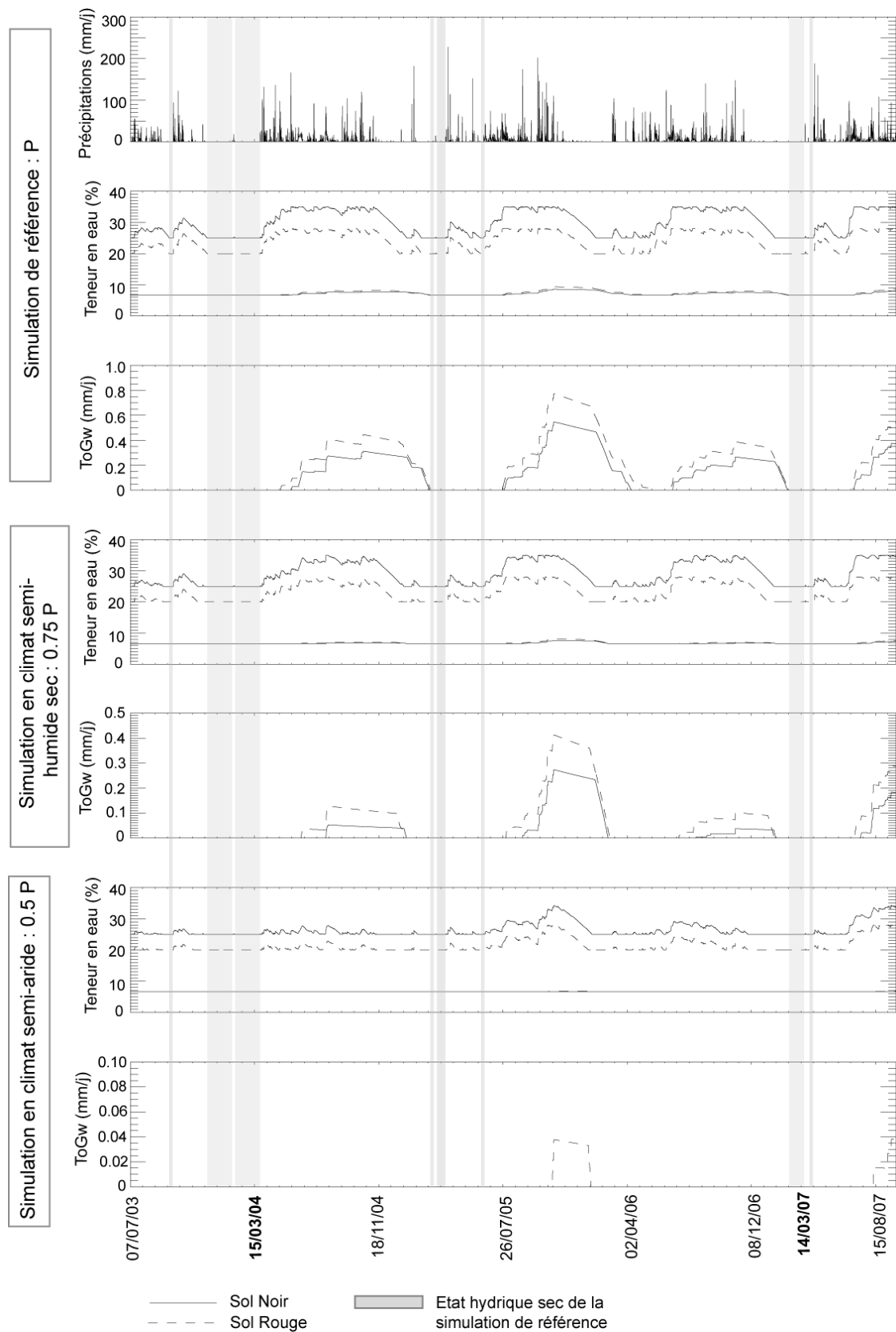


Figure II.7: Evolution des teneurs en eau et de la recharge de la nappe (ToGw) du 07 Juillet 2003 au 24 Septembre 2007 (une valeur toutes les six heures). Les zones grisées correspondent à des périodes où les teneurs en eau sont minimales et tous les flux de solution sont nuls pour la simulation de référence. Ces périodes sont plus étendues avec les simulations présentant moins de précipitations.

IV] Stratégies de modélisation géochimique

A partir des simulations hydrologiques avec un climat actuel (P), la période du 15 mars 2004 au 14 mars 2007 a été choisie car elle présente le même état hydrique au début et à la fin de la période. En conséquence, le bilan hydrique du bassin versant sur ce cycle est équilibré ; le bassin ni ne stocke ni ne perd de solution. Cette période va être lue en boucle 14 fois par le modèle géochimique pour permettre la relaxation des conditions initiales et seule la dernière période de 3 ans sera étudiée. Ces trois années hydrologiques sont utilisées pour toutes les simulations géochimiques. Dans le modèle géochimique, le chlore (Cl⁻) est un élément conservatif. Il ne précipite pas, ni ne peut être produit par l'altération d'un minéral. Il entre dans le système de réservoirs sol/saprolite/nappe du bassin uniquement par les intrants atmosphériques (pluie et pluviolessivats) et ne le quitte que par l'écoulement de base de la nappe ou par le ruisseau. Sa concentration dans un réservoir traduit donc la concentration des solutions par l'évaporation seule. Il est donc un bon témoin des processus hydrologiques. Le bilan de masse du Cl⁻ comme le bilan hydrique de chaque réservoir, doit être nul sur le cycle de trois ans ($\sum \text{Flux sortant} - \sum \text{Flux entrant} = 0$). Les résultats des simulations géochimiques forcées par la simulation hydrologique de référence vérifient bien cette condition.

Pour les simulations avec un climat plus sec, le bilan hydrique du bassin est également équilibré. Néanmoins, l'évaporation est intense et pour certains réservoirs le drainage est nul ou très faible en comparaison avec l'évaporation. Ces réservoirs restent occasionnellement alimentés par des solutions provenant des réservoirs sus-jacents. En l'absence de sel dans le modèle géochimique, le Cl⁻ devrait s'accumuler à l'infini dans ces réservoirs, puisqu'il n'existe pas de puits d'élément par précipitation. La répétition du cycle en boucle pose alors un problème puisque la quantité d'éléments apportée au réservoir, responsable en partie de leurs concentrations, est dépendante du nombre de cycle. Il s'agit des réservoirs BSAP, RSAP et FZ pour la simulation 0.75P et des réservoirs B3, R3, RSAP pour la simulation 0.5P (**Figure II.2.8**).

Bien que pour les simulations avec un climat plus humide le bilan hydrologique ne soit pas respecté (les saprolites du bassin contiennent plus d'eau à la fin des trois années modélisées), l'utilisation du forçage hydrologique en boucle ne pose pas de problème du point de vue géochimique, puisque tous les réservoirs restent bien drainés. Au redémarrage d'un nouveau cycle hydrologique, tous les flux deviennent nuls et les hauteurs d'eau des saprolites s'abaissent brusquement comme s'ils étaient soumis à une évaporation intense. Mais les bilans sur le Cl⁻ sont équilibrés (**Figure II.2.8**).

La simulation hydrologique de référence **P** sera utilisée pour la simulation géochimique de référence, étudiée en détails dans le chapitre suivant et le chapitre 4 (**tableau II.2**). Elle servira aussi de forçage hydrologique pour les tests de sensibilité à la minéralogie réalisés dans le chapitre 6. Les autres simulations hydrologiques (**de 0.5P à 2P**) seront utilisées pour les tests réalisés avec un changement de climat. Deux stratégies vont être adoptées pour ces simulations. D'une part, les simulations géochimiques vont être amenées à l'équilibre dans le chapitre 5 (14 cycles de 3 ans pour les simulations avec un forçage plus secs, 28 cycles pour les simulations avec un forçage plus humide, **figure II.8**). On modélise alors ce que devraient être les flux d'altération à Mule Hole sous un climat différent. Il faudra ne pas prendre en compte dans ces simulations les réservoirs qui stockent du Cl⁻ signalés plus haut. D'autre part, la sensibilité du système à un changement temporaire de climat va être testée dans le chapitre 7. Pour cela, on utilisera comme conditions initiales l'état du système à l'équilibre sous le climat actuel (**P**). A partir de cet état initial, les trois années avec un forçage climatique différent vont être modélisées. Dans ce cas, le système ne sera pas à l'équilibre (**Figure II.8**).

Tableau II.2 : Récapitulatif des modèles hydrologiques et des conditions dans lesquels ils sont utilisés dans les différents chapitres.

Modèle hydrologique	Climat	Précipitations (mm/an)	Précipitations moins évapotranspiration (mm/an)	Simulations	Chapitre
P	actuel	1270	190	à l'équilibre hors équilibre	3, 4 et 6 7
0.5P	sec	635	2	à l'équilibre hors équilibre	5 7
0.75P	sec	952	62	à l'équilibre hors équilibre	5 7
1.05P	humide	1333	221	à l'équilibre hors équilibre	5 7
1.1P	humide	1397	254	à l'équilibre hors équilibre	5 7
1.2P	humide	1524	350	à l'équilibre hors équilibre	5 7
1.5P	humide	1904	723	à l'équilibre hors équilibre	5 7
2P	humide	2539	1358	à l'équilibre hors équilibre	5 7

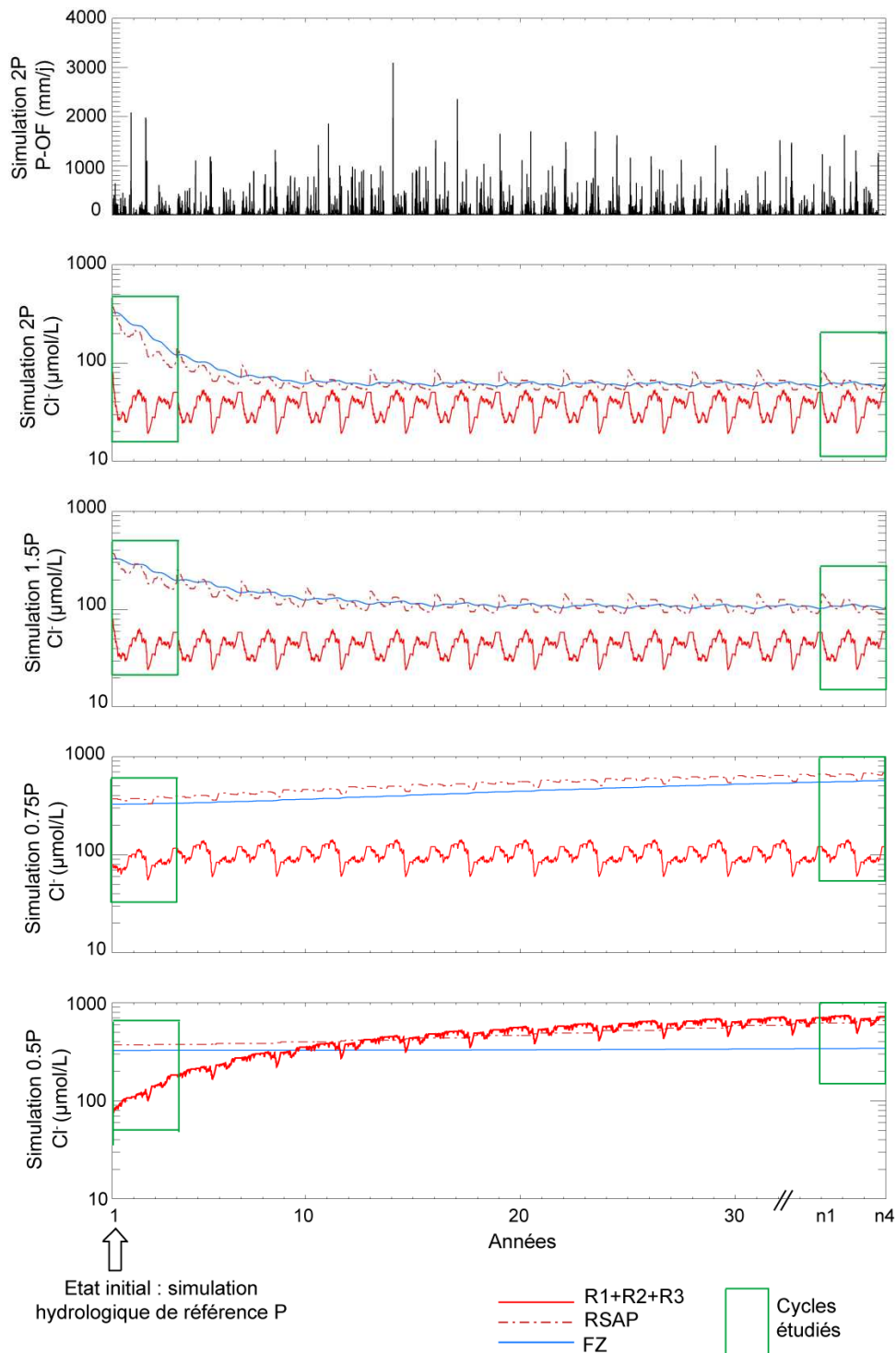


Figure II.8 : Evolution de la concentration en Cl^- dans différents réservoirs du bassin versant (sol rouge, saprolite sous sol rouge et nappe) pour les simulations hydrologiques avec un forçage climatique différent de P (2P, 1.5P, 0.75P et 0.5P). L'état initial (année 1) correspond à l'état du système à la fin d'un cycle en climat actuel (P). Les années 1 à 4 représentent l'évolution du système au cours du premier cycle avec le nouveau forçage climatique. Le système n'est pas à l'équilibre (Chapitre II-7). Ce cycle permet d'étudier la sensibilité du système à un changement temporaire du climat. Les années n1 à n4 constituent ici le dernier cycle. Le système a oublié ses conditions initiales, il est à l'équilibre avec le nouveau forçage climatique (Chapitre II-5). Pour les simulations 0.5P et 0.75P, certains réservoirs n'atteindront pas l'équilibre. On remarque que les concentrations en Cl^- augmentent en permanence pour RSAP et FZ avec la simulation 0.75P, et pour les sols et RSAP avec la simulation 0.5P.

Tableau II.2.1 : récapitulatif des différents forçages hydrologiques utilisés dans la modélisation géochimique.

	P	Ea black	Ea red	Ep black	Ep red	L black	L red	U black	U red	DL black	DL red	ToGw black	ToGw red	OF black	OF red	IF black	IF red	Sapro black	Sapro red	Q obs	Q sim	Bilan BV	
	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	m	m	m	m	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	m3/j	m3/j	mm/an	
Modèles hydrologiques avec un climat actuel																							
Modèle hydrologique de référence : P																							
Moyenne 2004-2006	1270	158	226	899	856	1.086	1.128	0.610	0.486	218	316	60	90	152	79	0	18	0	0	1095	1165	0.00	
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00
Maximum	83220	5706	5795	5681	5681	1.285	1.403	0.700	0.560	31786	42819	199	282	22088	10705	0	49	0	0	267912	127400		
Moyenne 2004	1292	130	188	970	926	1.086	1.126	0.625	0.498	190	277	60	88	132	69	0	20	0	0	711	1062	0.00	
Moyenne 2005	1430	152	194	875	833	1.109	1.158	0.601	0.481	307	438	76	111	213	109	0	16	0	0	2114	1525	160.49	
Moyenne 2006	1086	192	296	853	810	1.063	1.101	0.604	0.481	158	234	44	71	110	59	0	18	0	0	459	908	-160.49	
Modèles hydrologiques avec modification de la pluviométrie (climats plus arides ou plus humides)																							
0.5P																							
Moyenne 2004-2006	635	0	6	635	627	1.000	1.001	0.527	0.425	0	7	0	1	0	2	0	0	0	0	-	16	0.00	
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00
Maximum	41610	0	3279	5681	5681	1.000	1.020	0.685	0.560	0	11304	0	14	0	2826	0	0	0	0	0	23180		
Moyenne 2004	646	0	0	646	646	1.000	1.000	0.511	0.411	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	
Moyenne 2005	715	0	17	715	690	1.000	1.004	0.551	0.446	0	20	0	3	0	5	0	0	0	0	0	49	0.00	
Moyenne 2006	543	0	0	543	543	1.000	1.000	0.520	0.420	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	
0.75P																							
Moyenne 2004-2006	952	52	92	841	798	1.020	1.038	0.593	0.474	65	119	14	27	45	30	0	6	0	0	-	412	0.00	
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00
Maximum	62415	5152	5441	5681	5681	1.142	1.215	0.700	0.560	21050	28340	100	151	14628	7085	0	49	0	0	0	74216		
Moyenne 2004	969	20	50	923	879	1.010	1.026	0.599	0.479	27	69	7	18	19	17	0	4	0	0	0	240	0.00	
Moyenne 2005	1073	118	180	807	764	1.043	1.069	0.589	0.470	148	228	30	48	103	57	0	10	0	0	0	797	13.60	
Moyenne 2006	815	17	46	794	751	1.005	1.019	0.591	0.472	21	60	4	13	14	15	0	3	0	0	0	198	-13.60	
1.05P																							
Moyenne 2004-2006	1333	179	247	910	867	1.101	1.157	0.612	0.488	250	358	71	110	174	89	0	19	0	0	-	1304	0.00	
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00
Maximum	87381	5795	5795	5681	5681	1.313	1.441	0.700	0.560	33659	45359	219	309	23391	11340	0	49	0	0	0	133796		
Moyenne 2004	1357	152	216	977	935	1.103	1.150	0.628	0.500	224	321	72	105	156	80	0	21	0	0	0	1211	0.00	
Moyenne 2005	1502	151	193	888	846	1.123	1.177	0.603	0.482	339	481	86	124	236	120	0	16	0	0	0	1665	195.02	
Moyenne 2006	1141	234	333	863	822	1.078	1.144	0.605	0.482	186	270	55	101	130	68	0	19	0	0	0	1036	-195.02	

P : précipitations ; **Ea** : évaporation dans les saprolites ; **Ep** : évaporation dans les sols ; **L** : hauteur d'eau dans les saprolites ; **U** : hauteur d'eau dans les sols ; **DL** : écoulement des sols vers les saprolites ; **ToGw** : écoulements des saprolites vers la nappe ; **OF** : overland-flow ou ruissellement ; **IF** : inter-flow ou écoulements des sols vers le ruisseau ; **Sapro** : écoulements des saprolites vers le ruisseau ; **Qobs** : débit observé au ruisseau ; **Qsim** : débit simulé au ruisseau (Qsim = OF + IF + Sapro) ; **Bilan BV** : bilan hydrique à l'échelle du bassin versant (P - Ea - Ep - ToGw - OF - IF - Sapro).

Tableau II.2.1 (suite)

	P	Ea black	Ea red	Ep black	Ep red	L black	L red	U black	U red	DL black	DL red	ToGw black	ToGw red	OF black	OF red	IF black	IF red	Sapro black	Sapro red	Q obs	Q sim	Bilan BV
	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	m	m	m	m	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	mm/an	m3/j	m3/j	mm/an
Modèles hydrologiques avec modification de la pluviométrie (climats plus humides)																						
1.1P																						
Moyenne 2004-2006	1397	198	269	919	877	1.120	1.187	0.614	0.490	282	399	84	131	196	100	0	20	0	0	-	1449	0.00
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Maximum	91542	5795	5795	5681	5681	1.341	1.479	0.700	0.560	35532	47900	239	336	24692	11975	0	49	0	0		140196	
Moyenne 2004	1422	174	225	983	941	1.122	1.174	0.629	0.501	259	366	85	122	180	91	0	24	0	0		1380	16.10
Moyenne 2005	1573	150	210	901	859	1.136	1.195	0.605	0.485	371	524	96	137	258	131	0	16	0	0		1803	213.53
Moyenne 2006	1195	270	370	873	832	1.101	1.191	0.607	0.484	215	309	71	134	149	77	0	20	0	0		1163	-229.63
1.2P																						
Moyenne 2004-2006	1524	225	281	936	894	1.167	1.250	0.618	0.493	347	487	117	175	241	122	0	21	0	0	-	1734	27.70
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Maximum	99864	6083	6083	5681	5681	1.401	1.560	0.700	0.560	39280	52980	281	393	27296	13245	0	49	0	0		152992	
Moyenne 2004	1551	174	215	993	951	1.160	1.226	0.632	0.503	329	460	112	158	229	115	0	25	0	0		1687	81.34
Moyenne 2005	1716	191	275	920	878	1.166	1.237	0.611	0.490	439	616	117	166	305	154	0	17	0	0		2099	221.01
Moyenne 2006	1304	312	353	893	852	1.176	1.288	0.609	0.486	272	386	123	202	189	96	0	21	0	0		1415	-219.24
1.5P																						
Moyenne 2004-2006	1904	217	259	965	923	1.356	1.440	0.629	0.502	555	766	250	308	385	191	0	25	0	96	-	3601	185.55
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Maximum	124830	6083	6083	5706	5706	1.666	1.732	0.700	0.560	50520	68223	467	513	35107	17056	0	49	0	27947		365064	
Moyenne 2004	1939	144	186	1024	982	1.275	1.381	0.639	0.508	540	744	193	267	375	186	0	27	0	0		2610	280.40
Moyenne 2005	2145	242	285	929	886	1.346	1.430	0.630	0.505	672	927	242	301	467	232	0	24	0	252		5645	399.30
Moyenne 2006	1630	264	305	941	900	1.448	1.509	0.618	0.492	451	626	314	357	314	156	0	24	0	35		2549	-123.04
2P																						
Moyenne 2004-2006	2539	183	225	998	956	1.526	1.543	0.639	0.509	909	1244	369	381	632	311	0	28	239	532	-	9784	604.78
Minimum	0	0	0	0	0	1.000	1.000	0.500	0.400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Maximum	166440	6083	6083	5706	5706	1.751	1.770	0.700	0.560	69257	93627	526	539	48127	23407	0	49	22377	30469		497120	
Moyenne 2004	2585	96	137	1072	1030	1.465	1.518	0.645	0.513	893	1220	326	363	620	305	0	30	14	299		7115	689.44
Moyenne 2005	2860	234	276	937	895	1.539	1.542	0.645	0.512	1065	1455	377	380	740	364	0	29	480	827		13699	875.66
Moyenne 2006	2173	221	262	984	943	1.575	1.569	0.629	0.502	771	1058	403	399	536	264	0	26	222	471		8539	249.24

P : précipitations ; **Ea** : évaporation dans les saprolites ; **Ep** : évaporation dans les sols ; **L** : hauteur d'eau dans les saprolites ; **U** : hauteur d'eau dans les sols ; **DL** : écoulement des sols vers les saprolites ; **ToGw** : écoulements des saprolites vers la nappe ; **OF** : overland-flow ou ruissellement ; **IF** : inter-flow ou écoulements des sols vers le ruisseau ; **Sapro** : écoulements des saprolites vers le ruisseau ; **Qobs** : débit observé au ruisseau ; **Qsim** : débit simulé au ruisseau (Qsim = OF + IF + Sapro) ; **Bilan BV** : bilan hydrique à l'échelle du bassin versant (P - Ea - Ep - ToGw - OF - IF - Sapro).

CHAPITRE II-3

MODELISATION DES PROCESSUS

D'ALTERATION ACTUELS I :

ROLE DE LA COMPOSITION

MINERALOGIQUE DU BASSIN

CHAPITRE II-3

MODELISATION DES PROCESSUS

D'ALTERATION ACTUELS I :

ROLE DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DU

BASSIN

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude des processus d'altération actuels sur le bassin versant de Mule Hole et particulièrement au rôle des différentes phases minérales qui composent les sols et la roche mère du bassin versant. Le chapitre se compose d'un article "*Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals*" accompagné d'un résumé en français.

I] Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des processus et des flux d'altération sur le bassin versant expérimental de Mule Hole, et plus particulièrement l'étude de la part respective des phases argileuses secondaires (smectites/ kaolinite) et des minéraux primaires sur le bilan d'altération du silicium et des cations majeurs (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} et K^+). Pour cela, le couplage du modèle hydrologique (chapitre 2) et du modèle géochimique Witch a été réalisé (chapitre 1). Le modèle couplé est calibré grâce à la composition chimique des eaux de nappes et du bilan d'altération à l'échelle du bassin estimé à partir des données. Le bilan d'altération du bassin se révèle être très sensible au choix du produit de solubilité des smectites. Cette valeur est fortement dépendante de la composition chimique (notamment de la teneur en fer) des smectites. Sa détermination à l'échelle du bassin versant est donc critique. Une large gamme de pK de smectites, incluse dans les valeurs de la littérature, est donc testée dans la phase de calibration du modèle. Avec un pK de -7,5, il est possible de reproduire à la fois les flux d'altération de Si et Mg^{2+} du bassin.

Les résultats de la modélisation montrent que les smectites ne sont pas stables dans les conditions climatiques actuelles. Malgré leur faible abondance dans les sols rouges (4% vol.)

leur dissolution est responsable de 75% des exports de silicium du bassin versant, par la nappe et la rivière (soit 520 mol/ha/an), alors que l'altération des minéraux primaires ne représente que 15% (soit 100 mol/ha/an). D'autre part, la dissolution de la calcite en trace dans le saprolite sous sol rouge est responsable de quasiment la moitié (48%) des exports de Ca^{2+} (soit 530 mol/ha/an), l'autre moitié étant largement dominée par les dépôts atmosphériques (44%). L'altération des minéraux primaires accessoires et mineurs, apatite et épidote, fournit le reste du Ca^{2+} .

Le modèle souligne donc le rôle primordial des phases minérales mineures et/ou accessoires et des propriétés thermodynamiques des smectites sur le budget d'altération d'un bassin versant tropical. Pour finir, le modèle est utilisé pour étudier :

(i) la sensibilité des flux d'altération à l'abondance des smectites (de 0 à 30%). On montre que la plus grande sensibilité des flux d'altération se produit pour les teneurs les plus faibles.

(ii) la sensibilité à l'abondance des carbonates dans le saprolite des flux d'altération de Ca^{2+} . Comme pour les smectites, la sensibilité des flux d'altération est plus grande pour les abondances les plus faibles. Néanmoins, pour trois ordres de grandeur d'augmentation de l'abondance des carbonates, seule une hausse de 20% dans le bilan d'altération est modélisée.

(iii) l'origine du Ca^{2+} lors de la formation de carbonates dans un profil de sol immature, c'est-à-dire riche minéraux primaires porteurs de Ca^{2+} . Deux sources principales de Ca^{2+} sont mises en évidence dans les profils : (i) une origine atmosphérique et (ii) l'altération de l'apatite et l'épidote. Dans le cas d'un profil bien drainé, l'altération des minéraux fournit la source majeure de Ca^{2+} , tandis que l'origine atmosphérique domine dans le cas contraire.

II] Article

Cet article a été publié dans le Journal *Chemical Geology* 277, pages 42-60.

Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals

Aurélie Violette^{a*}, Yves Goddérès^a, Jean-Christophe Maréchal^{b,c}, Jean Riotte^{a,b}, Priscia Oliva^a,
M. S. Mohan Kumar^{b,d}, M. Sekhar^{b,d}, Jean-Jacques Braun^{a,b}

^a LMTG, Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS-IRD-Université de Toulouse, 14 Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse France

^b Indo-French Cell for Water Sciences, IRD, IISc Joint Laboratory, Indian Institute for Science, 560 012 Bangalore, India

^c BRGM, Service EAU, 1039 rue de Pinville, 34000 Montpellier, France

^d Indian Institute of Science, Department of Civil Engineering, Bangalore 560 012 India

ABSTRACT

We investigate the chemical weathering processes and fluxes in a small experimental watershed (SEW) through a modelling approach. The study site is the Mule Hole SEW developed on a gneissic basement located in the climatic gradient of the Western Ghats, South India. The model couples a lumped hydrological model simulating the water budget at the watershed scale to the WITCH model estimating the dissolution/precipitation rates of minerals using laboratory kinetic laws. Forcing functions and parameters of the simulation are defined by field data. The coupled model is calibrated with stream and groundwater compositions through the testing of a large range of smectite solubility and abundance in the soil horizons. We found that, despite the low abundance of smectite in the dominant soil type of the watershed (4 vol%), their net dissolution provides 75% of the export of dissolved silica, while primary silicate mineral dissolution releases only 15% of this flux. Overall, smectites (modelled as montmorillonites) are not stable under the present day climatic conditions.

Furthermore, the dissolution of trace carbonates in the saprolitic horizon provides 50 % of the calcium export at the watershed scale. Modelling results show the contrasted behavior of the two main soil type of the watershed: red soils (88% of the surface) are provider of calcium, while black soils (smectite-rich and characterized by a lower drainage) consumes calcium through overall carbonate precipitation. Our model results stress the key role played by minor/accessory minerals and by the thermodynamic properties of smectite minerals, and by the drainage of the weathering profiles on the weathering budget of a tropical watershed.

Keywords: chemical weathering, primary minerals, smectites, modelling, tropical, watershed

1. INTRODUCTION

Chemical weathering is a key process in the Earth system evolution. Apart from providing nutrients to the continental and oceanic biosphere, chemical weathering traps atmospheric CO₂ as dissolved bicarbonate ions. Once they reach the ocean, half of those bicarbonate ions are eventually stored as carbonate sediments on the seafloor. Since the early 80's, chemical weathering of silicate rocks (i.e. granito-gneiss and basalt) has been recognized as a controlling factor on the long term evolution (>1 Myr) of the atmospheric CO₂ partial pressure and hence of climate (DONNADIEU et al., 2006a; WALKER et al., 1981). The CO₂ consumption by silicate rock weathering appears to be highly sensitive to the ongoing climatic variations, making it a potential contributor to the carbon cycle even at shorter time scale (<1 Kyr) (AUMONT ET AL., 2001; GISLASON ET AL., 2009).

Numerous studies have attempted to establish general laws for silicate weathering at Earth's surface based on both laboratory and field investigations. Laboratory studies have explored the kinetic and thermodynamic parameters of the dissolution of primary rock forming minerals and of the precipitation and/or dissolution of secondary phases (BRANTLEY et al., 2008b; SCHOTT et al., 2009; WHITE and BRANTLEY, 1995). On the other hand, compilations of weathering rates at various scales, from small experimental watersheds to large river basins, for different geomorphologic and climatic settings have been used to investigate the relative control and retroactions of lithology, temperature, runoff and regolith thickness on chemical weathering (DUPRE et al., 2003; OLIVA et al., 2003; WEST et al., 2005; WHITE and BLUM, 1995). The impact of the biosphere has been also taken into account in some studies (DREVER, 1994; MOULTON et al., 2000).

Two recent modelling studies have enlightened the necessity to investigate the relationship between primary silicate weathering and secondary clay mineral formation and dissolution to fit the detailed measurements of water chemistry and mineral abundances of natural systems. (GODDERIS et al., 2006) combined a numerical model of chemical weathering in soil horizons and underlying bedrock (WITCH) with a numerical model of water and carbon cycles in forested ecosystems (ASPECTS) to simulate, on a seasonal basis, the concentrations of silica and major base cations within the soil horizons and the stream of a granitic small experimental watershed (SEW). (MAHER et al., 2009) used a multicomponent reactive transport model, namely CrunchFlow, to interpret soil profile development and mineral precipitation and dissolution within a pedon from the Marine Terrace Chronosequence near Santa Cruz (CA., USA). Specifically, two main concerns arise from these model studies. First, the Ca^{2+} and Na^+ budgets are critically dependent on the accurate determination of the chemical composition of plagioclase phases as well as the weathering rates of Ca-bearing accessory phases *versus* plagioclases. For instance it has been established that the dissolution of accessory apatite or epidote crystals and disseminated calcite during granite weathering can account for more than 50% of the chemical weathering flux of Ca^{2+} (AUBERT et al., 2001; BLUM et al., 2002; CLOW et al., 1997; JACOBSON et al., 2002; OLIVA et al., 2004; WHITE et al., 1999b). Second, the silica budget seems to be largely controlled by the dissolution *versus* precipitation of clay mineral phases, such as kaolinite and/or smectite, and thus by their thermodynamical parameters. Moreover, the reliable equilibrium solubility values are difficult to rigorously achieve for smectite by conventional experimental procedures (MAY et al., 1986). This is due to inherent problems as the analytical uncertainty, the compositional variability, the sample heterogeneity (e.g. illite/smectite or kaolinite/smectite layering), and the presence of impurities even in the finest clay-size fraction (METZ et al., 2005). It is consequently difficult to assign a given solubility product to the smectite minerals at a watershed scale, despite their first order importance in the weathering budget. Indeed, a large spatial variability of this solubility product might be expected, linked to a spatial variability in the smectite mineralogical composition. In the circumstances, the numerical models are valuable tools to assess the role of clay minerals in natural weathering systems as they allow testing the importance of clay mineral solubilities on watershed elemental budgets.

The role of the thermodynamic properties of clay minerals is particularly critical in the Tropics where the clay mineral assemblages are often used as climatic proxies (THIRY, 2000). In Peninsular India, the steep climatic tropical gradient, from humid to semi-arid, associated

with geomorphologic features of the Western Ghats rain shadow located on the edge of the rifted continental margin of the Karnataka granito-gneissic plateau, provides unique opportunities to study the different forcing on silicate chemical weathering in the Tropics (BRAUN et al., 2009). At the West end of the gradient, deep mature, well-drained lateritic cover overlying deep saprolite characterizes the landscape of the humid zone (range of the current Mean Annual Rainfall (MAR): 1500-6000 mm). The clay mineral assemblage is by far dominated by kaolinite. At the East end, the landscape of the semi-arid zone (current MAR: 500-900 mm) is characterized by a soil mantle composed of well-drained red soils (Ferralsols) on hillslopes and poorly-drained black soils (vertisol) in the valleys overlying a shallow immature saprolite. The clay mineral assemblage is dominated by Ca-smectite and pedogenic carbonate accumulation is frequent in both soil types (BOURGEON, 1992; GUNNELL, 2000). The transition sub-humid zone (current MAR: 900-1500 mm) is more sensitive than both end-members to the climatic variations due to the SW monsoon intensity. The landscape is thus characterized by polyphase pedologic cover with remnants of laterite along with red soil - black soil system. The soil cover has recorded the past and recent oscillations of the climate in terms of (i) formation of kaolinite and Fe-Mn concretions during humid phases (TRIPATHI and RAJAMANI, 2007) and (ii) formation of smectite and pedogenic carbonates during semi-arid, seasonally contrasted climate.

The pristine forested Mule Hole SEW belongs to the climate-sensitive sub-humid zone (**Figure II3.1**), (GUNNELL and BOURGEON, 1997). This SEW, developed on a gneissic basement, has been selected in the present paper to carry out a modelling approach in order to check the dissolution of primary minerals and the stability of the clay mineral assemblage. The modelling approach will combine the numerical model WITCH with a hydrological model fitted to the field survey of the water balance parameters. Our key issues are (i) to reproduce the measured current chemical weathering fluxes of silica, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+ , (ii) to understand the contribution of each primary rock forming minerals including accessory phases and (iii) to understand the influence of the stability of smectite clay minerals.

First the design of the combined model is achieved by identifying reservoirs, considered as “well-mixed units”, characterized by their primary and secondary mineral contents and hydrological parameters. Second, the influence of the dissolution of smectite on silica fluxes is tested with respect to plausible solubility products and abundances. Once the silica and Mg^{2+} budget is reproduced for a given solubility product and smectite abundance, a reference run is performed, which results are then compared with measured base cation output

fluxes. The contribution of each primary mineral is discussed focussing on silica and Ca^{2+} budgets.

2. FIELD SETTINGS

The pristine Mule Hole SEW (4.1 km²) is located in the backslope of the Western Ghats on the Mysore Plateau in South India, 11° 44' N and 76° 27' E (Karnataka state, Chamrajnagar district). The SEW belongs to the Bandipur National Park. Gentle slopes characterize the relief with elevation ranging from 820 to 910 m above mean sea level. Mean annual rainfall and mean annual temperature are of 1120 ± 250 mm (25 water years) and of 23°C, respectively.

The hydrological regime is bimodal (GUNNELL and BOURGEON, 1997). It is mainly influenced by the SW monsoon intensity (from June to September) and also by the North East monsoon (from October to December) with frequent drought periods. The stream draining the watershed is then highly ephemeral and flows only in response to specific heavy rainfall events (MARÉCHAL et al., 2009). During the period of study, extending from the 15th of March 2004 to the 14th of March 2007, the stream flowed for a cumulated period of 121 days, i.e. 11 % of the total monitoring period or about 40 days per year. During this period the groundwater table was disconnected from the stream.

The SEW regolith (i. e. saprolite and soils) has developed on high-grade metamorphic silicate rocks (migmatitic gneissic rocks and granite) of the > 2.8 Ga West Dharwar craton (Naqvi and Rogers, 1987). It is intermingled with less abundant mafic to ultramafic rocks of the Sargur serie (Shadakshara Swamy et al., 1995). The average thickness of the regolith at the SEW scale is 17 m including 15 m of saprolite and 2 m of soils (BRAUN et al., 2009). These average thicknesses have been estimated through 12 electrical resistivity tomography profiles (ERT), with an investigation depth of 30 m. Details about the method can be found in BRAUN et al. (2009). The soil cover is composed of black soils (Vertisols and Vertic intergrades) in the valleys and red soils (Ferralsols and Chromic Luvisols) on the hill slopes (BARBIERO et al., 2007; BRAUN et al., 2009). Vertisols are defined by a high smectite content which provides them a swelling and shrinking characteristic behaviour. Cracks are the predominant channels available for deep moistening of Vertisols. Indeed, when they are wet, cracks close due to smectite swelling and the soil becomes impervious, which happens shortly after the beginning of the rainy season. On the contrary red soils remain well-drained. This pedologic cover (red soils versus black soils) has been mapped by BARBIERO et al. (2007). Red and black soil areas cover 88% and 12% of the SEW, respectively. A thorough

pedological survey was carried out at the SEW scale and enables us to divide red and black soils in three main horizons developed above the saprolite (*horizon C*). From top to bottom, the red soil cover is divided into the following horizons:

- *Topsoil (horizon A)*, dark brown (7.5 YR 3/2) with a clayey texture and a medium sub-angular structure,
- *Horizon B_t*, dark reddish brown (5 YR 3/3) with a clayey texture and a coarse prismatic structure,
- *Horizon B/C*, with a mottled matrix, from yellowish red (5 YR 5/8) to greenish gray (Gley 10 Y 5/1) in color. The texture is sandy clay loam. The structure is medium sub-angular.

From top to bottom, the black soil cover is composed of the following horizons:

- *Topsoil (horizon A)*, dark brown colour (7.5YR2.5/1) with a granular to a fine sub-angular blocky structure and a fine loamy texture,
- *Horizon B_{kss}* with a prismatic structure, a clayey texture and a dark grey (10YR3/1) color. Slickensides develop during the dry season. The pedogenic carbonates occur in this horizon,
- *Horizon B/C*, where the structure is prismatic, the texture is fine loamy and the colour yellowish (2.5Y3/1). Some scarce indurate carbonate nodules are present.

3. MODEL DESIGN, FORCING PARAMETERS, AND VALIDATION DATA

Two symmetrical box models were designed to perform a coupled hydrological and geochemical modelling: (i) a lumped hydrological model specifically developed for the Mule Hole watershed and (ii) the geochemical model WITCH (GODDERIS et al., 2006; GODDÉRIIS et al., 2009; ROELANDT and GODDERIS, 2010).

For each soil profile (black and red soils), the geochemical model calculates the time evolution of the chemical composition of four reservoirs: three soil horizons and a saprolite layer. Below these two soil and saprolitic reservoirs, we define a unique reservoir for the fractured aquifer covering the whole watershed. In the hydrological model, the soil reservoirs are gathered in only one reservoir (one for black soils, and one for red soils). In addition, the hydrological model accounts for two saprolitic reservoirs (below respectively the black and red soils) and one reservoir for the fractured zone, consistently with the structure of the geochemical model (**Figures II3.2 and II3.3**). Therefore the whole watershed (soils, saprolites and fractured zone) is modelled with nine reservoirs in the geochemical model, and five reservoirs in the hydrological model. For convenience reasons, the modelled horizons and corresponding saprolite were renamed with the prefix R for red soil (R1, R2, R3, RSAP) and B for black soil (B1, B2, B3, BSAP). According to BRAUN et al. (2009), the average thickness

for saprolite and soils is of 15 m and 2 m, respectively. The saturated aquifer reservoir of the geochemical model is assumed to be 25 m thick. This thickness is common for fractured crystalline aquifer in the Indian shield (DEWANDEL et al., 2006; MARÉCHAL et al., 2004).

In the following section, we first present the calibration of the hydrological modelling by describing (i) the forcing parameters (climatic and hydrological data), (ii) the model design and (iii) the results of the hydrological modelling. Second, we will focus on the geochemical modelling by presenting (i) the forcing parameters as the primary and secondary mineralogy and the atmospheric input (wet deposits and throughfall), (ii) a brief description of the WITCH model and (iii) the stream and groundwater chemistry used as validation data.

3.1 Hydrological modelling

3.1.1 Hydrological data

The Mule Hole SEW has been monitored since 2003. The equipment encompasses rain and stream gauges, a micrometeorological station and a piezometer network (MARÉCHAL et al., 2009; RUIZ et al., 2010). Rainfall amounts, humidity, temperature wind speed, and global radiation are recorded on an hourly basis. The measured rainfall amounts, the stream discharge and the groundwater recharge are presented in **Table II3.1**.

3.1.2 The hydrological model

As the hydrological system of the SEW is characterized by a very fast response (a few hours) to rainfall events, the hydrological model is run at an hourly time-step. The forcing parameters are the rainfall (P) measured at the meteorological station and potential evapotranspiration (PET) computed from hourly climatic data using the Penman-Montheit formula for Alfalfa (ALLEN et al., 2006). For the four reservoirs, the model calculates (i) hourly mean water contents and (ii) hourly water flows. They are described here and in the **Figures II3.4 and II3.5**. The total actual evapotranspiration (AET) is computed from the soils (E_p) and saprolite (E_a) according to available water with $AET = E_a + E_p \leq PET$. This provides a way to consider deep roots water uptake by the forest. Simulated AET are consistent with measured AET in forested area with the same rainfall regime in the world (ZHANG et al., 2001).

Excess water stored in the soils will either percolate to the saprolite (“ DL ” flow) or move to the stream as sub-surface flow parallel to the slopes (‘inter-flow IF ’, **Figure II3.2**). When the maximum soil water content is reached, no more water can infiltrate the soil, then ‘saturated

overland flow' (OF) is generated. Water stored in saprolite will either move laterally to seepages and reach the stream ('*Sapro*' flow) or percolate deeper to the saturated fractured bedrock and flow as groundwater ('*To GW*' flow). As the water table is deep and therefore disconnected from the stream, this water is assumed to flow below the outlet as deep baseflow. This double-box model is replicated for red and black soils profiles. The total flows are weighted according to respective surface areas of red and black soils (example: $OF = OF_{red} + OF_{black}$). Therefore, the simulated runoff at the outlet is calculated as $Q_{sim} = OF + IF + Sapro$. The flows are computed using simple parametric laws calibrated using the hourly discharge flow rate measured at the outlet. The flow to the aquifer (*To GW*) has been constrained to match with yearly estimate of the total recharge obtained from chloride mass balance method (MARÉCHAL et al., 2009). Minimum and maximum water contents in soils (U_{min} and U_{max}) and saprolite (L_{min} and L_{max}) are constrained by water contents profiles measured by neutron probe (monitoring during rainy seasons 2004 and 2005 in five red and black soil profiles, see details in BARBIERO et al., 2007). Water volumetric content in the saturated fractured bedrock is assumed to be constant and equal to an average specific yield $S_y = 0.01$ typical value for aquifers located in fractured bedrock of South India (MARÉCHAL et al., 2006; MARÉCHAL et al., 2004). This assumption is consistent with the observation of a nearly constant water level in the fractured zone throughout the years of sampling.

3.1.3 Results of the hydrological model

The chosen simulation period extends from the 15th March 2004 to the 14th March 2007. The calculated total stream water volume at the outlet of the watershed is only 6% greater than the observed one (respectively 94, 136 and 81 mm/yr for the three simulated years) (**Figure II3.4 and Table II3.1**). Its main contributor is the overland flow (85% of the total stream water volume) while the red soil interflow contributes to the remaining 15% (**Figure II3.5**). The volumes of water that percolates through the watershed and leaves it as groundwater are respectively 85, 106 and 67 mm/yr for the three modelled years (mean at 86.4 mm/yr, which is about 83% of the simulated stream water volume) (**Table II3.1**). Consequently the mean residence time of the solutions in the ground water reservoir is calculated at 3 years. Whereas during the year 2004 the water budget at the watershed scale is equilibrated, the watershed stores water in 2005 (**Table II3.1**), as rainfall is greater than water exports (i.e. stream flow, actual evapotranspiration and groundwater discharge). This exceeding water is released during the next year (**Table II3.1**).

Computed water contents and water flows between the four reservoirs of each soil pile are supplied to the geochemical model WITCH to calculate the chemical composition of the soil solutions.

3.2 Geochemical modelling

3.2.1 Defining the mineralogy of each reservoir

Two idealized soil profiles are defined in the geochemical model (mineralogy, pedological parameters and thicknesses) to represent the “mean” red and black soil profiles at the watershed scale. Data from BRAUN et al. (2009) are used, as they present an extensive study of the regolith at the watershed scale, with analyses of about 80 samples of bedrock and saprolite and about 30 samples of red soils. Fresh parent gneiss samples were collected in both boreholes and streambed. Mineralogical and pedological parameters originate from two representative soil profiles sampled for the purpose of the present study in a soil catena (T1 soil catena; BARBIERO et al., 2007; BRAUN et al., 2009). Soils are sampled systematically every twenty centimeters down to 380 cm depth for the red soil, and down to 220 cm depth for the black soil. Two saprolite samples were also handpicked close to the investigated soil profiles.

The mineralogy and geochemistry of parent rock and weathered materials were investigated by combining XRD (X-ray diffraction), microprobe, ICP-AES (inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy), ICP-MS (inductive coupled plasma mass spectrometry) analyses (see details in Braun et al., 2009). Soil samples were analyzed for grain-size distribution, bulk and grain densities, cation exchange capacity (CEC) and total calcium carbonate content. XRD analyses were performed on both bulk soil and rock samples and clay size fractions. The assumed “mean” mineralogical and pedological composition at the watershed scale is therefore mostly a combination of data from BRAUN et al. (2009) and data from this study, but it also takes into account field description of black soils from BARBIERO et al. (2007) and red soils from BOURGEON (1992).

The gneiss major minerals are quartz, Na-plagioclase (ranging between albite and oligoclase), sericite, biotite and chlorite. The biotite crystals are often chloritized and Na-plagioclase crystal sericitization is frequent. Epidote and hornblende occur as minor phases (1-5 vol%). The accessory minerals (<1 vol%) are apatite, allanite, titanite, ilmenite and zircon (BRAUN et al., 2009). Additional microprobe analyses were performed on gneiss thin sections to improve the statistics on the composition of plagioclase crystals previously

published in BRAUN et al. (2009) with a mean An13% for 30 analyses. The new microprobe analyses present a more sodic composition with a mean of An4% for 20 analyses. The anorthite content of the plagioclase ranges from 1.5% up to 16 %. A new mean plagioclase composition is assumed, calculated as the mean value of both dataset weighted by the number of analyses (An9.4%).

For both reference soil profiles (black and red soils), results of chemical and pedological analyses are presented in **appendixes II3.1 and II3.2**. The analysis of bulk XRD patterns reveals the presence of albite and quartz until the topmost horizons. The secondary clay mineral assemblage encompasses kaolinite, smectite and kaolinite-smectite interstratified in various proportions (BOURGEON, 1992). Whatever the horizon of the red soil profile, the clay mineral assemblage is dominated by kaolinite. Smectite contents are always below 5 vol% since smectite mineral is seen on DRX clay samples, but is below bulk sample DRX detection limit. In the black soil horizons the clay mineral assemblage is dominated by smectites whereas kaolinite also is present. The exchange complex in both red and black soils is dominated by Ca^{2+} and Mg^{2+} (**appendix II3.1**). Here, we always assume that 2/3 of the smectites in the red soils stands for Ca-smectites, and 1/3 for Mg-smectites based on CEC measurements, whatever its abundance (always below 5vol%, see section 4) (**Table II3.2**). For black soils, the ratio Ca-smectite/Mg-smectite is fixed at 1.8 also based on CEC measurements. We assume that Ca- and Mg-smectite in the FZ reservoir are equally abundant in the absence of data. In the geochemical model, smectites are assumed to be montmorillonites. At the SEW scale the pedogenic carbonates occur (i) as disseminated tiny and a few centimetres botryoidal nodules in the black soil matrix except in the topsoil horizon and (ii) as a few centimetres botryoidal nodules in the topmost part of saprolite. The pedogenic carbonate amount at the SEW scale is difficult to assess. A rough estimate, based on the CaCO_3 wt% measurements, gives average contents of 10^{-3} wt% in the black soil profile and $5 \cdot 10^{-4}$ wt% in the red and black saprolites. Mineralogical abundances used in the model for each reservoir are summarized in **Table II3.2**.

The BET mineral reactive surfaces A (m^2/m^3) in the weathered materials are calculated as a function of the measured grain size fraction according to (SVERDRUP and WARFVINGE, 1995):

$$A = (8.0 \cdot \xi_{clay} + 2.2 \cdot \xi_{silt} + 0.3 \cdot \xi_{sand}) \cdot \rho_{bulk} \quad (1)$$

Where ξ_{clay} , ξ_{silt} , ξ_{sand} , represent the clay, silt, and sand size fractions ($\xi_{\text{clay}} + \xi_{\text{silt}} + \xi_{\text{sand}} = 1$) and ρ_{bulk} the bulk density (in g/m^3), respectively. The question of the precise reactive surface of minerals in the natural environment is a long standing question (see for instance recent development by BRANTLEY et al., 2008a). According to SVERDRUP and WARFVINGE (1995), this equation provides a good estimate of the available surface relevant to weathering in natural samples, and can be used with experimental dissolution rates normalized to the BET surface.

The grain size fraction in the fractured zone is assumed to be only sand to ensure that the corresponding mineral reactive surface is very low (fractured bedrock, reactive surface at least one order of magnitude below the reactive surfaces in soils and saprolites). This reactive surface area is distributed among the various minerals according to their volume abundance in each layer (**Table II3.2**).

3.2.2 Atmospheric input chemistry (wet atmospheric deposit and throughfalls)

The atmospheric inputs considered in this study are the wet open field deposits and the throughfall deposits. The wet deposits integrate marine (cyclic salts), biogenic, terrestrial, and anthropogenic sources. They were sampled for three years at each rain event. The throughfall deposits correspond to the water passing through the canopy. Three processes enrich this water as it passes through the canopy: (i) exudation of chemical elements by leaves and stems, (ii) evaporation on the leaves and (iii) leaching of dry atmospheric deposits. The throughfalls were collected in PP bottles during 2005 and 2006 rainy seasons under three tree species at Mule Hole, namely *Terminalia*, *Tectona*, and *Diospyros*.

Seasonally, the rainwater composition varies widely. For instance, out of 100 rainwater samples, the average Na^+ and K^+ contents are $20 \pm 23 \mu\text{mol/L}$ and $11 \pm 32 \mu\text{mol/L}$, respectively (**Appendix II3.3**). Based on these available data, a mean composition of the rainfall is calculated every twenty days and this variable rain composition is used as atmospheric wet open field deposits for the modelling purpose.

Assigning a realistic chemical composition to the throughfall is important since it defines a potentially important flux of elements entering the weathering system. Throughfall chemical composition is a parameter difficult to constrain. The SEW throughfall composition is highly variable from one tree species to another, and also between trees of the same species. Two questions are emphasized here: (i) what should be used as a mean composition of the throughfall in the watershed? (ii) What is the proportion of rain versus throughfall in the

atmospheric deposits? To fix this, we followed a two-step method. (i) We first use the relative abundance of the tree species in the close by Mudumalai forest (i.e. 15 *Terminalia* for 11 *Tectona* for 1 *Diospyros*) (SUKUMAR et al., 2005) to mix the different throughfall solutions measured for these three species in the Mule Hole watershed. The calculated throughfall concentration is then maintained constant due to the lack of measured time series. (ii) Second, the relative part of both rain and throughfall in the atmospheric deposition is fixed so that the chemical composition of the stream is reproduced when the hydrological model predicts that the flow is mainly controlled by overland flow *OF*. As throughfall show a high K^+ content (190 $\mu\text{mol/L}$, **Appendix II3.3**) while the mean rain composition is 11 $\mu\text{mol/L}$, the observed stream water K^+ content is used to calculate the mixing of rain and throughfall. We use the field mean monthly stream water composition for July 2005 (54 $\mu\text{mol/L}$) and June 2006 (134 $\mu\text{mol/L}$) when, according to the hydrological model calculation, *OF* provides 100% of the stream flow. The calculated ratios rainfall/throughfall are used during the whole rainy season for 2005 and 2006, respectively. It must be noted that 2004 was characterized by important forest fires: ash dissolution contributed to the stream composition, largely hiding the signature of the atmospheric deposition and weathering in soil profiles. Due to the ash dissolution, the stream data for 2004 are not used in this calibration procedure and the 2005 ratio is applied in the modelling (70% rainfall, 30% throughfall contributions).

Since the atmospheric input is calibrated on the overland flow, this procedure introduces some biases. Indeed, overland flow also carries products from the decomposition of the litter and from the dissolution of ashes as mentioned above. These two processes are not explicitly modeled here. This is also the case for the recycling of elements by the living biomass. Indeed, a non negligible (but non constrained) part of the throughfall input may originate from uptake of elements by roots. As a consequence, we overestimate the net input of elements into the weathering system. Accounting for those processes remains a key challenge for modeling studies.

3.2.3 Brief WITCH model description

After injection of the hydrological model output, the WITCH model calculates the dissolution/precipitation of mineral phases and the chemical budget of the water in each reservoir, including the pore water and the groundwater (**Figure II3.3**) (GODDÉRIS et al., 2006). Dissolution/precipitation rates are calculated using laboratory kinetic laws derived from Transition State Theory (TST) concept (EYRING, 1935). In each model reservoir, the

overall dissolution rate equals the sum of the dissolution promoted by H^+ , OH^- , water and organic ligands.

$$F_g = A_g' \cdot \left[\sum_l k_{l,g} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,g}^l}{R \cdot T}\right) \cdot a_l^{n_{l,g}} \cdot f_{inh} \right] \cdot (1 - \Omega_g^s) \quad (2)$$

where F_g is the overall dissolution rate of mineral g inside a given layer. The sum accounts for the four parallel rates controlling elementary reactions, themselves controlling the dissolution due to H^+ , OH^- , H_2O and organic ligands. a_l stands for the activity of each dissolving species except water. For organic ligands, a_l equals the activity of a generic organic species $RCOO^-$ (conjugate of $RCOOH$). $n_{l,g}$ is the order of the reaction, $k_{l,g}$ is the kinetic dissolution rate of mineral g with respect to the species l , and $E_{a,g}^l$ is the activation energy of the reaction. f_{inh} stands for the inhibition factors, and the last factor is the affinity of the reaction. s is a stoichiometric number. Precipitation terms are calculated in the same way, but Ω_g is then > 1 . A' is the reactive surface. The kinetic and thermodynamic parameters are given in **Tables II3.3 and II3.4**. Further details about the WITCH model can be found in GODDÉRIS et al. (2009) and GODDÉRIS et al. (2006). For the present purpose, dissolution rate laws for epidote and calcite have been added to the existing version of WITCH. Epidote dissolution rate ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) is calculated at 25°C as (ROSE, 1991):

$$R_{epidote} = k_1 \cdot a_H^{0.25} + k_2 \cdot a_H^{0.08} \quad (3)$$

where k_1 and k_2 equal respectively $10^{-11.3}$ and $10^{-11.97}$ $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$. Calcite dissolution is described by:

$$F_{cal} = \left(k_H^{cal} \cdot a_H + \frac{k_o}{1 \cdot 10^{-5} + a_{CO_3}} \right) \cdot (1 - \Omega_{cal}^{1.0}) \quad (4)$$

where k_H^{cal} equals $10^{-0.659}$ $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ and k_o 10^{-11} $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ at 25°C (WOLLAST, 1990). Rate constants activation energies are respectively set to 8.5 kJ/mol and 30 kJ/mol (ALKATTAN et al., 1998; POKROVSKY et al., 2009).

The WITCH model is run from the 15th March 2004 to the 14th March 2007. Boundary conditions of the geochemical simulations are the temperature, hydrological forcing from the hydrological model (averaged water content and fluxes over time interval of 6 hours), and the mineralogical composition of each reservoir. Since initial conditions for the water chemical

composition have to be relaxed when the simulation starts, the model is run for 39 years cyclically forced by the three years of data (13 cycles) and only the results of the last cycle are investigated and compared to available data.

3.3 Validation data

Calculated groundwater composition and weathering mass balance of the watershed will be compared to available data. Groundwater is sampled monthly in a network of 9 borewells (MARÉCHAL et al., 2009). Two wells were selected far away from the streambed as representative of the mean groundwater composition not perturbed by indirect recharge from the streambed (i) P5 drilled in gneissic rocks and (ii) P6 drilled in amphibolite. An automatic sampler collects stream water at the outlet when it flows. For the period of interest (2004-2007), about 200 analyses for major species (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H_4SiO_4 , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- and alkalinity) are available for stream water, and 30 analyses of groundwater from P5 and P6 (**Appendix II3.3**).

A data-based weathering balance of the watershed is estimated as follows. The groundwater reservoir is not included in the hydrological modelling. Consequently, the amount of water entering the groundwater reservoir has been estimated based on the chlorine budget of the watershed (MARÉCHAL et al., 2009). We assume that the groundwater discharge is equal to the recharge, consistently with the assumption that the water volumetric content is set at a constant value (1%) in the hydrological model (see section 3.1). The elemental fluxes leaving the watershed through the groundwater discharge can be assessed by multiplying this water flux by the concentrations measured in the wells averaged over the three monitored years. These fluxes are used as “field data” for groundwater fluxes. The total net weathering flux is calculated as the sum of the groundwater fluxes and the export by the stream (the stream flow multiplied by the measured concentrations in the stream), minus the atmospheric inputs (wet deposits + throughfalls). The same procedure is applied to estimate the modelled net weathering budget of the watershed, using the results of the hydrological and geochemical computations. “Field data” fluxes and model output are then compared for each of the below simulations.

4. MODEL CALIBRATION

Both field observations and hydrological simulations strongly support the predominant role of the red soil cover beside the black soil on the water budget of the Mule Hole watershed. Most of the water is preferentially transferred to the groundwater of the deep

aquifer through the red soils, because black soils cover only 12% of the watershed and are impervious during most of the rainy season. Indeed the saprolite beneath the red soil cover provides 92% of the total modelled water flow to the deep aquifer groundwater (**Figure II3.5**). Hence, the water/mineral interactions occurring in the red soil cover may have a major imprint on the chemistry of the SEW draining waters.

Kaolinite is by far the main component of the red soils whereas the smectite pool is always less than 5% (**Table II3.2**). The key questions are (i) what is the relative stability of both clay mineral phases under the present day climatic conditions and (ii) what are the resulting silica and base cations fluxes (e. g. Ca^{2+} and Mg^{2+}). The answers will depend on two parameters: the precise smectitic pool abundance in the red soils and its solubility product. Indeed, as mentioned in the introduction, the solubility product of the smectite minerals is strongly dependent on their chemical composition and cristallinity which cannot be easily assessed at the watershed scale.

The long computation time (exceeding 20 hours for each run) precludes any systematic parameter study. The following methodology has thus been chosen: several sensitivity tests have been performed by changing the smectite content of the red soil layers (from 0 to 4 vol% in reservoirs R2 and R3, 5 vol% being the maximum value prescribed by XRD analyses) and the solubility products of the smectite mineral phases (rounded pK from – 5.5 up to –11.5, see **Table II3.5** for the exact pK used for each smectites).

The calculated watershed silica weathering budget (stream and groundwater exports minus the wet deposits and throughfall inputs) is highly sensitive to the pK of smectite minerals, spanning two orders of magnitudes over the range of tested pK prescribed abundance (**Figure II3.6**). Watershed silica weathering budget increases when the smectites solubility is enhanced (i.e. pK decreases). The watershed silica weathering budget is more sensitive to the tested pK at high pK values. Tests performed without smectite in the red soils (but still in black ones) display a strong decrease in the Si weathering production by the watershed compared to the other runs, by at least an order of magnitude. Accounting for the presence of smectites in the red soil (whatever the non null value below 5 vol%), a rounded pK around –7.5 is required to match the field data. However, without smectite in the red soils, a pK around -10.5 is required. So for a given smectite abundance in the red soil profile, it is possible to find a pK that fits the observed Si total weathering flux.

We also plot our results in a total weathering budget of silica vs Mg^{2+} diagram, Mg^{2+} being the dominant cation of the smectite phase (**Figure II3.7**). Again, the watershed Mg^{2+} weathering budget is sensitive to the smectite content only for low pK (i.e. pK < -9). The

results plot along a line which intercepts the field data as long as smectite is present in the red soil (**Figure II3.7**). If smectite is removed, the agreement between the model output and field data cannot be achieved, whatever the tested pK value.

In summary a set of parameters allowing a good match between the model and the data can be defined. The mineral chemistry (e.g. Fe content) and cristallinity of the smectite minerals in the red soils should be such that their pK is around -7.5 . At this pK, the discrepancy between the various smectite content is not significant. We fix the smectite content in red soil to 4 vol%, a value slightly improving the results. This set of parameters is in agreement with the XRD analyses (5 vol% maximum) and the pK falls within an acceptable range, typical of iron containing and/or poorly crystallized phases. More importantly, it is noticeable that the smectite clay minerals may be a key parameter of the watershed weathering system, despite their low abundance in the red soil. Similar conclusions were previously reached for a temperate watershed (GODDÉRIIS et al., 2006), but smectite abundance was higher (more than 10 % in volume). Finally, smectite minerals are generally not stable when mean annual rainfall are above 1000 mm/yr (THIRY, 2000) and this is consistent with the modelling results. In the next section, we further explore the results of this reference simulation., whatever the

5. MODEL VALIDATION: Comparison between simulated and measured streamwater and groundwater compositions, and watershed weathering fluxes (reference run)

5.1 Atmospheric inputs and streamwater chemical composition

According to the hydrological model, the stream water is mainly fed by the overland flow, but also by red soil pore water during heavy rainfall events. Water percolating the black soils never contributes to the streamwater (no interflow, **Figure II3.5**). Modelled streamwater Na^+ , Ca^{2+} , K^+ and Cl^- concentrations for 2005 closely match the observed data (**Figure II3.8**). Calculated Mg^{2+} is underestimated by a factor of about 2, but falls within the same order of magnitude than the data. This agreement reached for all the major cations validates (i) the methodology applied to assign a chemical composition to the atmospheric input (mixing between rainfall and throughfall), and (ii) the hydrological model which predicts an almost exclusive overland flow component in the stream. The episodic contribution from the red soil interflow does not influence widely the stream composition. Nevertheless, although not

modelled, a small contribution of black soil interflow cannot be ruled out. It might improve modelled Ca^{2+} and Mg^{2+} stream water composition through smectite dissolution.

5.2 Simulated and observed groundwater chemical composition

The calculated chemical composition of the groundwater (FZ reservoir) is nearly constant throughout the 3 modelled years, because the long residence time of the water in the fractured zone (about 3 years) damps any fluctuation due to the variable chemical composition of the incoming water. The calculated standard deviation is less than 1% for all elements. **Figure II3.9** shows the calculated groundwater chemical composition compared to field data. Modelled ANC, Ca^{2+} , H_4SiO_4 and Cl^- contents matches the data. K^+ content is overestimated by the model (5 fold). Such an overestimation has been previously calculated for a temperate watershed and has been related to the underestimation of the cycling of K^+ by the vegetation within the upper soil layers. Here, no uptake nor release of chemical species by the vegetation has been accounted for and this may explain why the percolation of K^+ down to the fractured zone is too high. Na^+ and Mg^{2+} are moderately under-estimated (4 and 2 fold respectively) but calculated values are of the same order of magnitude than measured ones. The only mineral source for Na^+ in the model is albite. However, owing to the dryness of the site, soil solutions, saprolite waters and groundwater are most of the time saturated with respect to albite, inhibiting Na^+ release. A sensitivity test in which the dependence of albite dissolution on the chemical affinity of the draining waters is removed provides a correct result for the Na^+ concentration in the fractured zone, without affecting heavily the other cations neither the silica budget (**Figure II3.9**). One possibility would be that the plagioclase contains more calcium than An9.4%, increasing the solubility product of the mineral and thus allowing its dissolution. Microprobe mineralogical analyses show that the anorthite content of the plagioclase ranges from 1.5% up to 16 %. Consequently, the solubility product ranges from $10^{2.64}$ to $10^{6.04}$, spanning more than three orders of magnitudes. In the present study, we assume a mean content of 9.4 %, but this value is probably highly variable over the watershed and the plagioclase might be more soluble than expected.

5.3 Simulated and observed weathering balance at the watershed scale

Ca^{2+} , silica and Mg^{2+} flux originating from weathering (stream and groundwater exports minus integrated atmospheric wet deposits and throughfalls) are correctly simulated, but K^+ and Na^+ net weathering fluxes are underestimated (**Figure II3.10**). Once again, when the dependence of albite dissolution on the chemical affinity of the draining waters is

removed, the correct Na⁺ weathering flux is predicted. Regarding K⁺, a plausible hypothesis is that its net weathering flux estimated from field data is partly overestimated by the dissolution of ashes following the forest fires of 2004. Indeed, field data indicates that almost 90% of the K⁺ export from the watershed occurs through the stream (the remaining 10% are exported through the groundwater) and, during the year 2004, the K⁺ export by the stream water rose up to 1600 mol/ha/yr, then it decreases from 1000 mol/ha/yr in 2005 to 500 mol/ha/yr in 2006.

6. DISCUSSION

Based on the reference simulation described above (with the dependence of albite dissolution on the chemical affinity of the draining waters), the contributions of the various minerals and reservoirs to the elemental flux at the watershed scale are explored.

6.1 Weathering budget of the Mule Hole SEW

The contribution of each mineral to the calcium and silica budget in each layer of the red and black soil profiles is summarized in **figure II3.11**. The most salient results are:

- (i) Primary mineral phases appear to be marginal contributors to the silica and calcium budget.
- (ii) In the red soil profile, the dissolution of Ca- and Mg-smectites in the R2 reservoir (B horizon) appears to provide large amount of silica. This heavy production triggers the precipitation of kaolinite in the modelled horizon. Consequently smectites are replaced by kaolinite under the present day climatic conditions in the soil B horizon. The R2 reservoir is a key provider of silica in the red soil system. Indeed the vertical flux of silica rises from 246 mol/ha/yr at the top of the R2 reservoir to 916 mol/ha/yr at the bottom. This flux then remains roughly constant down to the saprolite, with slight removal in the R3 and RSAP reservoir through smectite accumulation. Calcium is mainly released by the calcite annual overall dissolution in the RSAP reservoir (release of about 400 mol/ha/yr). Above this level, the precipitation and/or dissolution of mineral phases is not sufficient to imprint the atmospheric input (rainfall + throughfall). In summary, the red soil and saprolite reservoirs are silica and calcium producers, multiplying the atmospheric input (both wet deposit and throughfall included) by respectively a factor of 3 and 2.

The black soil behaviour is somewhat different. Because smectites are present in the upper B1 reservoir, their dissolution provides more than 835 mol Si/ha/yr, 4 times the atmospheric input (wet deposit + throughfalls). Kaolinite is accumulating in the B1 top soil layer, replacing the

smectites. Contrary to the red soil, a large proportion of the silica released in layer B1 and vertically transferred to the saprolite is removed through smectite precipitation along the pathway of the water. Only 409 mol Si/ha/yr are transferred to the fractured zone. Regarding calcium, and despite the dissolution of calcite in the B2 horizons, dissolved calcium is consumed through calcite precipitation below this level, along the vertical water path. The weathering processes in the black soil pile and saprolite thus only doubles the atmospheric silica flux deposited at the top of the black soils, while it reduces the calcium atmospheric flux by a factor of 3 at the basis of the saprolite. The black soils and saprolite are consuming calcium under the present conditions.

An advantage of a numerical model is that each dissolved element (entering the system as atmospheric deposits, or released by mineral dissolution) can be tracked across the weathering profile. **Figure II3.12** displays the contribution of the mineral phases to the silica and calcium fluxes leaving the watershed as ground water (both 94 % of the total flux) or carried by the main stream (the remaining 6%). This calculation is performed for the red and the black soil profiles. According to the model, calcite provides almost 50 % of the mean annual exported Ca^{2+} by the watershed, whereas 44% originates from throughfalls and wet deposits. Apatite and epidote releases 6 % of the Ca^{2+} all together. Indeed the low drainage of soil profiles and the calcite dissolution rise the pH of the R3, B3, saprolites and fractured zone to levels partially inhibiting apatite and epidote dissolution (respectively for R3 and B3 6.6, 8.2, for RSAP and BSAP 7.5 and 8.4, for FZ 7.5).

The Ca^{2+} flux exported by the watershed is thus largely controlled by the calcite dissolution and by the atmospheric wet deposits and throughfalls. Regarding silica, the main contributor would be by far the smectite dissolution (75 % of the exported silica). Primary silicate minerals would release 15 % of the mean annual silica flux, the remaining 10 % being of wet deposit and throughfalls origin. As mentioned above, most of the smectite dissolution would occur in the R2 reservoir (corresponding to the BT horizon of the red soils). Accounting for the calculated dissolution rates and for the prescribed abundance in the R2 layer, it would take 8200 years to remove all Mg-smectites, and 12000 years for Ca-smectites. Red soils would thus be responsible for the silica flux exported by the watershed because smectites are not stable under the present day climate.

Atmospheric carbon consumption through weathering is largely driven by calcite dissolution. 27% of the mean annual calculated dissolved HCO_3^- exported by the watershed (ground water + stream flow) originates from carbonate dissolution, half of this carbon coming from the atmosphere. Smectite dissolution provides 11% of the exported HCO_3^- . Primary silicate

mineral and apatite dissolution provides 8% of the mean annual bicarbonate flux. The remaining 54% stands for dissolved carbon in the rainfall and throughfall input (**Figure II3.12**).

6.2 Current sensitivity of silica dissolved fluxes to smectite volume percentages

As discussed in the previous section, smectite weathering would supply 75 % of the dissolved silica exported from the watershed (**Figure II3.12**). This release occurs mainly in the R2 reservoir of the red profile, which only contains 4 vol% abundance of smectites. The modelled silica cycling in the Mule Hole watershed would thus be highly dependent on a small amount of a given clay mineral. In this section, we explore the sensitivity of the silica production through weathering in the red soil. Sensitivity tests are performed with various smectite contents in both R2 and R3 reservoirs (0, 0.2, 1, 2, 4, 7, 10, 20 and 30 vol%, the last value being the smectite content of the black topsoil B1), with a rounded smectite pK fixed to -7.5 (reference run).

The net release of silica by weathering reactions increases sharply when smectite abundance rises from 0 to 4% (**Figure II3.13**). The net silica production by the R2 reservoir and exported by the watershed (stream+groundwater) are parallel, illustrating again the key role played by the R2 layer on the total silica budget according to the model. Above 4 vol% content of smectite in R2 and R3, the net annual weathering flux decreases slightly. Indeed, the reactive surface of smectite increases with the abundance, eventually promoting silica removal through precipitation. The watershed response to smectite abundance in red soil reservoirs behaves as a switch. Without smectite in the red soil, the simulated weathering budget at the watershed scale is almost null. With 0.2 vol% of smectite, the Si weathering flux increases to 291 mol/ha/yr, which is 64% of the maximum simulated weathering flux, i. e. 458 mol/ha/yr with 4 vol% of smectite.

These tests underline the high sensitivity of the silica budget of the watershed to the abundance of smectites, particularly for small values and in well drained soil profiles.

6.3 Current sensitivity of Ca²⁺ dissolved fluxes to carbonate volume percentages

Calcite content in the saprolite is difficult to assess. However its dissolution, which occurs mainly in the saprolite of the red profile (RSAP), supplies half of the Ca²⁺ export from the watershed (**Figure II3.12**). In this section, we test the sensitivity of the watershed to its volume content (**Figure II3.14**). As for the silica budget and the smectite content, the watershed response to carbonate dissolution in RSAP is more sensitive to the calcite content

at low values. From no carbonate in RSAP to the carbonate content of the reference run (5×10^{-4} vol%), the watershed Ca^{2+} flux (groundwater and stream export minus wet deposit and throughfalls) increases from 200 to 406 mol/ha/yr. With higher carbonate content, the watershed Ca^{2+} production through water-rock interactions reaches a plateau, the maximum value being 500 mol/ha/yr (0.5 vol% abundance). Increasing the carbonate content in the red soil saprolite improves slightly the Ca^{2+} model output without affecting the others dissolved chemical species. Given the calcite content of the reference run and the simulated dissolution rates, it would take about 50 years to remove all calcite from the RSAP reservoir and about 37500 years in the run with 0.5 vol% of calcite (1000 times the value of the reference run). Consequently we probably underestimated the carbonate content of the saprolite in the reference run. However, given that three orders of magnitude variation of its content leads only to 20% variations in the watershed Ca^{2+} weathering budget, the precise determination of the carbonate content is not a critical parameter above 5×10^{-4} vol%. But carbonate dissolution in the red profile must be occurring today to account for the Ca^{2+} budget.

6.4 Calcium origin in the carbonate nodules

The numerical simulations predict that carbonate nodules are globally dissolving in the Mule Hole watershed at a rate close to 400 mol CaCO_3 /ha/yr (net budget for the red and black soils weighted by their respective surface area, and for the fractured zone). The current climate may be either too humid to preserve them or too dry to supply Ca^{2+} from the dissolution of Ca-bearing minerals. In this section, we investigate the role of weathering reactions on calcite precipitation in an immature profile, i.e. rich in primary Ca-bearing minerals, in order to elucidate the origin of the Ca^{2+} in secondary carbonates. Accordingly we perform a simulation in which the mineralogical composition of the fractured zone is prescribed in each layer of the red and black weathering profiles. Calcite abundance is set to zero in this hypothetical young material. The hydrological model is not modified, which is a non trivial assumption.

The results show that for both the red and black soil profiles, most of the weathering occurs in the top reservoir (R1 and B1) where all the primary minerals dissolve. Kaolinite is stable and precipitates. The reservoirs located below the top horizons are silica storage places with the precipitation of smectites (mostly Ca-smectite). Primary minerals are still weathered (except quartz and albite in B3, BSAP and RSAP). Most of the Ca^{2+} is produced in the upper reservoirs (B1, B2 and R1 and R2) mostly provided by apatite and epidote dissolution. In the black soil profile, the transfer of the released Ca^{2+} into the B3 reservoir induces the super-

saturation of the soil solution with respect to calcite 5% of the time over the 3 year simulation. BSAP solution is always supersaturated with respect to calcite and hence can potentially accumulate carbonates. Ca^{2+} in pedogenic carbonates mostly come from wet deposit and throughfalls inputs (64%). The remaining Ca^{2+} originates from B1 and B2 apatite weathering (24%), from B2 and BSAP epidote weathering (9%), and from other mineral weathering. In the red profile, because of the larger vertical drainage compared to the black soil profile, R3 soil solution keeps under-saturated with respect to calcite (saturation index Ω of 0.3). RSAP solution is supersaturated with respect to calcite most of the time (60%) and can potentially accumulate pedogenic carbonates. In that case, Ca^{2+} would mostly originate from apatite (49%) and epidote weathering (6%) mainly in RSAP and R2 reservoirs. The remaining Ca^{2+} originates from wet deposit and throughfalls inputs (43%) and other minerals weathering.

In both red and black soils, two main sources of the Ca^{2+} can be identified in pedogenic carbonate: (i) atmospheric origin and (ii) apatite (+ epidote) weathering. In the black soil profile where a low drainage reduces Ca^{2+} release through weathering, a wet deposit and throughfalls origin dominates. In the red soil profile where a higher drainage leads to a larger Ca^{2+} weathering flux, an accessory-mineral weathering origin dominates. In conclusion, modelling results suggest that the wet deposit and throughfall sources contribute between 64% in a low drained young environment and 43% in a well drained young environment to the Ca^{2+} incorporated in the carbonate nodules. The Ca^{2+} provided by in situ weathering is mostly provided by apatite and epidote dissolution.

6.5 Weathering system out of steady-state

According to the results of the reference run, the smectites are being currently replaced by kaolinite in the surface horizons in the Mule Hole watershed. Such a substitution is a common feature in weathering profiles. However, in the Mule Hole watershed, the model predicts an overall dissolution of the smectitic phases, which are being weathered at a faster rate than their neoformation in the watershed. Indeed, the whole watershed budget for smectite is negative (release of 830 mol/ha/yr of Si), while it is positive for kaolinite (400 mol/ha/yr Si). Calcite is also being removed from the watershed at a rate of 400 mol/ha/yr. Our results thus suggest that, under the present climate, the weathering reactions that control the water chemistry involve the dissolution of materials (smectite and calcite) that were thermodynamically stable under different conditions. Indeed, the dissolution of the bedrock is not the main producer of dissolved species, but the minerals controlling the weathering budget

of the watershed are secondary products of a previous weathering cycle. As mentioned above (section 6.1), this non-steady state system can be sustained for about 10 kyr before the smectite reservoir will be exhausted.

There are at least two possible implications to these findings. First, our modelling suggests that continental weathering cannot be systematically described using lithological maps to characterize the bedrock, and parametric laws to estimate dissolution rates for each of these lithologies (Amiotte-Suchet et al., 2003; Hartmann et al., 2009). Indeed, the bedrock weathering is not systematically the main contributor to the weathering fluxes, and the complex interaction with secondary minerals must be considered (Goddéris et al., 2006; Maher et al., 2009; Roelandt et al., 2010). Second, the delivery of Ca^{2+} to the ocean through the weathering of continental rocks might be delayed by the storage in secondary mineral phases (here calcite, and to some extent Ca-smectite), which are dissolved later. The same conclusion applies to silica. During the precipitation phase of calcite in the weathering profile, the coeval carbon and calcium storage on site implies the underestimation of the CO_2 consumption through weathering based only on the dissolved load carried by rivers.

7. CONCLUSION

The present study focuses on the respective contribution in chemical weathering fluxes of the secondary and primary minerals at the Mule Hole tropical watershed scale. We performed the coupling between a lumped hydrological model specifically developed for the watershed and the geochemical model WITCH, which calculates the weathering fluxes based on laboratory kinetic laws. Our ability to constrain and validate the modelled weathering processes at the watershed scale strongly depends on the acquisition of mineralogical, geochemical and hydrological field data. The determination in both quality (i. e. composition, cristallinity, ...) and quantity (i. e. %vol) at the watershed scale of primary and secondary phases is critical, especially when they are in minor (<5 vol%) and/or trace (<1 vol%) amount.

At Mule Hole, the modelling approach enables us (i) to perform sensitivity tests on the mean content and the solubility of smectites in order to match coevally the measured weathering budget of Mg^{2+} and silica, (ii) to assess the chemical weathering fluxes and (iii) to identify the origin of the chemical elements exported from the watershed. The main conclusions are:

(1) The weathering mass balance at the watershed scale appears to be very sensitive to the chosen solubility of smectite. A content of about 4% in red soil along with a rounded pK of –

7.5, characteristic of poorly crystallized or iron containing phases, are required to calibrate the model,

(2) According to the calibrated model, smectites are not stable under present day climatic conditions and are currently replaced by kaolinite in both red and black soils. Their overall dissolution, mainly controlled by the few percent (4 vol%) of smectite in well-drained red soil, would be responsible for 75 % of the total silica export by the watershed (groundwater and stream flow). Primary phases only accounts for 15%, the remaining 10% originating from atmospheric deposits including throughfalls. It underlines the necessity to account for the smectite control on weathering processes, even present in low amount (<5%).

(3) The carbonates are presently dissolving across saprolite underlying well-drained red soil. Conversely, dissolved calcium is being consumed in the black soil and saprolite through carbonate precipitation. Their overall dissolution provides up to 50% of the total watershed Ca^{2+} export, 44% originates from atmospheric wet deposits and throughfalls and 6% from the weathering of primary silicate minerals and apatite,

(4) A test with a similar mineralogical composition in both red and black soils stresses the tight link existing between soil drainage and weathering processes. Soil drainage appears to be a critical parameter controlling the net budget of chemical weathering. Consequently, we can expect that any climatic change may potentially deeply impact on the weathering processes and hence on the chemical composition of the continental waters.

(5) The weathering processes at play in the Mule Hole watershed appear to be out of steady-state with respect to the climate. The weathering reactions that control the present day water chemistry involve the rapid dissolution of materials (namely smectite and calcite) that were precipitated under different conditions than the present day one.

One of the major limitations of this work is the modelling of the element cycling by the vegetation. Here, although the impact of land plants on hydrology has been explicitly modeled, direct element uptake by roots, the release of elements through organic matter decay and the dissolution of phytoliths are lacking explicit description. This can be partly achieved by investigating the role of the biospheric pole with numerical models. However most of the biospheric numerical models are dealing with carbon and water, and sometimes with nitrogen, but not with silica and major base cations. Such integrated models are still to be developed and might be constrained by future isotopic studies (silicium, calcium,...).

Finally, the key role played by the overall dissolution of smectite on the weathering budget of a catchment must now be confirmed by field observations, particularly regarding the chemical composition and cristallinity of the smectitic phase in the red soils.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Kabini river basin is part of the ORE-BVET project (Observatoire de Recherche en Environnement – Bassin Versant Expérimentaux Tropicaux, www.orebvet.fr). Apart from the specific support from the French Institute of Research for Development (IRD), the Embassy of France in India and the Indian Institute of Science, our project benefited from funding from IRD and INSU/CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers / Centre National de la Recherche Scientifique) through the French programmes ECCO-PNRH (Ecosphère Continentale: Processus et Modélisation – Programme National Recherche Hydrologique), EC2CO (Ecosphère Continentale et Côtière) and ACI-Eau. It is also funded by the Indo-French programme IFCPAR (Indo-French Center for the Promotion of Advanced Research W-3000). The multidisciplinary research carried on the Mule Hole watershed began in 2002 under the aegis of the IFCWS (Indo-French Cell for Water Sciences), joint laboratory IISc/IRD. We thank the Karnataka Forest Department and the staff of the Bandipur National Park for all the facilities and support they provided. P. de Parseval (SEM, microprobe), M. Thibaut (XRD) and C. Kumar are thanked for their technical assistance. The authors thank Jacques Schott at LMTG for helpful comments and valuable help on the thermodynamic and kinetic aspects of this contribution and Laurent Barbiéro at LMTG for providing soil pCO₂ data. Didier Gazen at the Laboratoire d'Aérodologie/Observatoire Midi-Pyrénées is acknowledged for the maintenance of the cluster of PC on which simulations have been performed. The authors acknowledge Jérôme Gaillardet and an anonymous reviewer for their insightful comments which greatly help at improving this contribution.

TABLES

Table II.3.1: Observed (obs) and simulated (sim) mean annual hydrological parameters (2004-2006 simulation). P: rainfall; Q: stream flow; AET: actual evapo-transpiration; To Gw: groundwater discharge.

	P (obs) (mm/yr)	Q (obs) (mm/yr)	Q (sim) (mm/yr)	AET (sim) (mm/yr)	To Gw (sim) (mm/yr)	Storage in the watershed (mm/yr)
2004	1292	63	94	1113	85	0
2005	1430	188	136	1027	106	161
2006	1086	41	81	1099	67	-161
Mean	1269	97	104	1079	86	0

Table II3.2: Mineralogical and chemical forcings for the geochemical box model. Mineralogical abundances, CEC, particle size data, soil, saprolite and fractured zone layer thicknesses. pCO₂ data measured on site (Barbiéro, personal communication). m.c.: model calibration (see main text).

corresponding horizon	Box name	Thickness (m)	Mineralogy (volumetric content)												
			Quartz	Albite An9.4	Biotite	Sericite	Chlorite	Epidote	Hornblende	Apatite	Kaolinite	Ca-smectite	Mg-smectite	Calcite	
BLACK SOIL															
A	B1	0.3	38.9%	4.9%	0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	28.2%	17.9%	10.1%	0%	
Bkss	B2	1.2	26.7%	5.1%	0%	0.6%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	13.0%	34.9%	19.7%	0.001%	
BC	B3	0.5	26.6%	6.0%	0.4%	0.5%	0.2%	0.8%	0.0%	0.004%	13.2%	33.5%	18.8%	0.001%	
C (saprolite)	BSAP	15	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%	5.0%	0.2%	2.6%	1.9%	1.1%	0.0005%	
RED SOIL															
A	R1	0.4	44.7%	2.6%	0%	0%	0%	0%	0%	0.0%	52.7%	0%	0%	0%	
Bt	R2	1.1	27.7%	4.2%	0%	0.6%	0%	0%	0%	0.0%	63.5%	m.c.	m.c.	0%	
BC	R3	0.5	27.7%	17.5%	0.85%	3.0%	0.9%	0.2%	0%	0.01%	45.5%	m.c.	m.c.	0%	
C (saprolite)	RSAP	15	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%	5.0%	0.2%	2.6%	2.0%	1.0%	0.0005%	
FRACTURED ZONE FZ		25	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0.0005%	

Table II3.2

corresponding horizon	CEC meq/100g	Particle size			pCO ₂ (PAL)	DOC (mg/L)
		Clay	Silt	Sand		
BLACK SOIL						
A	17.0	25%	36%	39%	20.4	6.2
Bkss	33.0	49%	26%	26%	6.7	3.3
BC	40.0	48%	27%	26%	3.1	2.9
C (saprolite)	3.0	5%	30%	65%	2.8	2.9
RED SOIL						
A	12.5	36%	13%	51%	45.0	6.2
Bt	14.6	47%	15%	39%	55.4	2.9
BC	11.0	14%	30%	56%	40.1	1.3
C (saprolite)	3.0	5%	30%	65%	24.2	1.3
FRACTURED ZONE	0	0%	0%	100%	21.6	1.3

Table II3.3: Equilibrium constants at 25°C and enthalpies of reaction for the minerals included in the present study.

	Dissolution reaction	pK _{eq}	ΔH _R ⁰ (kJ/mol)
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	3.98	25.06
Biotite ^a	$\text{KMg}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+ + 1.5\text{Mg}^{2+} + 1.5 \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-32.2547	-146.447
Halloysite ^b	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-12.5	-166.6
Apatite ^c	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 12\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{F}^-$	-49.99	-110
Chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	-68.508	-644.5
Ca-smectite ^d	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Ca}_{0.165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.67\text{Al}^{3+} + 0.33\text{Mg}^{2+} + 0.165\text{Ca}^{2+}$	-5.53 to -11.53	-81.646
Mg-smectite ^d	$\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.165} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.67\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	-5.49 to -11.49	-86.437
Albite An 9.4%	assimilated to albite : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{calcium release}$	-2.29	-73.82
Calcite ^b	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.48	-9.61

Unless otherwise specified, data for minerals and aqueous species are from SUPCRT (SPEQ03.DAT), except for Al³⁺ (Castet et al., 1993; Wesolowski and Palmer, 1994) and H₄SiO₄ (Walther and Helgeson, 1977).

a) Biotite Gibbs free energy calculated in this study assuming a regular solid solution between annite and phlogopite (Fe atomic fraction in M1 site of 0.9 and W = 9 kJ, THERMOCALC) and end-members thermodynamic data from SUPCRT.

b) (Drever, 1997)

c) (Guidry and Mackenzie, 2003)

d) Range of pK used in the sensitivity test. Original data are -2.53 and -2.49 respectively for Ca- and Mg-montmorillonite from SUPCRT.

Table II3.4: Kinetic dissolution constants at 25°C (mol/m²/s) and activation energy (kJ/mol) for the dissolution reactions promoted by H⁺, OH⁻, water (w) and organic ligands (L), as used in the WITCH model. Also shown is the reaction order with the respect to H⁺ and OH⁻ promoted dissolution (n_H , n_{OH}). Symbol – stands for “no effect”.

	pK _H E _a H n_H	pK _{OH} E _a OH n_{OH}	pK _w E _a w	pK _L E _a L
Quartz ^a	- - -	11 85 0.25	13.4 85	- -
Biotite ^b	10.88 35 0.32	- - -	14.2 35	- -
Kaolinite ^c	12.45 50 0.38	10.74 40 0.73	14.43 55	- -
Apatite ^d	5.08 34.7 0.87	- - -	- -	- -
Chlorite ^e	10.02 40 0.5	11.8 40 0.2	13.5 40	- -
Sericite ^f	10.02 40 0.5	11.8 40 0.2	13.5 40	- -
Hornblende ^g	10.02 50 0.55	- - -	13.5 50	- -
All Smectites ^h	9.7811 48 0.38		13.9 55	12.1 48.3
Albite An9.4 ⁱ	9.5 60 0.5	9.95 50 0.3	12.6 67	12.96 59

a) (DOVE, 1994)

b) Fitting data reported by (NAGY, 1995) for biotite

c) Fitting data reported by (NAGY, 1995) for kaolinite

d) Fitting data for fluorapatite (pH<7.5) reported by (GUIDRY and MACKENZIE, 2003) and (CHAÏRAT, 2005)

e) (SVERDRUP, 1990)

f) It was assumed that the sericite dissolution rate is similar to chlorite

g) Fitting data reported by (FROGNER and SCHWEDA, 1998)

h) Montmorillonites from (HOLMQVIST, 2001)

i) Fitting data reported by (BLUM and STILLINGS, 1995) for albite. It was assumed that anorthite content (An9.4) did not modify albite dissolution rate.

Table II3.5: Lumped pK used in the text and figures and corresponding actual pK used in the model simulations for smectite solubility sensitivity tests. Original values are -2.528 and -2.49 respectively for Ca- and Mg-montmorillonite from SUPCRT.

Rounding pK	Used pK	
	Ca smectite	Mg smectite
-5.5	-5.528	-5.49
-6.5	-6.528	-6.49
-7.0	-7.028	-6.99
-7.5	-7.528	-7.49
-8.0	-8.028	-7.99
-8.5	-8.528	-8.49
-9.5	-9.528	-9.49
-10.5	-10.528	-10.49
-11.5	-11.528	-11.49

FIGURES

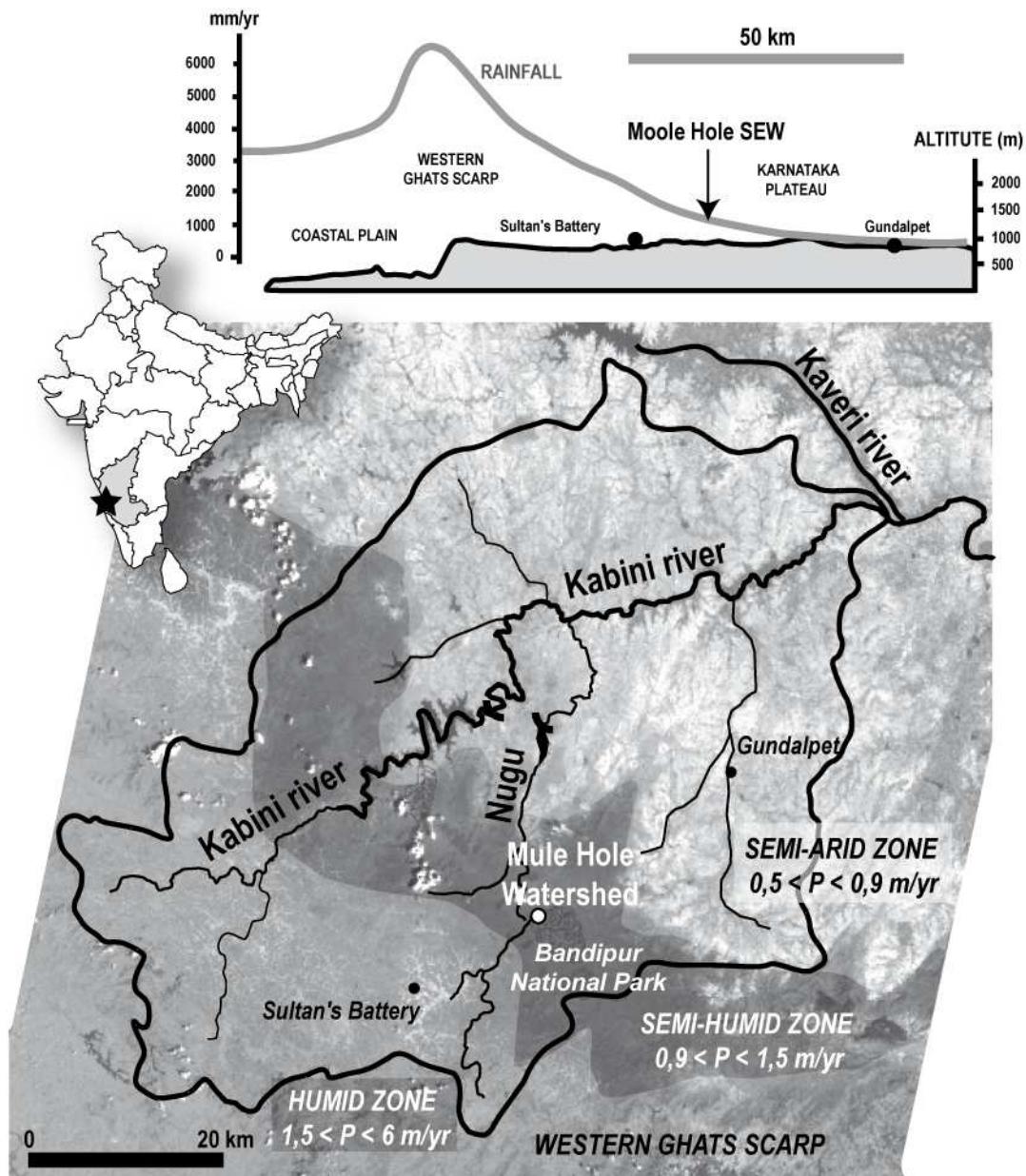


Figure II3.1: Climatic gradient across the Western Ghats rain shadow. Location of the Kabini river basin and of the Mule Hole experimental watershed. The shaded area on the Kabini map represents the boundaries of the sub-humid zone with the 900 mm/yr and 1500 mm/yr isohyets.

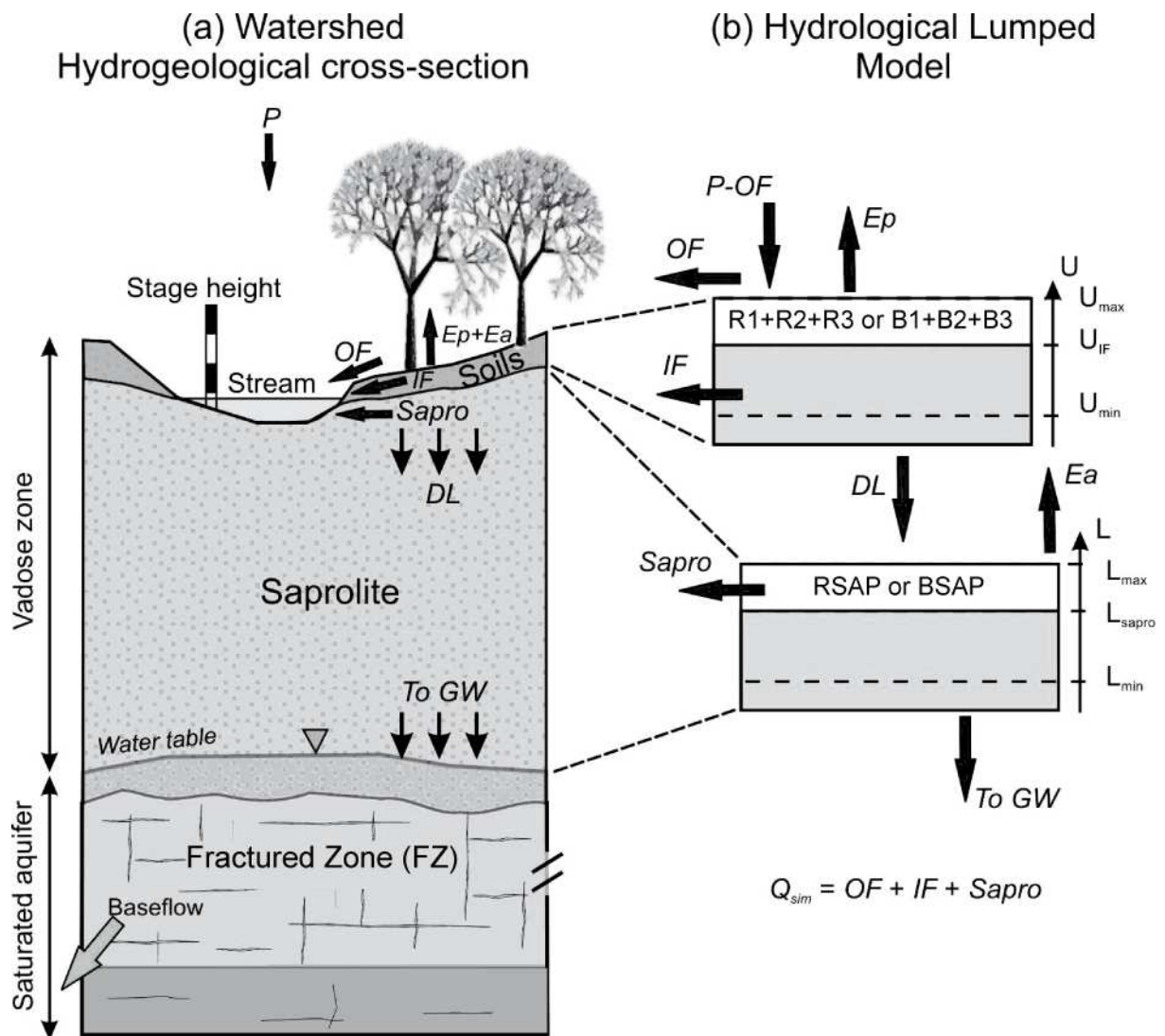


Figure II3.2: Hydrological modelling of the Mule Hole watershed. (a) Generic profile of the red soils with deep water table (b) Hydrological lumped model with water contents and flows. The same double-box model is replicated for black soils profile with their own set of parameters, water contents and flows.

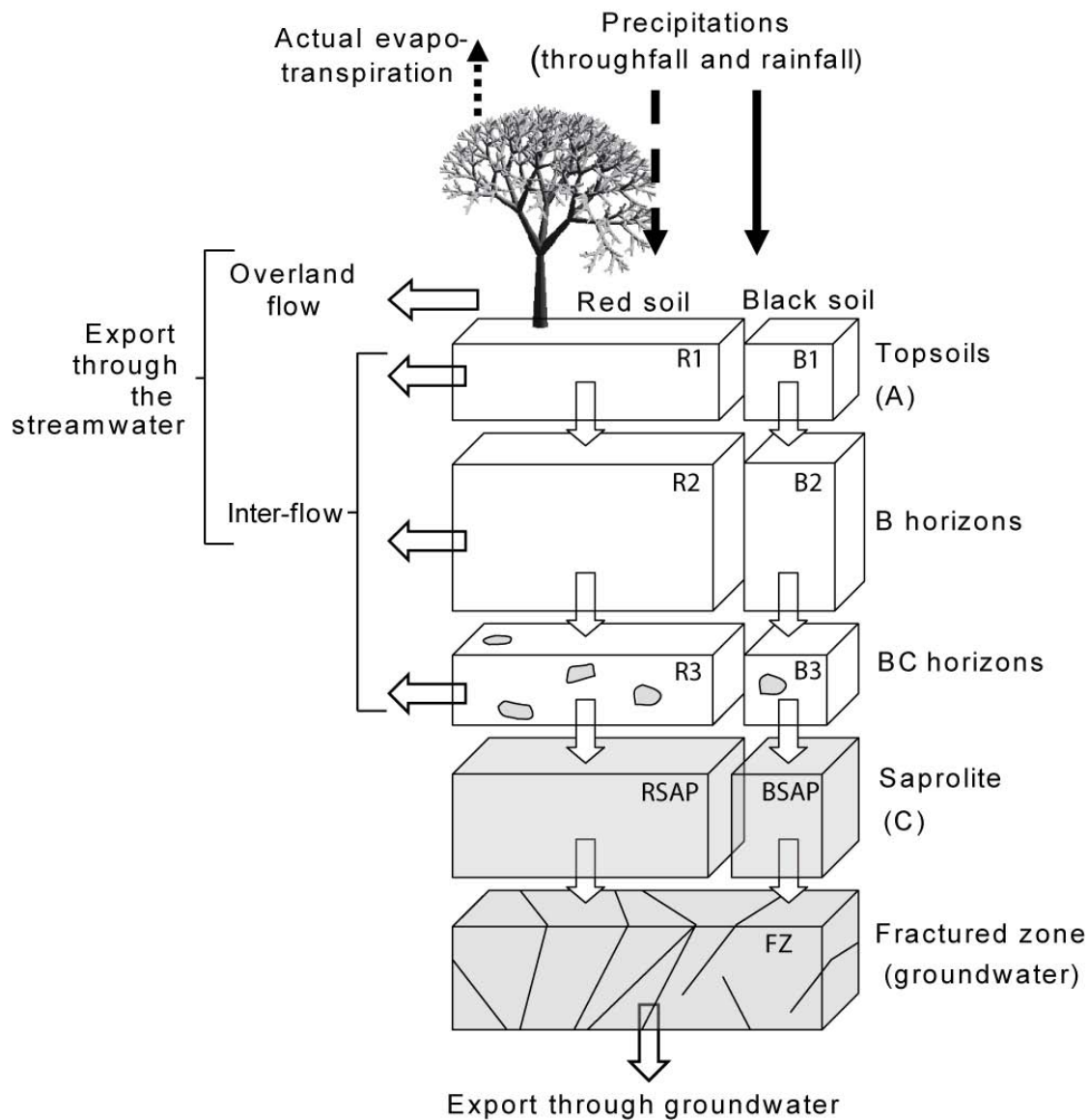


Figure II3.3: The Mule Hole watershed as seen by the geochemical box model WITCH. Each reservoir is characterized by a specific mineralogy and by a water content and water flows calculated by the hydrological model.

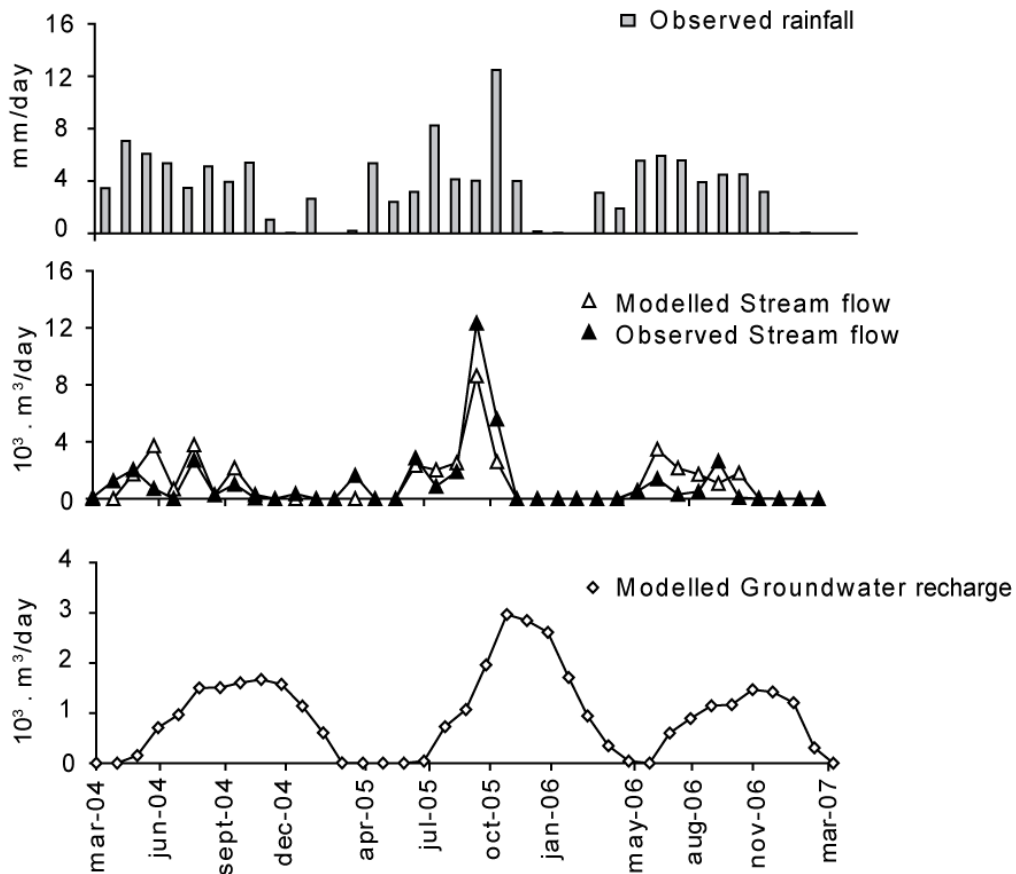


Figure II3.4: Hydrological forcing (rainfall) and output of the hydrological model (stream flow and groundwater recharge).

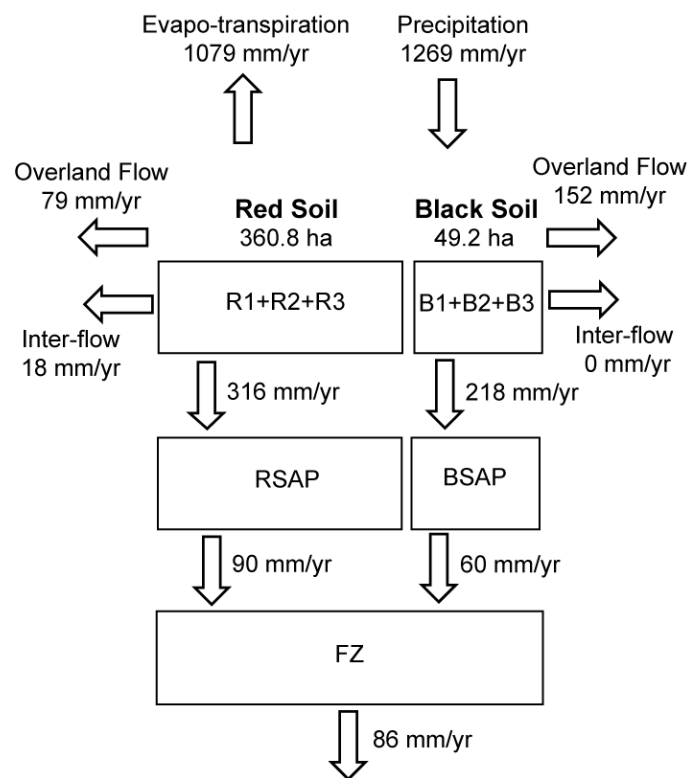


Figure II3.5: Output of the hydrological model: water transfer in Mule Hole watershed.

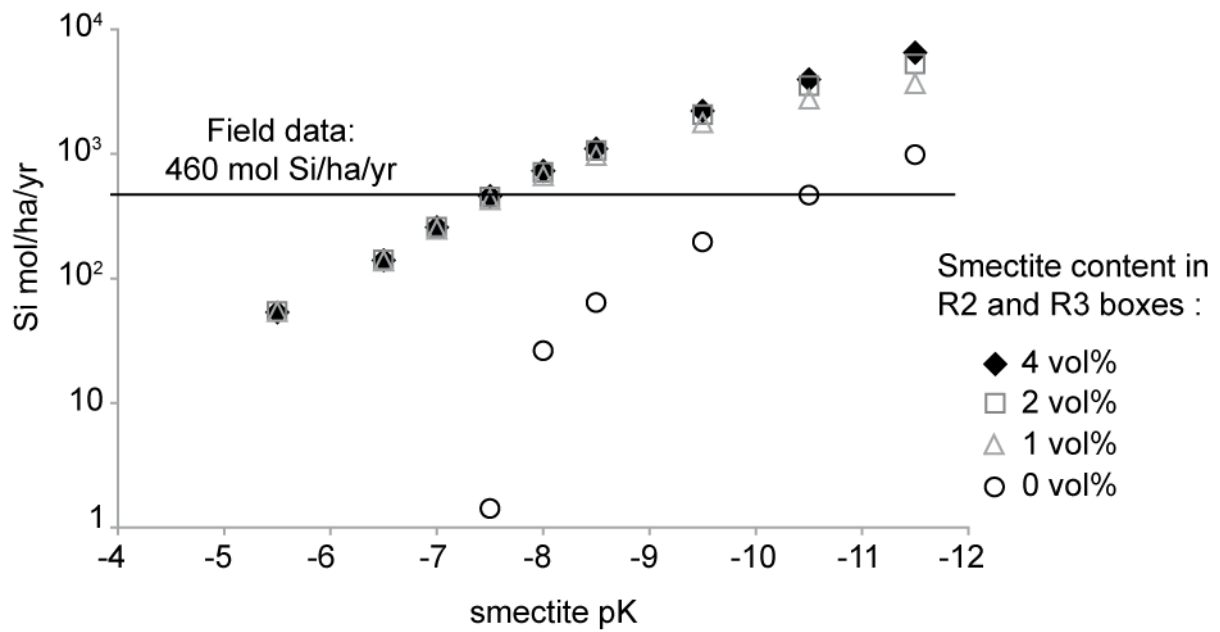


Figure II3.6: Sensitivity of the mean annual specific flux of silica released by the weathering at the watershed scale (ground water + stream export minus atmospheric input) to the smectite volume content in red soil (0, 1, 2 and 4 vol% smectite content in R2 and R3 reservoirs) and to the smectite solubility (pK ranging from -5.5 to -11.5). Smectite contents in RSAP and black soils remain constant. pK values fall within the large range of literature data, i.e. (WILSON et al., 2006) reports pK from -32.992 to 12.53 for various smectite minerals.

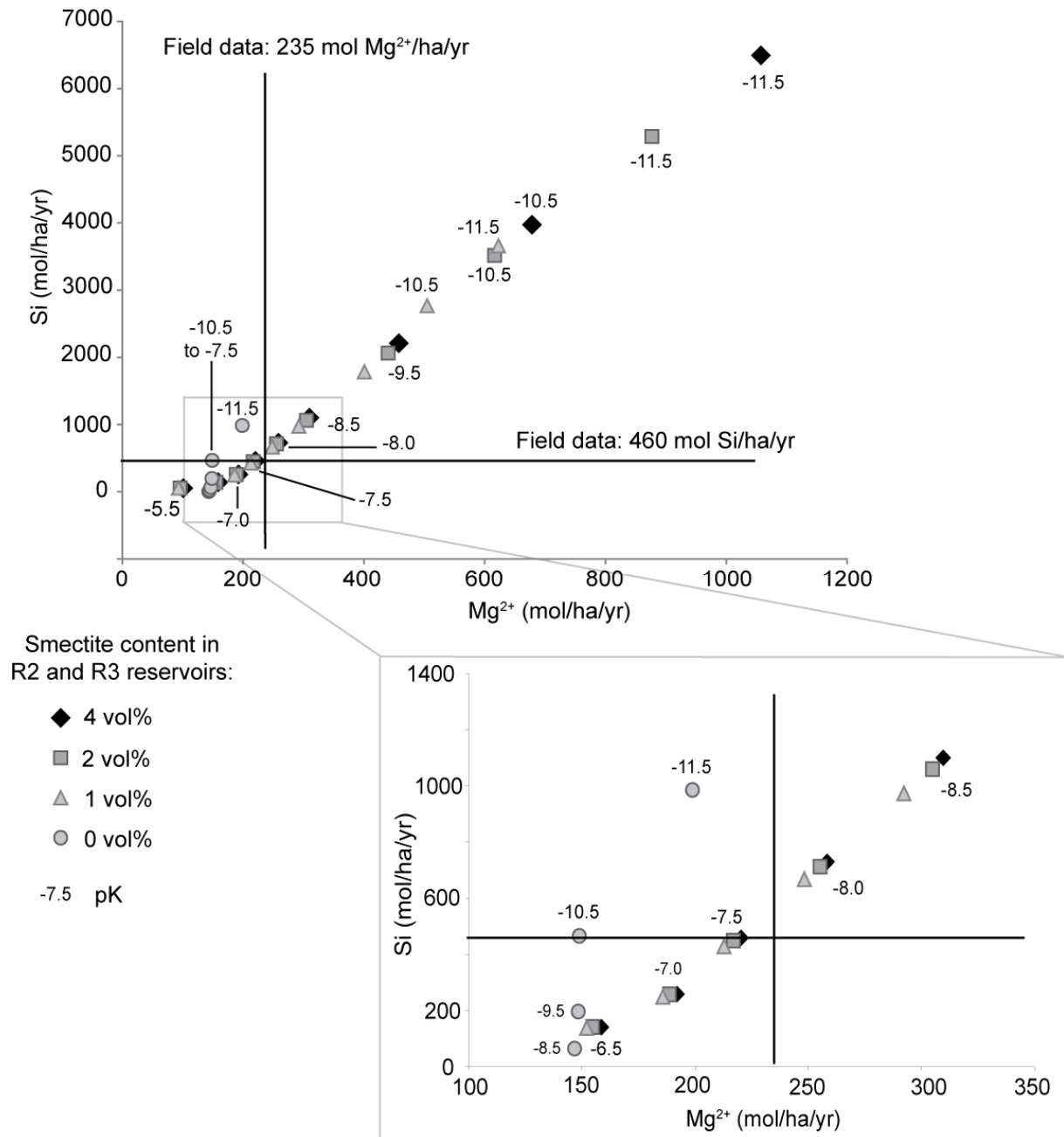


Figure II.3.7: Modelled mean annual Si weathering flux *versus* Mg weathering flux at the watershed scale (ground water + stream export minus atmospheric input). Various smectite volume content (0, 1, 2 and 4 vol% smectite content in R2 and R3 reservoirs) and smectite solubility (pK ranging from -5.5 to -11.5) are tested. Smectite contents in RSAP and black soil remain constant. The black lines stand for the field observations.

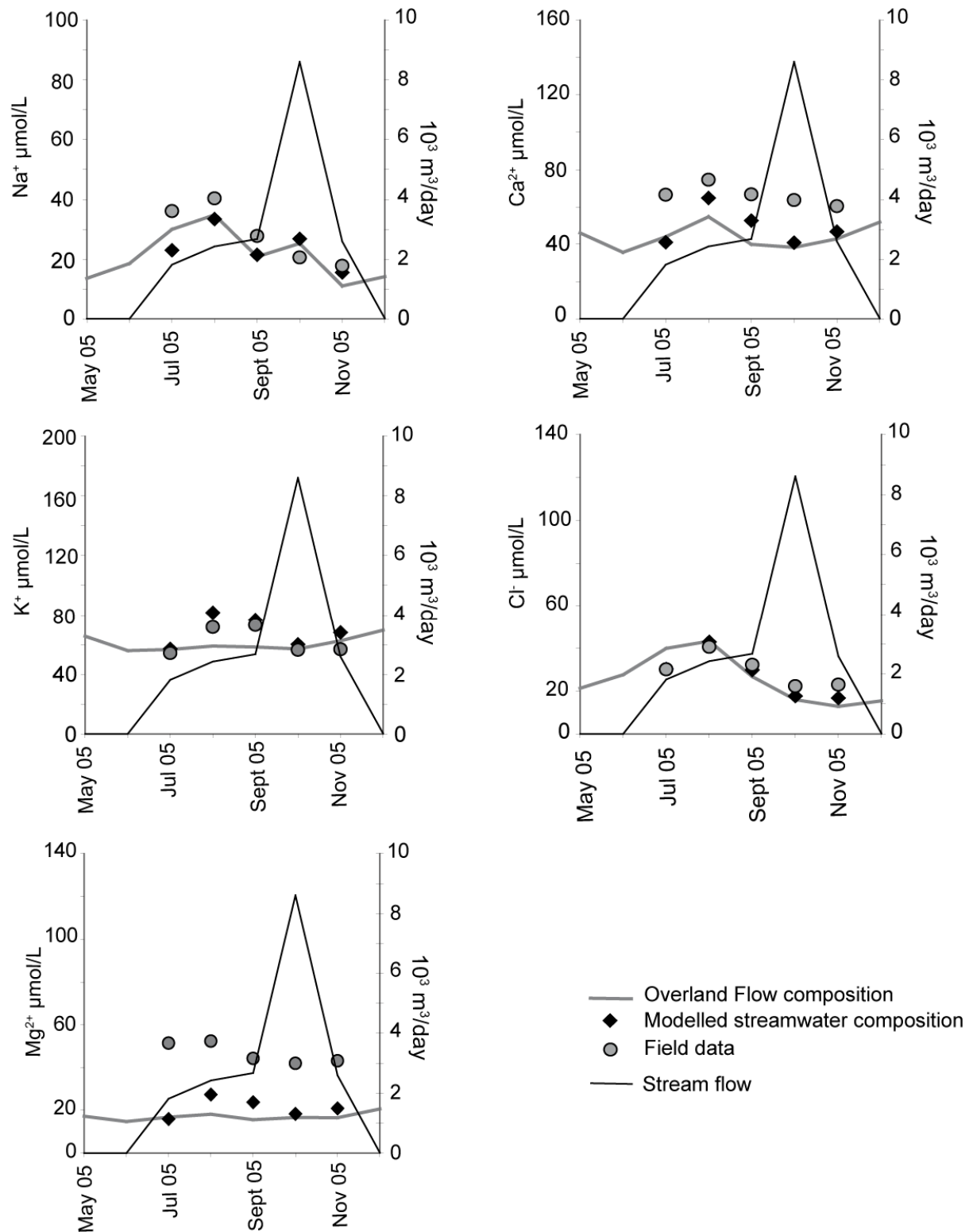


Figure II.3.8: Modelled (black diamonds) and observed (grey dots) mean monthly streamwater composition for Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻ and Mg²⁺ compared to the calculated overland flow composition (thick grey line).

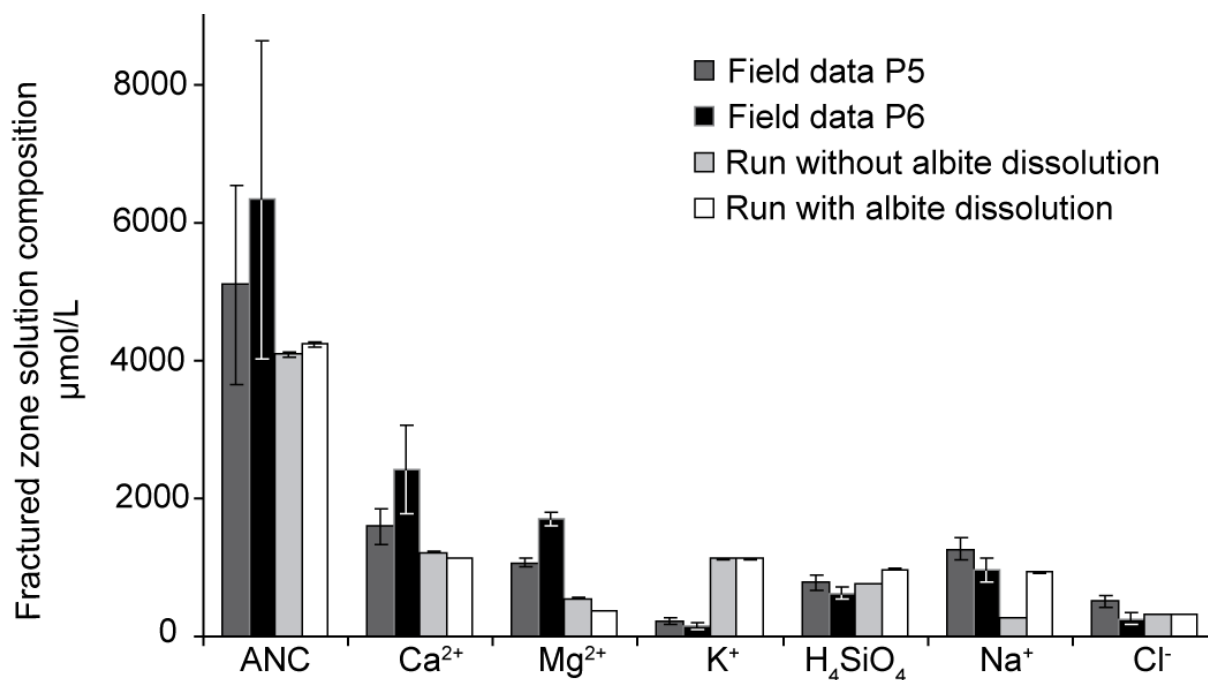


Figure II3.9: Mean annual measured (P5 and P6) and modelled major element concentrations of the groundwater for the three modelled years. Modelling is performed with and without the dependence of albite dissolution on the chemical affinity of the draining waters (see text).

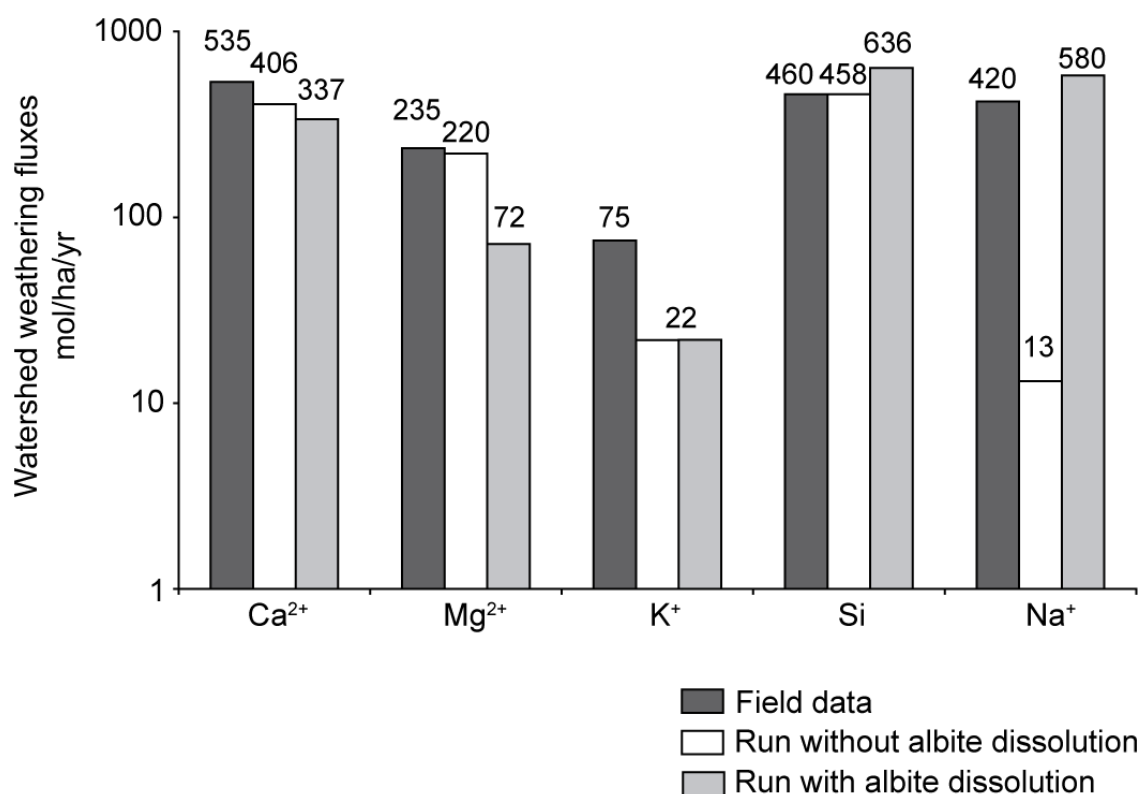


Figure II3.10: Major element weathering fluxes at the watershed scale estimated from field data and modelled (i.e. export by the stream water and the groundwater minus atmospheric inputs). Runs are performed with and without the dependence of albite dissolution on the chemical affinity of the draining waters.

Figure II3.11 (next page): Modelled budget of the silica and Ca²⁺ for each box of the watershed. Vertical arrows stand for the transfer through vertical drainage. Horizontal arrows stands for the input through mineral dissolution in each layer, except horizontal arrows on the right which stands for the transfer to the stream. W: weathering flux; P: precipitation flux; Ca Sm: Ca-smectite; Mg Sm: Mg-smectite; Kaol: Kaolinite; Calc: calcite; Alb: Albite; Ap: Apatite; Bio: Biotite; Chlo: Chlorite; Epi: Epidote; Horn: Hornblende; Q: Quartz; Ser: Sericite. All fluxes in mol/ha/yr and absolute fluxes in kmol/yr (in italic). P/W means the ratio between the output flux through precipitation versus the input flux through dissolution. A value greater than 1 means that the mineral acts as a net sink for Ca or Si.

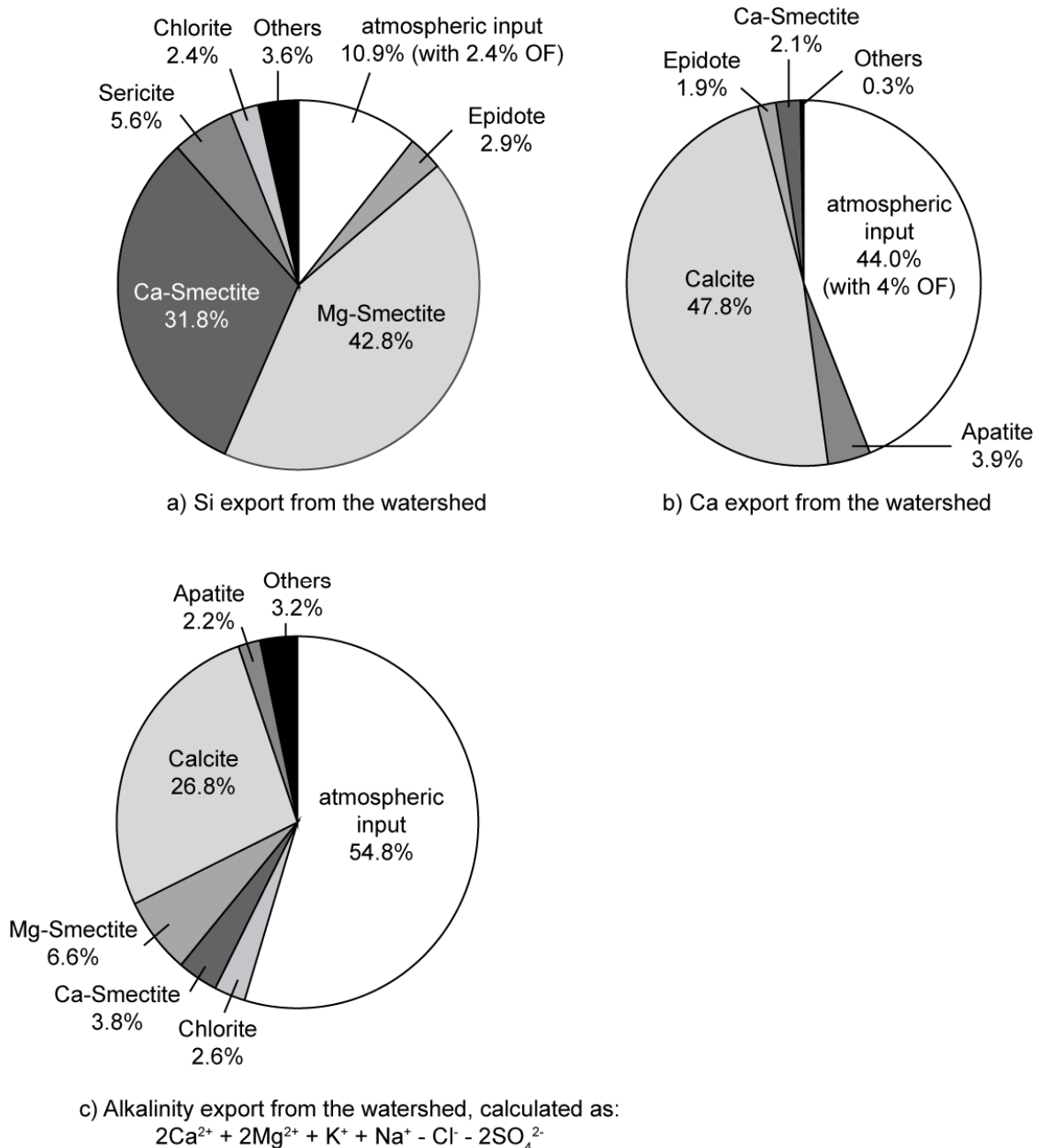
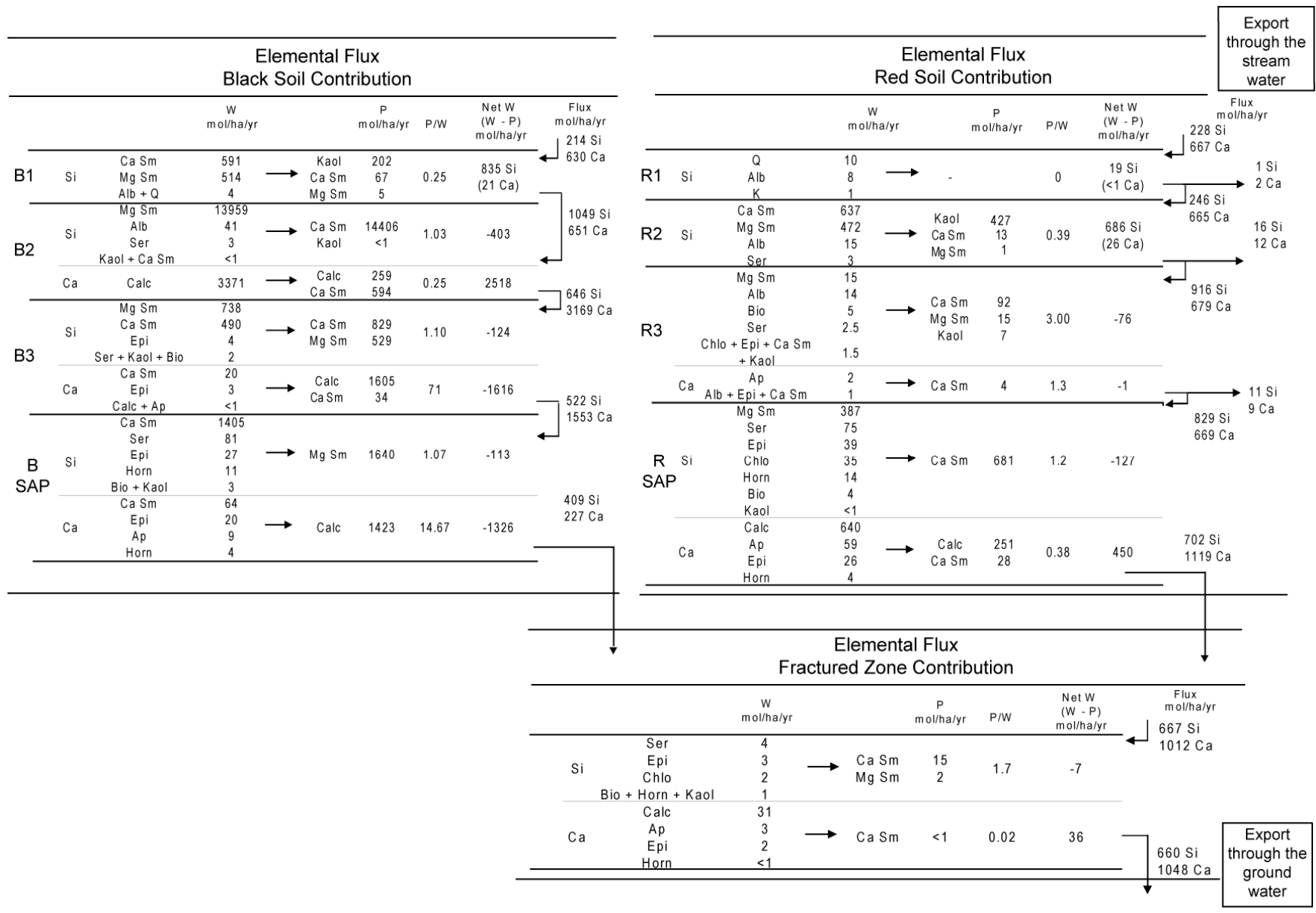


Figure II3.12: Modelled origin of mean annual silica (a) and Ca²⁺ (b) exported by the watershed (stream + groundwater). Total exported Si: 702 mol/ha/yr (42 mol/ha/yr through the stream, including 17 mol/ha/yr from overland flow). Total exported Ca²⁺: 1113/ha/yr (66 mol/ha/yr through the stream, including 45 mol/ha/yr from overland flow). (c) Modelled origin of the mean annual alkalinity exported by the watershed. The atmospheric inputs are the wet open field deposits and the throughfall deposits. This contribution is probably overestimated as explained in section 3.2.2.



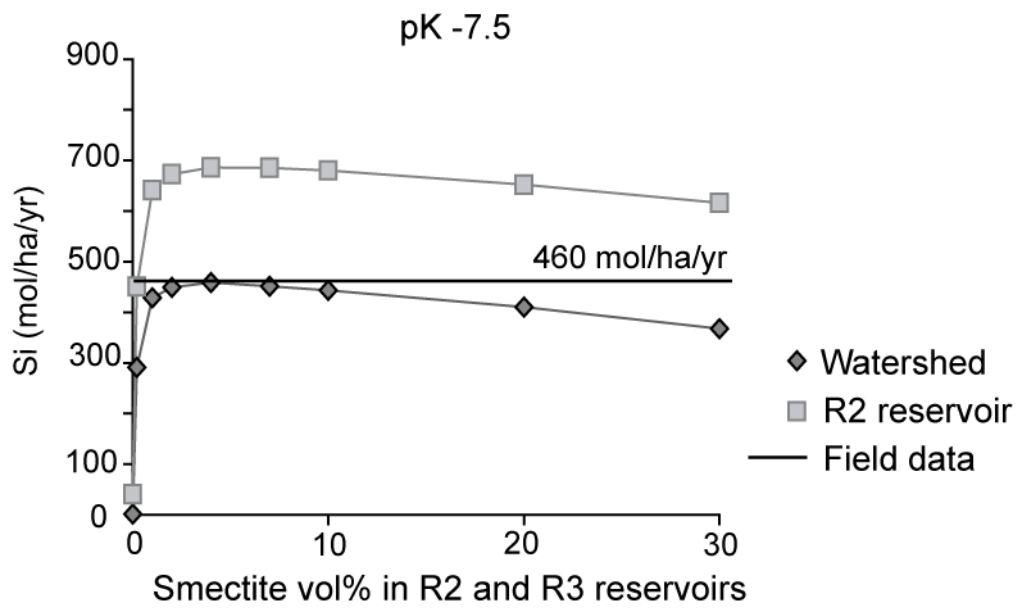


Figure II3.13: Modelled mean annual silica weathering flux of the R2 reservoir (square) (weathering minus precipitation) and at the watershed scale (diamonds) as a function of the R2 and R3 smectite content (from 0 to 30 vol% content). Runs are performed with a smectite pK of -7.5 (reference run)

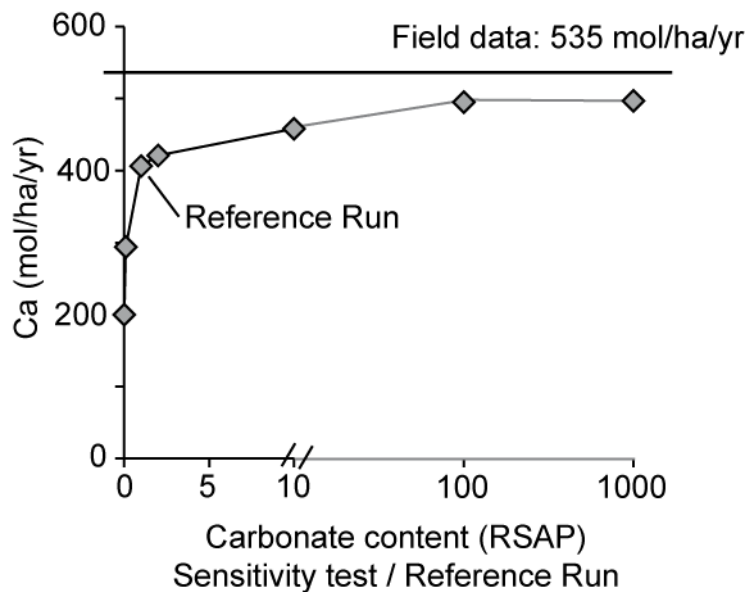


Figure II3.14: Modelled mean annual Ca^{2+} weathering flux at the watershed scale (total export minus atmospheric input) as a function of the carbonate content in the RSAP reservoir (saproliite).

APPENDIX

Appendix II3.1: Measured mean chemical composition for various solutions sampled in the Mule Hole watershed during the modelling period.

	Si μmol/L	Na μmol/L	K μmol/L	Ca μmol/L	Mg μmol/L	Cl μmol/L
Groundwater						
P5						
Mean	781	1261	218	1596	1072	508
SD	109	158	56	259	61	91
Nb	37	38	38	38	38	39
P6						
Mean	626	958	145	2416	1693	257
SD	85	170	58	638	96	95
Nb	38	36	36	36	36	38
Rainfall						
Mean	4	20	11	26	8	32
SD	6	23	32	28	9	58
Nb	101	186	194	194	187	214
Throughfall *	52	49	430	225	100	299
Stream water						
V. W. M. 04-05	177	40	165	197	108	43
V. W. M. 05-06	157	24	67	64	44	28
V. W. M. 06-07	276	96	123	166	95	79
Min	64	15	68	67	39	16
Max	435	196	262	509	273	165
Nb	260	202	202	196	196	202

*Displayed throughfall data are the result of the calculated mixing of throughfalls composition from three tree species (see section 3.2.2).

S. D.: Standard deviation; Nb: number of analysed samples; V. W. M.: Volume weighted mean annual streamwater composition; Min/Max: minimum/maximum measured chemical content.

REFERENCES

- Alkattan, M., E.H. Oelkers, J.L. Dandurand, and J. Schott. 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 degrees C. *Chemical Geology* 151:199-214.
- Allen, R.G., W.O. Pruitt, J.L. Wright, T.A. Howell, F. Ventura, R. Snyder, D. Itenfisu, P. Steduto, J. Berengena, J.B. Yrisarry, M. Smith, L.S. Pereira, D. Raes, A. Perrier, I. Alves, I. Walter, and R. Elliott. 2006. A recommendation on standardized surface resistance for hourly calculation of reference ET_o by the FAO56 Penman-Monteith method. *Agricultural Water Management* 81:1-22.
- Amiotte-Suchet, P., Probst, J. L., and Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES* 17.
- Aubert, D., P. Stille, and A. Probst. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:387-406.
- Aumont, O., J.C. Orr, P. Monfray, W. Ludwig, P. Amiotte-Suchet, and J.L. Probst. 2001. Riverine-driven interhemispheric transport of carbon. *Global Biogeochemical Cycles* 15:393-405.
- Barbiero, L., H.R. Parate, M. Descloitres, A. Bost, S. Furian, M.S. Mohan Kumar, C. Kumar, and J.-J. Braun. 2007. Using a structural approach to identify relationships between soil and erosion in a semi-humid forested area, South India. *CATENA* 70:313-329.

-
- Blum, J.D., A. Klaue, C.A. Nezat, C.T. Driscoll, C.E. Johnson, T.G. Siccama, C. Eagar, T.J. Fahey, and G.E. Likens. 2002. Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature* 417:729-731.
- Blum, A. E. and Stillings, L. L., 1995. Feldspar dissolution kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Bourgeon, G. 1992. Les sols rouges de l'Inde péninsulaire méridionale. Pédogenèse fersiallitique sur socle cristallin en milieu tropical Institut français de Pondichéry.
- Brantley, S. L., Bandstra, J., Moore, J., and White, A. F., 2008a. Modelling chemical depletion profiles in regolith. *Geoderma* 145, 494-504.
- Brantley, S.L., J.D. Kubicki, and A.F. White. 2008b. *Kinetics of Water-Rock Interaction* Springer.
- Braun, J.-J., M. Descloitres, J. Riotte, S. Fleury, L. Barbiéro, J.-L. Boeglin, A. Violette, E. Lacarce, L. Ruiz, M. Sekhar, M.S. Mohan Kumar, S. Subramanian, and B. Dupré. 2009. Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:935-961.
- Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J., and Gout, R., 1993. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4869-4884.
- Chairat, C., 2005. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques : Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. PhD thesis, Université Paul Sabatier. Toulouse.
- Clow, D.W., M.A. Mast, T.D. Bullen, and J.T. Turk. 1997. Strontium 87 strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resources Research* 33:1335-1351.
- Dewandel, B., P. Lachassagne, R. Wyns, J.C. Marechal, and N.S. Krishnamurthy. 2006. A generalized 3-D geological and hydrogeological conceptual model of granite aquifers controlled by single or multiphase weathering. *Journal of Hydrology* 330:260-284.
- Donnadieu, Y., Y. Godderis, R. Pierrehumbert, G. Dromart, F. Fluteau, and R. Jacob. 2006. A GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7:21.
- Dove, P. M., 1994. The Dissolution Kinetics of Quartz in Sodium-Chloride Solutions at 25-Degrees-C to 300-Degrees-C. *Am. J. Sci.* 294, 665-712.
- Drever, J.I. 1994. The Effect of Land Plants on Weathering Rates of Silicate Minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58:2325-2332.
- Drever, J. I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
- Dupre, B., C. Dessert, P. Oliva, Y. Godderis, J. Viers, L. Francois, R. Millot, and J. Gaillardet. 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geosciences* 335:1141-1160.
- Eyring, H. 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* 3:107-115.
- Frogner, P. and Schweda, P., 1998. Hornblende dissolution kinetics at 25 degrees C. *Chemical Geology*, 169-179.
- Gislason, S.R., E.H. Oelkers, E.S. Eiriksdottir, M.I. Kardjilov, G. Gisladottir, B. Sigfusson, A. Snorrason, S. Elefsen, J. Hardardottir, P. Torssander, and N. Oskarsson. 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 277:213-222.
- Goddéris, Y., C. Roelandt, J. Schott, M.C. Pierret, and L.M. Francois. 2009. Towards an Integrated Model of Weathering, Climate, and Biospheric Processes, p. 411-434, *In* E. H. Oelkers and J. Schott, eds. *Thermodynamics and Kinetics of water-rock interaction*, Vol. 70. Mineralogical Soc Amer.
- Goddéris, Y., L.M. Francois, A. Probst, J. Schott, D. Moncoulon, D. Labat, and D. Viville. 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70:1128-1147.
- Guidry, M. W. and Mackenzie, F. T., 2003. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 2949-2963.

-
- Gunnell, Y. 2000. The characterization of steady state in Earth surface systems: findings from the gradient modelling of an Indian climosequence. *Geomorphology* 35:11-20.
- Gunnell, Y., and G. Bourgeon. 1997. Soils and climatic geomorphology on the Karnataka plateau, peninsular India. *CATENA* 29:239-262.
- Hartmann, J., Jansen, N., Durr, H. H., Kempe, S., and Kohler, P., 2009. Global CO₂-consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global and Planetary Change* 69, 185-194.
- Holmqvist, J., 2001. Modelling chemical weathering in different scales. PhD thesis, Lund University, Lund
- Jacobson, A.D., J.D. Blum, C.P. Chamberlain, M.A. Poage, and V.F. Sloan. 2002. Ca/Sr and Sr isotope systematics of a Himalayan glacial chronosequence: carbonate versus silicate weathering rates as a function of landscape surface age. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:13-27.
- Maher, K., C.I. Steefel, A.F. White, and D.A. Stonestrom. 2009. The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:2804-2831.
- Maréchal, J.-C., M.R.R. Varma, J. Riotte, J.-M. Vouillamoz, M.S.M. Kumar, L. Ruiz, M. Sekhar, and J.-J. Braun. 2009. Indirect and direct recharges in a tropical forested watershed: Mule Hole, India. *Journal of Hydrology* 364:272-284.
- Maréchal, J.C., B. Dewandel, and K. Subrahmanyam. 2004. Use of hydraulic tests at different scales to characterize fracture network properties in the weathered-fractured layer of a hard rock aquifer. *Water Resources Research* 40:17.
- Maréchal, J.C., B. Dewandel, S. Ahmed, L. Galeazzi, and F.K. Zaidi. 2006. Combined estimation of specific yield and natural recharge in a semi-arid groundwater basin with irrigated agriculture. *Journal of Hydrology* 329:281-293.
- May, H.M., D.G. Kinniburgh, P.A. Helmke, and M.L. Jackson. 1986. Aqueous Dissolution, Solubilities and Thermodynamic Stabilities of Common Aluminosilicate Clay-Minerals - Kaolinite and Smectites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 50:1667-1677.
- Metz, V., K. Amram, and J. Ganor. 2005. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:1755-1772.
- Moulton, K.L., J. West, and R.A. Berner. 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *American Journal of Science* 300:539-570.
- Nagy, K. L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Naqvi, S.M., and J.W. Rogers. 1987. *Precambrian geology of India* Clarendon Press, Oxford University Press, New York.
- Oliva, P., J. Viers, and B. Dupré. 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology* 202:225-256.
- Oliva, P., B. Dupre, F. Martin, and J. Viers. 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibere, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:2223-2243.
- Pokrovsky, O.S., S.V. Golubev, J. Schott, and A. Castillo. 2009. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 degrees C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology* 265:20-32.
- Roelandt, C., Godderis, Y., Bonnet, M. P., and Sondag, F., 2010. Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochemical Cycles* 24, 18.
- Rose, N.M. 1991. Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:3273-3286.
- Ruiz, L., M.R.R. Varma, M.S. Mohan Kumar, M. Sekhar, J.-C. Maréchal, M. Descloitres, J. Riotte, S. Kumar, C. Kumar, and J.J. Braun. 2010. Water balance modelling in a tropical watershed under deciduous forest (Mule Hole, India) : regolith matrix storage buffers the groundwater recharge process. *Journal of Hydrology* In proof.

-
- Schott, J., O.S. Pokrovsky, and E.H. Oelkers. 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry, p. 207-258, *In* E. H. Oelkers and J. Schott, eds. Thermodynamics and kinetics of Water-rock interaction, Vol. 70. Mineralogical Soc Amer.
- Shadakshara Swamy, N., M. Jayananda, and A.S. Janardhan. 1995. Geochemistry of Gundlupet gneisses, Southern Karnataka: a 2.5 Ga old reworked sialic crust, p. 87-97, *In* M. Yoshida, et al., eds. India as a fragment of East Gondwana, Vol. Memoir 2. Gondwana Research Group.
- Sukumar, R., H.S. Suresh, D. H.S., S. R., and N. C. 2005. The dynamic of a tropical dry forest in India: climate, fire, elephants and the evolution of life-history strategies, p. 510-529, *In* B. D.F.R., et al., eds. Biotic Interactions in the Tropics. Cambridge University Press.
- Sverdrup, H. U., 1990. The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund University Press.
- Sverdrup, H., and P. Warfvinge. 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, p. 485-541 Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Vol. 31. Mineralogical Soc America, Washington.
- Thiry, M. 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews* 49:201-221.
- Tripathi, J.K., and V. Rajamani. 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:1674-1688.
- Walker, J.C.G., P.B. Hays, and J.F. Kasting. 1981. A Negative Feedback Mechanism for the Long-Term Stabilization of Earths Surface-Temperature. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 86:9776-9782.
- Walther, J. V. and Helgeson, H. C., 1977. Calculation of Thermodynamic Properties of Aqueous Silica and Solubility of Quartz and Its Polymorphs at High-Pressures and Temperatures. *Am. J. Sci.* 277, 1315-1351.
- Wesolowski, D. J. and Palmer, D. A., 1994. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2947-2969.
- West, A.J., A. Galy, and M. Bickle. 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235:211-228.
- White, A.F., and A.E. Blum. 1995. Effects of climate on chemical_ weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:1729-1747.
- White, A.F., and S.L. Brantley. 1995. Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview, p. 1-22 Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Vol. 31. Mineralogical Soc America, Washington.
- White, A.F., T.D. Bullen, D.V. Vivit, M.S. Schulz, and D.W. Clow. 1999. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:1939-1953.
- Wilson, J., D. Savage, J. Cuadros, M. Shibata, and K.V. Ragnarsdottir. 2006. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:306-322.
- Wollast, R. 1990. Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system CaCO₃-MgCO₃, *In* W. Stumm, ed. Aquatic Chemical Kinetics. John Wiley, New-York.
- Zhang, L., W.R. Dawes, and G.R. Walker. 2001. Response of mean annual evapotranspiration to vegetation changes at catchment scale. *Water Resources Research* 37:701-708.

CHAPITRE II-4

MODELISATION DES PROCESSUS

D'ALTERATION ACTUELS II :

ROLE DU CLIMAT

CHAPITRE II-4

MODELISATION DES PROCESSUS D'ALTERATION

ACTUELS II :

ROLE DU CLIMAT

1] Introduction

Parmi les différents facteurs en milieu naturel qui peuvent gouverner l'altération des silicates, les effets de la température et de l'écoulement spécifique (le *runoff*) sont majeurs (AMIOTTE-SUCHET and PROBST, 1993; DESSERT et al., 2003; MILLOT et al., 2002; OLIVA et al., 2003; WHITE and BLUM, 1995; WHITE et al., 1999a). Pour la modélisation des processus d'altération sur le bassin de Mule Hole, une température moyenne annuelle a été fixée et est maintenue constante tout au long de la simulation. Il a été montré que les effets de la température sur les processus d'altération n'étaient clairs que pour des bassins versants présentant de forts écoulements spécifiques (>1000 mm/an, OLIVA et al., 2003), très supérieurs à ceux de Mule Hole (190 mm/an en moyenne de Mars 2004 à Mars 2007). Seul l'écoulement spécifique influencerait alors les processus dans la modélisation géochimique réalisée ici.

De façon générale, plus l'écoulement spécifique d'un bassin est important, plus les flux d'altération sont forts (BRUIJNZEEL, 1991; KUMP et al., 2000; STEWART et al., 2001; WHITE and BLUM, 1995). CLOW et DREVER (1996) et CLOW et MAST (2010) détaillent les processus physiques et chimiques qui peuvent expliquer pourquoi les flux d'altération sont plus importants quand on augmente l'écoulement spécifique. En période humide, les solutions concentrées de la microporosité sont physiquement chassées (le *flushing*) et remplacées par des solutions moins concentrées. Dans les zones où les solutions sont moins mobiles (micro-fissures à la surface des minéraux, pores cul-de-sac), les solutions sont concentrées et à l'équilibre avec la phase minérale. Les gradients de concentrations entre ces solutions et les solutions diluées de la porosité bien ouverte augmentent, ce qui favorise la diffusion des éléments. Une grande variété de processus chimiques peut être à l'origine de la hausse des flux d'altération en période humide. En plus de l'augmentation de la dissolution des minéraux

grâce à la dilution des solutions, il est possible de désaturer le complexe d'échange, dissoudre des phases amorphes ou désorber du Si à la surface des oxydes. Ces derniers processus peuvent en partie tamponner de façon saisonnière les concentrations des solutions.

Dans un système peu drainé comme Mule Hole, l'influence du climat (par le biais des précipitations et de l'évapotranspiration) sur les processus d'altération doit être critique. Elle peut être étudiée à différentes échelles temporelles. D'une part, des effets saisonniers sur les bilans d'altération ont été mis en évidence pour de nombreux climats (par exemple ZAKHAROVA et al., 2005 en Sibérie ; MORTATTI and PROBST, 2003 sur l'Amazone ou DOUGLAS, 2006 en climat tempéré au nord des Etats-Unis). L'Himalaya est comme le sud de l'Inde, soumis au régime climatique des moussons. Les rivières qui drainent le massif sont largement étudiées à cause de leur importance en terme de flux de solutions, d'éléments dissous et de sédiments à l'océan (KRISHNASWAMI et al., 1992; LUDWIG and PROBST, 1998; MILLIMAN and MEADE, 1983; PALMER and EDMOND, 1992; SARIN et al., 1989). Un certain nombre d'études présentent des données saisonnières (BHATT et al., 2000; BICKLE et al., 2003; CHAKRAPANI et al., 2009; DALAI et al., 2002a; FRANCE-LANORD et al., 2003; GALY and FRANCE-LANORD, 1999; GALY et al., 1999; HASNAIN and THAYYEN, 1999; RAI and SINGH, 2007; TIPPER et al., 2006). Alors que les débits augmentent pendant la mousson, les solutions sont diluées, mais ces études confirment des hausses des flux d'altération à cette même période. La rivière Godavari, qui draine les traps du Deccan fait exception. Elle montrerait des flux d'altération saisonniers, mais le maximum surviendrait après la mousson. Un flux intermédiaire aurait lieu avant la mousson et le minimum pendant la mousson (JHA et al., 2009). Des processus pédologiques saisonniers ont par ailleurs été montrés en milieu tropical, avec par exemple la formation de gibbsite en saison humide et de smectites en saison sèche dans une couverture pédologique latéritique (BOEGLIN and PROBST, 1998). Dans un contexte climatique présentant de forts contrastes saisonniers comme à Mule Hole, on peut donc suspecter la présence de processus et des bilans d'altération différents entre la période sèche et la période humide. D'autre part, les variations interannuelles du climat vont jouer sur l'écoulement spécifique et donc *à priori* aussi sur le bilan d'altération.

Dans les différentes études présentées, l'écoulement spécifique (le *runoff*) d'un bassin versant est estimé par la mesure du débit de la rivière. La nappe et la rivière étant connectées, on considère que tous les écoulements de solution hors du bassin se font par la rivière, et le drainage profond est négligé (DREVER and CLOW, 1995). Néanmoins, à Mule Hole, le ruisseau et la nappe sont déconnectés. Jamais la nappe n'a alimenté le ruisseau sur la durée de la simulation (MARECHAL et al., 2009). Le débit au ruisseau est environ 20% supérieur à la

recharge de la nappe, mais il est constitué à moins de 15% de solutions ayant percolé à travers les sols (**figure II2.3**). De même, sur le volume total de solution qui entre dans les sols, seul 15% quittent le bassin par le ruisseau, 85% par la nappe. L'écoulement spécifique du bassin de Mule Hole doit donc prendre en compte les écoulements par le ruisseau et par la nappe. Ces écoulements ont lieu lorsque les réservoirs sols et saprolites sont alimentés en solution et drainés. Pour Mule Hole, pour prendre en compte la recharge de la nappe, le terme drainage sera préféré à celui d'écoulement spécifique, qui représente généralement un débit de rivière.

Le rôle du climat sur les processus et bilans d'altération de Mule Hole va être étudié par différents aspects. Dans un premier temps, les effets saisonniers, régis par le drainage du bassin, sur les processus d'altération seront étudiés. Ensuite l'impact des variations climatiques sur la variabilité interannuelle du bilan d'altération du bassin sera exploré. Un test de sensibilité à la composition des solutions atmosphériques sera également réalisé, puisque le flux d'éléments entrants dans le bassin est régi par la quantité des précipitations mais aussi par leur composition chimique. Les résultats détaillés des bilans d'altération de chaque simulation sont présentés en **annexes II-B et C**.

II] Variations saisonnières des processus et des flux d'altération

Dans cette partie, on s'intéressera aux réservoirs sols et saprolites et on n'abordera pas le sujet de la nappe. En effet, sa teneur en eau a été fixée à 1% (Chapitre II-2), sa composition chimique est homogène sur les 3 années de modélisation (Chapitre II-3) et les flux d'altération de ses minéraux sont très faibles comparés au bilan du bassin versant (**annexe IIA-1**).

a- Définition des saisons

Sur les trois années modélisées, on observe en moyenne 93% des précipitations sur 8 mois (**figure II4.1**). Il ne faut cependant pas oublier que ces précipitations ont lieu sous forme de fortes averses. Si on considère le nombre de quarts de journée (6h du forçage hydrologique) pour lesquelles des précipitations ont lieu sur les 3 ans de la période modélisée, on arrive à un cumul de 950 quarts de journée, soit moins de 80 jours de pluie par an.

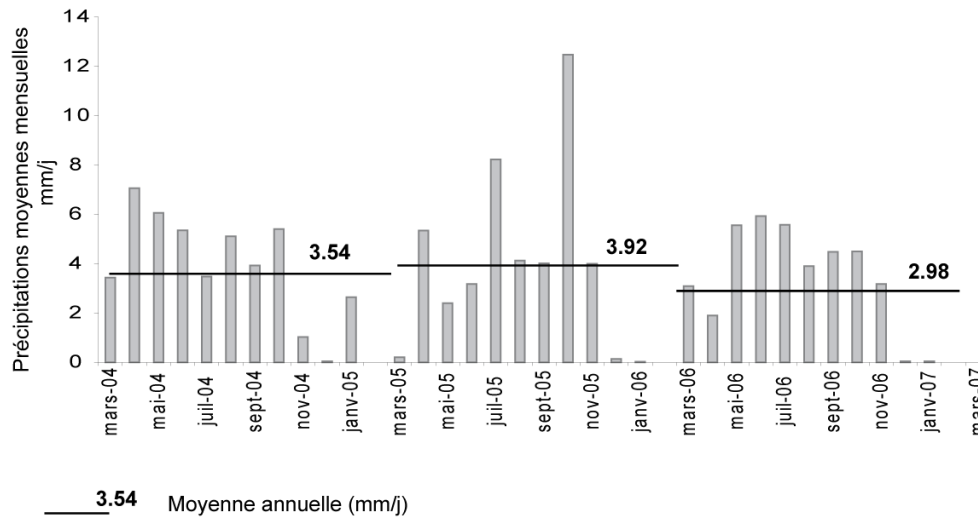


Figure II4.1 : Précipitations moyennes mensuelles (mm/j) sur les 36 mois de la modélisation hydrologique.

A partir de la **figure II4.1**, il est possible de découper les 3 années en fonction des saisons :

- Saisons des pluies : Mars à Octobre 2004 ; Avril à Novembre 2005 ; Mars à Novembre 2006
- Saisons sèches : Novembre 2004 à Mars 2005 ; Décembre 2005 à Février 2006 ; Décembre 2006 à Mars 2007.

La répartition temporelle et l'intensité des précipitations et de l'évapotranspiration sont des paramètres saisonniers qui vont contrôler l'état hydrique du sol. Il existe un décalage temporel entre les précipitations et l'état hydrique du sol et des saprolites (**figure II4.2**).

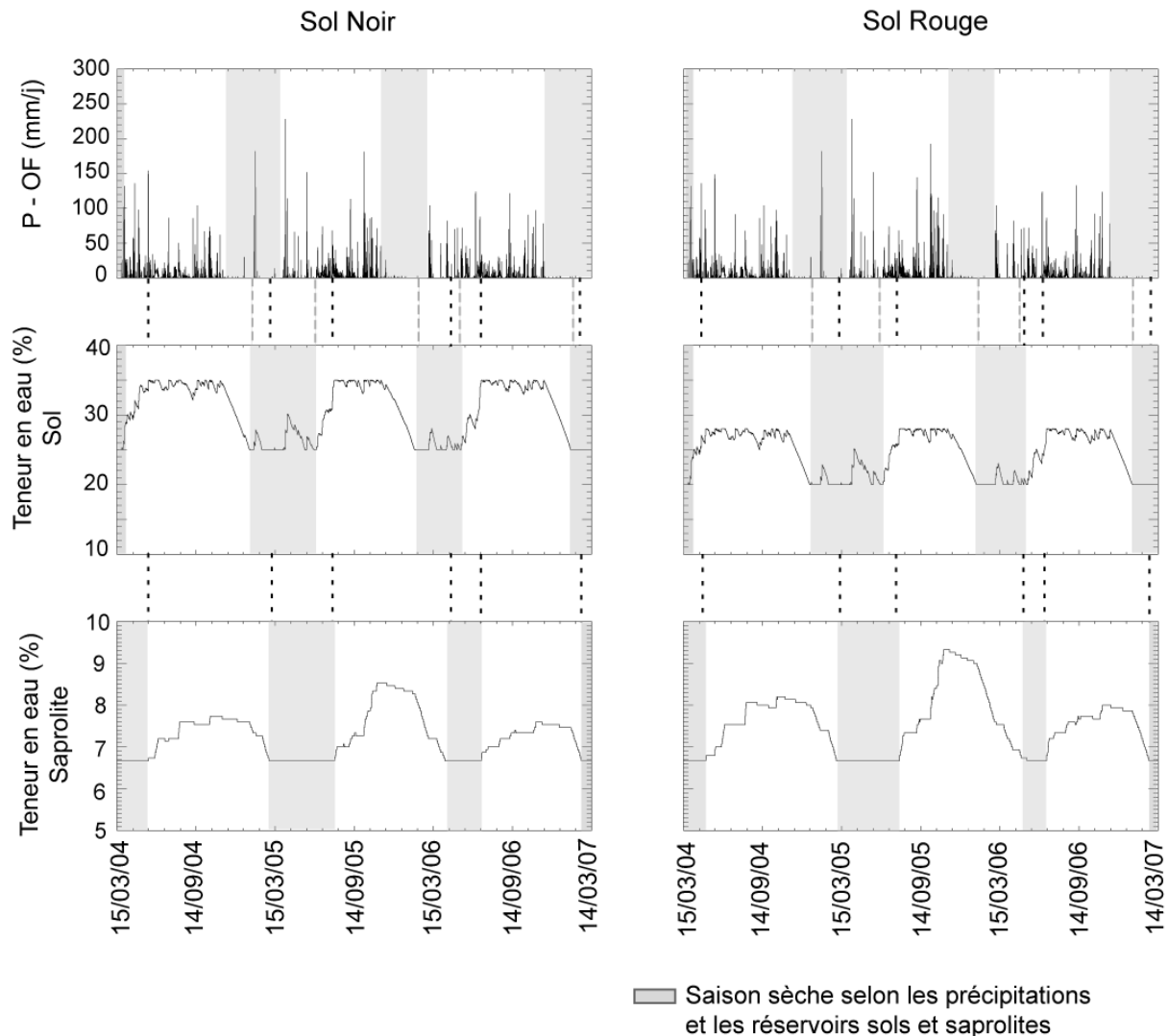


Figure II.4.2 : Evolution saisonnière de la teneur en eau dans les sols et les saprolites.
« $P - OF$ » (précipitations mois le ruissellement) représente la lame d'eau qui entre dans le sol.

D'après le modèle hydrologique, il existe un décalage de 2 à 3 mois entre le début de la saison des pluies et l'humidité maximale des sols, ainsi qu'entre le début de la saison sèche et l'humidité minimale des sols. Les sols sont donc très humides pendant la deuxième moitié de la saison des pluies et atteignent une teneur en eau minimale au cours de la deuxième moitié de la saison sèche.

Le décalage temporel avec les précipitations est plus important dans les saprolites que les sols, puisque les saprolites ne commencent à être alimentés par les solutions des sols que lorsque ceux-ci atteignent leur teneur en eau maximale. De même, l'évapotranspiration n'agit sur les saprolites que lorsque les sols ont atteint leur teneur en eau minimale. Ainsi, entre 3 et 5 mois sont nécessaire aux saprolites pour retrouver leur humidité minimale après le début de la saison sèche, ce qui correspond au début de la mousson suivante. Leur humidité maximale est atteinte en fin de mousson.

Dans chaque réservoir (sols/saprolites), les processus d'altération vont donc être détaillés en fonction de leur teneur en eau respectives et non en fonction des saisons liées aux moussons. En effet, le drainage des sols et saprolites, vers le ruisseau ou vers la nappe ne se produit que lorsque leurs teneurs en eau sont supérieures aux valeurs minimales. Les saisons sèches de ces réservoirs identifiées en grisé sur la **figure II4.2** sont précisément définies dans le tableau II4.1.

Tableau II4.1 : Dates correspondant aux différentes saisons sèches des réservoirs de sols et saprolites. Les périodes intermédiaires seront considérées comme les saisons humides.

BS (B1+B2+B3)	BSAP
du 15 au 30 mars 04	du 15 mars au 27 mai 04
du 19 janvier au 18 juin 05	du 5 mars au 30 juillet 05
du 4 février au 18 Mai 06	du 17 avril au 4 juillet 06
du 1er février au 14 mars 07	du 26 février au 14 mars 07
RS (R1+R2+R3)	RSAP
du 15 au 27 mars 04	du 15 mars au 5 mai 04
du 3 janvier au 18 juin 05	du 8 mars au 26 juillet 05
du 24 janvier au 18 Mai 06	du 22 mai au 1er juillet 06
du 21 février au 14 mars 07	du 28 février au 14 mars 07

b- Résultats : Bilans d'altération saisonniers et flux d'altération / précipitation des minéraux

Les flux d'éléments saisonniers moyens (**tableau II4.2 et figure II4.3**) sur les trois ans de simulation dans les sols et les saprolites ont été calculés en fonction des saisons définies ci-dessus (**tableau II4.1**). Ces flux « d'altération » calculés correspondent à la différence entre le flux d'élément sortant de chaque réservoir moins le flux d'élément entrant. Un flux positif traduit donc une production d'élément par le réservoir. Cette production peut-être de l'altération minérale ou de la dilution de solution (on évacue une solution concentrée que l'on remplace par une solution qui l'est moins). Au contraire, un flux négatif traduit un stockage d'élément dans le réservoir, qui peut être causé par la précipitation de minéraux ou bien la concentration des solutions. Ainsi, les flux calculés « d'altération » du chlore, qui n'est contenu dans aucun minéral utilisé dans la modélisation, correspondent en réalité à l'effet de la concentration et de la dilution des solutions au cours des saisons. En saison sèche, le flux calculé est négatif car les solutions se concentrent. C'est l'inverse en période humide et les bilans sont bien équilibrés entre les deux saisons. Sur la **figure II4.3**, il n'est pas possible de distinguer l'effet de l'hydrologie (concentration et dilution) ou de l'altération (altération ou

précipitation minérale) sur les flux d'éléments libérés par chaque réservoir. Ces deux effets ont donc été distingués pour le Ca²⁺ et le Si dans le **tableau II4.2**.

Comme le bilan hydrologique du bassin est équilibré sur la durée de la simulation (la somme des flux d'éléments saisonniers dus à l'hydrologie est nulle, **tableau II4.2**), le bilan annuel ne traduit que les phénomènes d'altération ou précipitation minérale (**tableau II4.2**).

Tableau II4.2 : Flux moyen d'éléments libérés par les réservoirs sur les 3 années de simulations pour les profils de sols rouges et de sols noirs en saisons sèches et humides. La somme des flux des deux saisons donne le flux annuel. **Net W** : total des flux sortants d'éléments moins le total des flux entrants. Un flux positif indique une « production d'élément » (altération + dilution). Un flux négatif indique un « stockage d'éléments » (précipitation + concentration). La part « **altération** » (altération + précipitation) et la part « **hydrologie** » (dilution + concentration) du flux total (**Net W**) sont distingués dans ce tableau. Le « **Net W** » annuel correspond au « Net W » de l'**annexe IIA-1**. BS = B1+B2+B3 ; RS = R1+R2+R3.

		Ca ²⁺ (mol/ha/saison)			Si (mol/ha/saison)		
		altération	hydrologie	Net W	altération	hydrologie	Net W
B1	sec	2	-5	-3	122	23	145
	humide	19	5	24	713	-23	690
	annuel	21	0	21	835	0	835
B2	sec	-124	416	292	-64	-37	-101
	humide	2642	-416	2226	-339	37	-302
	annuel	2518	0	2518	-403	0	-403
B3	sec	-467	49	-418	-17	-63	-80
	humide	-1149	-49	-1198	-106	63	-43
	annuel	-1616	0	-1616	-124	0	-124
BS	sec	-589	459	-130	41	-77	-36
	humide	1512	-459	1052	268	77	345
	annuel	923	0	923	309	0	309
BSAP	sec	-381	337	-44	-17	-4	-21
	humide	-945	-337	-1282	-96	4	-92
	annuel	-1325	0	-1326	-113	0	-113
R1	sec	0	-14	-14	4.5	3	7
	humide	0	14	14	14.5	-3	12
	annuel	0	0	0	19	0	19
R2	sec	2	-47	-45	53	11	64
	humide	24	47	71	633	-11	622
	annuel	26	0	26	686	0	686
R3	sec	0	-63	-63	-4	-101	-105
	humide	-1	63	62	-72	101	29
	annuel	-1	0	-1	-76	0	-76
RS	sec	2	-123	-121	54	-88	-34
	humide	23	124	147	576	87	663
	annuel	25	0	25	629	0	629
RSAP	sec	-171	151	-20	-21	-6	-27
	humide	621	-151	470	-106	6	-100
	annuel	450	0	450	-127	0	-127

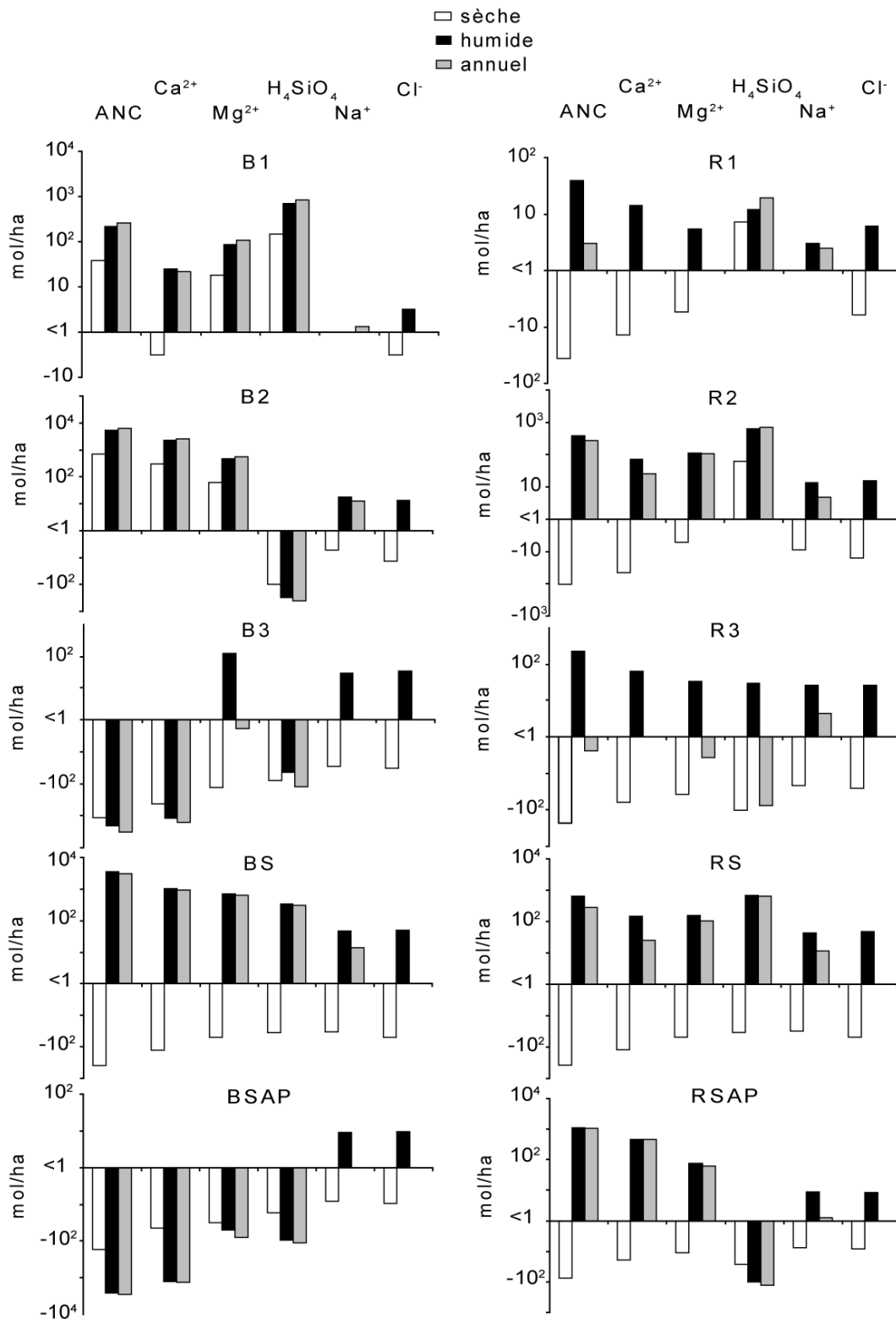


Figure II.4.3 : Flux moyen sur les 3 années de simulations d'éléments libérés par les réservoirs (total des flux sortants d'éléments moins le total des flux entrants, « Net W » du tableau II.4.2) sur la durée des saisons sèches et humides. La somme des flux des deux saisons donne le bilan d'altération annuel. Un flux positif indique une « production d'élément » (altération + dilution). Un flux négatif indique un « stockage d'éléments » (précipitation + concentration). Sur cette échelle logarithmique, tous les flux dont la valeur est inférieure à 1 mol/ha/an (dont le log est une valeur négative) n'apparaissent pas. BS = B1+B2+B3 ; RS = R1+R2+R3.

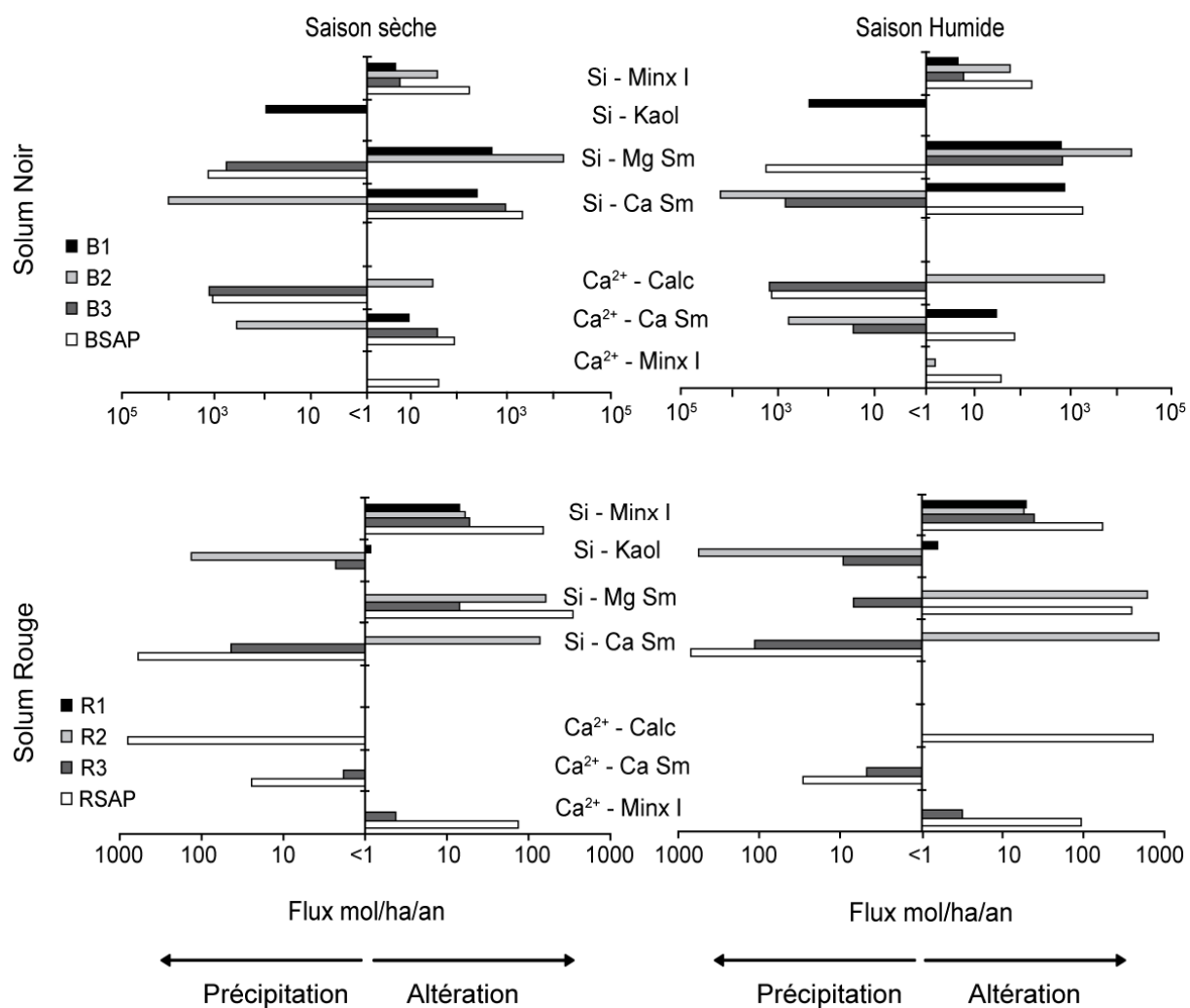


Figure II.4 : Comparaison saisonnière des flux d'altération et de précipitation de Si et Ca^{2+} par minéral et par réservoir pour les solums rouge et noir. Sur l'échelle qui est logarithmique, tous les flux dont la valeur est inférieure à 1 mol/ha/an (dont le log est une valeur négative) n'apparaissent pas. Les flux moyens calculés pendant les 3 saisons sèches et les 3 saisons humides sont convertis en mol/ha/an. Cependant, sur une année, il y a moins de mois secs que de mois humides. Donc pour un minéral qui présenterait un même flux de précipitation sur une saison que de flux d'altération sur l'autre saison serait en fin d'année plus altéré que précipité.

Minx I : Minéraux primaires (quartz, albite, hornblende, biotite, chlorite, séricite, épidote et apatite) ; Kaol : Kaolinite ; Mg Sm : Smectite magnésienne ; Ca Sm : Smectite calcique ; Calc : Calcite.

1) Les sols noirs

Dans le détail du sol noir, le réservoir B1 est en permanence altéré (**tableau II.4.2 et figure II.4.3**), avec des flux 5 fois plus importants en moyenne durant la saison humide pour la silice, l'ANC et le Mg^{2+} . Dans le réservoir B2, la silice précipite en permanence (3 fois plus pendant la saison humide que pendant la saison sèche). Les flux d'ANC, Ca^{2+} et Mg^{2+} libérés pendant la saison humide sont multipliés par un facteur 8 par rapport à la saison sèche. Mais le **tableau II.4.2** indique que du Ca^{2+} précipite dans un minéral pendant la saison sèche, alors

que du Ca^{2+} est évacué du réservoir par l'hydrologie. L'ANC, le Ca^{2+} et le Si sont stockés dans le réservoir B3. Il présente des flux de précipitation, qui sont 2 et 3 fois plus importants en période humide respectivement pour l'ANC et le Ca^{2+} , mais 2 fois plus petit pour la silice. Le Mg^{2+} est stocké dans le réservoir en période sèche puis libéré en même quantité en période humide. Les flux de précipitation de BSAP sont 2.5 et 5.5 fois plus grands en période humide qu'en période sèche pour le Ca^{2+} et le Si.

• **En résumé pour le sol noir et le saprolite, l'altération et la libération d'élément se produit essentiellement dans l'horizon de surface (B1) toute l'année, majoritairement en saison humide. Ces éléments précipitent dans le réservoir B3. L'ensemble du sol noir (BS) stocke des éléments en saison sèche et en fournit, essentiellement par l'altération en saison humide. Le saprolite est un lieu de stockage permanent, plus important en saison humide quand les apports par l'altération des sols sont plus forts.**

La comparaison des processus modélisés entre la saison humide et la saison sèche révèle que **(figure II4.4) :**

- les mêmes processus ont lieu en B1 quelque soit la saison, avec la précipitation de kaolinite et l'altération de tous les autres minéraux. Tous les flux sont amplifiés en saison humide, y compris la précipitation de kaolinite qui profite du silicium et de l'aluminium libérés par l'altération des smectites.
- En B2, les processus aussi sont identiques entre les deux saisons, et sont simplement amplifiés en saison humide. Le processus dominant dans ce réservoir est la dissolution de la calcite qui fournit de large quantité de Ca^{2+} en solution. Cela conduit à la transformation des smectites magnésiennes en smectites calciques.
- En B3, de larges apports de Ca^{2+} provenant de la dissolution de la calcite en B2 ont lieu durant la saison humide. Ils favorisent la précipitation de smectite calcique, aux dépens de la smectite magnésienne qui s'altère. Le processus est inversé en saison sèche avec la précipitation de smectite magnésienne (qui montre la moins bonne solubilité, le pK le plus haut) et la dissolution de smectite calcique. En bilan annuel, on tend néanmoins à accumuler des smectites calciques (**annexe IIA-1**). La calcite précipite toute l'année.
- En BSAP, les processus ne présentent pas de variations saisonnières et les flux sont légèrement augmentés en saison humide. La calcite précipite en permanence, et entre en compétition avec la smectite calcique pour le Ca^{2+} . Cette dernière s'altère, et la smectite magnésienne précipite. En bilan annuel, on accumule des éléments par la précipitation de

smectites magnésiennes qui profitent de la dissolution locale de smectites calciques et des apports élémentaires restant de l'altération en B1 (**annexe II A-1**).

2) Les sols rouges

En ce qui concerne les sols rouges (**tableau II4.2 et figure II4.3**), l'altération est très limitée en R1, et les bilans élémentaires entre saisons sèche et humide sont quasiment équilibrés. C'est l'effet de la dilution et concentration des éléments qui domine. On peut néanmoins noter que les flux de silicium sont positifs pour les deux saisons, ce qui traduit l'altération des minéraux, même en saison sèche. En R2, les flux des éléments (sauf le silicium) sont négatifs en saison sèche et positifs en saison humide. En bilan annuel, les flux restent positifs. Ils sont largement contrôlés par la dilution en saison humide et la concentration en saison sèche, mais l'effet de l'altération s'additionne à la dilution en saison humide. Pour le silicium, les flux sont toujours positifs (un ordre de grandeur supérieur en saison humide). L'altération se produit donc essentiellement en saison humide. En R3, les flux sont équilibrés entre la saison humide (positifs) et la saison sèche (négatifs). C'est donc l'hydrologie qui contrôle les flux d'éléments, sauf pour le silicium qui est largement plus négatif en saison sèche. On va donc préférentiellement stocker du silicium dans ce réservoir, mais le **tableau II4.2** indique que le maximum de précipitation de Si se produit pendant la saison humide, alors que la dilution des solutions compense le flux de Si qui précipite sur le bilan saisonnier. Dans RSAP, les flux d'éléments sauf Si sont largement positifs en saison humide (l'altération est plus importante que la concentration des solutions, **tableau II4.2**) et négatifs en saison sèche. Mais les flux de Si, contrôlés par la précipitation des minéraux sont toujours négatifs, et 4 fois plus importants en saison humide.

• **En résumé pour le sol rouge et le saprolite, l'effet de l'hydrologie est plus marqué que pour les sols noirs avec un stockage d'élément en saison sèche et une libération en saison humide dans tous les réservoirs. L'altération se produit essentiellement en R2, majoritairement pendant la saison humide. R3 et RSAP précipitent du Si majoritairement pendant la saison humide. La production de Ca^{2+} par l'altération en RSAP a aussi lieu pendant la saison humide.**

La comparaison des processus modélisés entre la saison humide et la saison sèche montre que (**Figure II4.4**) :

-
- Les processus sont identiques en R1 avec une altération réduite (le réservoir ne contient que du quartz, de l'albite et de la kaolinite) mais permanente, plus importante en saison humide qu'en saison sèche.
 - En R2, les smectites s'altèrent et de la kaolinite se forme, quelque soit la saison. L'altération des smectites plus importante en saison humide, libère de grandes quantités de Si et Al qui permettent une précipitation plus importante de kaolinite.
 - Les apports d'éléments par l'altération des smectites R2 en saison humide contrôlent les processus en R3. En saison humide, les smectites précipitent, majoritairement les smectites calciques qui bénéficient de l'altération plus importante des minéraux primaires calciques. Au contraire, en saison sèche, les smectites calciques continuent à précipiter mais on altère les smectites magnésiennes.
 - En RSAP, la calcite s'altère en saison humide et précipite en saison sèche (elle s'altère en bilan annuel, **annexe IIA-1**). Dans ce réservoir, la smectite calcique précipite et la smectite magnésienne (et certains minéraux primaires) s'altèrent quelque soit la saison, mais les flux sont plus importants en saison humide.

c- Contrôles hydrologiques des processus d'altération saisonniers

Les paramètres saisonniers qui jouent sur les processus et bilans d'altération sur le bassin versant de Mule Hole sont le drainage et les teneurs en eau des sols et des saprolites. Le bilan sur les sols (BS et RS) montre que l'altération est plus forte pendant la saison humide que pendant la saison sèche (**tableau II4.2**). Cela est cohérent avec le fait que leurs teneurs en eau sont alors plus importantes, les solutions sont donc moins concentrées et facilitent l'altération des minéraux (CLOW and DREVER, 1996; CLOW and MAST, 2010). De plus, c'est la période où les sols sont drainés. Les solutions qui se chargent d'éléments par la dissolution des minéraux sont rapidement évacuées du réservoir, évitant aux solutions d'atteindre la saturation. Néanmoins, pendant la saison humide, dans les réservoirs de sol R3 et B3, ainsi que dans les saprolites de Mule Hole, les flux de précipitation et donc le stockage d'éléments (la silice uniquement pour R3 et RSAP) sont plus importants. En effet, l'apport par le drainage des éléments venant de l'altération des sols sus-jacents est augmenté mais les systèmes restent suffisamment confinés pour en précipiter une partie. **La figure II4.3 et le tableau II4.2** montrent que sur une saison, le bilan d'altération (export d'éléments moins les intrants) n'est pas forcément représentatif des processus d'altération (précipitation / dissolution des minéraux) car il peut être fortement influencé par le drainage. Par exemple en

R3 pendant la saison humide, le bilan d'altération est positif (30 mol/ Si/ha/saison humide), alors que c'est la période où les smectites précipitent (70 mol Si/ha/saison humide).

Tableau II4.3 : Flux d'altération moyen à l'échelle du bassin versant sur les 3 années de simulations pour les périodes correspondant aux moussons et aux saisons sèches définies grâce à la **figure II4.1**. La somme des flux des deux saisons donne le bilan d'altération annuel.

Flux d'altération	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	H₄SiO₄	Na⁺	Cl⁻
Saison	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
BV						
Sèche	1454	425	197	278	96	112
Mousson	-171	-20	23	179	-83	-112

Sur l'ensemble du bassin versant, les sols et saprolites ne sont pas secs aux mêmes moments. Il est donc difficile de définir des saisons humide et sèche pour l'ensemble des réservoirs du bassin. Le **tableau II4.3** et la **figure II4.5** présentent les flux d'altération calculés sur les périodes de moussons (les 8 mois où les 93% de précipitations sont enregistrées, ce chapitre II), et les périodes intermédiaires sèches. Si les bilans d'altération sont calculés par rapport aux moussons uniquement, il semblerait que l'altération sur le bassin versant se produise en saison sèche. Ceci est dû au temps de résidence des solutions dans les différents réservoirs et le décalage temporel observé précédemment entre les teneurs en eau des sols et saprolites et les pluies.

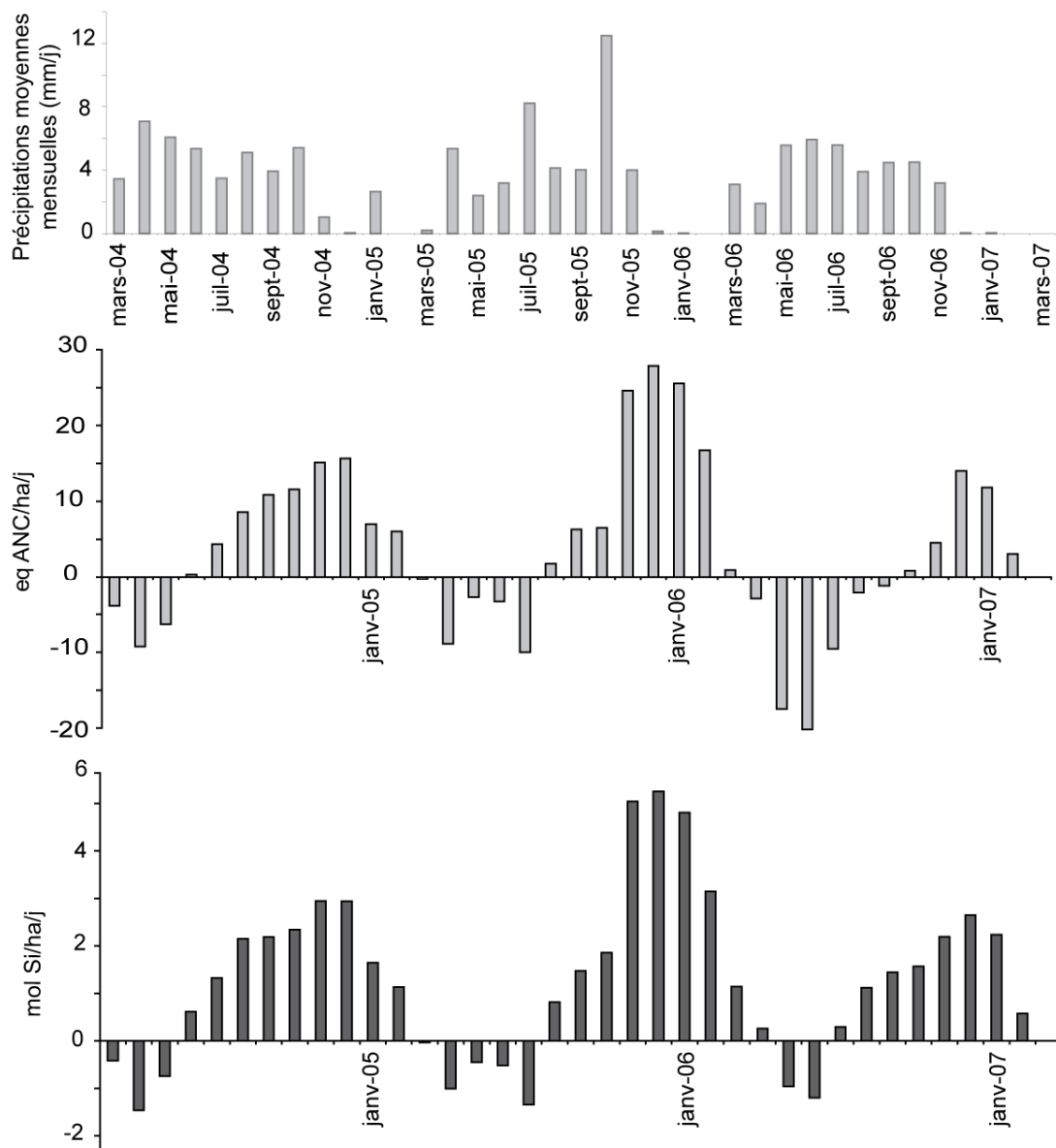


Figure II.4.5 : Moyennes mensuelles (en mol/ha/j) des bilans d'altération de l'ANC et du Si à l'échelle du bassin versant (somme des exports par le ruisseau et la nappe moins les dépôts atmosphériques humides et les pluviollessivats).

d- Contrôles saisonniers des processus d'altération sur le bassin : le système calcite – smectite calcique – smectite magnésienne

Le principal système d'altération sur le bassin versant de Mule Hole serait d'après la modélisation un système à trois composantes : la calcite, la smectite calcique et la smectite magnésienne. Les minéraux primaires ne jouent qu'un rôle limité en termes de flux d'altération sur le bassin (Chapitre II-3, **annexe IIA-1**). La kaolinite est le produit de l'altération des smectites. Elle ne se forme que dans les réservoirs les plus superficiels dans lesquels on trouve des smectites (c'est-à-dire B1 et R2). Elle a un rôle de modérateur du flux

d'altération puisqu'elle permet la rétention sur le bassin d'une partie du Si libéré par l'altération des minéraux. Mais elle ne se forme pas si des smectites précipitent.

Ces processus seraient régis par le biais de la compétition des trois minéraux (calcite, smectite calcique et smectite magnésienne) pour les éléments Si, Ca^{2+} et Mg^{2+} . La calcite est le minéral le plus réactif vis-à-vis des processus d'altération. Dans des conditions de surface, c'est le plus soluble et celui qui s'altérera le plus vite. Si la composition de la solution n'est pas particulièrement riche en Ca^{2+} , les smectites magnésiennes qui ont un produit de solubilité plus bas que les smectites calciques sont moins solubles. On devrait alors altérer en premier les smectites calciques. C'est le phénomène que l'on observe en R2 (**figure II4.6 A**).

En B2 (et RSAP), la calcite s'altère et fournit du Ca^{2+} à la solution. On décale ainsi les équilibres des smectites vers la formation de smectite calcique, qui consomme du Si et Mg^{2+} . On désature ainsi les solutions vis-à-vis des smectites magnésiennes et on les dissout (**figure II4.6 B**). Au contraire en BSAP, la calcite précipite et limite le Ca^{2+} disponible pour les smectites calciques. Les équilibres sont alors décalés vers la formation de smectites magnésiennes, on altère les smectites calciques (**figure II4.6 C**). Dans les deux réservoirs B2 et BSAP, les processus sont identiques tout au long de l'année. Seul les flux d'altération/précipitation varient entre les saisons (ils sont plus importants en saison humide). L'équilibre entre ces trois minéraux est bien marqué saisonnièrement dans le réservoir B3. En effet, pendant la saison humide, B3 bénéficie d'importants apports de Ca^{2+} venant de la dissolution de la calcite en B2. La calcite reprécipite en B3 mais il y a suffisamment de flux entrant de Ca^{2+} pour précipiter des smectites calciques. Les smectites magnésiennes sont altérées en saison humide. Au contraire, en saison sèche, les apports de Ca^{2+} sont fortement réduits. La calcite continue à précipiter mais la smectite magnésienne moins soluble prend le pas sur la smectite calcique. On change le sens de l'équilibre entre les smectites.

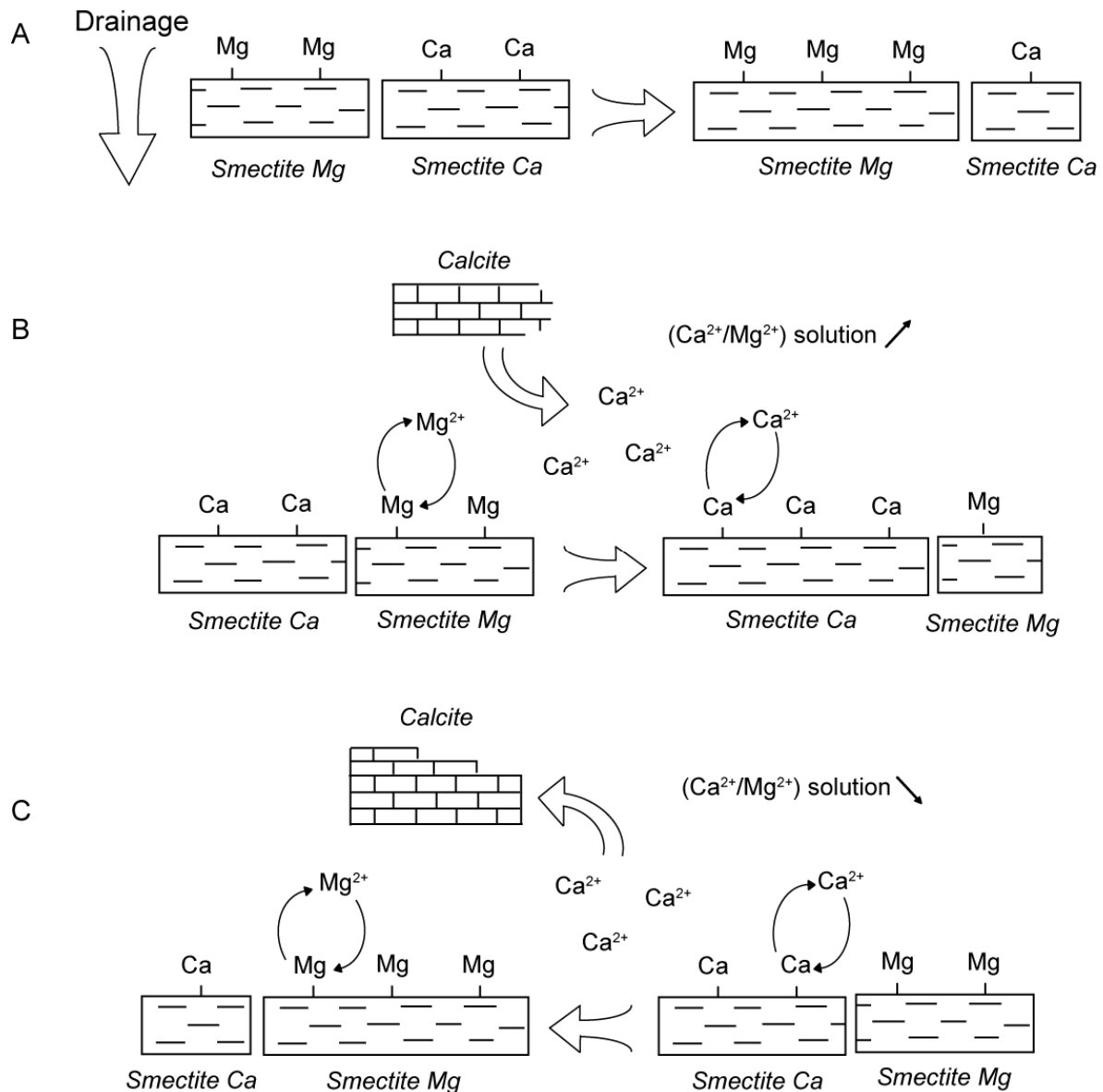


Figure II4.6 : Schéma des équilibres entre les trois minéraux : **calcite** – smectite magnésienne (**Smectite Mg**) et smectite calcique (**Smectite Ca**). **A** : système sans source importante de Ca²⁺, sous l'effet du drainage, on altère les smectites calciques au profit des smectites magnésiennes. **B** : Système dans lequel la dissolution de calcite produit une grande quantité de Ca²⁺ en solution. On altère les smectites magnésiennes au profit des smectites calciques. **C** : Système dans lequel la calcite précipite. Le retrait de Ca²⁺ en solution conduit à l'altération des smectites calciques au profit des smectites magnésiennes.

Dans un vertisol, le complexe d'échange cationique est contrôlé par les smectites (COULOMBE et al., 1996). Ce complexe d'échange se met rapidement à l'équilibre avec la solution. Le rapport $\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$ en solution est donc fortement corrélé à celui du complexe d'échange. SRIVASTAVA et al. (2002) ont fait une compilation de données sur 23 séries de vertisols sous différents climats en Inde. Ils décrivent notamment la composition chimique du complexe d'échange en fonction du climat. Les vertisols formés en régime climatique plus

humide présentent un complexe d'échange dominé par le Ca^{2+} . En allant vers un régime climatique plus sec, le Mg^{2+} est de plus en plus important sur le complexe d'échange, alors même que des carbonates pédogéniques précipitent. Le processus décrit est le même que celui modélisé avec la précipitation de calcite (**figure II4.6, C**). La précipitation de carbonates retire des Ca^{2+} à la solution et le rapport $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$ du complexe d'échange (et de la solution) diminue. Ce phénomène dans le modèle est traduit par l'altération de smectites calciques et la précipitation de smectites magnésiennes. PAL et al. (2009) étudient une climoséquence de vertisols sur les basaltes des traps du Deccan. Comme pour SRIVASTAVA et al. (2002), de la zone humide (3300 mm/an de précipitations) à la zone semi-humide sèche (1070 mm/an), ils observent une décroissance du rapport $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$ sur le complexe d'échange et l'apparition de carbonates. Pour des précipitations annuelles inférieures à 1000 mm, le processus dominant est la salinisation des profils. Avec une moyenne annuelle des précipitations de 1270 mm sur la durée de la simulation, Mule Hole se situe dans la même gamme climatique. Au Texas, une climoséquence de 11 vertisols est étudiée sur des dépôts alluviaux (NORDT and DRIESE, 2010). Ils n'analysent les cations échangeables que sur les horizons de surface non carbonatés. A la différence de SRIVASTAVA et al. (2002) et PAL et al. (2009), ils mesurent une augmentation du rapport $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$ quand les précipitations diminuent de 1300 mm/an à moins de 900 mm/an. Ces observations sont cohérentes avec les prédictions du modèle en absence de carbonates (**figure II4.6 A**). Plus le système est drainé (climat plus humide), plus les smectites calciques sont altérées au profit des smectites magnésiennes.

• **En présence de calcite, de smectites calciques et magnésiennes, les processus d'altération/précipitation dominants dépendent de l'équilibre entre ces trois minéraux et sont contrôlés par la dissolution ou la précipitation de la calcite.**

Néanmoins, d'après le modèle (**figure II4.6 A**), les horizons de surface, qui sont plus drainés que le bas du profil, devraient présenter essentiellement des smectites magnésiennes et non des smectites calciques. Hors, à Mule Hole, comme pour la majorité des vertisols étudiés sur les climoséquences, c'est le Ca^{2+} qui domine le complexe d'échange en surface, et le rapport $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$ décroît avec la profondeur. Cet effet est probablement une conséquence de

l'activité biologique qui n'est pas modélisée. Après le K^+ , le Ca^{2+} est le cation le plus retenu dans les horizons de surface par la végétation (JOBAGY and JACKSON, 2001).

e- Contrôle minéralogique des flux d'altération saisonniers

Les processus d'altération du bassin varient en fonction des saisons. L'origine des éléments exportés du bassin doit donc également être variable en fonction des saisons. La **figure II4.7** présente la part relative de chaque minéral dans les flux d'altération du Ca^{2+} et de Si. Pour les deux types de sol du bassin versant, le flux d'altération du Si est dominé par la dissolution des smectites en saison sèche et humide. La part relative des minéraux primaires est plus importante dans les sols rouges (respectivement 23 et 11% en saisons sèche et humide) que dans le solum noir (respectivement 1.2 et 1.1% en saisons sèche et humide). Dans les sols rouges, du fait de la faible teneur en smectites (< 4% volumique) et l'absence de calcite, les solutions resteront plus agressives jusque dans le bas du profil où persistent des minéraux primaires. Le pH moyen annuel des solutions dans les réservoirs profonds du solum rouge sont de 1 à 1.5 unités plus basses que dans les réservoirs équivalents du solum noir. Les flux d'altération sont moins importants en saison sèche qu'en saison humide mais la part relative des minéraux primaires est plus importante pendant la saison sèche. Dans le solum rouge en saison humide, la smectite calcite plus soluble que la magnésienne fournit une part plus importante du flux d'altération qu'en saison sèche. L'inverse est obtenu dans le solum noir car la dissolution de la calcite en saison humide déplace les équilibres vers la formation de smectites calciques (**figure II4.6**).

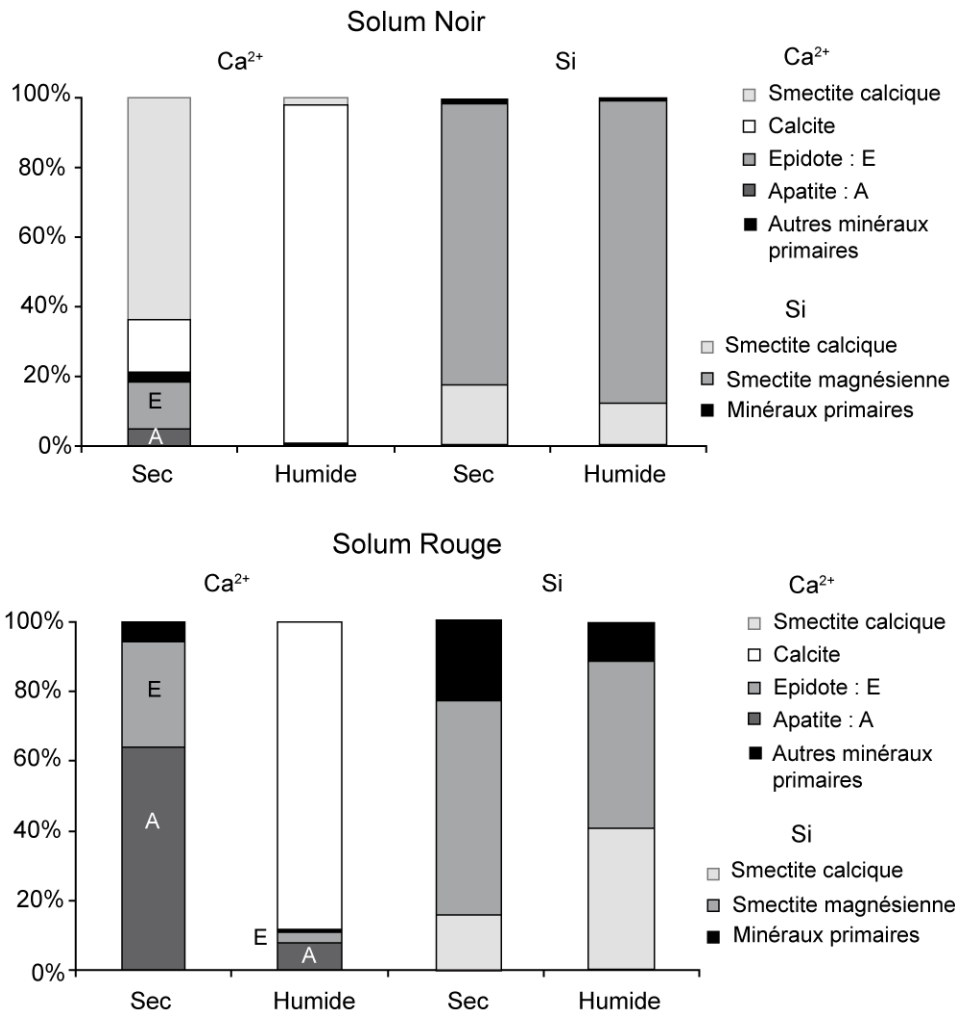


Figure II.4.7 : Proportions relatives de chaque minéral sur les flux d'altération (dissolution des minéraux) saisonniers de Ca²⁺ et de Si à l'échelle des solums (sol + saprolite).

Le contraste saisonnier du contrôle du flux d'altération du Ca²⁺ est bien plus important que celui du Si. En effet, en saison humide, le flux d'altération de Ca²⁺ est très largement dominé par la dissolution de la calcite dans les deux solums (97 et 88% pour les solums noir et rouge respectivement). En saison sèche dans le solum rouge, le flux d'altération est contrôlé uniquement par l'altération des minéraux primaires (essentiellement l'apatite et l'épidote). Dans le solum noir en saison sèche, la dissolution de la smectite calcique est responsable de 64% du flux de Ca²⁺ et les minéraux primaire de 21%.

• **Pour résumer les résultats donnés par la modélisation, plus un minéral est altérable (calcite > smectites > minéraux primaires), plus sa proportion dans le flux d'altération est importante en saison humide, et moins un minéral est altérable, plus sa proportion dans le flux d'altération est importante en saison sèche.**

Différentes études sur des flux d'altération saisonniers ont montré que, bien que les flux d'altération soient plus importants pendant la saison où les écoulements spécifiques sont

plus forts (la mousson en milieu tropical), la part relative de carbonate est supérieure à celle des silicates (DOUGLAS, 2006; RAI and SINGH, 2007; TIPPER et al., 2006). C'est l'inverse en période de faible écoulement spécifique, les flux d'altération sont réduits mais la part relative des silicates augmente. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs mettent en cause d'une part la cinétique de dissolution des carbonates très supérieure à celle des silicates (ALKATTAN et al., 1998; WHITE et al., 1999b), et d'autre part l'origine des solutions à la rivière qui contrôle sa composition chimique, avec notamment le rôle des nappes (ANDERSON et al., 1997a; ANDERSON et al., 1997b; OHRUI and MITCHELL, 1999; RADEMACHER et al., 2001). Lorsqu'il y a peu d'écoulement spécifique, la rivière est généralement alimentée par la nappe dans laquelle les solutions prennent la signature des silicates car leur temps de résidence est suffisamment long. En période de fort écoulement spécifique, le temps de résidence des solutions est réduit et les écoulements de subsurface sont plus importants. La dissolution rapide des carbonates favorise alors leur contribution à la chimie de la rivière.

A Mule Hole la nappe n'alimente pas le ruisseau mais les exports d'éléments par la nappe sont pris en compte dans les calculs des flux d'altération. Les résultats de la modélisation sont donc cohérents avec la littérature. Les flux d'altération des silicates et des carbonates sont plus importants en périodes humide, mais la part des carbonates dans le flux de Ca^{2+} est plus grande en période humide, celle des silicates (smectite calcique ou minéraux primaires) est plus importante en saison sèche. Au regard des résultats de la modélisation sur Mule Hole, le phénomène observé pour le duo silicates/carbonates devrait être applicable à l'ensemble des minéraux primaires et secondaires qui s'altèrent pour un système donné. Par exemple à Mule Hole, le Si provenant de l'altération peut être dû à la dissolution des smectites ou des minéraux primaires. La part des minéraux primaires est plus importante par rapport à celle des smectites en saison sèche. De même, si le milieu n'est pas particulièrement riche en Ca^{2+} (le solum rouge), la part de smectite magnésienne, moins soluble que la smectite calcique, est aussi plus importante en saison sèche.

III] Variations interannuelles des flux d'altération

Les variations interannuelles des flux d'altération sont à mettre *à priori* en relation avec la variabilité climatique, c'est-à-dire les précipitations et l'évapotranspiration qui conditionnent le drainage du bassin. Si le bassin versant présente un équilibre hydrique, il n'y a ni stockage de solution sur le bassin ni vidange des réservoirs. C'est le cas au cours de l'année hydrique 2004 (**tableau II4.4**). En 2005, il a plu plus que la quantité d'eau évapotranspirée ou drainée hors du bassin ($Q+T_{\text{ToGw}}$, chapitre II-2). A la fin de l'année

hydrologique, les réservoirs du bassin contenaient plus d'eau qu'au début. C'est l'inverse en 2006. L'évapotranspiration additionnée au drainage est supérieure aux précipitations. Le bassin a perdu le surplus d'eau accumulé en 2005. En moyenne sur les trois années simulées, le bassin présente un bilan hydrique équilibré, puisqu'il s'agissait d'une condition imposée pour le choix de la période de la simulation (Chapitre II-2).

Tableau II.4.4 : Flux hydriques moyens annuels observés (obs) et simulés (sim). P : précipitations ; Q : débit du ruisseau ; ETR : évapotranspiration réelle ; To Gw : recharge de la nappe ; Accumulation dans le bassin = P – Q – ETR – To Gw.

mm/an	P (obs)	Q (obs)	Q (sim)	ETR (sim)	To Gw (sim)	P-ETR	Q + To Gw	Accumulation dans le bassin
2004	1292	63	94	1113	85	179	179	0
2005	1430	188	136	1027	106	403	242	161
2006	1086	41	81	1099	67	-13	148	-161
Moyenne	1269	97	104	1079	86	190	190	0

Dans cette partie, on ne s'intéressera qu'aux bilans d'altération de Si, Ca²⁺ et Mg²⁺. Il reste trop d'incertitudes concernant les bilans de K⁺ et Na⁺ dans la simulation de référence (voir le chapitre 3). Le **tableau II.4.5** présente les flux modélisés annuels. Les bilans d'altération montrent des flux plus importants quand le drainage du bassin est plus fort. Mais les flux de Ca²⁺ et Mg²⁺ en 2006 sont un ordre de grandeur inférieur à ceux de 2004 et 2005. 2006 est effectivement l'année où le drainage du bassin est le plus faible, mais l'écart avec les deux années précédentes paraît fort en comparaison avec la baisse du drainage ou la diminution du flux d'altération de Si (**figure II.4.8**).

La méthode d'estimation de la composition chimique des apports atmosphériques (mélange « pluie – pluviolessivats ») a été décrite dans les chapitres 1 et 3. Cette composition est variable au cours du temps puisqu'elle est calculée grâce à un mélange entre la composition moyenne sur 20 jours des dépôts atmosphériques humides et une composition moyenne des pluviolessivats. La fraction dans le mélange des dépôts atmosphériques humides et des pluviolessivats est déterminée annuellement en fonction de la concentration moyenne en K⁺ au ruisseau lors des premières crues. Le rapport utilisé est le même en 2004 et 2005. Il est différent en 2006. La composition chimique des solutions atmosphériques (le mélange « pluie-pluviolessivats ») est sensible à la calibration (**tableau II.4.6**). Les éléments Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺ montrent une concentration moyenne annuelle bien plus importante en 2006 qu'en 2004 ou 2005 (respectivement 60%, 80% et 110% pour Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺). Les concentrations des autres éléments sont plus homogènes sur les 3 années. Le **tableau II.4.7** présente les flux d'éléments entrant dans les sols. Ces flux prennent en compte non seulement la variabilité temporelle de la composition chimique des solutions atmosphériques (**tableau II.4.6**) mais aussi le paramètre climatique (les précipitations), donc des quantités de solutions et

d'éléments pénétrant les sols et influençant les processus d'altération. L'élément qui présente un flux entrant le plus constant est le Si (écart type de 10% entre les 3 moyennes annuelles). La plus grande variabilité est pour le K^+ (écart type de 36% entre les 3 moyennes annuelles). La différence entre les concentrations annuelles de Ca^{2+} et Mg^{2+} est légèrement atténuée quand on regarde les flux entrants dans les sols, mais 2006 est toujours marqué par des flux plus importants qu'en 2004 et 2005. On peut donc suspecter que la variabilité interannuelle modélisée pour les flux d'altération de Ca^{2+} et Mg^{2+} à l'échelle du bassin versant est contrôlée au premier ordre par la variabilité de la composition chimique des solutions atmosphériques.

Pour s'affranchir de ce paramètre et ne prendre en compte que le rôle du drainage du bassin, un test de sensibilité est effectué en prenant une composition chimique des solutions atmosphériques constante au long des 3 années de simulations. Les concentrations choisies sont celles de la moyenne présentée dans le **tableau II4.6**. Le modèle hydrologique n'est pas modifié.

Le bilan d'altération à l'échelle du bassin versant est calculé par la somme des flux d'éléments quittant le bassin par la nappe et le ruisseau, moins la somme des flux d'éléments entrant dans le bassin (le mélange des dépôts atmosphériques humides et des pluviollessivats) sur les 3 années de la simulation. Hormis pour le Na^+ , les flux d'éléments entrants dans les réservoirs sur les 3 années sont plus importants que dans la simulation de référence (**tableau II4.7**). Le bilan d'altération du bassin a donc légèrement diminué (-15% pour Ca^{2+} , -2% pour Mg^{2+} et -5% pour Si, **tableau II4.5**). Les flux d'altération annuels de Ca^{2+} et Mg^{2+} sont plus homogènes que dans le cas de la simulation de référence et ne devrait refléter que le rôle du drainage du bassin.

Tableau II4.5 : Bilans d'altération annuels (flux d'éléments quittant le bassin par la nappe et le ruisseau moins les flux entrant par le mélange pluie-pluiolessivat) modélisés et moyennes mesurées et modélisées sur les trois années de la simulation.

	ANC eq/ha/an	Ca²⁺ mol/ha/an	Mg²⁺ mol/ha/an	K⁺ mol/ha/an	H₄SiO₄ mol/ha/an	Na⁺ mol/ha/an	Cl⁻ mol/ha/an
Moyenne 2004-2006							
Mesurée		535	235	75	460	420	0
Simulation de référence	1288	406	220	22	458	13	0
Test 'Pluie-TF' constant	1160	348	215	17	435	15	0
Flux d'altération annuels - Simulation de référence							
2004	1874	508	272	257	452	68	58
2005	2479	700	356	400	587	6	11
2006	-488	10	33	-591	336	-35	-69
Flux d'altération annuels - Test Pluie-TF constant							
2004	1071	321	203	-20	425	8	-10
2005	1701	506	296	141	553	43	33
2006	707	216	146	-70	325	-5	-23

Tableau II4.6 : Moyennes annuelles des concentrations des solutions atmosphériques (dépôts atmosphériques humide et pluiolessivats) de la simulation de référence.

Compositons chimiques Apports atmopshériques	Ca²⁺ μmol/L	Mg²⁺ μmol/L	K⁺ μmol/L	H₄SiO₄ μmol/L	Na⁺ μmol/L	Cl⁻ μmol/L
Simulation de référence						
2004	50	18	64	19	15	20
2005	51	20	67	19	20	25
2006	80	34	136	20	20	29
<i>Moyenne</i>	<i>60</i>	<i>24</i>	<i>89</i>	<i>19</i>	<i>18</i>	<i>25</i>
<i>Ecart type (%)</i>	<i>28</i>	<i>35</i>	<i>46</i>	<i>3</i>	<i>16</i>	<i>19</i>

Tableau II4.7 : Moyennes annuelles des flux d'éléments d'origine atmosphérique (dépôts atmosphériques humide et pluiolessivats) entrant dans les sols du bassin versant. Ces valeurs intègrent la variabilité temporelle de la composition chimique du mélange « pluie-pluiolessivats » ainsi que la variabilité climatique.

Apports atmosphériques annuels	Ca²⁺ mol/ha/an	Mg²⁺ mol/ha/an	K⁺ mol/ha/an	H₄SiO₄ mol/ha/an	Na⁺ mol/ha/an	Cl⁻ mol/ha/an
Simulation de référence						
2004	554	211	738	229	174	230
2005	602	239	817	246	293	344
2006	831	350	1383	203	228	298
<i>Moyenne</i>	<i>662</i>	<i>266</i>	<i>980</i>	<i>226</i>	<i>232</i>	<i>290</i>
<i>Ecart type (%)</i>	<i>22</i>	<i>28</i>	<i>36</i>	<i>10</i>	<i>26</i>	<i>20</i>
Test avec une composition de "pluie-TF" constante						
2004	735	292	1084	233	222	300
2005	791	315	1166	251	239	323
2006	618	246	911	196	187	252
<i>Moyenne</i>	<i>715</i>	<i>284</i>	<i>1054</i>	<i>227</i>	<i>216</i>	<i>292</i>
<i>Ecart type (%)</i>	<i>12</i>	<i>12</i>	<i>12</i>	<i>12</i>	<i>12</i>	<i>12</i>

Les flux d'altération obtenus dans le test de sensibilité en maintenant une composition chimique constante des solutions atmosphériques (mélange « pluie-TF ») montrent sur les 3

années simulées des flux d'altération directement proportionnels au drainage du bassin (**figure II4.8**). La pente la plus forte est obtenue pour le Ca^{2+} (environ 3). C'est donc l'élément qui, produit essentiellement par la dissolution des carbonates, serait le plus sensible au drainage sur le bassin de Mule Hole sans variation de la composition chimique des solutions atmosphériques. Les flux d'altération du Si sont très peu différents dans la simulation de référence et dans le test

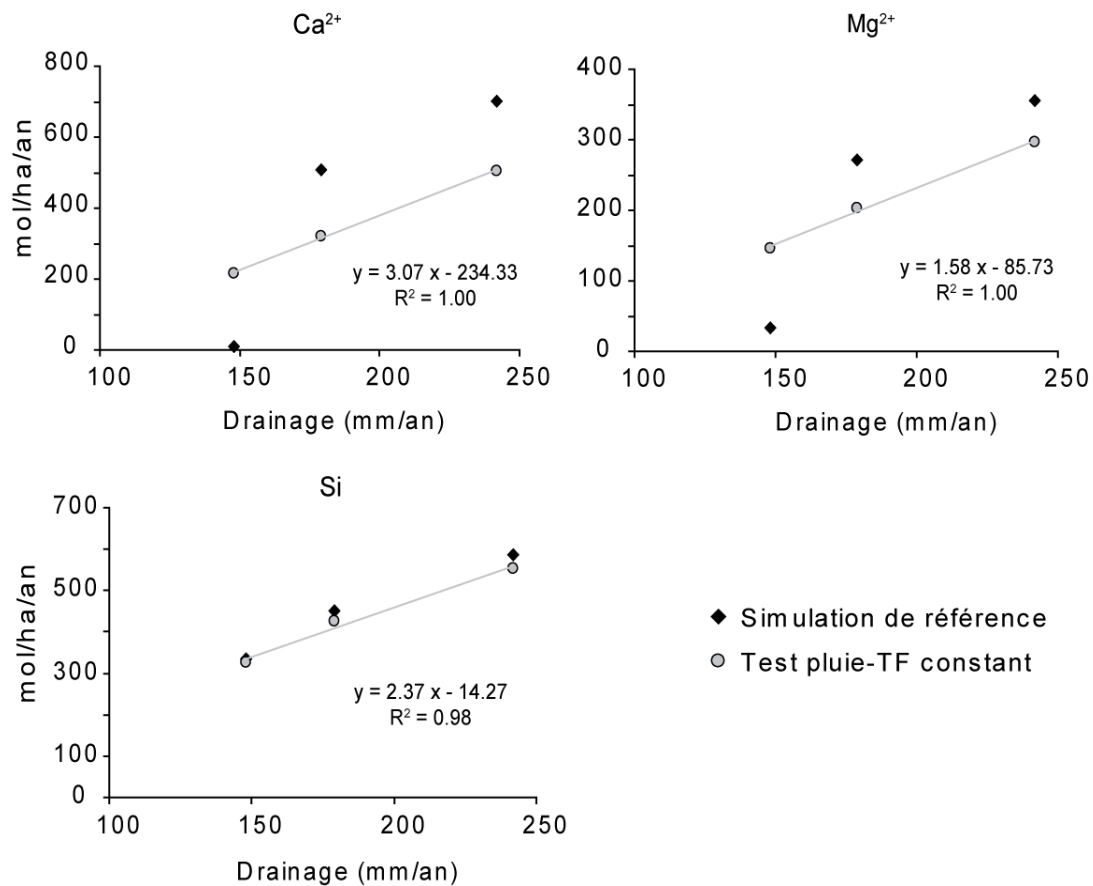


Figure II4.8 : Bilans d'altération annuels (flux des exports d'éléments du bassin par la nappe et le ruisseau moins les flux entrants : mélange pluie-pluiolessivats) modélisés du bassin versant de Mule Hole en fonction du drainage du bassin (dans l'ordre de drainage croissant : 2006 < 2004 < 2005) pour la simulation de référence et pour le test avec une composition chimique des solutions atmosphériques constante.

• **En conclusion, la variabilité interannuelle du bilan d'altération du bassin versant de Mule Hole semble au premier ordre dépendante (i) de la composition des solutions atmosphériques pour les éléments Ca^{2+} et Mg^{2+} (ii) du drainage du bassin pour le Si.**

En effet, le Si est peu concentré dans la composition des solutions atmosphériques (mélange « pluie-pluiolessivats »), et sa concentration est très peu variable au cours des trois années de la modélisation. Le drainage du bassin intervient également sur les bilans de Ca^{2+} et Mg^{2+}

mais en second plan. Dans les études sur les bilans d'altération de bassin versant, la composition chimique des rivières est corrigée des apports atmosphériques (OLIVA et al., 2003). Néanmoins, cette variabilité interannuelle de la composition des apports atmosphériques, qui jouent sur les bilans d'altération des cations (exports du bassin moins les apports atmosphériques) est rarement prise en compte.

IV] Résumé - Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier le rôle du climat sur les processus et bilans d'altération du bassin versant de Mule Hole à deux échelles temporelles : (i) les contrastes climatiques saisonniers et (ii) la variabilité interannuelle des précipitations.

Dans un premier temps, on s'est intéressé aux processus saisonniers qui régissent le fonctionnement géochimique du bassin. Si l'on regarde le bilan d'altération en fonction des périodes de moussons et des périodes sèches, on trouve un bilan d'altération supérieur en saison sèche. Ce résultat est un biais dû à l'hydrogéologie. Le temps de résidence des solutions dans le système sol/saprolite conduit à calculer un export d'éléments du bassin plus important par la nappe en période sèche que pendant la saison des pluies. Si on replace les bilans d'altération en fonction des teneurs en eau des réservoirs, l'altération maximale des sols se produit comme attendu en période humide. Mais le bassin de Mule Hole reste un système suffisamment confiné pour que ce soit aussi pendant les périodes humides que l'on reprécipite le plus d'éléments dans les saprolites. L'étude des effets saisonniers a permis d'affiner la compréhension des processus en mettant en évidence un système d'altération principal à trois composantes sur le bassin : calcite – smectite calcique – smectite magnésienne. De plus, l'origine des éléments fournis par l'altération apparaît aussi être fonction des saisons. Bien que tous les flux soient plus importants en période humide, plus le minéral est altérable, plus sa proportion dans le flux d'altération est grande. Les minéraux moins altérables profitent d'un temps de résidence plus long des solutions en période sèche et leur proportion dans le flux d'altération est alors plus importante. Cette observation a déjà été faite sur de nombreux bassins entre les carbonates et les silicates. Il semblerait que le phénomène soit généralisable à de nombreux minéraux primaires ou secondaires.

A l'échelle interannuelle, les variations du bilan d'altération du Si semblent contrôlées par les variations climatiques (par l'intermédiaire du drainage), mais c'est la nature des solutions atmosphériques (mélange dépôts atmosphériques humides et pluviolessivats) qui contrôlerait en premier lieu les bilans d'altération des cations. Les variations climatiques ne joueraient qu'en second plan sur la variabilité annuelle du bilan d'altération des cations. Cet

effet du drainage sur les flux d'altération du bassin va être étudié plus précisément sur une large gamme de pluviométrie dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II-5

TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT I : SIMULATIONS A L'EQUILIBRE ROLE DU DRAINAGE

CHAPITRE 5

TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT I :

SIMULATIONS A L'EQUILIBRE – ROLE DU DRAINAGE

1] Introduction

Un réchauffement global, comme pendant les périodes interglaciaires, entraîne sur la péninsule indienne une intensification des vents de mousson. Ils se chargent d'humidité au-dessus de l'océan. Le climat sur le continent est alors plus chaud et humide. Au contraire, un climat plus froid est associé à une période sèche. Ces phénomènes ont été enregistrés par de nombreux marqueurs paléo-climatiques (ANDERSON, 2002; BRYSON and SWAIN, 1981; EMEIS et al., 1995; JUYAL et al., 2006; OVERPECK et al., 1996; PRABHU et al., 2004; SIROCKO et al., 1993; SUKUMAR et al., 1993; YADAVA and RAMESH, 2007; YAN and PETIT-MAIRE, 1994). A l'heure actuelle, la tendance serait à une hausse de l'intensité de ces vents de mousson (ANDERSON, 2002; GOSWAMI et al., 2006), bien que des disparités spatiales puissent exister (GHOSH et al., 2009). Dans un contexte de réchauffement climatique global (BERNSTEIN et al., 2007), il est donc raisonnable d'envisager pour l'avenir une hausse des précipitations sur la péninsule indienne et sur Mule Hole.

Il existe deux grands types d'études de terrain pour observer les effets du climat sur les processus d'altération. Il est possible d'une part de s'intéresser à des climoséquences (étude d'une séquence de sols pour laquelle le seul paramètre qui varie est le climat). Les climoséquences vraies sont rares car un changement de climat est souvent lié à l'altitude (EGLI et al., 2003; MIRABELLA and EGLI, 2003). La deuxième solution est l'étude statistique de nombreux bassins versants à travers le monde (DESSERT et al., 2003; GAILLARDET et al., 1999; OLIVA et al., 2003; WHITE and BLUM, 1995). Néanmoins, leur comparaison reste soumise à de nombreuses incertitudes liées (i) à la variabilité environnementale inhérente à chaque bassin (par l'exemple au sein d'une même lithologie la minéralogie n'est pas fixe, les taux d'érosion sont différents, le fonctionnement hydrologique est spécifique à chaque bassin ...), et (ii) les données disponibles et leur mode d'acquisition peut changer d'une étude à

l'autre. Ces deux méthodes (climoséquences et bassins versants) permettent une vue instantanée des flux d'altération en un lieu donné, mais sont le résultat de l'évolution d'un système dans des conditions particulières, qui ne garantissent pas que les résultats en un lieu puissent être transposés ailleurs.

La modélisation offre une opportunité unique d'étudier l'impact d'un changement de régime climatique sur des flux d'altération. Une modélisation mécanistique permet de comprendre la dynamique d'un système. Ici, elle permet de dégager l'effet des variations du drainage seul. Il est donc proposé dans ce chapitre d'étudier les processus d'altération à Mule Hole en modifiant le forçage hydrologique. Dans un premier temps, un bref rappel des paramètres hydrologiques qui servent de forçage au modèle géochimique sera fait. Les résultats de la modélisation avec des forçages hydrologiques plus et moins humides que le climat actuel seront ensuite comparés aux lois d'altération proposées dans la littérature et discutés par rapport à une compilation de données de petits bassins versants granitiques à travers le monde.

II] Rappel des paramètres hydrologiques et contraintes pour la modélisation géochimique

Hormis le forçage hydrologique, aucun paramètre n'est modifié par rapport à la simulation de référence (chapitres II-3 et II-4). Le modèle hydrologique de référence est noté **P** (pour signifier « une fois les précipitations actuelles »). Dans les simulations réalisées avec différents forçages hydrologiques, un facteur (de 0.5 à 2) est appliqué à la série temporelle des pluies mesurées (chapitre II-2). Les simulations hydrologiques différentes de P seront donc notées selon le facteur appliqué, de **0.5P** à **2P**. Le drainage du bassin (les précipitations moins l'évapotranspiration), présente un comportement non linéaire par rapport aux précipitations. Il est presque nul dans la simulation 0.5P et est jusqu'à multiplié par 7 dans la simulation 2P.

Comme cela a été vu dans le chapitre II-2, avec les forçages hydrologiques 0.5P et 0.75P, certains réservoirs restent alimentés en solution, mais à cause de l'évapotranspiration, il ne se produit plus d'écoulement depuis ces réservoirs. L'eau est évaporée mais les éléments apportés par les solutions vont continuellement s'y accumuler (la prise d'éléments chimiques par la végétation n'est pas modélisée). Ces réservoirs présentent un bilan du chlore négatif (**annexe II-C**). Il s'agit des saprolites et de la nappe (BSAP, RSAP et FZ) dans la simulation 0.75P et de B3, BSAP, R3, RSAP et FZ dans la simulation 0.5P. Avec ces deux forçages hydrologiques, il n'est donc pas possible d'amener la simulation géochimique à l'équilibre pour l'ensemble du bassin versant. Les résultats vont alors être présentés (i) à l'échelle du

bassin versant entier pour la simulation de référence et les simulations avec des forçages climatiques plus humides (de 1.05P à 2P) et (ii) au niveau de R1+R2 et B1+B2 pour toutes les simulations, afin de pouvoir prendre en compte aussi les résultats des simulations 0.5P et 0.75P.

III] Résultats

Les résultats détaillés de chaque simulation sont présentés en **annexes II-A, B et C**. Les résultats des bilans d'altération modélisés pour les tests de sensibilité au climat sont résumés dans le **tableau II5.1**. Les flux d'altération modélisés des principaux éléments sont également représentés dans la **figure II5.1**, les paramètres des régressions linéaires correspondantes sont indiqués dans le **tableau II5.2**. Dans ces trois figures et tableaux, la distinction est faite entre les flux d'altération de Ca^{2+} et d'ANC provenant de la dissolution des silicates et les flux totaux (silicates et carbonates). Pour cela, aux flux d'altération modélisés totaux, la part provenant de la dissolution des carbonates $F_{\text{Carbonates}}$ est soustraite (**tableau II5.1**). Ces flux d'altération provenant de la dissolution des silicates sont appelés ANCs et Ca^{2+} s et sont calculés par :

$$F_{\text{ANCs}}(\text{eq} / \text{ha} / \text{an}) = F_{\text{ANC}}(\text{eq} / \text{ha} / \text{an}) - 2 \cdot F_{\text{Carbonates}}(\text{mol} / \text{ha} / \text{an})$$

$$F_{\text{Ca}^{2+s}}(\text{mol} / \text{ha} / \text{an}) = F_{\text{Ca}^{2+}}(\text{mol} / \text{ha} / \text{an}) - F_{\text{Carbonates}}(\text{mol} / \text{ha} / \text{an})$$

Tableau II5.1 : Bilans d'altération moyen annuel des éléments (somme des flux d'éléments exportés moins la somme des flux entrant dans un réservoir) et bilan d'altération moyen annuel des carbonates (flux de dissolution moins flux de précipitation) pour la simulation de référence (P) et pour les tests de sensibilité au climat, à l'échelle des réservoirs superficiels (B1+B2 et R1+R2), ainsi qu'à l'échelle du bassin versant (BV). ANC_s et Ca²⁺_s sont les flux d'altération correspondant à la part des silicates sur le flux d'altération total (voir le texte).

Flux d'altération	ANC eq/ha/an	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ mol/ha/an	Si	Na ⁺	Cl ⁻	Carbonates mol/ha/an	ANC _s eq/ha/an	Ca ²⁺ _s mol/ha/an
Terrain		535	235	75	460	420	0			
Simulation 2P										
B1+ B2	13355	5704	962	0.8	997	22.5	0	6518	319	-814
R1+ R2	696	76	268	0.7	1860	7.8	0	0	696	76
BV	14020	6474	471	28	1300	103	0	6459	1101	14
Simulation 1.5P										
B1+ B2	10298	4299	840	0.8	708	20.1	0	5028	242	-729
R1+ R2	501	53	193	0.7	1300	7.6	0	0	501	53
BV	7699	3437	380	26	859	38	0	3442	815	-5
Simulation 1.2P										
B1+ B2	8025	3270	733	1	538	17	0	3915	195	-645
R1+ R2	370	38	143	1	941	7	0	0	370	38
BV	3315	1347	292	24	614	14	0	1334	647	13
Simulation 1.1P										
B1+ B2	7220	2910	692	1	484	16	0	3521	178	-611
R1+ R2	325	32	127	1	823	7	0	0	325	32
BV	2288	868	258	23	536	14	0	855	578	12
Simulation 1.05P										
B1+ B2	6809	2727	669	1	458	15	0	3319	171	-592
R1+ R2	303	29	118	1	764	7	0	0	303	29
BV	1784	634	240	23	496	14	0	618	549	17
Simulation de référence P										
B1+ B2	6384	2539	645	0.8	432	14.1	0	3112	160	-573
R1+ R2	281	27	110	0.6	705	7.2	0	0	281	27
BV	1288	406	220	22	458	13	0	383	521	23
Simulation 0.75P										
B1+ B2	4120	1558	498	0.8	311	7.7	0	1997	126	-439
R1+ R2	163	11	67	0.6	404	6.8	0	0	163	11
Simulation 0.5P										
B1+ B2	2516	904	352	0.7	228	2.9	0	1211	94	-307
R1+ R2	81	1.3	36	0.5	198	5.9	0	0	81	1

Tableau II.5.2 : Paramètres des régressions linéaires décrivant les flux d'altération modélisés (mol/ha/an ou eq/ha/an pour l'ANC) en fonction du drainage du bassin (mm/an), de type $y = ax+b$.

		Coefficient directeur a	Ordonnée à l'origine b	R ²			Coefficient directeur a	Ordonnée à l'origine b	R ²
Si	BV	0.706	346	0.998	Ca ²⁺ s		-6.4 .10 ⁻³	15.8	0.010
	R1+R2	1.126	429	0.940			0.05	13.7	0.911
	B1+B2	0.530	310	0.965			-0.302	-469	0.721
Mg ²⁺	BV	0.208	203	0.962	ANC		10.9	-540	0.998
	R1+R2	0.156	70.9	0.930			0.413	177	0.925
	B1+B2	0.372	527	0.772			7.18	4504	0.894
Ca ²⁺	BV	5.18	-480	0.998	ANC s		0.486	451	0.994
	R1+R2	0.05	13.7	0.911			0.413	177	0.925
	B1+B2	3.21	1720	0.907			0.151	126	0.942

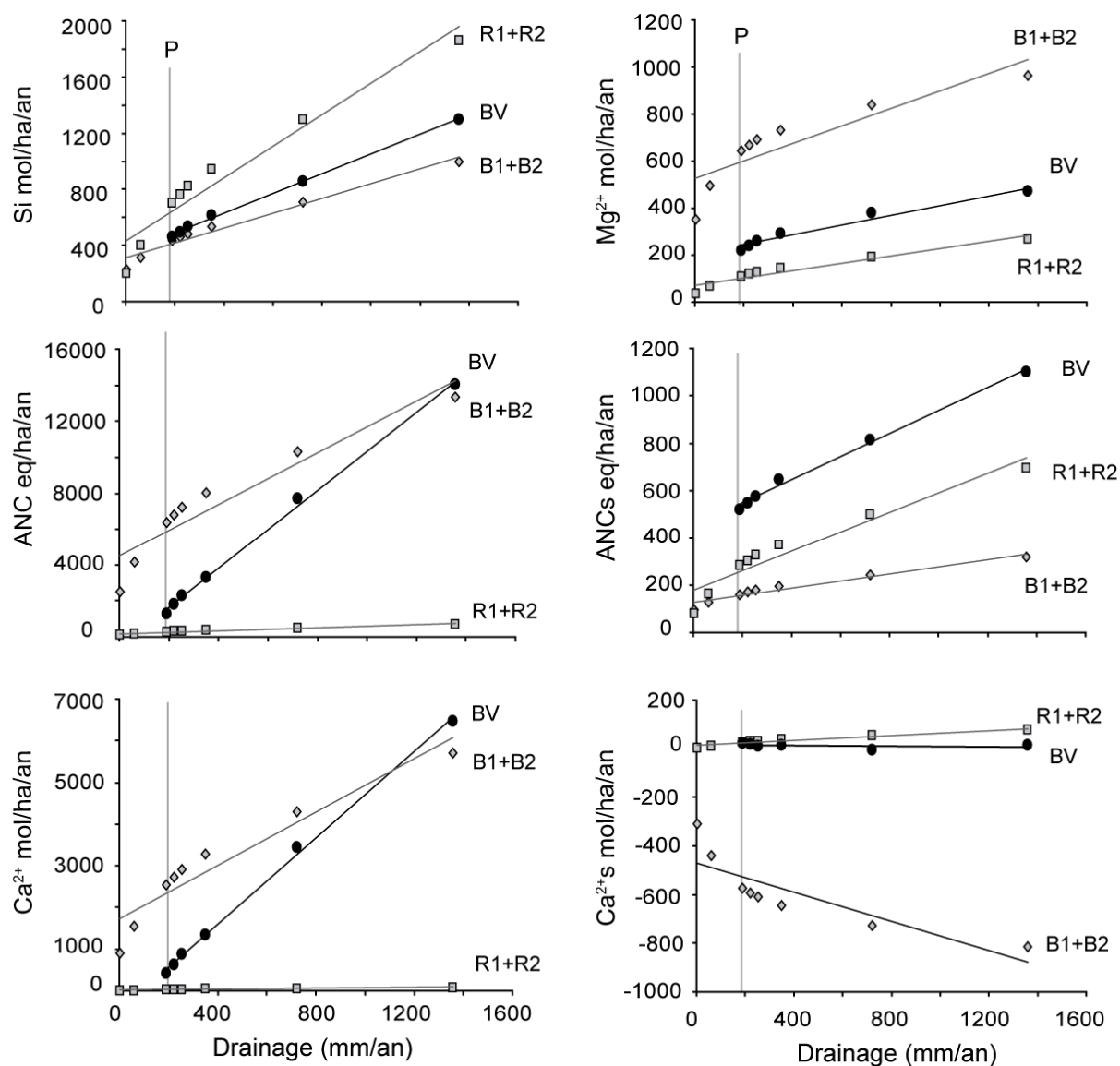


Figure II.5.1 : Flux d'altération modélisés (la somme des flux d'exports d'éléments par la nappe et le ruisseau moins la somme des flux entrants d'éléments par les pluies et pluviollessivats) en fonction du drainage (précipitations moins évapotranspiration) pour les simulations avec les différents forçages

climatiques, à l'échelle du bassin versant (BV) et pour les réservoirs superficiels (B1+B2 et R1+R2). Ca^{2+} s et ANC's représentent la part des silicates dans le flux d'altération. Les paramètres des régressions linéaires présentées sont rapportés dans le tableau II.5.2. (P : forçage hydrologique avec le climat actuel).

D'après la **figure II.5.1** et le **tableau II.5.1**, tous les flux d'altération, à l'exception de Ca^{2+} s, augmentent quand le forçage hydrologique est plus humide, par la dissolution de plus de minéraux. Par exemple, le flux d'altération de silice à l'échelle du bassin versant modélisé augmente de 8% avec le forçage climatique 1.05P par rapport à la simulation de référence, et ce flux est multiplié par 2,8 avec le forçage climatique 2P. Le flux d'altération de Ca^{2+} augmente de 56% dans le premier cas et multiplié par 16 dans l'autre. Dans la simulation 2P, le flux d'altération de Na^+ , qui est sous-estimé d'un ordre de grandeur dans la simulation de référence par rapport au flux mesuré, augmente alors jusqu'au quart du flux mesuré.

Il est généralement possible d'attribuer une régression linéaire aux flux d'altération à l'échelle du bassin versant en fonction du drainage (**tableau II.5.2**). Néanmoins, quand le drainage est faible, la variation des flux d'altération modélisés est plus forte (**figure II.5.1**). C'est pourquoi les régressions linéaires sont moins bonnes lorsque les deux simulations 0.5P et 0.75P sont prises en compte (B1+B2 et R1+R2, **tableau II.5.2**).

Le flux de Ca^{2+} s est parfois négatif. Cela indique alors que les silicates stockent plus de Ca^{2+} par la précipitation de smectite calcique qu'ils n'en fournissent par leur altération. Ce surplus de Ca^{2+} peut provenir de la dissolution des carbonates ou des apports atmosphériques. Le Ca^{2+} s dans les réservoirs R1+R2 augmente avec le drainage, car on altère plus de smectites calciques en R2 (**annexe II-A**). Néanmoins, dans les réservoirs B1+B2, ce flux est toujours négatif et augmente en valeur absolue avec le drainage. En effet, plus le climat est humide, plus les carbonates sont altérés, et plus les smectites magnésiennes sont transformées en smectites calciques en B2 (**annexe II-A**). A l'échelle du bassin versant, le flux de Ca^{2+} s ne présente pas un comportement linéaire (**tableau II.5.2**).

L'alcalinité produite par l'altération sur le bassin versant augmente de 39% avec le forçage 1.05P et est multiplié par 11 avec le forçage 2P par rapport à la simulation de référence. Cependant, si l'on regarde le flux d'ANCs, l'alcalinité libérée par l'altération des silicates augmente de 5% et est multipliée par 2 respectivement pour les forçages 1.05P et 2P. Elle est donc directement proportionnelle aux précipitations du forçage hydrologique.

IV] Discussion

a- Lois d'altération des silicates

Les lois d'altération des silicates données dans la littérature à partir de compilations de données de terrain sont généralement de la forme :

$$(1) \quad Q_{element,W} = B \cdot \exp\left[\frac{-Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

$Q_{element,W}$: flux d'altération d'un élément,

R : constante des gaz parfaits,

T et T_0 : Température et température de référence en °K (BRADY, 1991),

Ea : Energie d'activation apparente selon la loi d'Arrhenius,

B , le facteur pré-exponentiel est un terme de la forme :

- $Runoff \times C_0$ d'après OLIVA et al. (2003), DUPRE et al. (2003) et DESSERT et al. (2001), où C_0 est la concentration de l'élément à la température de référence.

- $a_1 \times P$ dans WHITE and BLUM (1995) avec P pour les précipitations et a_1 une constante. Les auteurs considèrent que pour un climat donné, les précipitations et l'écoulement spécifique d'un bassin présentent une relation linéaire de pente 1. Ce n'est pas le cas à Mule Hole où l'évapotranspiration intense réduit fortement le drainage pour les simulations avec les précipitations les plus faibles. Cette relation linéaire de pente 1 n'est modélisée que pour les simulations de 1.1P à 2P (**Figure II5.2**). A Mule Hole, pour le climat actuel, 85% des précipitations sont évapo-transpirées. Dans les travaux de (WHITE and BLUM, 1995), sur les 68 bassins versants étudiés, seuls 6 présentent des températures moyennes annuelles supérieures à 13°C, et seuls trois de ces bassins ont des évapotranspirations intenses (67%, 71% et 90%).

A une température donnée, il existerait donc une relation linéaire entre les flux d'altération et l'écoulement spécifique ou les précipitations d'un bassin. Cette relation linéaire est modélisée avec les différents forçages climatiques sur Mule Hole (**Figure II5.1** et **Tableau II5.2**), mais ne serait valable que pour un drainage suffisant, c'est-à-dire supérieur à environ 200 mm/an (modèles hydrologiques P-1.05P). Au regard des résultats obtenus sur les réservoirs R1+R2 et B1+B2, **il semblerait que dans des conditions de faible drainage, la réponse des flux d'altération au drainage ne soit plus linéaire.**

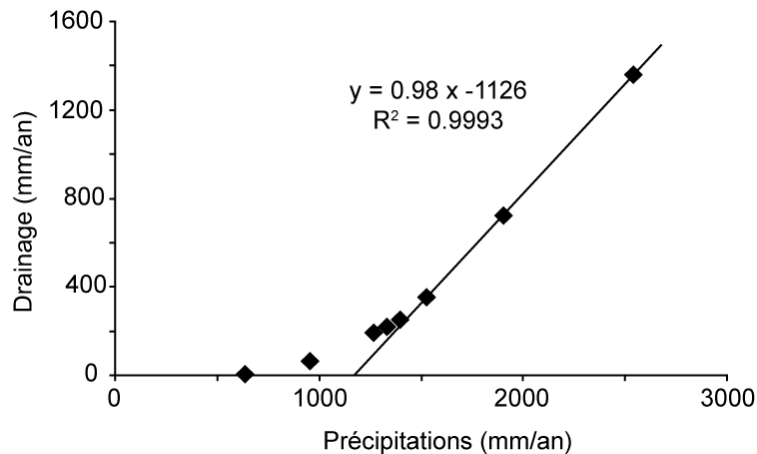


Figure II.5.2 : Relation entre le drainage moyen du bassin de Mule Hole (débit au ruisseau et écoulement vers la nappe) et les précipitations du modèle hydrologique pour les différentes simulations. Il existe une relation linéaire de pente 1 pour les simulations avec les plus fortes précipitations uniquement.

b- Mule Hole par rapport aux petits bassins granitiques du monde

Afin de comparer les flux d'altération modélisés à Mule Hole avec les différents forçages climatiques par rapport aux bassins versants granitiques du monde, la base de données de (OLIVA et al., 2003) est utilisée. Elle propose les flux d'altération de cations, de silice ainsi que les paramètres climatiques (températures, précipitations, et écoulements spécifiques) pour une centaine de petits bassins versants sur roche granitique à travers le monde. Les flux d'altération de silice en fonction de l'écoulement spécifique sont reportés sur la **figure II.5.3**. Les flux de cations ne seront pas comparés à cause des incertitudes qui restent sur la modélisation des flux de Na^+ et K^+ (chapitre II-3). Les bassins sont représentés avec des symboles différents selon leur température moyenne annuelle. Quelques bassins versants tropicaux sont identifiés, ceux de Nsimi (OLIVA et al., 1999) au Cameroun, des bassins du sud de l'Inde (Bajpai, dans OLIVA et al., 2003) et Rio Icacos à Puerto Rico (MCDOWELL and ASBURY, 1994). Les points de Mule Hole se situent dans le même secteur que les points des bassins entre 9 et 13°C ou les points des bassins de température entre 2 et 9°C. Ces températures sont bien inférieures à celles de Mule Hole (22°C). Néanmoins, le flux d'altération simulé à Mule Hole avec le forçage 1.2P donne des résultats très proches de ceux de Nsimi. Et les résultats des simulations 1.5P et 2P s'approchent des valeurs les plus basses des bassins indiens.

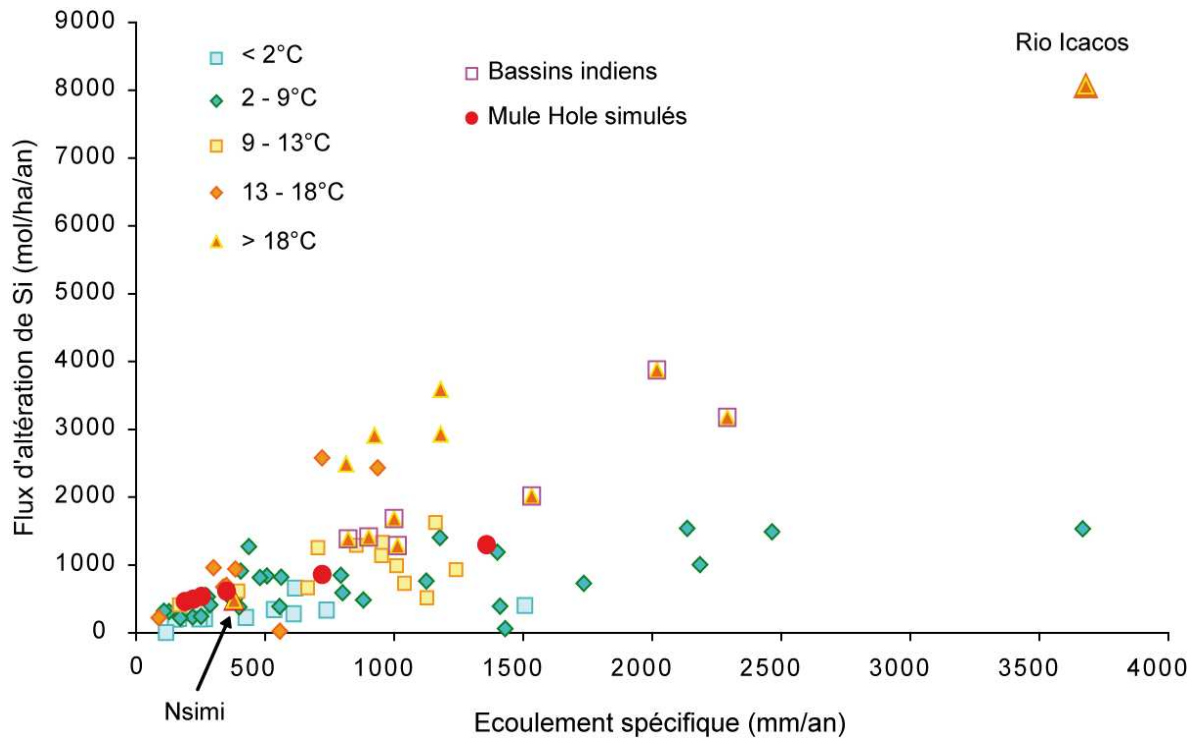


Figure WII5.3: Flux d'altération de Si (export des bassins moins les intrants atmosphériques) en fonction de l'écoulement spécifique pour des petits bassins versants granitiques à travers le monde, d'après la base de données d'Oliva et al. (2003). Les différents symboles représentent des bassins de la même classe de température moyenne annuelle. Les résultats de la modélisation des flux d'altération de Mule Hole sont également représentés pour les forçages hydrologiques P à 2P.

Sans toutefois proposer de relation linéaire entre les flux d'altération et l'écoulement spécifique, OLIVA et al. (2003) distinguent deux grandes tendances : (i) une première relation entre les bassins qui présentent des températures supérieures à 13°C, (ii) une seconde pour des bassins avec des températures inférieures à 9°C. En considérant les bassins chauds (> 13°C), la relation présente une pente approximative de $2 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ ($R^2 > 0,8$). Mais elle est fortement tirée par le point de Rio Icacos, qui présente un flux d'altération exceptionnellement haut pour un bassin granitique (> 8000 mol/ha/an). Si ce point n'est plus pris en compte, la relation entre le flux d'altération de silice et l'écoulement spécifique présente alors une pente de $1,5 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ ($R^2 > 0,6$). Dans l'article de WHITE et al. (1995), la pente obtenue pour les flux de silice en fonction de l'écoulement est plus basse ($0,36 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$). Mais sur 68 bassins, seuls 7 présentent des températures supérieures à 13°C. Dans la base de données d'OLIVA et al. (2003), la pente pour les bassins de température inférieure à 10°C est similaire à celle de WHITE (1995), c'est-à-dire $0,37 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$. Un biais dans la relation dû à l'échantillonnage de l'article de WHITE (1995), qui sur-représente les bassins en climats froids ou tempérés peut être envisagé.

La pente ($1,5 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{mm}^{-1}$) des bassins versants chauds ($> 13^\circ\text{C}$) d'OLIVA et al. (2003) reste environ le double de celle modélisée pour les différents forçages climatiques à Mule Hole ($0,7 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{mm}^{-1}$, **tableau II5.2**).

• **L'impact des variations du drainage sur les flux d'altération de la silice modélisés à Mule Hole apparaît environ deux fois moins important que celui attendu d'après la littérature pour un bassin versant tropical.**

Mais d'autres facteurs que le climat (température et écoulement spécifique) peuvent influencer les flux d'altération. Un de ces principaux facteurs, qui n'est pas modélisé, est l'érosion (BERNER, 1994; GAILLARDET et al., 1999; RAYMO and RUDDIMAN, 1992; WEST et al., 2005). Nsimi est un bassin versant granitique en milieu tropical humide, qui présente des flux d'altération très faibles (BOEGLIN et al., 2003; BRAUN et al., 2002; BRAUN et al., 2005; OLIVA et al., 1999; VIERS et al., 1997). A Mule Hole, pour un drainage équivalent (351 mm/an à Mule Hole, 380 mm/an à Nsimi), un flux d'altération très proche est modélisé (614 mol Si/ha/an à Mule Hole avec le modèle hydrologique 1.2P, 479 mol Si/ha/an à Nsimi). D'autres bassins versants tropicaux présentent des flux d'altération très faibles malgré des conditions climatiques favorables à l'altération des silicates (EDMOND et al., 1995; GAILLARDET et al., 1995; PICOUET et al., 2002; VIERS et al., 2000; VON BLANCKENBURG et al., 2004). Au contraire, Rio Icacos, un des petits bassins versants tropicaux les plus étudiés au monde (ASBURY et al., 1994; BHATT and MCDOWELL, 2007; BUSS et al., 2005; BUSS et al., 2008; FLETCHER et al., 2006; MCDOWELL and ASBURY, 1994; PETT-RIDGE et al., 2009a; PETT-RIDGE et al., 2009b; RIEBE et al., 2003; SCHULZ and WHITE, 1999; TURNER et al., 2003; WHITE et al., 1998; WHITE et al., 1999b; ZIEGLER et al., 2005), présente les flux d'altération les plus forts connus pour un bassin granitique (WHITE and BLUM, 1995). La différence entre les deux bassins Nsimi et Rio Icacos est le taux d'érosion physique. A Nsimi, l'épaisse couverture latéritique (jusqu'à 40 m) isole la roche mère et les minéraux altérables porteurs de cations des solutions drainant le bassin (BRAUN et al., 2002). Cette couverture épaisse a pu se développer grâce à la stabilité du craton et la forêt dense qui maintient le sol en place. Les taux d'érosion ($1,9 \text{ mm/kan}$) sur ce bassin sont encore plus faibles que les flux d'altération chimiques, $2,8 \text{ mm/kan}$ (BRAUN et al., 2005). Au contraire, à Rio Icacos, le relief de montagne favorise l'érosion et les glissements de terrain sont fréquents (BHATT and MCDOWELL, 2007; MCDOWELL and ASBURY, 1994; RIEBE et al., 2003). Ainsi, les sols sont rajeunis en évacuant le matériel appauvri par l'altération et en ramenant vers la surface des minéraux primaires majeurs et traces altérables (OLIVA et al., 2004). Il a été montré d'autre

part que les glissements de terrain favorisent l'apport de matière organique au sol (WALKER et al., 1996) par la dégradation des végétaux morts (arbres déracinés par exemple) et augmentent ainsi la pCO_2 du sol. Ce facteur jouerait aussi dans les forts flux d'altération observés à Rio Icacos (BHATT and MCDOWELL, 2007). WHITE et al. (1998) estiment la vitesse d'enfoncement du front d'altération à 58 mm/kan, qui serait donc à l'équilibre avec l'érosion (25-50 mm/kan, WHITE et al., 1998 ; environ 30 mm/ka, RIEBE et al., 2003).

En augmentant les précipitations, l'érosion physique pourrait être plus importante, ce qui favoriserait l'altération chimique sur le bassin versant. Le taux d'érosion a été estimé à $13,6 \pm 2,9$ mm/ka (GUNNELL et al., 2007) sur le plateau du Karnataka. A Mule Hole, il a été mesuré à 25 mm/ka. Le taux d'érosion à Mule Hole serait donc de la moitié à une valeur équivalente à celui de Rio Icacos et un ordre de grandeur supérieur à celui de Nsimi, alors que les mêmes flux d'altération sont mesurés à Mule Hole. De plus, le rôle principal de l'érosion sur les flux d'altération chimique est d'alimenter en minéraux primaires les profils d'altération. Hors des minéraux primaires comme l'albite sont déjà présents à Mule Hole jusque dans les horizons de surface. **Les flux d'altération à Mule Hole ne sont peut-être pas limités par l'érosion.**

D'après la modélisation, les processus qui contrôleraient les flux d'altération à Mule Hole seraient principalement l'altération des smectites dans les sols et la précipitation de kaolinite (chapitre II-3). Ces processus correspondraient donc à la déstabilisation de phases secondaires formées sous un climat différent de l'actuel et non à l'altération de la roche mère sous le climat actuel. En augmentant les précipitations sur Mule Hole, comme la minéralogie des sols n'a pas été modifiée, l'altération des smectites est plus forte, mais les processus modélisés restent les mêmes que dans la simulation de référence. Le changement de forçage hydrologique correspondrait donc à un test de la sensibilité de l'altération des smectites des sols au drainage du bassin, et expliquerait peut-être l'impact deux fois moins important que celui attendu du drainage sur les flux d'altération du bassin.

• **La sensibilité des minéraux secondaires (smectites) aux changements des conditions hydrologiques est peut-être plus faible que celle des minéraux primaires.**

V] Conclusion

A la différence de ce qu'il est possible de faire par les études de terrain, le rôle du drainage seul sur les flux d'altération du bassin versant a été étudié ici grâce à la modélisation. Pour cela, différents forçages climatiques couvrant une large gamme de précipitations ont été utilisés, et les simulations géochimiques à l'équilibre sont étudiées.

Plus le drainage du bassin est fort, plus les flux d'altération modélisés sont importants. Les résultats sont exprimés en fonction de lois proposées dans la littérature. Les flux d'altération à Mule Hole semblent répondre de façon linéaire au drainage quand ce dernier est suffisant (environ 200mm/an d'après la modélisation sur Mule Hole, modèle hydrologique P). Pour des drainages plus faibles, la réponse des flux d'altération ne semble plus linéaire. Lorsque l'on compare les flux d'altération modélisés à Mule Hole avec les différents forçages hydrologiques (de P à 2P) aux flux d'altération d'autres bassins versants dans le monde, l'impact du drainage sur les flux d'altération reste environ 2 fois plus faibles que celui attendu pour un bassin tropical. La modélisation, qui permet de discriminer l'effet des variations du drainage seul sur un bilan d'altération, semble donc indiquer une dépendance moins forte que celle envisagée jusqu'à présent.

Un facteur qui est susceptible d'influencer les flux d'altération et qui n'est pas pris en compte dans le modèle est l'érosion physique. Mais elle ne semble pas être limitante à Mule Hole. Cet effet potentiel de l'érosion sur les flux d'altération sera testé par la modélisation dans le chapitre suivant. Les processus d'altération actuels modélisés (altération des smectites) peuvent être une autre explication. La sensibilité de ces phases secondaires aux modifications du drainage est peut-être moins forte que celle attendue pour l'altération d'une roche mère.

CHAPITRE II-6

TESTS DE SENSIBILITE A LA COMPOSITION

MINERALOGIQUE :

RAJEUNISSEMENT DES PROFILS ET

PRECIPITATION DES PHASES

SECONDAIRES

CHAPITRE 6

TESTS DE SENSIBILITE A LA COMPOSITION

MINERALOGIQUE :

RAJEUNISSEMENT DES PROFILS ET

PRECIPITATION DES PHASES SECONDAIRES

1] Introduction

Le rôle de l'érosion physique sur les flux d'altération chimique actuels et l'importance des zones d'orogènes actives pour les bilans d'altération mondiaux à l'échelle des temps géologiques ont été mis en évidence par les travaux de (BERNER, 1994; BLUTH and KUMP, 1994; EDMOND et al., 1996; RAYMO and RUDDIMAN, 1992; RAYMO et al., 1988; RICHTER et al., 1992). Par la suite, le rôle de l'érosion sur l'altération a été observé (ou évoqué) pour de nombreux bassins à travers le monde, sous différents climats et pour différentes lithologies (DALAI et al., 2002b; FRANCE-LANORD et al., 2003; GISLASON et al., 2009; GOLDSMITH et al., 2008; GREEN et al., 2006; LOUVAT and ALLEGRE, 1997; LYONS et al., 2005; MILLOT et al., 2002; MORTATTI and PROBST, 2003; RIEBE et al., 2003; SINGH et al., 2005b; STALLARD, 1995b). L'érosion physique permet (1) d'évacuer du matériel en surface appauvri par l'altération chimique, et (2) en réduisant la profondeur des profils d'altération, de ramener des minéraux primaires vers la surface, où les conditions physico-chimiques sont plus agressives vis-à-vis des phases minérales. Néanmoins différents travaux montrent la nécessité de conserver une couverture pédologique pour produire des flux d'altération maximaux (ANDERSON and DIETRICH, 2001; ANDERSON et al., 2002).

A Mule Hole, les résultats de la simulation de référence (Chapitre II-3) suggèrent que la majorité du flux d'altération de silice est produit par l'altération phases secondaires dans les sols. Mais contrairement à l'idée répandue, ce n'est pas l'altération des minéraux primaires qui produirait la majorité des flux d'altération du bassin. Le rôle de ces phases secondaires sur les processus d'altération est encore peu étudié. D'une part, GANOR et al. (2007) et MAHER et al. (2009) se sont intéressés aux cinétiques de dissolution des minéraux primaires (des

plagioclases) en lien avec la précipitation de phases secondaires (la kaolinite). MAHER et al. (2009) regardent particulièrement la vitesse d'enfoncement d'un front d'altération le long d'une chronoséquence. Dans ce cas, la précipitation de kaolinite permet d'augmenter la vitesse de dissolution et la quantité d'albite dissoute, car elle retire des éléments à la solution et ainsi abaisse son indice de saturation vis-à-vis des minéraux. D'autre part, il a été mis en évidence qu'à l'échelle d'un bassin versant, pour le Strengbach en France (GODDERIS et al., 2006), pour l'Orénoque en Amérique du Sud (ROELANDT and GODDERIS, 2010), comme à Mule Hole (chapitre II-3), les phases secondaires influencent fortement le bilan d'altération. A Mule Hole, la dissolution des smectites produit le Si et Mg^{2+} du bassin, mais au Strengbach, leur précipitation réduit de façon drastique les flux.

Etant donné que l'érosion physique a pour résultat un rajeunissement de la minéralogie des profils (c'est-à-dire une évacuation des phases secondaires et un apport de minéraux primaires), comment évolueraient les flux d'altération à l'échelle du bassin versant si l'érosion physique augmentait, puisque dans les conditions actuelles, ils sont contrôlés par les phases secondaires ? De même, si la dissolution des phases secondaires domine aujourd'hui et semble protéger les minéraux primaires de l'altération en tamponnant le milieu, est-ce que, comme avancé par MAHER et al. (2009), leur présence dans les premiers stades de l'altération a permis d'accélérer l'altération des minéraux primaires ?

Pour répondre à ces questions, les processus de formation de la minéralogie des sols actuels sont explorés, grâce à différents tests de sensibilité dans lesquels la minéralogie des profils va être rajeunie. Dans un premier temps, la séquence d'apparition des minéraux secondaires sur un profil d'altération rajeuni va être étudiée. Puis le rôle de la précipitation des phases secondaires sur les flux d'altération des minéraux primaires va être testé. Pour finir, le rôle potentiel de l'érosion sur les flux d'altération à l'échelle du bassin versant sera discuté.

II] Forçages du modèle

Pour ces tests de sensibilité, seule la composition minéralogique des réservoirs est modifiée par rapport à la simulation de référence (chapitre II-3). La composition minéralogique de la zone fracturée (FZ) et celle des saprolites (BSAP et RSAP) de la simulation de référence seront utilisées. La granulométrie, la CEC, et les autres paramètres restent aussi identiques à ceux de la simulation de référence. Le forçage hydrologique P (climat actuel) est conservé. Il est évident que si le gneiss affleurerait, il n'aurait pas la granulométrie mesurée sur les sols actuels (de 25 à 50% d'argiles), et la circulation des solutions serait fortement modifiée. C'est pourquoi ces simulations veulent simplement

explorer l'effet de la composition minéralogique sur les flux d'altération dans des conditions extrêmes. Par commodité, les réservoirs seront toujours nommés comme cela a été fait jusqu'à présent, bien qu'il n'y ait plus de différence minéralogique entre sols rouges et sols noirs. Néanmoins, le modèle hydrologique étant conservé, la distinction entre les deux types de sol équivaut à faire un test de sensibilité à l'hydrologie puisque leur drainage reste différent (les sols noirs restent moins drainés que les sols rouges).

Cinq simulations vont se succéder pour lesquelles la minéralogie va progressivement évoluer d'une roche mère « idéale », sans aucun minéral secondaire, à un saprolite. En l'absence de nucléation dans le modèle, qui permettrait de faire précipiter de nouveaux minéraux, l'ajout des phases secondaires va se faire par étapes, avec d'abord des argiles, puis des carbonates. Les phases secondaires ne sont ajoutées à la minéralogie uniquement dans les réservoirs où les solutions sont sursaturées vis-à-vis de ces phases en moyenne annuelle.

Ces tests sont supposés illustrer les premiers stades de l'évolution d'un profil d'altération. Dans la toute première simulation (test « RM »), il n'y a que des minéraux primaires dans tous les réservoirs (**tableau II6.1**), sans aucun minéral secondaire. Ce test est une situation purement hypothétique puisque les phases secondaires peuvent précipiter dès l'altération des premiers minéraux primaires. Dans le test « RM II », des argiles (kaolinite et smectites) sont ajoutées. Il n'y a que de la kaolinite dans les horizons de surface (B1 et R1). Dans le test « RMII carb », des carbonates sont en plus ajoutés dans les deux saprolites (BSAP et RSAP). Le test suivant, « Sapro », attribue la composition minéralogique de BSAP (saprolite sous sol noir) à tous les réservoirs sauf FZ (zone fracturée) et RSAP (saprolite sous sol rouge) qui conservent leur propre minéralogie. Les carbonates sont absents dans cette simulation. Ils sont finalement ajoutés dans les saprolites dans le test « Sapro carb ». La perte de volume éventuelle due au retrait des phases secondaires dans certaines simulations par rapport à la composition minéralogique de la simulation de référence est compensée par l'ajout de quartz.

Tableau II6.1 : Composition minéralogique utilisée dans les 5 tests de sensibilité

Test	Réservoirs	Minéralogie (% volumique)					
		Quartz	Albite An9.4	Biotite	Sericite	Chlorite	Epidote
RM	Tous les réservoirs	29.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
RM II	B1 et R1	28.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
	Autres	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
RM II carb	B1 et R1	28.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
	BSAP et RSAP	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
	Autres	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
Sapro	B1 et R1	33.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	B2 / B3 / BSAP / R2 / R3	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	Saprolite Rouge RSAP	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	Zone fracturée FZ	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
Sapro carb	B1 et R1	33.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	B2 / B3 / R2 / R3	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	Saprolite Noir BSAP	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	Saprolite Rouge RSAP	30.9%	33.4%	1.8%	13.3%	7.1%	2.7%
	Zone fracturée FZ	27.1%	38.6%	2.0%	12.4%	8.9%	3.8%
		Hornblende	Apatite	Kaolinite	Ca-smectite	Mg-smectite	Calcite
RM	Tous les réservoirs	5.0%	0.2%	0%	0%	0%	0%
RM II	B1 et R1	5.0%	0.2%	1.0%	0%	0%	0%
	Autres	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0%
RM II carb	B1 et R1	5.0%	0.2%	1.0%	0%	0%	0%
	BSAP et RSAP	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0.0005%
	Autres	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0%
Sapro	B1 et R1	5.0%	0.2%	2.6%	0%	0%	0%
	B2 / B3 / BSAP / R2 / R3	5.0%	0.2%	2.6%	1.9%	1.1%	0%
	Saprolite Rouge RSAP	5.0%	0.2%	2.6%	2.0%	1.0%	0%
	Zone fracturée FZ	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0%
Sapro carb	B1 et R1	5.0%	0.2%	2.6%	0%	0%	0%
	B2 / B3 / R2 / R3	5.0%	0.2%	2.6%	1.9%	1.1%	0%
	Saprolite Noir BSAP	5.0%	0.2%	2.6%	1.9%	1.1%	0.0005%
	Saprolite Rouge RSAP	5.0%	0.2%	2.6%	2.0%	1.0%	0.0005%
	Zone fracturée FZ	5.0%	0.2%	1.0%	0.5%	0.5%	0%

III] Résultats - Discussion

Les flux d'altération et les concentrations des réservoirs pour ces cinq simulations sont présentés en **annexes II-B et II-C**.

a- Evolution de la minéralogie des profils d'altération

Les indices de saturation indiquent si les solutions contiennent suffisamment d'éléments pour précipiter un minéral secondaire ($\Omega > 1$), ou si un minéral va se dissoudre ($\Omega < 1$) (**tableau II6.2 et figure II6.1**).

Dès les premiers stades de l'altération, avec les conditions climatiques actuelles, seule la kaolinite devrait précipiter en surface du profil d'altération. Les smectites ne peuvent se former qu'à partir des réservoirs B2 et R2.

Dans la simulation « RM », les indices de saturation très importants modélisés pour les argiles sont le résultat de l'absence de ces phases dans la composition minéralogique. Il n'y a pas de nucléation dans le modèle. Les argiles ne peuvent pas précipiter et les solutions se concentrent. L'ajout des argiles dans la simulation « RMII » permet de fortement abaisser leurs indices de saturation.

Dans la simulation « RM », les solutions ne sont saturées vis-à-vis de la calcite que dans le réservoir BSAP. Les solutions sont proches de la saturation dans le réservoir RSAP, mais ne l'atteignent pas. C'est ici le résultat de la différence de drainage entre les deux saprolites (90 mm/an pour RSAP et 60 mm/an pour BSAP, chapitre II-2). La présence de smectites permet aux solutions de RSAP de saturer vis-à-vis de la calcite. Cet effet est surprenant car, dans la simulation « RM II », les smectites calciques précipitent dans tous les réservoirs où elles sont présentes (**tableau II6.2**) et conduisent à une diminution du flux d'altération du Ca^{2+} (**tableau II6.3**). Les concentrations modélisées en Ca^{2+} dans ces réservoirs sont aussi légèrement plus faibles dans les simulations « RM II » que dans la simulation « RM » (1747 $\mu\text{mol/L}$ pour RSAP dans « RMII » et 1800 $\mu\text{mol/L}$ dans « RM »). En revanche, le pH est légèrement supérieur dans la simulation « RM II » que dans la simulation « RM » (7.49 dans « RMII » et 7.46 dans « RM »). Comme dans la simulation « RM » les solutions étaient déjà très proches de la saturation (Ω de 0.96 pour RSAP), cette légère augmentation de pH permet de l'atteindre.

• **Dans les conditions climatiques actuelles, la mise en place d'un profil d'altération commencerait en surface par la précipitation de kaolinite et dans le reste du profil par la précipitation de smectites. Cette précipitation de smectites serait, dans certaines conditions de drainage (RSAP), antérieure à la formation de calcite.**

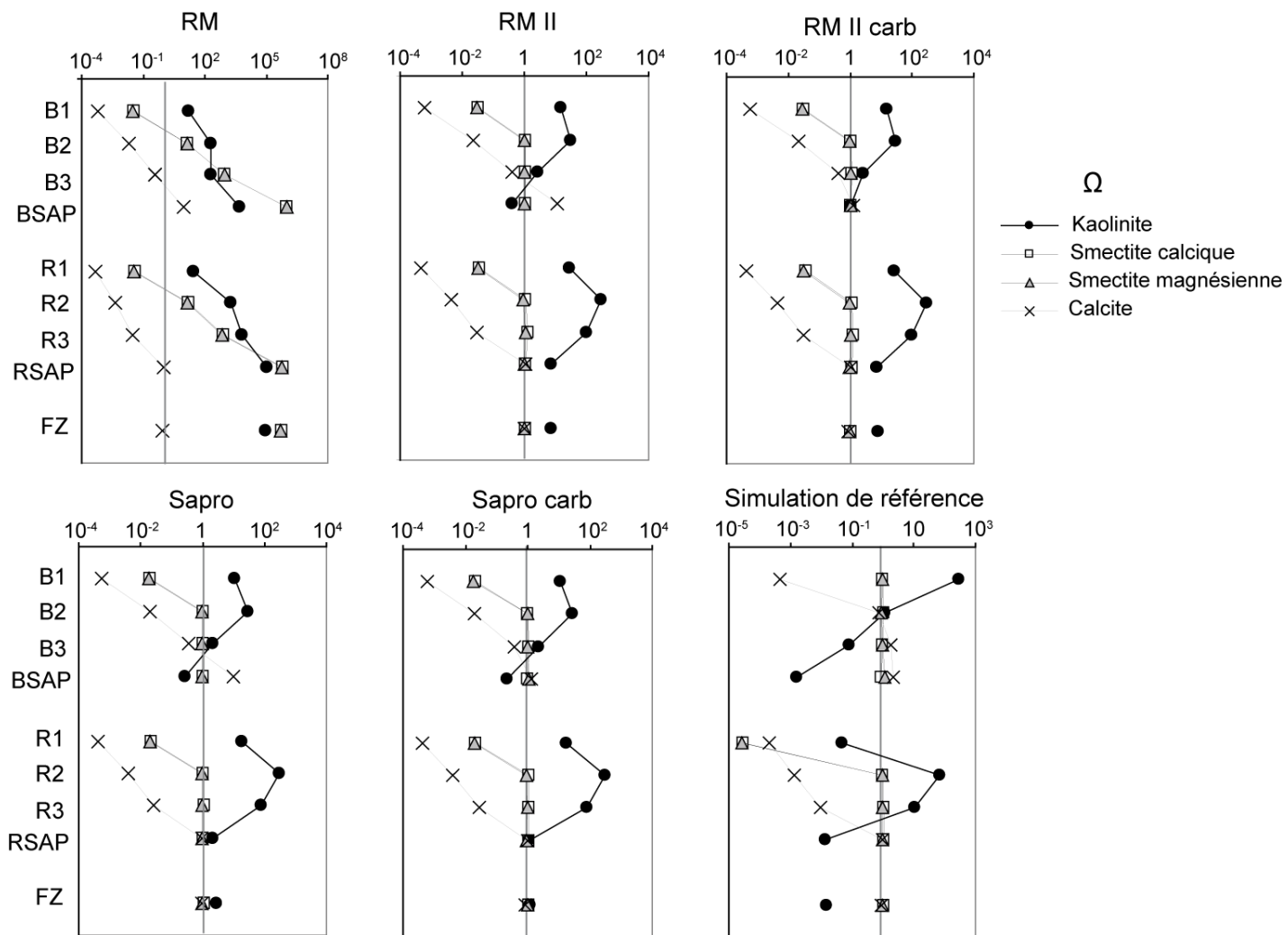


Figure II.6.1 : Indices de saturation moyens sur les 3 ans des simulations (Ω) des solutions vis-à-vis des phases secondaires, par réservoir, pour les cinq tests de sensibilité avec une minéralogie rajeunie et la simulation de référence (chapitre II-3). $\Omega < 1$: les minéraux s'altèrent. $\Omega > 1$: les minéraux précipitent.

Tableau II6.2 : Indices de saturation moyens des solutions de chaque réservoir vis à vis des minéraux secondaires sur la durée de la simulation (3 ans) pour les tests de sensibilité et la simulation de référence.

	Simulation RM				Simulation RM II			
	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite
B1	16	0.03	0.03	0.00	15	0.03	0.03	0.00
B2	2.10 ²	15	14	0.02	30	1.08	0.99	0.02
B3	2.10 ²	9.10 ²	9.10 ²	0.38	2.6	1.12	1.02	0.41
BSAP	5.10 ³	1.10 ⁶	1.10 ⁶	9	0.40	1.09	0.99	11
R1	28	0.04	0.03	0.00	27	0.04	0.03	0.00
R2	2.10 ³	16	14	0.00	3.10 ²	1.10	0.94	0.00
R3	7.10 ³	8.10 ²	7.10 ²	0.03	10 ²	1.27	1.09	0.03
RSAP	1.10 ⁵	7.10 ⁵	6.10 ⁵	0.96	7.4	1.12	0.98	1.10
FZ	9.10 ⁴	6.10 ⁵	5.10 ⁵	0.91	7.5	1.10	0.96	1.05

	Simulation RM II carb				Simulation Sapro			
	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite
B1	15	0.03	0.03	0.00	11	0.02	0.02	0.00
B2	30	1.08	0.99	0.02	29	1.04	0.96	0.02
B3	2.6	1.12	1.02	0.41	2.2	1.05	0.97	0.37
BSAP	1.00	1.00	1.08	1.28	0.28	1.04	0.96	10
R1	27	0.04	0.03	0.00	18	0.02	0.02	0.00
R2	3.10 ²	1.10	0.94	0.00	3.10 ²	1.05	0.91	0.00
R3	10 ²	1.27	1.09	0.03	81	1.11	0.97	0.03
RSAP	7.6	1.12	0.98	1.04	2.1	1.06	0.94	0.96
FZ	8.2	1.10	0.97	0.87	2.7	1.10	0.98	0.92

	Simulation Sapro carb				Simulation de Référence (Chapitre 3)			
	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite	Ω Kaolinite	Ω Ca Smectite	Ω Mg Smectite	Ω Calcite
B1	11	0.02	0.02	0.00	3.10 ²	0.98	0.96	0.00
B2	29	1.04	0.96	0.02	1.2	1.05	0.91	0.72
B3	2.2	1.05	0.97	0.37	0.08	1.00	1.00	1.81
BSAP	0.21	0.97	1.09	1.3	0.00	0.90	1.2	2.2
R1	18	0.02	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
R2	3.10 ²	1.05	0.91	0.00	70	0.96	0.94	0.00
R3	81	1.11	0.97	0.03	11	1.02	1.00	0.01
RSAP	1.10	1.06	0.93	1.02	0.01	1.04	0.96	0.95
FZ	1.20	1.09	0.98	0.86	0.01	1.07	1.01	0.88

b- Effet de la précipitation des phases secondaires sur les flux d'altération des minéraux primaires

Tableau II6.3 : Flux d'altération du Si et du Ca²⁺ de chaque minéral sur l'ensemble du bassin versant. Un bilan d'altération positif indique une dissolution du minéral, un bilan d'altération négatif indique une précipitation.

Bilan sur le Ca ²⁺ (mol/ha/an)						
Simulation	Apatite	Epidote	Albite	Hornblende	Calcite	Smectite Ca
RM	723	91.9	3.84	9.19	0	0
RM II	716	91.5	6.34	9.18	0	-40.4
RM II carb	718	91.8	6.34	9.18	-109	-38.2
Sapro	661	65.8	5.78	9.20	0	-71.4
Sapro carb	660	65.9	5.78	9.20	-42	-66.4
Référence	58.7	28.4	1.23	4.04	388	-68.8

Bilan sur le Si (mol/ha/an)						
Simulation	Quartz	Albite	Biotite	Sericite	Chlorite	Epidote
RM	6.2	119	15.0	159	51.2	138
RM II	18.4	196	14.9	159	92.7	137
RM II carb	18.8	196	15.0	158	92.8	138
Sapro	6.4	179	13.5	171	74.9	98.8
Sapro carb	6.4	179	13.6	170	75.0	98.9
Référence	8.8	38.0	8.8	85.5	34.1	42.2

Simulation	Hornblende	Kaolinite	Smectite Ca	Smectite Mg	Total Smectite
RM	32.4	0	0	0	0
RM II	32.4	-30.6	-979	217	-761
RM II carb	32.4	-30.6	-926	164	-762
Sapro	32.5	-64.7	-1731	1109	-621
Sapro carb	32.5	-64.4	-1611	983	-628
Référence	14.2	-405	-1668	2295	627

Comme pour la simulation de référence (chapitre II-3), dans tous les tests, ce sont les smectites qui présentent les plus grands flux d'altération ou de précipitation de silice (un ordre de grandeur au-dessus des autres minéraux, **tableau II6.3**). Dans toutes les simulations, la smectite magnésienne s'altère et la smectite calcique précipite. Pour les différents tests, parmi les minéraux primaires, ce sont dans l'ordre décroissant l'albite, la séricite, l'épidote et la chlorite qui font l'essentiel des flux d'altération de la silice. En ce qui concerne le Ca²⁺, c'est la dissolution de l'apatite qui domine les flux d'altération alors qu'il s'agit de la calcite dans la simulation de référence.

Au niveau des flux d'altération des minéraux primaires, la différence modélisée entre les simulations « RM », « Sapro » et la simulation de référence (**tableau II6.3**) sont essentiellement dues aux changements des teneurs volumiques de chaque minéral entre les

simulations. En outre, il existe un impact fort de la présence des argiles sur les flux d'altération de l'albite, du quartz et de la chlorite. En effet, leurs flux d'altération augmentent respectivement de 65%, 200% et 80% de la simulation « RM » à la simulation « RM II ». La précipitation des minéraux secondaires (les smectites essentiellement) permet de retirer des éléments à la solution, réduit ainsi leurs indices de saturation et facilite la dissolution de ces minéraux. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions de MAHER et al. (2009) obtenues pour la dissolution de l'albite et la précipitation de kaolinite. Pour les autres minéraux primaires, les indices de saturation (Ω) des solutions modélisés sont tellement faibles que la dissolution se produit dans toutes les simulations comme s'il n'y avait pas de dépendance à l'affinité chimique (par exemple l'indice de saturation de la biotite va de 10^{-27} à 10^{-18}). L'ajout des phases secondaires a peu d'effet sur leurs flux d'altération.

La présence de calcite dans les simulations a peu d'impact sur les flux d'altération des minéraux primaires, puisqu'ils s'altèrent préférentiellement dans les réservoirs de surface (R1 et R2, B1 et B2) et que la calcite n'est présente que dans les saprolites. En revanche, elle réduit légèrement les flux de précipitation de la smectite calcique dans les saprolites en lui faisant concurrence pour le Ca^{2+} (voir Chapitre II-4).

● **La présence de phases secondaires qui précipitent et retirent de la silice aux solutions semblent pouvoir augmenter de façon importante les flux d'altération de certains minéraux primaires silicatés (quartz, albite et chlorite).**

c- Bilans d'altération de profils rajeunis – Rôle de l'érosion

Tableau II.6.4 : Bilans d'altération à l'échelle du bassin versant (export d'éléments par le ruisseau et la nappe moins les apports par les pluviollessivats et les dépôts atmosphériques humides).

Flux d'altération	ANC eq/ha/an	Ca^{2+} mol/ha/an	Mg^{2+} mol/ha/an	K^+ mol/ha/an	Si mol/ha/an	Na^+ mol/ha/an	Cl^- mol/ha/an
Mesurés		535	235	75	460	420	0
Simulation RM	1969	826	120	40	520	40	0
Simulation RM II	1935	780	135	40	-140	64	0
Simulation RM II carb	1723	677	133	40	-141	64	0
Simulation Sapro	1744	668	153	42	-107	58	0
Simulation Sapro carb	1632	612	157	40	-70	54	0
Simulation de référence	1288	406	220	22	458	13	0

Les flux d'altération modélisés du Na^+ à l'échelle du bassin versant (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les dépôts atmosphériques humides et les pluviollessivats), contrôlés par la dissolution de l'albite, sont maximums dans les simulations

« RM II » et « RM II carb », car la teneur en albite est alors maximale et la présence de phases argileuses accélère sa dissolution.

Le bilan d'altération du Mg^{2+} augmente des simulations « RM », aux simulations « Sapro », à la simulation de référence (**tableau II6.4**). L'évolution de son bilan d'altération est complexe car elle dépend des flux d'altération des minéraux primaires (chlorite, biotite et séricite) et des smectites qui ne varient pas tous dans le même sens (**tableau II6.3**). On ne traitera pas du K^+ qui est certainement en partie contrôlé par la biosphère (CHAUDHURI et al., 2007; JOBBAGY and JACKSON, 2001).

Les flux d'altération modélisés du Ca^{2+} diminuent de la simulation « RM » à la simulation de référence. Cette évolution est simple car elle est fonction (1) des flux d'altération des minéraux primaires porteurs de Ca^{2+} , qui diminuent avec leur abondance volumique de la simulation « RM » à la simulation de référence (**tableau II6.3**), et (2) de la présence de calcite et de smectites calciques, qui réduisent les flux d'altération de Ca^{2+} par leur précipitation jusqu'à la simulation « Sapro carb ». C'est alors l'apatite qui fournit l'essentiel du Ca^{2+} . Son flux d'altération est réduit d'un ordre de grandeur dans la simulation de référence (**tableau II6.3**) car son abondance volumique est fortement réduite dans la simulation de référence par rapport à la simulation « Sapro ». Dans la simulation de référence, c'est la dissolution de calcite qui contrôle le flux d'altération de Ca^{2+} (chapitre II-3 et **tableau II6.3**).

Le bilan d'altération de la silice à l'échelle du bassin versant (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les dépôts atmosphériques humides et les pluviolessivats) est maximum dans la simulation « RM » (**tableau II6.4**) où seuls les minéraux primaires sont présents. Il est alors du même ordre de grandeur que dans la simulation de référence. En revanche, le flux d'altération de la silice est négatif pour tous les autres tests. Mais il augmente de la simulation « RM II » à la simulation « Sapro carb » (c'est-à-dire qu'il est de moins en moins négatif, **tableau II6.4**). Un bilan négatif sur la silice est possible car les smectites précipitent en utilisant toute la silice libérée par l'altération des minéraux primaires, mais aussi une partie de la silice apportée au système par les pluviolessivats.

En présence de minéraux argileux, les flux d'altération sont donc plus faibles quand les profils sont plus riches en minéraux primaires. Dans les premiers stades de l'altération, avec un climat actuel, le bilan d'altération de la silice à l'échelle du bassin versant serait donc plus faible que celui mesuré sur le bassin. Le bilan d'altération modélisé est positif seulement en

l'absence de phase secondaire (simulation « RM »), qui n'est pas une situation réaliste, ou bien dans la simulation de référence, qui correspond à un stade d'altération avancé. Il est donc envisageable qu'avec les conditions climatiques actuelles, le drainage du milieu ne soit pas suffisamment pour permettre l'évacuation de la silice qui précipite sur place

• **Si l'érosion rajeunissait les profils d'altération à Mule Hole, c'est-à-dire s'ils étaient enrichis en minéraux primaires, le flux d'altération de certains cations (Ca^{2+} , Na^+) à l'échelle du bassin versant pourrait être augmenté, à la différence de celui de la silice. En effet, il semblerait que le milieu soit trop confiné dans les conditions climatiques actuelles pour évacuer les produits de l'altération. L'ajout de minéraux primaires aurait pour conséquence de concentrer suffisamment les solutions pour que toute la silice libérée par l'altération soit immobilisée et stockée sur le bassin par la précipitation de smectites.**

IV] Conclusion

L'érosion, qui permet de retirer des profils d'altération le matériel appauvri de la surface et en réduisant la profondeur des profils, les alimente en minéraux primaires, est un processus connu pour augmenter les flux d'altération des bassins versants. Dans ces circonstances, c'est l'ajout de minéraux primaires altérables qui permet d'augmenter les flux d'altération. Mais à Mule Hole, les flux actuels semblent contrôlés par l'altération des smectites (Chapitre II-3). Le rôle que l'érosion pourrait alors jouer en rajeunissant les profils à Mule Hole est exploré à travers l'effet de la présence ou de l'absence des phases secondaires sur des profils d'altération rajeunis hypothétiques.

Les résultats de ces tests indiquent que dans les conditions climatiques actuelles, la roche mère évoluerait en précipitant de la kaolinite en surface et des smectites sur le reste du profil. Dans certaines circonstances, la présence de smectite serait antérieure à la précipitation de calcite.

Les profils d'altération rajeunis permettent d'augmenter les flux d'altération de certains cations (Ca^{2+} , Na^+) à l'échelle du bassin versant. En ce qui concerne la silice, la précipitation des phases argileuses retire des éléments aux solutions et permet d'abaisser leurs indices de saturations. Ainsi, l'altération des minéraux primaires silicatés est plus importante en présence de phases argileuses. Néanmoins, à l'échelle du bassin versant, plus les profils d'altération sont riches en minéraux primaires, plus les solutions sont concentrées. Le milieu

avec le climat actuel est trop confiné pour évacuer ces solutions et toute la silice libérée par l'altération reprécipite dans le bassin sous forme de smectites. Les flux d'altération à l'échelle du bassin versant modélisés sont plus faibles pour des profils plus riches en minéraux primaires. Dans les conditions climatiques actuelles, un profil d'altération plus évolué, c'est-à-dire moins riche en minéraux primaires, présente des flux d'altération plus importants, car les solutions moins concentrées limitent le stockage des éléments par la précipitation phases secondaires. Leur évacuation des profils par les solutions est alors possible, malgré un faible drainage.

CHAPITRE II-7

TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT II : CHANGEMENT TEMPORAIRE DU FORÇAGE HYDROLOGIQUE ET RETOUR A L'EQUILIBRE

CHAPITRE 7

TESTS DE SENSIBILITE AU CLIMAT II :

CHANGEMENT TEMPORAIRE DU FORÇAGE

HYDROLOGIQUE ET RETOUR A L'EQUILIBRE

1] Introduction

L'étude de l'évolution d'un écosystème suite à une perturbation naturelle ou anthropique renseigne sur les processus qui régissent son fonctionnement, mais aussi sur la vulnérabilité de cet écosystème et ses capacités de régénération (résilience). Des exemples de perturbations d'origine anthropique plus ou moins directe peuvent être cités, comme l'acidification des milieux par les pluies acides (PACES, 1985; PACES, 1986; PIERSON-WICKMANN et al., 2009; SVERDRUP et al., 2006), le changement d'utilisation des sols, avec notamment l'abandon de terres agricoles ou la déforestation (BALOGH-BRUNSTAD et al., 2008a; BAUTISTA-CRUZ and DEL CASTILLO, 2005; BRUIJNZEEL, 2004; LIKENS et al., 1994; PHILLIPS et al., 2008; RAYMOND et al., 2008), l'impact des feux de forêt, naturels ou anthropiques (MARKEWITZ et al., 2001). Néanmoins, les études sur la vulnérabilité et la résilience des écosystèmes restent difficiles car elles nécessitent des suivis de données sur le long terme, souvent plusieurs dizaines d'années (GISLASON et al., 2009; LIKENS et al., 1994; RAYMOND et al., 2008), et/ou des dispositifs expérimentaux très lourds. Par exemple BALOGH-BRUNSTAD et al. (2008a) ont étudié l'effet sur les flux d'éléments de la croissance et de la récoltes de pins dans des bacs à sable pendant 20 ans.

Dans un contexte de réchauffement climatique global, les études sur la perturbation des systèmes ont gagné beaucoup d'intérêt, notamment du point de vue des perturbations hydrologiques. En effet, les modifications du cycle de l'eau dues au réchauffement ont des conséquences fortes sur les écosystèmes (CAMPBELL et al., 2009) et sur les activités anthropiques, comme par exemple l'irrigation (DHAR and MAZUMDAR, 2009), l'utilisation des terres (JENNINGS et al., 2009) ou le stockage des déchets radioactifs (RITCEY and WU, 1999). Grâce à la modélisation, de nombreuses études tentent de faire des prédictions hydrologiques, souvent en lien avec la transformation des écosystèmes (BOBBA et al., 1997; CAMPBELL et al.,

2009; DHAR and MAZUMDAR, 2009; HEIAZI and MOGLEN, 2007; JENNINGS et al., 2009; JYRKAMA and SYKES, 2007; MOHSENI and STEFAN, 2001; MULLER-WOHLFEIL et al., 2000; NUNES et al., 2008; POSCH et al., 2008; RITCEY and WU, 1999; SMEDBERG et al., 2006). Les effets du réchauffement global sont aussi étudiés du point de vue du cycle du carbone et des échanges avec la biosphère (WANG and POLGLASE, 1995), et des transformations dans les sols (MONTAGNE and CORNU, 2010; MONTAGNE et al., 2009).

Toutefois la problématique de l'altération en lien avec une perturbation climatique reste peu développée. De façon générale, la sensibilité au climat des flux d'altération est étudiée par la comparaison de différents bassins versants à travers le monde (DESSERT et al., 2003; GAILLARDET et al., 1999; OLIVA et al., 2003; WHITE and BLUM, 1995), et plus rarement par l'impact de la modification du climat sur un système d'altération supposé à l'équilibre. Les travaux de LIU and ZHAO (2000) tentent de prédire le rôle de l'altération des carbonates comme puits de carbone sous l'effet du réchauffement climatique. ANDREWS et SCHLESINGER (2001) ont suivi pendant deux ans l'évolution des flux d'altération dans une forêt expérimentale sous l'effet d'une augmentation artificielle du CO₂ atmosphérique. GISLASON et al. (2009) mettent en évidence une augmentation des flux d'altération depuis 44 ans en Islande due au réchauffement climatique. BANWART et al. (2009) proposent une modélisation « *process-based* » (d'après FURRER et al., 1989) de la réponse aux changements climatiques de l'altération des silicates sous une forêt boréale par le rôle de la biosphère.

De façon générale, on considère que les paramètres hydrologiques et la composition chimique des solutions d'un bassin versant sont à l'équilibre avec le climat. Cela signifie que l'état chimique du système d'altération a atteint un équilibre interannuel, pour un forçage climatique qui, malgré sa variabilité interannuelle, présente une moyenne constante à l'échelle pluriannuelle. Cette hypothèse est certainement vérifiée sur les vieilles couvertures latéritiques, faiblement sensibles aux variations climatiques (EDMOND et al., 1995). Mais cette hypothèse est-elle correcte ailleurs ? Pour la première fois, grâce à la modélisation, la sensibilité d'un système d'altération à un changement de climat est étudiée dans ce chapitre. Cela consistera ici en une modification temporaire de la pluviométrie. Cette modélisation offre l'opportunité de faire une estimation quantitative de l'impact des modifications du drainage sur les flux d'altération d'un bassin, dans un état hors équilibre du système.

Ce travail est découpé en trois parties. La première retrace l'historique des précipitations de la région de Mule Hole de façon à estimer : (i) l'état du système avant la

période modélisée, grâce à l'étude des précipitations récentes, (ii) une intensité réaliste des variations climatiques, par l'étude des précipitations sur un siècle.

Dans un second temps, l'impact du changement de la pluviométrie sur les flux d'altération à Mule Hole est exploré. Les différents forçages hydrologiques sont appliqués pendant 3 ou 6 ans à la suite de la simulation de référence (chapitre II-3) qui sert de situation initiale. Cela correspond à la période de déséquilibre du système sous l'effet de la modification du climat. Après cette période, le retour à l'équilibre du système avec le forçage hydrologique P est étudié. C'est donc typiquement la dynamique hors équilibre du système d'altération qui sera explorée. Dans la troisième partie, on cherchera déterminer si les flux d'altération mesurés à Mule Hole, particulièrement celui du Na⁺ pendant la période modélisée (2004-2006) peuvent être la marque d'un fonctionnement hors équilibre du système d'altération.

II] Précipitations depuis un siècle dans le sud de l'Inde

a- Origine des données

A Mule Hole, les précipitations ont été mesurées par la CEFIRSE/IFCWS de 2003 à 2008 et de 1977 à 1997 par le département météorologique indien (Indian Meteorological Department, IMD). Néanmoins, il y a une lacune de données de 1998 à 2002. Cette période se situe juste avant la période modélisée. Les précipitations sur cette période vont être extrapolées. Pour cela, les données du CRU (Climate Research Unit) pour différents districts autour de Mule Hole d'une part sont utilisées. Ce sont des moyennes mensuelles interpolées à l'échelle mondiale sur une grille de 0.5 degrés de latitude et longitude, de 1901 à 2002 (MITCHELL and JONES, 2005; NEW et al., 2000). Cette base de données est complétée par les données mensuelles de 2004 à 2008 du département météorologique indien (Indian Meteorological Department, IMD) et disponibles sur leur site internet (www.imd.gov.in/section/hydro/distrainfall/districtrain.html).

D'autre part, dans l'article de RUIZ et al. (2010) sur l'hydrologie du bassin e Mule Hole, les auteurs notent une corrélation forte entre les précipitations moyennes annuelles sur le site et celles de la station d'Ambalavayal, à 20 km à l'ouest dans le district de Wayanad (**figure II7.1**), dans la zone humide.

$$P_{MULEHOLE} = 0.533 \times P_{AMBALAVAYAL} \text{ (RUIZ, communication personnelle).}$$

Les précipitations à Ambalavayal, disponibles de 1979 à 2004 (données de l'IMD), permettent d'extrapoler les précipitations sur Mule Hole de 1998 à 2002. De plus, les données sont disponibles sur les deux stations de 1979 à 1998, 2002 et 2003. L'écart moyen entre les

précipitations mesurées à Mule Hole et celles calculées grâce à la relation avec celles d'Ambalavayal est de 13% sur cette période.

b- Précipitations depuis 1977

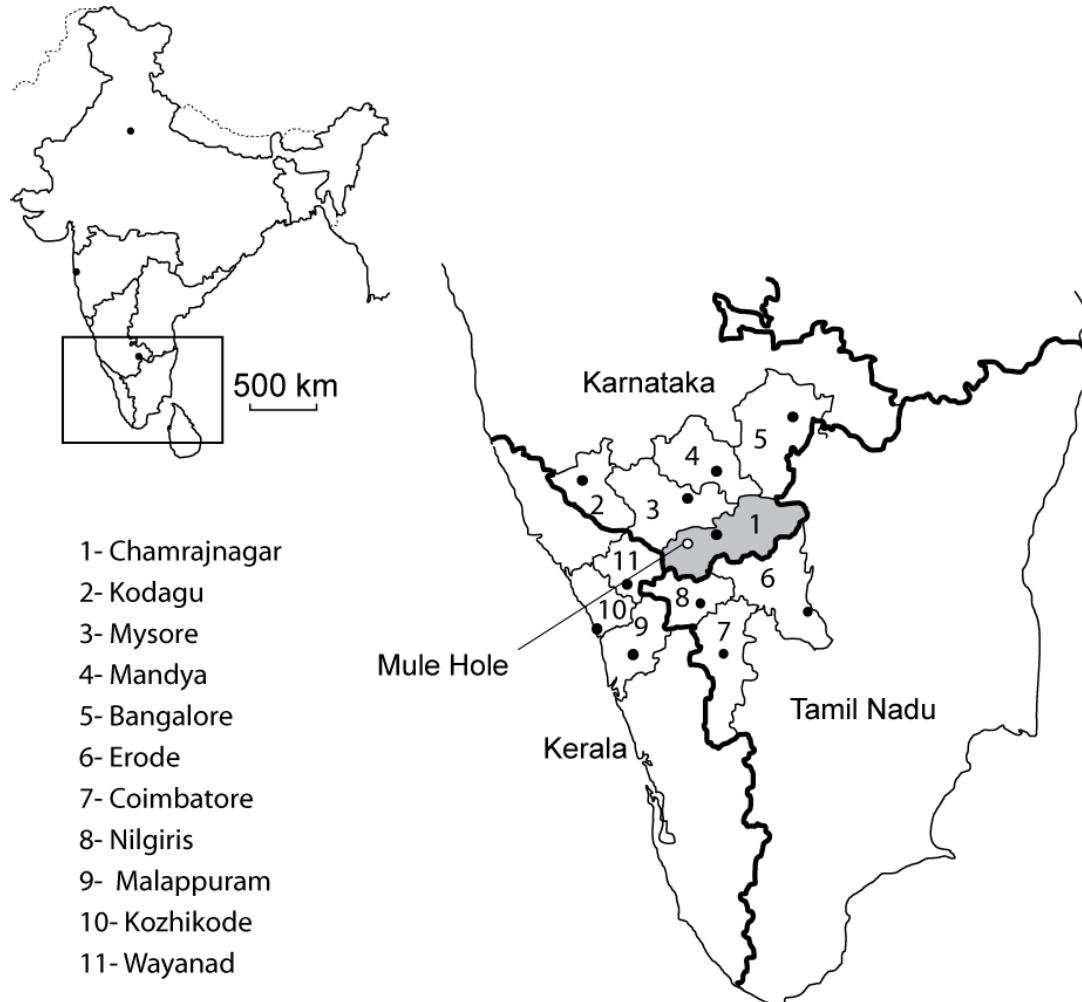


Figure II7.1 : Les districts voisins de Mule Hole

La base de données du CRU pour les trois districts du Kerala (**figure II7.1**) et le district des Nilgiris n'est pas complète ou utilisable et ces données sont écartées.

Bien que Chamrajnagar soit le district de Mule Hole, les précipitations de 1977 à 1998 à Mule Hole sont généralement comprises entre celles des districts d'Erode et Bangalore (**Figures II7.1 et II7.2**). Après un maximum en 1998 et jusqu'à 2002, les précipitations de ces trois états sont en baisses. Les districts de Coimbatore, Mandya, Kodagu et Mysore ont des précipitations moyennes annuelles systématiquement au-dessus de celles de Chamrajnagar (**Figure II7.2**), mais ils montrent la même baisse entre 1998 et 2002.

D'après l'extrapolation des données de Mule Hole à partir des précipitations d'Ambalavayal de 1998 à 2003, à l'exception de l'année 2000, les précipitations auraient été plus faibles sur le bassin que pendant la période modélisée (2004-2006).

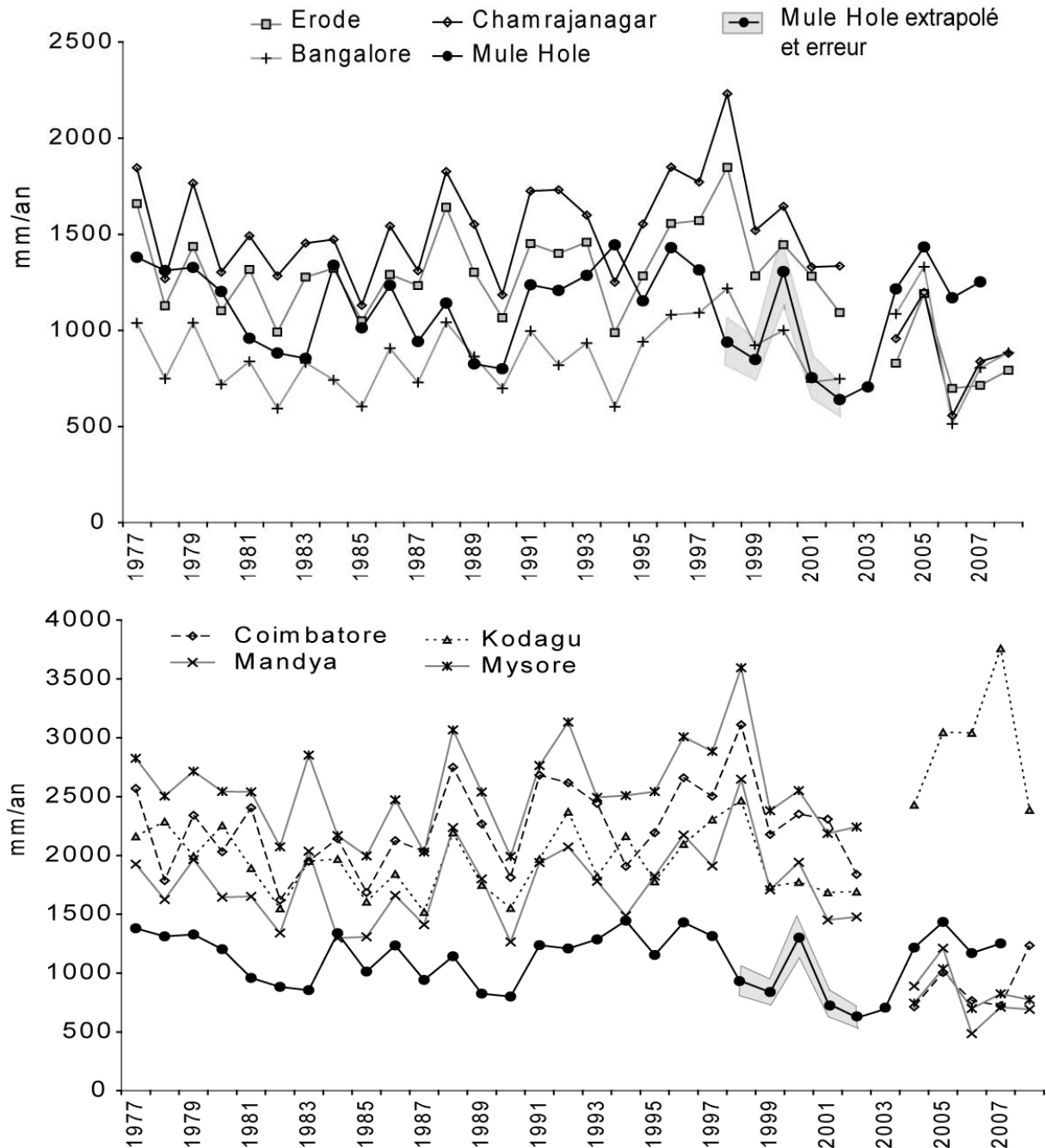


Figure II.7.2 : Précipitations moyennes annuelles de 1977 à 2008 pour différents districts autour de Mule Hole. Les précipitations mesurées ou extrapolées à Mule Hole sont replacées sur les deux graphes.

-
- **Les trois années utilisées dans la modélisation du bassin versant de Mule Hole (2004-2006) ont été précédées par une période plus sèche. Les précipitations moyennes annuelles estimées de 2001 à 2003 seraient de 700mm/an.**

c- Précipitations depuis 1901

Depuis 1901, le district de Kodagu montre une variation des précipitations annuelles de -50% à +28% autour de la moyenne 2004 -2008. A Bangalore, les écarts vont de -44% à +44% ou de -48 à +33% selon que l'on utilise les données du département météorologique de « Bangalore rural » ou « Bangalore urban » respectivement. Les précipitations du district d'Erode varient de -17% à +120%. Les écarts maximum de précipitations trouvés depuis 1901 par rapports aux précipitations moyennes de 2004 à 2008 sont de +180% pour Chamrajanagar, +265% pour Mandya et jusqu'à +455% pour Mysore.

- **La gamme des forçages hydrologiques (de 0.5P à 2P) présente donc des situations réalistes et vont servir aux tests de sensibilité.**

III] Modification du forçage hydrologique : méthodologie

La simulation de référence (Chapitre II-3), à l'équilibre avec le forçage hydrologique P, va servir de situation initiale pour ces tests. Le système est alors placé hors équilibre grâce à un forçage hydrologique différent de P. Pour rappel, les précipitations des modèles hydrologiques 0.5P à 2P correspondent à la série temporelle des précipitations mesurées (modèle hydrologique P) multipliée par un facteur allant de 0.5 à 2. Ces différents forçages hydrologiques, décrits dans le chapitre II-2, couvrent une durée de trois ans. Après l'épisode de perturbation du forçage climatique, qui durera selon les tests 3 ou 6 ans (donc 1 ou 2 simulations), le retour à l'équilibre sera modélisé grâce à une succession de simulations avec le forçage hydrologique P. Les résultats de chaque simulation étudiée ici correspondront à une valeur moyenne sur les trois années du forçage hydrologique. Cette méthode permet d'intégrer dans les résultats la variabilité saisonnière et interannuelle des précipitations et ne prend ainsi en compte que les effets de changements climatiques sur une plus grande période (3 ans).

Pour faciliter le repérage des différents tests, les résultats des simulations de ce chapitre sont codés de la façon suivante (**figure II7.3**) :

- « impact » : désigne les résultats des simulations hors équilibre avec un changement du forçage hydrologique. A partir d'une simulation à l'équilibre (t_0 à t_0+3 ans), un forçage hydrologique avec des précipitations plus fortes, par exemple « 1.5P » ou moins fortes, par exemple « 0.5P », est appliqué pendant un ou deux cycles de 3 ans. Les résultats moyens annuels du premier cycle (soit de la fin de la simulation d'équilibre instant t_0+3 ans à t_0+6 ans) sont labellés « impact ». Ceux de la seconde série t_0+6 ans à t_0+9 ans, toujours avec un forçage modifié, sont labellés « impact bis » (voir exemple sur la **figure II7.3**).
- « retour » avec un nombre : il s'agit des résultats des simulations après restauration des conditions de précipitations normales P, après les phases de perturbations. Par exemple (**figure II7.3**), « retour 2 0.5P » correspond au 2^{ème} cycle de 3 ans après la restauration des précipitations, soit le temps allant de t_0+9 ans à t_0+12 ans dans le cas d'une modification des précipitations de 3 ans, ou t_0+12 à t_0+15 ans pour une perturbation de 6 ans, dans ce cas, le label est « retour 2 1.5Pbis », t_0 marquant toujours le début de la simulation de référence.

Les simulations avec 3 ans de perturbation climatique (« impact ») ont été réalisées avec tous les forçages hydrologiques (2P, 1.5P, 1.2P, 1.1P, 1.05P, 0.75P et 0.5P). Les simulations avec 6 ans de perturbation climatique (« impact bis ») n'ont été réalisées que pour les forçages hydrologiques 0.5P et 1.5P.

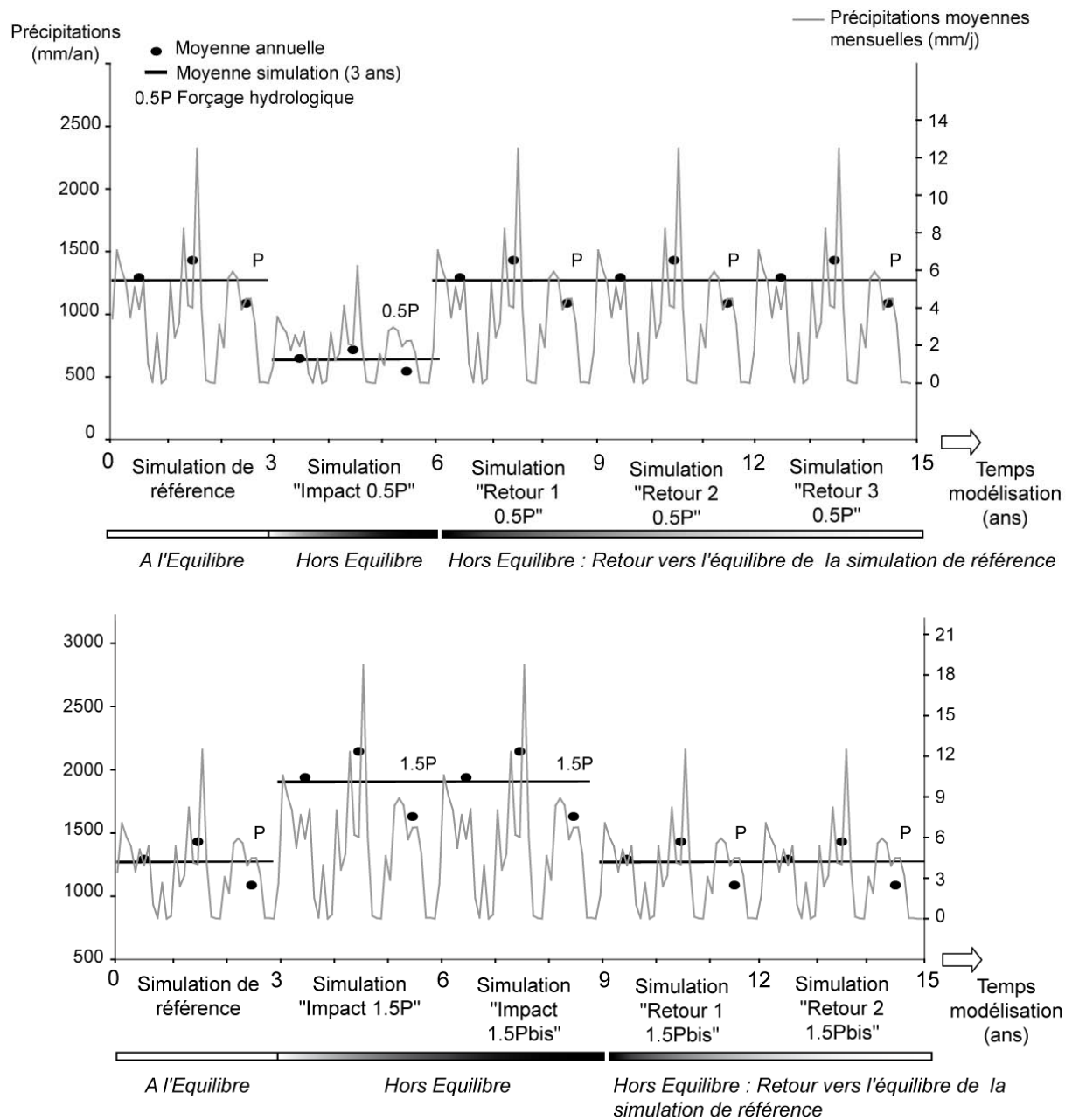


Figure II.7.3 : Exemples de successions de différents forçages hydrologiques pour les tests de sensibilité à un changement temporaire de climat et du retour au forçage hydrologique de référence (P). La dénomination des simulations géochimiques correspondantes est indiquée sur l'axe des abscisses.

IV] Résultats - Discussion

a- Impact d'une modification temporaire du forçage hydrologique (simulations hors équilibre « impact »)

1) Les concentrations

Lorsque le drainage du bassin est réduit (forçage hydrologique plus sec que le climat actuel), les solutions des réservoirs se concentrent (**annexe II-C**). Inversement, lorsque le drainage augmente, les solutions des réservoirs sont diluées à l'exception du Ca^{2+} pour B3 et BSAP, comme dans les simulations à l'équilibre avec les forçages climatiques 1.5P et 2P (Chapitre II-5). C'est l'effet de la dissolution des carbonates en B2. Elle augmente avec le drainage et concentre en Ca^{2+} les réservoirs sous-jacents.

Au deuxième cycle du changement de forçage hydrologique (simulations « impact 0.5Pbis » et « impact 1.5Pbis »), les concentrations dans les solutions de sol sont identiques à celles des simulations à l'équilibre correspondantes (Chapitre II-5), mais pas encore celles des saprolites et de la nappe. Grâce à un temps de résidence des solutions plus court, les concentrations dans les solutions sols se mettent rapidement à l'équilibre avec les conditions climatiques, contrairement aux saprolites et à la nappe.

2) Les flux d'altération à l'échelle du bassin versant

Le **tableau II7.1** présente les résultats des flux d'altération à l'échelle du bassin versant (export par la nappe et le ruisseau moins les entrées par les pluvioléssivats et les dépôts atmosphériques humides) pour les simulations « impact » comparés aux résultats des simulations à l'équilibre avec les différents forçages hydrologiques (Chapitre II-5).

Les simulations « impact 0.75P et 0.5P » montrent que les flux d'altération en réduisant le drainage du bassin deviennent pratiquement tous négatifs (il reste un peu de Si dans la simulation « impact 0.75P »). Le forçage hydrologique actuel (simulation de référence, Chapitre II-3) semble donc être un cas limite vis-à-vis des processus d'altération, puisque pour un drainage plus faible, le bassin se comporte comme un lieu de stockage d'éléments.

Lorsqu'à partir de la simulation de référence, on impose 3 années d'un forçage hydrologique plus drainant, les flux d'altération hors équilibre modélisés à l'échelle du bassin versant augmentent considérablement (**figure II7.4** et **tableau II7.1**). Il est remarquable qu'avec seulement 5% d'augmentation de la pluviométrie par rapport à la simulation de

référence (simulation « impact 1.05P »), le bilan d'altération modélisé à l'échelle du bassin versant augmente de 28% pour le Si, 39% pour le Mg²⁺ et 48% pour le Ca²⁺ et l'ANC. Lorsqu'on multiplie la pluviométrie par deux (simulation « impact 2P »), les flux sont alors multipliés par 7,4 pour la silice, 9,5 pour le Mg²⁺ et 15 pour le Ca²⁺ et l'ANC.

Tableau II.7.1: Comparaison des bilans d'altération à l'échelle du bassin versant (export par la nappe et le ruisseau moins les entrées par les pluviolessivats et les dépôts atmosphériques humides) déterminés sur le terrain, modélisés avec différents forçages climatiques à l'équilibre et modélisés hors équilibre avec des forçages climatiques temporaires (Simulations « impact »). Les résultats présentés correspondent à la moyenne sur les trois années de chaque simulation.

Flux d'altération	ANC eq/ha/an	Ca²⁺ mol/ha/an	Mg²⁺ mol/ha/an	K⁺ mol/ha/an	Si mol/ha/an	Na⁺ mol/ha/an
Terrain		535	235	75	460	420
Impact 2P	18328	6258	2078	3397	3371	860
2P équilibre (Chap.5)	14020	6474	471	28	1300	103
Impact 1.5P	9496	3075	1208	1862	1978	470
Impact 1.5P bis	8287	3165	756	864	1353	224
1.5P équilibre (Chap.5)	7699	3437	380	26	859	38
Impact 1.2P	3912	1212	570	656	975	170
1.2P équilibre (Chap.5)	3315	1347	292	24	614	14
Impact 1.1P	2575	798	394	339	716	91
1.1P équilibre (Chap.5)	2288	868	258	23	536	14
Impact 1.05P	1923	599	306	179	586	52
1.05P équilibre (Chap.5)	1784	634	240	23	496	14
Référence (Chap. 3)	1288	406	220	22	458	13
Impact 0.75P	-729	-196	-63	-465	27	-108
Impact 0.5P	-1204	-343	-138	-514	-115	-123
Impact 0.5P bis	-1204	-343	-138	-514	-115	-123

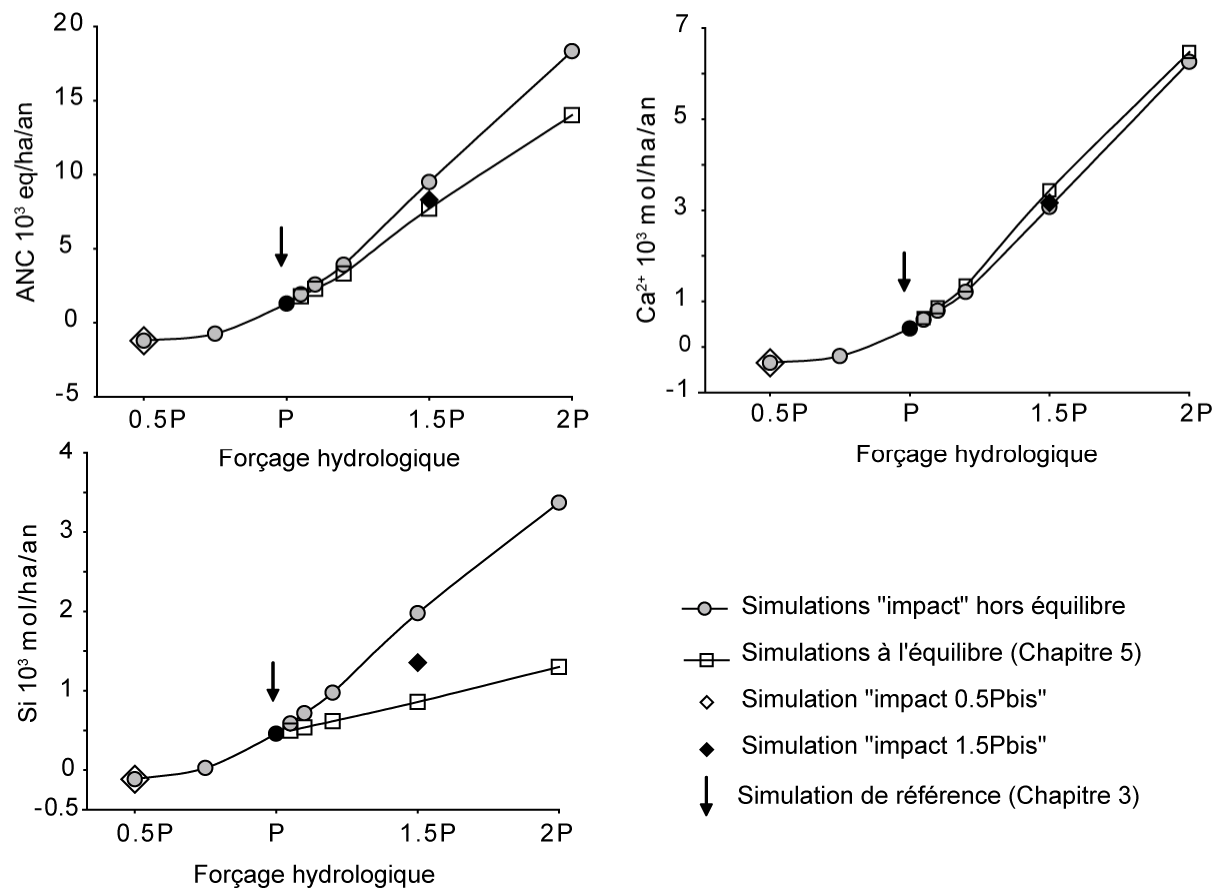


Figure II.7.4 : Flux d'altération moyens (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les dépôts atmosphériques humides et les pluviollessivats) sur la durée de la modélisation (3 ans), en fonction des différents forçages hydrologiques, pour les simulations hors équilibre (« impacts »), et les simulations à l'équilibre (Chapitre II-5).

Les flux d'altération hors équilibre (dans les simulations « impact ») sont supérieurs à ceux des simulations à l'équilibre, sauf dans le cas du Ca^{2+} (**figure II.7.4**). Par exemple, avec la simulation « impact 2P », le flux d'altération de la silice est 2,6 fois plus fort que dans la simulation à l'équilibre avec le même forçage hydrologique 2P (chapitre II-5). Avec la simulation « impact 1.05P », le flux de silice modélisé hors équilibre reste 18% supérieur à celui de la simulation à l'équilibre avec le même forçage hydrologique (chapitre II-5). Dans le cas particulier du Ca^{2+} , les flux d'altération hors équilibre sont à peine inférieurs à ceux des simulations à l'équilibre.

• Il apparait donc primordial de prendre en compte les états hors équilibre des systèmes dans les études sur l'altération des bassins versants.

3) Bilans d'altération des minéraux

Comme dans la simulation de référence (Chapitre II-3), les flux d'altération de la silice restent contrôlés quelque soit la simulation « impact » par la dissolution des smectites magnésiennes et la précipitation des smectites calciques et de la kaolinite (**Tableau II7.2**). Ce sont toujours les phases secondaires qui régissent les processus et les flux d'altération sur le bassin. Parmi les minéraux primaires silicatés, ce sont toujours dans l'ordre décroissant la séricite, l'épidote, l'albite et la chlorite qui s'altèrent majoritairement, mais leurs flux de dissolution restent de un à deux ordres de grandeur inférieurs aux flux de dissolution des smectites magnésiennes.

En ce qui concerne le Ca^{2+} , comme dans la simulation de référence (Chapitre II-3), la calcite fournit la majorité du flux d'altération (**Tableau II7.2**). Parmi les minéraux primaires, l'apatite puis l'épidote sont les principales sources de Ca^{2+} .

Tableau II7.2 : Bilan d'altération moyen de chaque minéral à l'échelle du bassin versant pour les simulations « impacts ». **Total Min** : somme des flux d'altération des minéraux (dissolution moins précipitation). **Total BV** : flux d'altération à l'échelle du bassin versant (exports par le ruisseau et la nappe moins les apports atmosphériques). **BV – Min** : flux d'élément stocké (valeur négative) ou perdu par le drainage (valeur positive) des réservoirs du bassin.

Forçage hydrologique	0.5P	0.5P	0.75P	P	1.05P	1.1P	1.2P	1.5P	1.5P	1.5P	2P
Simulation	impact	impact	impact	Référence	impact	impact	impact	impact	impact	Equilibre	impact
	bis			(Chap. 3)					bis	(Chap. 5)	
Bilan Si (mol/ha/an)											
Albite	19	20	29	38	39	39	40	43	51	116	111
Hornblende	13	13	13	14	14	15	16	18	93	18	19
Biotite	6.1	6.7	7.7	8.8	9.0	9.2	10	11	11	11	12
Chlorite	31	31	32	34	35	36	37	41	41	41	44
Epidote	38	38	39	42	43	44	46	53	54	54	58
Kaolinite	-129	-132	-253	-405	-434	-463	-520	-687	-696	-696	-918
Quartz	7.7	7.7	8.5	8.8	8.9	8.9	9.0	9.2	9.2	9.2	9.3
Sericite	77	77	80	86	87	89	93	104	103	103	109
Ca Smectite	-22731	-623	-1106	-1668	-1757	-1840	-1996	-2419	-2941	-3450	-2830
Mg Smectite	-16123	642	1397	2295	2448	2594	2871	3645	4182	4640	4559
Total Min	-38791	81	247	454	493	532	605	818	907	846	1174
Total BV	-115	-115	27	458	586	716	975	1978	1353	859	3371
BV - Min	38676	-196	-220	4	93	184	370	1161	446	13	2196
Bilan Ca (mol/ha/an)											
Albite	0.62	0.66	0.94	1.2	1.3	1.3	1.3	1.4	1.7	3.8	3.6
Hornblende	3.6	3.6	3.7	4.0	4.1	4.2	4.4	5.0	26.3	5.0	5.4
Apatite	48	48	51	58	61	63	69	90	93	95	116
Epidote	25	25	26	28	29	29	31	36	36	36	39
Ca Smectite	-938	-26	-46	-69	-72	-76	-82	-100	-121	-142	-117
Calcite	-235	-501	-364	384	631	889	1427	3413	3425	3439	5739
Total Min	-1095	-449	-329	406	653	911	1450	3445	3460	3436	5786
Total BV	-343	-343	-196	406	599	798	1212	3075	3165	3437	6258
BV - Min	752	105	133	0	-55	-114	-238	-370	-295	1	472

La simulation « impact 05Pbis » présente des flux de précipitation des smectites 2 ordres de grandeur supérieurs à ceux de la simulation « impact 0.5P », à cause de la surconcentration dans le réservoir B3. En effet, il continue à être alimenté en eau et en éléments par des solutions venant du réservoir sus-jacent (B2), mais, il n'y a plus d'écoulement vers BSAP. L'évapotranspiration réduit sa teneur en eau. Il y a donc un apport permanent d'éléments qui ne sont pas jamais évacués du réservoir (voir le chapitre II-2). On gardera donc un avis réservé sur les résultats produits par cette simulation.

Dans les simulations à l'équilibre, les flux d'altération sur le bassin versant (W_{BV} : exports par la nappe et le ruisseau moins les intrants atmosphériques) sont égaux aux flux d'altération des minéraux (W_{min} : somme des flux de dissolution moins la somme des flux de précipitation). Ce n'est plus le cas pour ces simulations hors équilibre.

$$W_{BV} = F_{out}(ruisseau) + F_{out}(nappe) - F_{in}(pluie) - F_{in}(pluiolessivats) \\ = F_{dissolution} - F_{précipitation} = W_{min}$$

Le flux de silice venant de l'altération des minéraux (W_{min}) augmente progressivement par rapport à la simulation de référence, de la simulation « impact 0.5P » (+8.5%) à la simulation « impact 2P » (+160%). Néanmoins, cette augmentation de l'altération des minéraux est inférieure à l'augmentation du flux d'altération « apparent » modélisé à l'échelle du bassin versant (W_{BV}), c'est-à-dire +28% et multiplié par 7.4 respectivement pour les simulations hors équilibre « impact 1.05P et 2P ». La différence entre le flux d'altération à l'échelle du bassin versant et les flux d'altération des minéraux correspond à une « vidange » des réservoirs qui évacuent les solutions à l'équilibre avec le forçage climatique de référence P et les remplacent par des solutions moins concentrées. Donc plus le forçage climatique temporaire est drainant, plus les minéraux s'altèrent, mais aussi plus les flux d'altération à l'échelle du bassin versant sont composés de solution de « vidange » des réservoirs (jusqu'à 65% de la silice pour la simulation « impact 2P », **figure II7.5**).

A cause de cette « vidange » les flux d'altération (W_{BV}) modélisés lors d'un second cycle avec un forçage hydrologique plus drainant sont réduits. Par exemple, dans la simulation « impact 1.5Pbis », le flux d'altération de la silice a perdu 32% par rapport au cycle précédent (simulation « impact 1.5P », **figure II7.4**).

Quand le forçage hydrologique temporaire est plus sec que la simulation de référence, le bilan de la silice par l'altération des minéraux (W_{min}) est réduit (-82% dans la simulation « impact 0.5P ») mais reste positif, alors qu'à l'échelle du bassin versant, le bilan d'altération « apparent » (W_{BV}) est presque nul ou négatif (**tableau II7.2**). Les réservoirs du bassin

stockent de la silice par l'altération des minéraux mais aussi par la réduction du drainage qui confine les réservoirs. Dans la simulation « impact 0.75P » 90% de la silice libérée par l'altération des minéraux est stockée dans les solutions du bassin.

• **Lors d'un déséquilibre climatique plus humide, c'est la vidange des réservoirs qui, ajoutée à une hausse de l'altération des minéraux, conduit à des flux d'altération « apparents » à l'échelle du bassin versant très supérieurs à ceux des simulations à l'équilibre (sauf pour le Ca^{2+}). Lors d'un déséquilibre climatique plus sec, les éléments sont stockés à l'échelle du bassin versant à la fois dans les minéraux qui précipitent et dans les solutions qui se concentrent.**

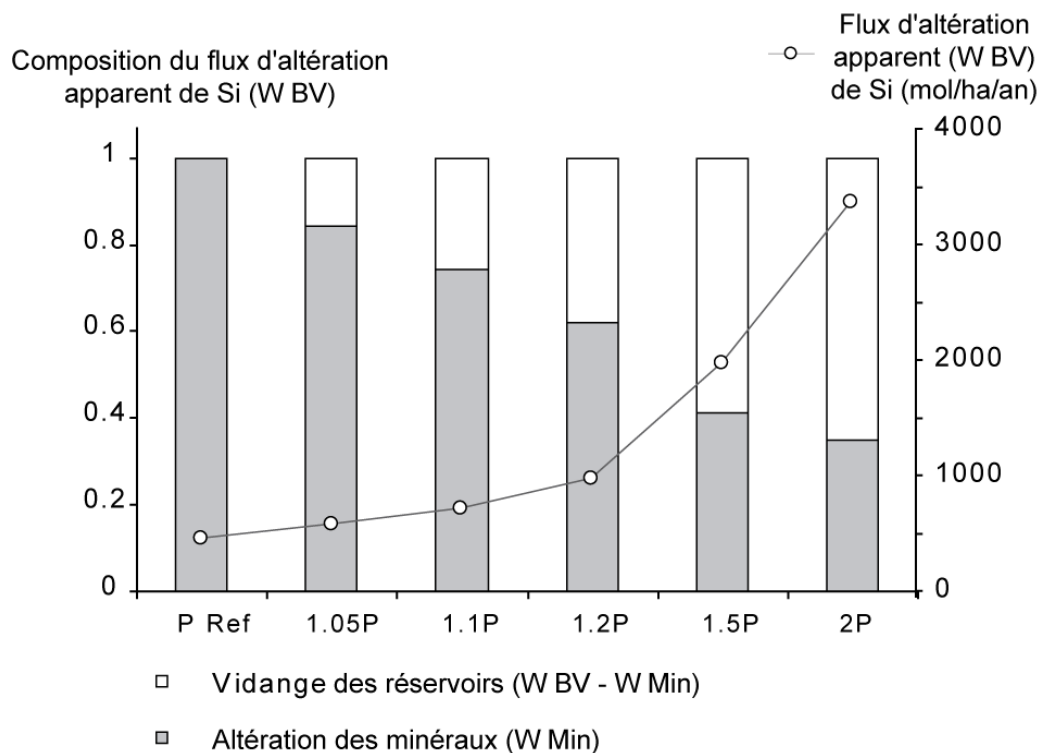


Figure II7.5 : Flux d'altération apparent à l'échelle du bassin versant de la silice pour les simulations « impact » et part correspondante de l'altération des minéraux et de la « vidange » des réservoirs. Les forçages climatiques des simulations « impacts » sont indiqués sur la figure. **P Ref** : simulation de référence à l'équilibre (Chapitre II-3). **W BV** : Bilan d'altération apparent à l'échelle du bassin versant (exports par le ruisseau et la nappe moins les intrants atmosphériques). **W Min** : Bilan d'altération des minéraux.

Le comportement du Ca^{2+} se démarque de celui de la silice (**figure II7.4**). Les flux d'altération modélisés sont pratiquement à l'équilibre avec le nouveau forçage hydrologique dès les premières années (simulations « impact »). Le bilan de Ca^{2+} est contrôlé par la dissolution de la calcite, minéral hautement altérable, dont la cinétique de dissolution est un ordre de grandeur supérieure à celle des silicates. **La cinétique des carbonates permet**

probablement d'ajuster plus rapidement le Ca^{2+} dans le système aux nouvelles conditions climatiques que les smectites ne le permettent pour la silice.

b- Retour à l'équilibre du système avec le forçage hydrologique P (simulations "retour")

Les résultats obtenus pour les simulations « impact » peuvent être transposées lors du retour au forçage hydrologique P. Si le déséquilibre était dû à une période plus sèche, le retour au forçage P (plus humide) conduit à une vidange des réservoirs et une hausse des flux d'altération des minéraux. Si au contraire le déséquilibre était dû à un forçage plus humide, le retour au forçage hydrologique P conduit à une réduction des flux d'altération « apparents » à l'échelle du bassin versant pour concentrer les solutions.

Le retour à l'équilibre ne se fait pas dans le même sens pour les silicates et les carbonates (**figures II7.6 et II7.7**). Par exemple, après une période de sécheresse (**figure II7.6**), la vidange des réservoirs lors du retour à l'équilibre produit d'abord des flux d'altération de la silice à l'échelle du bassin très importants, qui vont ensuite progressivement réduire avec la diminution des concentrations dans les réservoirs. Mais pour les carbonates, lors du premier cycle de retour à l'équilibre, les réservoirs sont trop dilués par rapport à l'état d'équilibre. Pendant les deux cycles suivants (simulations « retour 2 et 3 »), les solutions vont se concentrer sur le bassin (les flux d'altération « apparents » à l'échelle du bassin diminuent). Ils vont ensuite ré-augmenter progressivement avec la hausse des concentrations jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

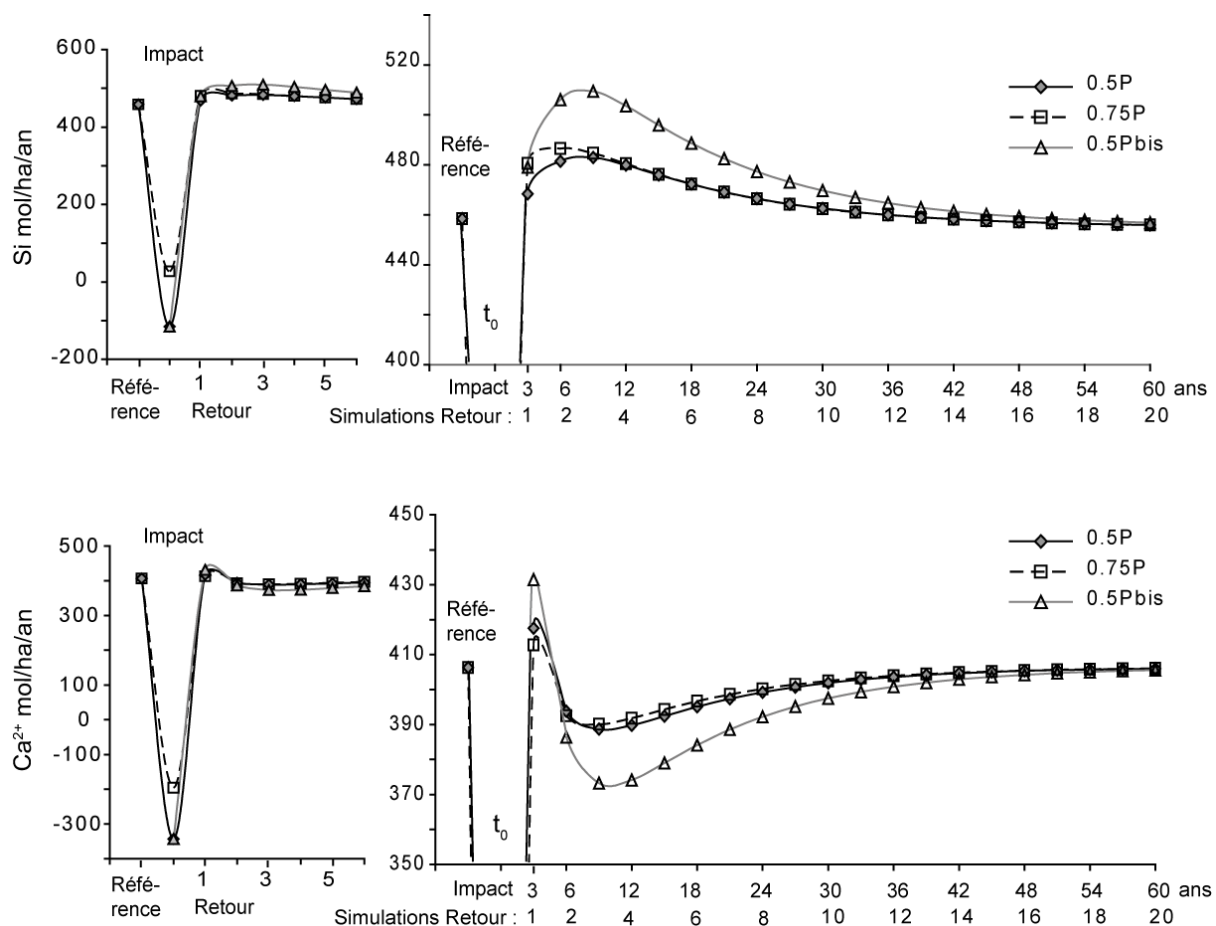


Figure II.7.6 : Bilans d'altération modélisés à l'échelle du bassin versant (exports d'éléments par la nappe et le ruisseau moins les apports par les dépôts atmosphériques humides et les pluviollessivats) pour la simulation de référence (état initial du système à l'équilibre, forçage hydrologique P), les simulations « impact » (forçages hydrologiques 0.5P, 0.75P ou 0.5Pbis) et 20 simulations « retour » (retour au forçage hydrologique P). Chaque simulation correspond à 3 ans de forçage hydrologique. La valeur représentée est la moyenne de ces trois années. T_0 correspond ici à la fin de la période de perturbation climatique, c'est-à-dire la fin des simulations « impacts ». La première ligne de l'axe des abscisses correspond aux nombres d'années écoulées depuis le retour aux conditions climatiques initiales (P), la seconde à la simulation « retour » correspondante.

Le système est considéré de nouveau à l'équilibre quand les simulations « retour » produisent des bilans d'altération à l'échelle du bassin versant à plus ou moins 5% des valeurs de la simulation de référence.

Les conséquences sur le bilan d'altération de 3 années sèches (0.5P ou 0.75P) lors du retour au forçage hydrologique P sont très limitées (**figure II.7.6**). Les bilans de Ca^{2+} sont dès le premier cycle (simulations « retour 1 ») moins de 5% supérieures à la valeur de la simulation de référence. Pour la silice, il faut 12 ans (soit 4 cycles) pour retrouver l'équilibre mais au maximum on s'éloigne de 5.5% et de 6.3% suite aux simulations impact 0.5P et 0.75P respectivement. Par contre, les conséquences de 6 années avec le forçage hydrologique 0.5P (simulation « impact 0.5Pbis ») sont plus marquées. Il faut 24 ans (8 cycles) à la silice et 21 ans (7 cycles) au Ca^{2+} pour retrouver l'équilibre. Les écarts maximum augmentent mais

restent modérés, de 11% et 8% respectivement. **Dans le cas d'une réduction temporaire du drainage, il semblerait donc que la durée de la sécheresse influence plus le retour à l'équilibre que l'intensité de la réduction du drainage.**

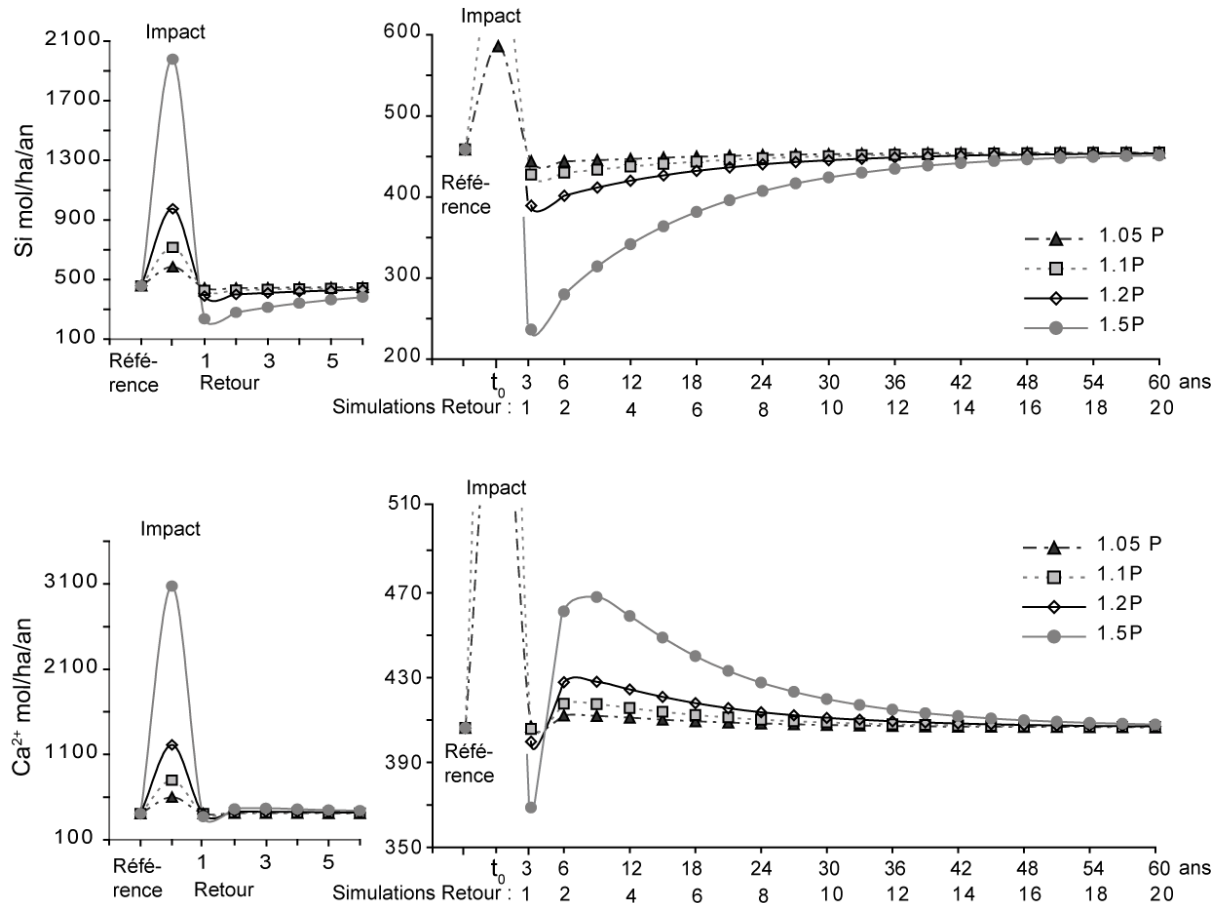


Figure II.7.7 : Bilans d'altération modélisés à l'échelle du bassin versant (exports d'éléments par la nappe et le ruisseau moins les apports par les dépôts atmosphériques humides et les pluviollessivats) pour la simulation de référence (état initial du système à l'équilibre, forçage hydrologique P), les simulations « impact » (forçages hydrologiques 1.05P, 1.1P, 1.2P et 1.5P) et 20 simulations « retour » (retour au forçage hydrologique P). Chaque simulation correspond à 3 ans de forçage hydrologique. La valeur représentée est la moyenne de ces trois années. T_0 correspond ici à la fin de la période de perturbation climatique, c'est-à-dire la fin des simulations « impacts ». La première ligne de l'axe des abscisses correspond aux nombres d'années écoulées depuis le retour aux conditions climatiques initiales (P), la seconde à la simulation « retour » correspondante.

Après 3 années de forçage climatique plus humide (**Figure II.7.7**), l'équilibre est atteint pour le Ca^{2+} et la silice dès le premier cycle si la perturbation a été faible (forçage 1.05P). Après le forçage 1.1P, le Ca^{2+} retrouve l'équilibre dès le premier cycle également, mais il faudra 12 ans (4 cycles) pour le Si. Après les forçages 1.2P et 1.5P, il faudra respectivement 21 et 39 ans (7 et 13 cycles) à la silice et 12 et 27 ans (4 et 9 cycles) au Ca^{2+} pour retrouver l'équilibre. Après 6 ans de forçage hydrologique 1.5P (simulations « retour 1.5Pbis » non représentées sur la

figure), il faudra 30 et 45 ans (10 et 15 cycles) au Ca^{2+} et à la silice pour retrouver des valeurs proches de la simulation de référence. **Dans le cas d'une augmentation temporaire du drainage, il semblerait donc que l'intensité et la durée de la période humide influencent la durée du retour à l'équilibre.**

LIKENS et al. (1994) ont étudié le cycle du K^+ dans un bassin versant forestier pendant 30 ans. Ils observent que, sur les deux premières années correspondant à une période de sécheresse, le bassin est un puits de K^+ atmosphérique. Pendant les années suivantes, ils observent que le bassin libère du K^+ , avec une baisse progressive du flux dans le temps. Dans notre cas, le cycle du K^+ en particulier est difficilement discutable puisque la modélisation réalisée ne prend pas en compte le recyclage des éléments dans la biosphère (chapitre II-3). Néanmoins, les observations de LIKENS et al. (1994) sont cohérentes avec les résultats de la modélisation effectuées ici : (i) la concentration de la plupart des éléments en période de sécheresse et (ii) l'effet de « vidange » des réservoirs décrits ensuite lors du retour à des conditions climatiques plus habituelles.

VJ Application d'une simulation « hors équilibre » sur le bassin de Mule Hole

a- Méthode : utilisation des flux d'altération de Na^+

Dans la partie II de ce chapitre, il a été montré que les précipitations dans les districts autour de Mule Hole ne sont pas de 2004 à 2007 dans la moyenne des 100 dernières années, et que le bassin a probablement subi une période de sécheresse avant le début de la période modélisée. Dans ce cas, l'hypothèse faite jusqu'à présent de l'équilibre des solutions du bassin versant avec les conditions climatiques de 2004 à 2006, période qui sert de référence, ne doit pas être vérifiée. Il se pose alors deux questions fondamentales : (1) Quel est l'état d'équilibre du système, avec quelles conditions climatiques s'est-il équilibré ? (2) Quelle est l'intensité du déséquilibre à appliquer à ce système pour arriver à la situation observée entre 2004 et 2007 ?

A l'aide de la modélisation, il est proposé ici de chercher s'il existe une situation hors équilibre (simulation « impact ») qui permet de retrouver les flux d'altération observés sur le bassin. Dans un cas idéal, il faudrait partir d'un système à l'équilibre avec un climat plus sec, pour que les précipitations mesurées de 2004 à 2006 correspondent à une augmentation de la pluviométrie. Cependant, les simulations hydrologiques avec moins de précipitations (0.5P et 0.75P) ne permettent pas de faire des simulations géochimiques à l'équilibre (certains

réservoirs ne sont plus drainés, chapitres II-2 et II-5). Il faudra donc démarrer d'une simulation à l'équilibre avec le climat actuel (simulation hydrologique P), à laquelle un forçage hydrologique temporaire plus humide sera appliqué.

Dans la simulation de référence, le produit de solubilité des smectites a été ajusté de façon à reproduire les flux d'altération observés de silice et Mg^{2+} . La situation hors équilibre va conduire à modéliser des flux d'altération plus importants. Pour trouver un nouvel état initial du système, le flux d'altération de Na^+ va être utilisé. Jusqu'à présent, aucune des simulations réalisées à l'équilibre n'a permis de reproduire le flux mesuré sur le bassin (420 mol/ha/an). Il est très proche de celui de la silice (460 mol/ha/an). L'hypothèse est faite que la vidange des réservoirs va augmenter de la même façon les flux de la silice et du Na^+ . Une situation initiale où ils sont identiques et plus faibles que ceux observés est donc cherchée. Pour cela, une nouvelle fois, le pK des smectites va être ajusté. En réduisant la solubilité des smectites, le flux d'altération de la silice à l'échelle du bassin va diminuer (chapitre II-3). Il y aura moins de silice en solution, l'albite devrait s'altérer plus facilement, en produisant un plus grand flux de Na^+ . Quand la situation initiale à l'équilibre sera choisie, avec un nouveau pK de smectites, les différents forçages hydrologiques de 1.05P à 1.5P vont être appliqués dans des simulations hors équilibre.

b- Résultats / Discussion

La **figure II7.8** indique les flux d'altération de la silice et du Na^+ modélisés à l'équilibre, à l'échelle du bassin versant, avec le forçage hydrologique P et différentes valeurs du produit de solubilité des smectites. Elle indique qu'il existe un pK (-6,3) pour lequel les flux d'altération modélisés à l'échelle du bassin versant sont identiques pour les deux éléments (107 et 113 mol/ha/an pour le Na^+ et le Si respectivement). A cette simulation à l'équilibre (pK -6,3, forçage hydrologique P), on applique 3 années d'un forçage hydrologique plus humide.

Les bilans d'altération de Si et Na^+ modélisés à l'échelle du bassin versant restent très proches lorsque trois années de forçage hydrologique plus humide sont appliquées (**Figure II7.9 et Tableau II7.3**). Ces flux sont multipliés jusqu'à 7 fois lorsque l'on applique le forçage hydrologique 1.5P par rapport à l'état d'équilibre avec le forçage hydrologique P. La simulation qui fournit les résultats les plus proches des flux mesurés est celle avec le forçage 1.2P (flux modélisés 25% inférieurs à ceux observés, **tableau II7.3**). D'après l'allure des résultats (**Figure II7.9**), un forçage hydrologique avec 30% d'augmentation de la pluviométrie par rapport au forçage P (1.3P) donnerait de meilleurs résultats pour Si et Na^+ .

Sur les 343 mol/ha/an de Na⁺ produites à l'échelle du bassin, 142 mol/ha/an proviennent alors de la dissolution de l'albite, soit 40%. La partie restante (201 mol/ha/an) correspond à la vidange des réservoirs.

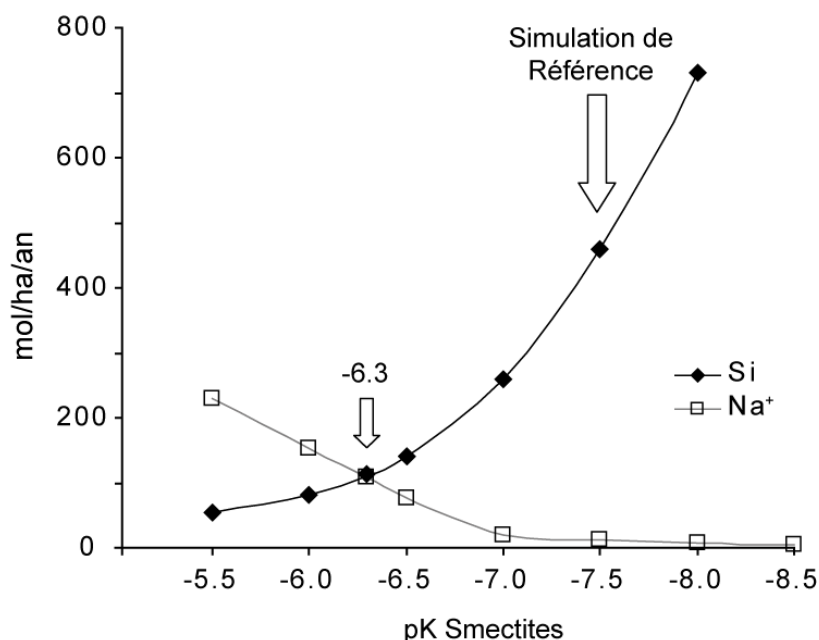


Figure II.7.8 : Flux d'altération de Si et Na⁺ modélisés à l'échelle du bassin versant (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les pluviollessivats et les dépôts atmosphériques humides) en fonction du pK choisi pour les smectites. Les simulations sont à l'équilibre et le forçage hydrologique est celui de la simulation de référence (P).

Tableau II.7.3 : Bilan d'altération à l'échelle du bassin versant (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les pluviollessivats et les dépôts atmosphériques humides) pour 3 ans de forçage hydrologique plus humide que la simulation à l'équilibre (P). Le pK des smectites est fixé à -6.3.

Simulations	ANC eq/ha/an	Ca ²⁺ mol/ha/an	Mg ²⁺ mol/ha/an	K ⁺ mol/ha/an	Si mol/ha/an	Na ⁺ mol/ha/an	Cl ⁻ mol/ha/an
Mesurés		535	235	75	460	420	0
impact 1.5P	9335	3091	954	1862	781	785	538
impact 1.2P	3831	1221	433	656	334	343	184
impact 1.1P	2513	805	288	339	220	226	91
impact 1.05P	1870	605	216	179	162	167	45
pK -6.3, à l'équilibre	1244	411	146	22	113	107	0

Le rôle du recyclage du K⁺ par la végétation a déjà été discuté dans le chapitre II-3 (CHAUDHURI et al., 2007; JOBBAGY and JACKSON, 2001). Cet élément est trop concentré dans la nappe. La vidange conduit à modéliser des flux trop importants.

Les bilans d'altération à l'échelle du bassin modélisés pour le Mg^{2+} et pour le Ca^{2+} (**tableau II7.3**) sont environ le double de ceux observés. Ils sont donc surestimés, mais restent du même ordre de grandeur. Il est donc possible de reproduire des flux d'altération de l'ordre de grandeurs de ceux observés pour les principaux éléments majeurs Si, Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} par une simulation hors équilibre.

La modification du pK des smectites par rapport à la simulation de référence (-7.5, chapitre II-3) est faible en comparaison de la gamme possible des pK des smectites (WILSON et al., 2006). D'autre part, une augmentation temporaire de 20% de la pluviométrie semble très raisonnable compte tenu de la gamme de variation des pluviométries annuelles dans la région de Mule Hole.

• **Cet état hors équilibre des flux d'altération observés sur le bassin serait donc une situation plausible. Ces tests mettent en évidence la difficulté de modéliser un état hors équilibre et le fait qu'il n'existe pas qu'une seule solution possible pour reproduire les flux d'altération du bassin.**

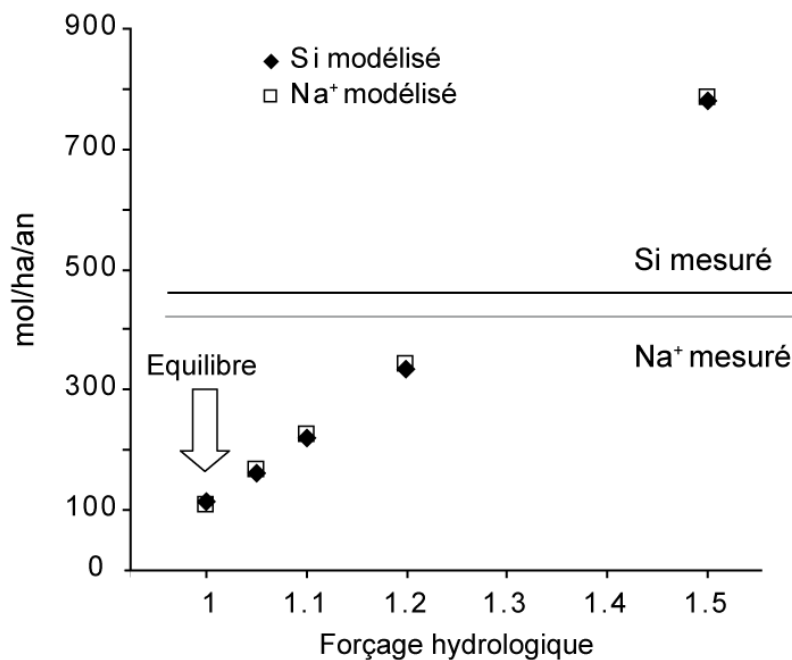


Figure II7.9 : Flux d'altération modélisés à l'échelle du bassin versant (exports par la nappe et le ruisseau moins les apports par les pluviollessivats et les dépôts atmosphériques humides) pour la simulation à l'équilibre (forçage hydrologique P) et les simulations hors équilibre « impacts » avec des forçages hydrologiques plus humides (1.05P, 1.1P, 1.2P et 1.5P). Les simulations sont réalisées avec un pK des smectites à -6.3.

VII] Résumé - Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier, pour la première fois, l'impact d'une perturbation climatique sur un système d'altération initialement à l'équilibre, par le biais d'une modification temporaire du forçage hydrologique. Les résultats montrent que les conséquences d'une modification du climat sont plus importantes sur un système hors équilibre (régime transitoire), que pour un système à l'équilibre, alors que le même forçage hydrologique est utilisé. Par exemple, le flux d'altération de la silice avec le forçage hydrologique 1.05P (augmentation de 5% de la pluviométrie) à l'équilibre est 8% supérieur à celui de la simulation de référence (forçage climatique P), c'est-à-dire si le système a eu le temps de s'équilibrer complètement avec ce nouveau climat. En revanche, pour la simulation hors équilibre avec un forçage climatique 1.05P, le flux d'altération de silice est supérieur de 28% à celui de la simulation de référence. Cette hausse est due à deux phénomènes : (1) Les réservoirs sont vidangés par la hausse du drainage. (2) Parallèlement, l'effet de dilution entraîne une augmentation des flux d'altération des minéraux.

Ces états hors équilibre ne sont jamais pris en compte dans les études sur l'altération des bassins versants. Au regard des variations climatiques qui se produisent à Mule Hole, et de l'impact majeur que produit un changement de forçage hydrologique sur le système, on peut se demander si un véritable état d'équilibre existe ou si le système est en permanence hors équilibre.

En conséquence, la connaissance des conditions climatiques dans un passé proche sur le bassin versant apparaît cruciale pour comprendre les phénomènes actuels. A Mule Hole, seul un suivi sur le long terme des flux d'altération permettra de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse du « déséquilibre climatique » pour les trois années 2004 à 2006.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'améliorer la connaissance du rôle de la minéralogie et du climat sur les processus d'altération en milieu tropical par la modélisation géochimique du petit bassin versant expérimental de Mule Hole (Inde du Sud). La première partie du travail a consisté en l'étude des sols et de la roche du bassin versant. Les données produites servent à forcer le modèle géochimique WITCH. La seconde partie est l'étude grâce à la modélisation, des processus d'altération actuels et de leur sensibilité à différents paramètres minéralogiques et climatiques.

La question de la minéralogie a été abordée par l'étude du rôle sur les flux d'altération actuels du bassin versant (i) des minéraux primaires et secondaires (ii) des phases majeures, mineures (< 5% volumique) et accessoires (< 1% volumique). (iii) Les contributions de chaque minéral aux flux d'altération saisonniers ont également été modélisées. (iv) Finalement, un test de sensibilité dans lequel la composition minéralogique est rajeunie par les processus d'érosion physique est réalisé.

Le rôle du climat a été abordé par les aspects suivants : (i) la variabilité saisonnière et interannuelle des flux d'altération, (ii) un test de sensibilité à différents forçages hydrologiques couvrant une large gamme de précipitations et (iii) des tests de sensibilité où le bassin versant est « hors équilibre » par rapport au forçage hydrologique.

Les principales conclusions à tirer de ce travail sont :

- La modélisation des flux d'altération à l'échelle du bassin versant dépend fortement de l'acquisition des données minéralogiques, géochimiques et hydrologiques. La détermination de la nature (composition chimique, cristallinité ...) et la quantité des minéraux primaires ou secondaires à l'échelle du bassin versant est un point primordial mais critique, surtout quand il s'agit de phases mineures (< 5% massique) ou accessoires (< 1% massique).

Les flux d'altération de Si et Mg^{2+} calculés à l'échelle du bassin versant sont très sensibles au choix de la constante de solubilité des smectites et à leur abondance. Une teneur d'environ 4% volumique dans les sols rouges avec une constante de solubilité de $10^{7.5}$, caractéristiques de phases smectitiques mal cristallisées et riches en fer, permet de reproduire les flux mesurés sur le bassin.

Les résultats du modèle ainsi calibré montrent que la composition minéralogique (minéraux secondaires) actuelle des sols n'est plus à l'équilibre avec le climat. Les smectites s'altèrent et sont remplacées par de la kaolinite, dans les sols rouges et les sols noirs. Sur le bassin, les flux d'altération de Si sont principalement dus à la dissolution de ces smectites (75% de l'export de Si du bassin par la nappe et le ruisseau). L'altération des minéraux primaires ne produit que 15% du flux exporté, les 10% restant provenant de l'atmosphère (pluies et pluviolessivats dont la composition chimique est influencée par le recyclage biologique). Le flux d'altération du Ca^{2+} est principalement dû à la dissolution de la calcite présente dans le saprolite sous les sols rouges (50% des exports du bassin). Parmi les minéraux primaires, c'est l'altération des minéraux traces (apatite) et mineurs (épidote) qui produit du Ca^{2+} (6% des exportations).

L'importance des phases secondaires, présentes même en faible quantité, et des phases primaires accessoires ou mineures est donc soulignée. L'altération actuelle du bassin versant correspondrait donc à la déstabilisation de produits secondaires formés sous un climat différent, et non à l'altération de la roche mère sous le climat actuel.

- L'étude des flux d'altération saisonniers et annuels met en évidence le rôle de l'hydrologie. En effet, les flux maximum d'altération se produisent quand les teneurs en eau des réservoirs (sols et saprolites) sont maximales. C'est aussi à cette période que la précipitation de phases secondaires a lieu. En saison sèche, tous les processus sont atténués. A cause du temps de résidence des solutions dans les réservoirs, les flux d'altération maximum modélisés à l'échelle du bassin se produisent pendant la période sèche, quand la nappe est alimentée par les solutions des saprolites et exporte les éléments provenant de la dissolution des minéraux du bassin. Pour finir, les éléments libérés par l'altération n'ont pas la même origine minéralogique selon la saison. Plus un minéral est « altérable », plus sa contribution aux flux d'altération est importante en saison humide. Moins un minéral est « altérable », plus sa contribution est grande dans les flux d'altération en saison sèche. Par exemple, la dissolution de la calcite fournit la majeure partie du Ca^{2+} en saison humide, alors que c'est la dissolution des silicates primaires ou secondaires en saison sèche qui joue le rôle de contributeur principal au flux de Ca^{2+} .

La variabilité interannuelle des flux d'altération du Si semble être contrôlée au premier ordre par la variabilité des précipitations (et donc du drainage du bassin). En revanche, pour les flux d'altération des cations majeurs, il semblerait que ce soit la variabilité de la composition des solutions atmosphériques (dépôts atmosphériques humides et pluviolessivats) qui contrôle

principalement la variabilité des flux d'altération. Le drainage du bassin semblerait n'intervenir qu'au second rang.

- Les tests de sensibilité au climat (simulations à l'équilibre) indiquent que les flux d'altération répondraient de façon linéaire au drainage du bassin pour une hausse de la pluviométrie, mais pas pour un climat simulé plus aride que le climat actuel. La sensibilité des flux d'altération à la hausse du drainage modélisée reste néanmoins plus faible que celle attendue d'après les données de la littérature pour d'autres bassins versants tropicaux. Ce résultat est peut être la conséquence de l'absence d'érosion physique dans le modèle. Une hausse de pluviométrie s'accompagnerait d'une augmentation de l'érosion, qui favoriserait l'altération des minéraux primaires. Néanmoins, à Mule Hole, les flux d'altération modélisés viennent essentiellement de l'altération des phases secondaires et non des minéraux primaires. La réponse des flux d'altération exportés par un bassin versant dans lequel les processus d'altération sont contrôlés par la dissolution-précipitation de phases secondaires à une hausse de la pluviométrie est peut être inférieure à celle dans le cas où les minéraux primaires contrôlent les flux.

- Le test de sensibilité où la composition minéralogique du bassin est 'rajeunie' montre que, dans les conditions climatiques actuelles, le bassin versant n'est pas suffisamment drainé pour produire des flux d'altération supérieurs à ceux mesurés. Quand la quantité de minéraux primaires altérables est forte, les solutions deviennent très concentrées et de grandes quantités de phases secondaires précipitent. Les éléments libérés par l'altération des minéraux primaires restent dans le bassin. Avec la minéralogie actuelle, les solutions se concentrent moins par l'altération, le drainage est suffisant pour évacuer ces solutions du bassin avant que les éléments ne soient piégés par la précipitation.

- La sensibilité au forçage climatique des flux d'altération modélisés « hors équilibre » est toujours supérieure à celle des tests de sensibilité au climat modélisés à l'équilibre. Les trois années précédant les années étudiées à Mule Hole ont été particulièrement sèches (en moyenne 700mm/an alors que la moyenne des 25 dernières années est de 1100 mm/an). La période étudiée peut donc être considérée comme une situation « hors équilibre ». Mais modéliser une situation « hors équilibre » présente deux questions majeures : (i) Quel est l'état d'équilibre du système ? (ii) Quelle est l'intensité du déséquilibre à appliquer ? Dans la phase de calibrage du modèle, la solubilité des smectites a été choisie pour reproduire les flux

d'altération mesurés de silice. Mais alors, il y a trop de silice en solution pour altérer l'albite. Le flux d'altération modélisés de Na^+ est alors un ordre de grandeur inférieur à celui observé. Appliquer un déséquilibre au système par une hausse de la pluviométrie va conduire à une augmentation très importante des flux d'altération modélisés à l'équilibre. Une réduction modérée de la solubilité des smectites permet d'altérer l'albite. Les flux d'altération modélisés à l'équilibre sont donc inférieurs à ceux mesurés. Une simulation « hors équilibre » est proposée dans laquelle la pluviométrie est augmentée de 20% par rapport à la simulation à l'équilibre. Les résultats obtenus permettent de reproduire des flux d'altération des éléments majeurs de l'ordre de grandeur de ceux observés, y compris le Na^+ qui posait problème jusque là. Prendre en compte le passé climatique récent d'un bassin versant et un état « hors équilibre » du système apparaît alors primordial pour la compréhension des processus d'altération actuels.

Les directions futures pour compléter ce travail et améliorer la compréhension des processus concernent essentiellement la modélisation des cycles biogéochimiques :

- Les échanges d'éléments avec la biosphère, par l'absorption d'éléments par les racines et la décomposition de la matière organique (dégradation de la litière).
- L'étude de la dissolution des cendres (feu de biomasse) sur la chimie des solutions
- La dissolution des phytolithes.

Dans la première version de WITCH (GODDERIS ET AL., 2006), le modèle était couplé à un modèle numérique simulant la productivité de la forêt tempérée, ASPECT (RASSE et al., 2001). Ce modèle calcule l'hydrologie et le cycle du carbone sur le bassin versant, et était utilisé pour simuler la prise d'éléments par la biomasse en décomposition. ASPECT n'était pas adapté à Mule Hole et a été écarté. En première approche, il serait alors éventuellement possible d'utiliser des sorties de modèle de dynamique globale de la végétation comme LPJ (SITCH et al., 2003) sur la production primaire et la dégradation de la matière organique, pour forcer le cycle des nutriments dans WITCH.

La prise en compte de la dissolution des cendres et des phytolithes présentent différentes difficultés : (i) Quelle est la masse de cendres ou phytolithes sur le bassin ? (ii) Quelles sont leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques ? (iii) Quel temps de contact ont-ils avec les solutions ? (iv) Un modèle d'altération où la quantité de solide (les minéraux, ou ici les cendres et phytolithes) est considérée constante sur la durée de la simulation, est-il le mieux adapté à leur modélisation ? Un important travail de développement du modèle, mais avant tout un travail de compréhension et quantification des phénomènes sur le terrain serait

nécessaire. Pour cela, des études isotopiques (du Si notamment) pourraient certainement être utiles. Ces points font déjà l'objet de recherche sur le bassin versant de Mule Hole.

Les travaux réalisés dans cette thèse montrent également l'importance de la composition chimique des apports atmosphériques sur les flux d'altération. Leur caractérisation reste un enjeu primordial pour les études à venir. Pour finir, la sensibilité des flux d'altération aux modifications de climat semblent plus fortes à court terme (« hors équilibre ») qu'à long terme (« à l'équilibre »). Ces systèmes d'altération « hors équilibre » restent à explorer.

BIBLIOGRAPHIE

- AFES, 1995. Référentiel Pédologique 1995. D. Baize, M.C. Girard coord. INRA, Paris.
- Aghamiri, R. and Schwartzman, D. W., 2002. Weathering rates of bedrock by lichens: a mini watershed study. *Chemical Geology* **188**, 249-259.
- Akter, M. and Akagi, T., 2005. Effect of fine root contact on plant-induced weathering of basalt. *Soil Science and Plant Nutrition* **51**, 861-871.
- Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J. L., and Schott, J., 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 degrees C. *Chemical Geology* **151**, 199-214.
- Allen, R. G., Pruitt, W. O., Wright, J. L., Howell, T. A., Ventura, F., Snyder, R., Itenfisu, D., Steduto, P., Berengena, J., Yrisarry, J. B., Smith, M., Pereira, L. S., Raes, D., Perrier, A., Alves, I., Walter, I., and Elliott, R., 2006. A recommendation on standardized surface resistance for hourly calculation of reference ETo by the FAO56 Penman-Monteith method. *Agricultural Water Management* **81**, 1-22.
- Amiotte-Suchet, P. and Probst, J. L., 1993. Modeling of Atmospheric Co2 Consumption by Chemical-Weathering of Rocks - Application to the Garonne, Congo and Amazon Basins. *Chemical Geology* **107**, 205-210.
- Anderson, D. M., J.T., Overpeck, A.K., Gupta, 2002. Increase in the Asian southwest monsoon during the past four centuries *SCIENCE* **297** 3.
- Anderson, S. P. and Dietrich, W. E., 2001. Chemical weathering and runoff chemistry in a steep headwater catchment. *Hydrol. Process.* **15**, 1791-1815.
- Anderson, S. P., Dietrich, W. E., and Brimhall, G. H., 2002. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Geol. Soc. Am. Bull.* **114**, 1143-1158.
- Anderson, S. P., Dietrich, W. E., Montgomery, D. R., Torres, R., Conrad, M. E., and Loague, K., 1997a. Subsurface flow paths in a steep, unchanneled catchment. *Water Resour. Res.* **33**, 2637-2653.
- Anderson, S. P., Dietrich, W. E., Torres, R., Montgomery, D. R., and Loague, K., 1997b. Concentration-discharge relationships in runoff from a steep, unchanneled catchment. *Water Resour. Res.* **33**, 211-225.
- Anderson, S. P., Drever, J. I., Frost, C. D., and Holden, P., 2000. Chemical weathering in the foreland of a retreating glacier. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **64**, 1173-1189.
- Andrews, J. A. and Schlesinger, W. H., 2001. Soil CO2 dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO2 enrichment. *Global Biogeochemical Cycles* **15**, 149-162.
- Antweiler, R. C. and Drever, J. I., 1983. The Weathering of a Late Tertiary Volcanic Ash - Importance of Organic Solutes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **47**, 623-629.
- April, R., Newton, R., and Coles, L. T., 1986. Chemical-Weathering in 2 Adirondack Watersheds - Past and Present-Day Rates. *Geol. Soc. Am. Bull.* **97**, 1232-1238.
- Asano, Y., Ohte, N., and Uchida, T., 2004. Sources of weathering-derived solutes in two granitic catchments with contrasting forest growth. *Hydrol. Process.* **18**, 651-666.
- Asbury, C. E., McDowell, W. H., Trinidadpizarro, R., and Berrios, S., 1994. Solute Deposition from Cloud-Water to the Canopy of a Puerto-Rican Montane Forest. *Atmos. Environ.* **28**, 1773-1780.
- Aubert, D., Stille, P., and Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 387-406.

-
- Aumont, O., Orr, J. C., Monfray, P., Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., and Probst, J. L., 2001. Riverine-driven interhemispheric transport of carbon. *Global Biogeochemical Cycles* **15**, 393-405.
- Baize, D., 2004. *Petit Lexique de Pédologie*. INRA Editions.
- Balogh-Brunstad, Z., Keller, C. K., Bormann, B. T., O'Brien, R., Wang, D., and Hawley, G., 2008a. Chemical weathering and chemical denudation dynamics through ecosystem development and disturbance. *Global Biogeochemical Cycles* **22**.
- Balogh-Brunstad, Z., Keller, C. K., Gill, R. A., Bormann, B. T., and Li, C. Y., 2008b. The effect of bacteria and fungi on chemical weathering and chemical denudation fluxes in pine growth experiments. *Biogeochemistry* **88**, 153-167.
- Banwart, S. A., Berg, A., and Beerling, D. J., 2009. Process-based modeling of silicate mineral weathering responses to increasing atmospheric CO₂ and climate change. *Global Biogeochemical Cycles* **23**.
- Barbiero, L., Kumar, M. S. M., Violette, A., Oliva, P., Braun, J. J., Kumar, C., Furian, S., Babic, M., Riotte, J., and Valles, V., 2010. Ferrololysis induced soil transformation by natural drainage in Vertisols of sub-humid South India. *Geoderma* **156**, 173-188.
- Barbiero, L., Parate, H. R., Descloitres, M., Bost, A., Furian, S., Mohan Kumar, M. S., Kumar, C., and Braun, J.-J., 2007. Using a structural approach to identify relationships between soil and erosion in a semi-humid forested area, South India. *CATENA* **70**, 313-329.
- Bautista-Cruz, A. and del Castillo, R. F., 2005. Soil changes during secondary succession in a tropical montane cloud forest area. *Soil Science Society of America Journal* **69**, 906-914.
- Bern, C. R., Townsend, A. R., and Farmer, G. L., 2005. Unexpected dominance of parent-material strontium in a tropical forest on highly weathered soils. *Ecology* **86**, 626-632.
- Berner, E. K. and Berner, R. A., 1987. *The global water cycle. Geochemistry and environment*. Printice-Hall, Inc. United States.
- Berner, R. A., 1992. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3225-3231.
- Berner, R. A., 1994. 3geocarb-Ii - a Revised Model of Atmospheric Co₂ over Phanerozoic Time. *Am. J. Sci.* **294**, 56-91.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., and Garrels, R. M., 1983. The Carbonate-Silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon-Dioxide over the Past 100 Million Years. *Am. J. Sci.* **283**, 641-683.
- Bernstein, L., Bosch, P., Canziani, O., Chen, Z., Davidson, O., Hare, W., Huq, S., Karoly, D., Kattsov, V., Kundzewicz, Z., Liu, J., Lohmann, U., Manning, M., Matsuno, T., Menne, B., Metz, B., Mirza, M., Nicholls, N., Nurse, L., Rajendra, P., Palutikof, J., Parry, M., Qin, D., Ravindranath, N., Schneider, S., Sokona, Y., Solomon, S., Stott, P., Stouffer, R., Sugiyama, T., Swart, R., Tirpak, D., Vogel, C., and Yohe, G., 2007. *Intergovernmental Panel on Climate Change Fourth Assessment Report: Climate Change 2007: Synthesis report*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Bhatt, M. P., Masuzawa, T., Yamamoto, M., Sakai, A., and Fujita, K., 2000. Seasonal changes in dissolved chemical composition and flux of meltwater draining from Lirung Glacier in the Nepal Himalayas. In: Nakawo, M., Raymond, C. F., and Fountain, A. Eds.), *Debris-Covered Glaciers*. Int Assoc Hydrological Sciences, Wallingford.
- Bhatt, M. P. and McDowell, W. H., 2007. Controls on major solutes within the drainage network of a rapidly weathering tropical watershed. *Water Resour. Res.* **43**, 9.
- Bickle, M. J., Bunbury, J., Chapman, H. J., Harris, N. B., Fairchild, I. J., and Ahmad, T., 2003. Fluxes of Sr into the headwaters of the Ganges. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 2567-2584.

-
- Blum, A. E. and Stillings, L. L., 1995. Feldspar dissolution kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Blum, J. D., Gazis, C. A., Jacobson, A. D., and Chamberlain, C. P., 1998. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the high Himalayan crystalline series. *Geology* **26**, 411-414.
- Blum, J. D., Klaue, A., Nezat, C. A., Driscoll, C. T., Johnson, C. E., Siccama, T. G., Eagar, C., Fahey, T. J., and Likens, G. E., 2002. Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature* **417**, 729-731.
- Bluth, G. J. S. and Kump, L. R., 1994. Lithologic and Climatologic Controls of River Chemistry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 2341-2359.
- Bobba, A. G., Singh, V. P., Jeffries, D. S., and Bengtsson, L., 1997. Application of a watershed runoff model to north-east pond river, Newfoundland: To study water balance and hydrological characteristics owing to atmospheric change. *Hydrol. Process.* **11**, 1573-1593.
- Boeglin, J. L., Ndam, J. R., and Braun, J. J., 2003. Composition of the different reservoir waters in a tropical humid area: example of the Nsimi catchment (Southern Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **37**, 103-110.
- Boeglin, J. L. and Probst, J. L., 1998. Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger basin. *Chemical Geology* **148**, 137-156.
- Bormann, B. T., Wang, D., Bormann, F. H., Benoit, G., April, R., and Snyder, M. C., 1998. Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem. *Biogeochemistry* **43**, 129-155.
- Bourgeon, G., 1992. *Les sols rouges de l'Inde péninsulaire méridionale. Pédogenèse fersiallitique sur socle cristallin en milieu tropical*. Institut français de Pondichéry.
- Bourgeon, G. and Gunnell, Y., 1998. Role of tectonic regime and denudation in continental-scale distribution and properties of tropical soils. *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* **326**, 167-172.
- Bourgeon, G. and Larque, P., 1992. Salient Features of the Gneissic Grus Formation in a Carbonated-Confined Environment of the South-Western Part of the Mysore Plateau (India). *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii* **314**, 299-304.
- Brady, P. V., 1991. The Effect of Silicate Weathering on Global Temperature and Atmospheric Co₂. *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **96**, 18101-18106.
- Brady, P. V. and Carroll, S. A., 1994. Direct Effects of Co₂ and Temperature on Silicate Weathering - Possible Implications for Climate Control. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 1853-1856.
- Brady, P. V., Dorn, R. I., Brazel, A. J., Clark, J., Moore, R. B., and Glidewell, T., 1999. Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3293-3300.
- Brantley, S. L., Kubicki, J. D., and White, A. F., 2008. *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer.
- Braun, J.-J., Desclotres, M., Riotte, J., Fleury, S., Barbiéro, L., Boeglin, J.-L., Violette, A., Lacarce, E., Ruiz, L., Sekhar, M., Mohan Kumar, M. S., Subramanian, S., and Dupré, B., 2009. Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 935-961.
- Braun, J. J., Dupre, B., Viers, J., Ngoupayou, J. R. N., Bedimo, J. P. B., Sigha-Nkamdjou, L., Freyrier, R., Robain, H., Nyeck, B., Bodin, J., Oliva, P., Boeglin, J. L., Stemmler, S., and Berthelin, J., 2002. Biogeohydrodynamic in the forested humid tropical

-
- environment: the case study of the Nsimi small experimental watershed (south Cameroon). *Bulletin De La Societe Geologique De France* **173**, 347-357.
- Braun, J. J., Ngoupayou, J. R. N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo, J. P. B., Boeglin, J. L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L. S., Rouiller, J., and Muller, J. P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 357-387.
- Brimhall, G. H. and Dietrich, W. E., 1987. Constitutive Mass Balance Relations between Chemical-Composition, Volume, Density, Porosity, and Strain in Metasomatic Hydrochemical Systems - Results on Weathering and Pedogenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**, 567-587.
- Brimhall, G. H., Lewis, C. J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., and Warin, O., 1991. Quantitative Geochemical Approach to Pedogenesis - Importance of Parent Material Reduction, Volumetric Expansion, and Eolian Influx in Lateritization. *Geoderma* **51**, 51-91.
- Bronger, A., Wichmann, P., and Enslin, J., 2000. Over-estimation of efficiency of weathering in tropical "Red Soils": its importance for geocological problems. *CATENA* **41**, 181-197.
- Bruijnzeel, L. A., 1991. Nutrient Input Output Budgets of Tropical Forest Ecosystems - a Review. *Journal of Tropical Ecology* **7**, 1-24.
- Bruijnzeel, L. A., 2004. Hydrological functions of tropical forests: not seeing the soil for the trees? *Agriculture Ecosystems & Environment* **104**, 185-228.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Bryson, R. A. and Swain, A. M., 1981. Holocene variations of monsoon rainfall in Rajasthan. *Quaternary Research* **16**, 135-145.
- Buss, H. L., Bruns, M. A., Schultz, M. J., Moore, J., Mathur, C. F., and Brantley, S. L., 2005. The coupling of biological iron cycling and mineral weathering during saprolite formation, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geobiology* **3**, 247-260.
- Buss, H. L., Sak, P. B., Webb, S. M., and Brantley, S. L., 2008. Weathering of the Rio Blanco quartz diorite, Luquillo Mountains, Puerto Rico: Coupling oxidation, dissolution, and fracturing. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 4488-4507.
- Campbell, J. L., Rustad, L. E., Boyer, E. W., Christopher, S. F., Driscoll, C. T., Fernandez, I. J., Groffman, P. M., Houle, D., Kiebusch, J., Magill, A. H., Mitchell, M. J., and Ollinger, S. V., 2009. Consequences of climate change for biogeochemical cycling in forests of northeastern North America. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere* **39**, 264-284.
- Caner, L. and Bourgeon, G., 2001. Sur les possibilites de reconstitution paleo-environnementale offertes par les andosols des hautes terres tropicales. Exemple des Nilgiri (Inde du Sud) On the possibilities of palaeoenvironmental reconstitution offered by tropical highland andisols. Example of Nilgiri andisols (South India). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **333**, 725-731.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., and Chadwick, O. A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* **82**, 197-225.
- Castet, S., Dandurand, J.-L., Schott, J., and Gout, R., 1993. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4869-4884.
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A. D., Pierret, M. C., Viville, D., Bagard, M. L., and Stille, P., 2009. The impact of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small,

-
- forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 2215-2228.
- Chadwick, B., Vasudev, V. N., and Hegde, G. V., 1997. The Dharwar craton, southern India, and its Late Archaean plate tectonic setting: current interpretations and controversies. *Proc. Indian Acad. Sci.-Earth Planet. Sci* **106**, 249-258.
- Chadwick, B., Vasudev, V. N., and Hegde, G. V., 2000. The Dharwar craton, southern India, interpreted as the result of Late Archaean oblique convergence. *Precambrian Res.* **99**, 91-111.
- Chadwick, O. A., Derry, L. A., Bern, C. R., and Vitousek, P. M., 2009. Changing sources of strontium to soils and ecosystems across the Hawaiian Islands. *Chemical Geology* **267**, 64-76.
- Chairat, C., 2005. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques : Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Chakrapani, G. J., Saini, R. K., and Yadav, S. K., 2009. Chemical weathering rates in the Alaknanda-Bhagirathi river basins in Himalayas, India. *Journal of Asian Earth Sciences* **34**, 347-362.
- Chandrajith, R., Koralegedara, N., Ranawana, K. B., Tobschall, H. J., and Dissanayake, C. B., 2009. Major and trace elements in plants and soils in Horton Plains National Park, Sri Lanka: an approach to explain forest die back. *Environ. Geol.* **57**, 17-28.
- Chaudhuri, S., Clauer, N., and Semhi, K., 2007. Plant decay as a major control of river dissolved potassium: A first estimate. *Chemical Geology* **243**, 178-190.
- Chou, L. and Wollast, R., 1984. Study of the Weathering of Albite at Room-Temperature and Pressure with a Fluidized-Bed Reactor. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **48**, 2205-2217.
- Clark, P. U., Archer, D., Pollard, D., Blum, J. D., Rial, J. A., Brovkin, V., Mix, A. C., Pisias, N. G., and Roy, M., 2006. The middle Pleistocene transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric PCO₂. *Quaternary Science Reviews* **25**, 3150-3184.
- Clow, D. W. and Drever, J. I., 1996. Weathering rates as a function of flow through an alpine soil. *Chemical Geology* **132**, 131-141.
- Clow, D. W. and Mast, M. A., 2010. Mechanisms for chemostatic behavior in catchments: Implications for CO₂ consumption by mineral weathering. *Chemical Geology* **269**, 40-51.
- Clow, D. W., Mast, M. A., Bullen, T. D., and Turk, J. T., 1997. Strontium 87 strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resour. Res.* **33**, 1335-1351.
- Cochran, M. F. and Berner, R. A., 1996. Promotion of chemical weathering by higher plants: Field observations on Hawaiian basalts. *Chemical Geology* **132**, 71-77.
- Coulombe, C. E., Dixon, J. B., and Wilding, L. P., 1996. Mineralogy and Chemistry of Vertisols. In: Ahmad, N. and Mermut, A. R. Eds.), *Vertisols and Technologies for their management*. Elsevier Science B.V.
- Dalai, T. K., Bhattacharya, S. K., and Krishnaswami, S., 2002a. Stable isotopes in the source waters of the Yamuna and its tributaries: seasonal and altitudinal variations and relation to major cations. *Hydrol. Process.* **16**, 3345-3364.
- Dalai, T. K., Krishnaswami, S., and Sarin, M. M., 2002b. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: Chemical weathering, its temperature dependence and CO₂ consumption in the Himalaya. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 3397-3416.

-
- Das, A., Krishnaswami, S., Sarin, M. M., and Pande, K., 2005. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 2067-2084.
- Dessert, C., Dupre, B., Francois, L. M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G., and Bajpai, S., 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the Sr-87/Sr-86 ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **188**, 459-474.
- Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L. M., and Allegre, C. J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* **202**, 257-273.
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Wyns, R., Marechal, J. C., and Krishnamurthy, N. S., 2006. A generalized 3-D geological and hydrogeological conceptual model of granite aquifers controlled by single or multiphase weathering. *Journal of Hydrology* **330**, 260-284.
- Dhar, S. and Mazumdar, A., 2009. Hydrological modelling of the Kangsabati river under changed climate scenario: case study in India. *Hydrol. Process.* **23**, 2394-2406.
- Donnadieu, Y., Godderis, Y., Pierrehumbert, R., Dromart, G., Fluteau, F., and Jacob, R., 2006a. A GEOCLIM simulation of climatic and biogeochemical consequences of Pangea breakup. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, 21.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R., and Fluteau, F., 2006b. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate. *Earth and Planetary Science Letters* **248**, 426-437.
- Douglas, T. A., 2006. Seasonality of bedrock weathering chemistry and CO₂ consumption in a small watershed, the White River, Vermont. *Chemical Geology* **231**, 236-251.
- Douglas, T. A., Chamberlain, C. P., and Blum, J. D., 2002. Land use and geologic controls on the major elemental and isotopic (δ N-15 and Sr-87/Sr-86) geochemistry of the Connecticut River watershed, USA. *Chemical Geology* **189**, 19-34.
- Dove, P. M., 1994. The Dissolution Kinetics of Quartz in Sodium-Chloride Solutions at 25-Degrees-C to 300-Degrees-C. *Am. J. Sci.* **294**, 665-712.
- Drever, J. I., 1994. The Effect of Land Plants on Weathering Rates of Silicate Minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 2325-2332.
- Drever, J. I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
- Drever, J. I. and Clow, D. W., 1995. Weathering rates in catchments, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Drever, J. I. and Hurcomb, D. R., 1986. Neutralization of Atmospheric Acidity by Chemical-Weathering in an Alpine Drainage-Basin in the North Cascade Mountains. *Geology* **14**, 221-224.
- Drever, J. I. and Stillings, L. L., 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **120**, 167-181.
- Drever, J. I. and Zobrist, J., 1992. Chemical-Weathering of Silicate Rocks as a Function of Elevation in the Southern Swiss Alps. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**, 3209-3216.
- Driese, S. G., Nordt, L. C., Lynn, W. C., Stiles, C. A., Mora, C. I., and Wilding, L. P., 2005. Distinguishing climate in the soil record using chemical trends in a vertisol climosequence from the Texas Coast Prairie, and application to interpreting paleozoic paleosols in the Appalachian basin, USA. *J. Sediment. Res.* **75**, 339-349.
- Dunne, T., 1978. Rates of chemical denudation of silicate rocks in tropical catchments. *Nature* **274**, 244-246.

-
- Dupre, B., Dessert, C., Oliva, P., Godderis, Y., Viers, J., Francois, L., Millot, R., and Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geosciences* **335**, 1141-1160.
- Dupre, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., and Allegre, C. J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**, 1301-1321.
- Durand, N., Ahmad, S. M., Hamelin, B., Gunnell, Y., and Curmi, P., 2006a. Origin of Ca in South Indian calcretes developed on metamorphic rocks. *J. Geochem. Explor.* **88**, 275-278.
- Durand, N., Gunnell, Y., Curmi, P., and Ahmad, S. M., 2006b. Pathways of calcrete development on weathered silicate rocks in Tamil Nadu, India: Mineralogy, chemistry and paleoenvironmental implications. *Sedimentary Geology* **192**, 1-18.
- Durand, N., Gunnell, Y., Curmi, P., and Ahmad, S. M., 2007. Pedogenic carbonates on Precambrian silicate rocks in South India: Origin an paleoclimatic significance. *Quaternary International* **162**, 35-49.
- Ebelmen, J., 1845. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de famille des silicates. *Ann. Mines* **7**, 3-66.
- Edmond, J. M., Palmer, M. R., Measures, C. I., Brown, E. T., and Huh, Y., 1996. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**, 2949-2976.
- Edmond, J. M., Palmer, M. R., Measures, C. I., Grant, B., and Stallard, R. F., 1995. The Fluvial Geochemistry and Denudation Rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**, 3301-3325.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., and Fitze, P., 2003. Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). *Geoderma* **111**, 99-121.
- Elsinger, E. and Peaver, D., 1988. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. . Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Emeis, K.-C., Anderson, D. M., Doose, H., Kroon, D., and Schulz-Bull, D., 1995. Sea-Surface Temperatures and the History of Monsoon Upwelling in the Northwest Arabian Sea during the Last 500,000 Years. *Quaternary Research* **43**, 355-361.
- Eyring, H., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* **3**, 107-115.
- FAO-ISRIC-ISSS, 1998. World Reference Base for Soil Resources Report 84. FAO, Rome.
- Ferrier, K. L. and Kirchner, J. W., 2008. Effects of physical erosion on chemical denudation rates: A numerical modeling study of soil-mantled hillslopes. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 591-599.
- Findlater, J., 1974. The low-level cross-equatorial air current of the western Indian Ocean during the Northern Summer. *Weather* **29**, 411-416.
- Fletcher, R. C., Buss, H. L., and Brantley, S. L., 2006. A spheroidal weathering model coupling porewater chemistry to soil thicknesses during steady-state denudation. *Earth and Planetary Science Letters* **244**, 444-457.
- France-Lanord, C. and Derry, L. A., 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalaya erosion. *Nature* **390**, 65-67.
- France-Lanord, C., Evans, M., Hurtrez, J. E., and Riotte, J., 2003. Annual dissolved fluxes from Central Nepal rivers: budget of chemical erosion in the Himalayas. *C. R. Geosci.* **335**, 1131-1140.
- Francois, L. M. and Godderis, Y., 1998. Isotopic constraints on the Cenozoic evolution of the carbon cycle. *Chemical Geology* **145**, 177-212.

-
- Francois, L. M. and Walker, J. C. G., 1992. Modeling the Phanerozoic Carbon-Cycle and Climate - Constraints from the Sr-87-Sr-86 Isotopic Ratio of Seawater. *Am. J. Sci.* **292**, 81-135.
- Frogner, P. and Schweda, P., 1998. Hornblende dissolution kinetics at 25 degrees C. *Chemical Geology*, 169-179.
- Furrer, G., Westall, J., and Sollins, P., 1989. The Study of Soil Chemistry through Quasi-Steady-State Models .1. Mathematical Definition of Model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**, 595-601.
- Gabet, E. J. and Mudd, S. M., 2009. A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151-154.
- Gaillardet, J., Dupre, B., and Allegre, C. J., 1995. A Global Geochemical Mass Budget Applied to the Congo Basin Rivers - Erosion Rates and Continental-Crust Composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**, 3469-3485.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C. J., and Negrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River basin. *Chemical Geology* **142**, 141-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., and Allègre, C. J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* **159**, 3-30.
- Galy, A. and France-Lanord, C., 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* **159**, 31-60.
- Galy, A., France-Lanord, C., and Derry, L. A., 1999. The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 1905-1925.
- Ganor, J., Lu, P., Zheng, Z. P., and Zhu, C., 2007. Bridging the gap between laboratory measurements and field estimations of silicate weathering using simple calculations. *Environ. Geol.* **53**, 599-610.
- Ganor, J., Roueff, E., Erel, Y., and Blum, J. D., 2005. The dissolution kinetics of a granite and its minerals - Implications for comparison between laboratory and field dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 607-621.
- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. W. W. Norton, New York.
- Gerard, F., Clement, A., Fritz, B., and Crovisier, J. L., 1996. Introduction of transport phenomena into the thermo-kinetic code KINDIS: The code KIRMAT. *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* **322**, 377-384.
- Ghosh, S., Luniya, V., and Gupta, A., 2009. Trend analysis of Indian summer monsoon rainfall at different spatial scales. *Atmos. Sci. Lett.* **10**, 285-290.
- Gislason, S. R., Arnorsson, S., and Armannsson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: Effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Am. J. Sci.* **296**, 837-907.
- Gislason, S. R., Oelkers, E. H., Eiriksdottir, E. S., Kardjilov, M. I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., and Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **277**, 213-222.
- Godderis, Y. and Francois, L. M., 1996. Balancing the Cenozoic carbon and alkalinity cycles: Constraints from isotopic records. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 3743-3746.
- Godderis, Y., Francois, L. M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., and Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 1128-1147.
- Goddéris, Y., Roelandt, C., Schott, J., Pierret, M. C., and Francois, L. M., 2009. Towards an Integrated Model of Weathering, Climate, and Biospheric Processes. In: Oelkers, E. H.

-
- and Schott, J. Eds.), *Thermodynamics and Kinetics of water-rock interaction*. Mineralogical Soc Amer.
- Godsey, S. E., Kirchner, J. W., and Clow, D. W., 2009. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrol. Process.* **23**, 1844-1864.
- Goldich, S. S., 1938. A study in rock-weathering. *J. Geol.* **46**, 17-58.
- Goldsmith, S. T., Carey, A. E., Lyons, W. B., and Hicks, D. M., 2008. Geochemical fluxes and weathering of volcanic terrains on high standing islands: Taranaki and Manawatu-Wanganui regions of New Zealand. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 2248-2267.
- Golubev, S. V., Pokrovsky, O. S., and Schott, J., 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C. *Chemical Geology* **217**, 227-238.
- Goswami, B. N., Venugopal, V., Sengupta, D., Madhusoodanan, M. S., and Xavier, P. K., 2006. Increasing trend of extreme rain events over India in a warming environment. *Science* **314**, 1442-1445.
- Green, E. G., Dietrich, W. E., and Banfield, J. F., 2006. Quantification of chemical weathering rates across an actively eroding hillslope. *Earth and Planetary Science Letters* **242**, 155-169.
- Guidry, M. W. and Mackenzie, F. T., 2003. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 2949-2963.
- Gunnell, Y., 1998. The interaction between geological structure and global tectonics in multistoreyed landscape development: a denudation chronology of the South Indian shield. *Basin Res.* **10**, 281-310.
- Gunnell, Y., 2000. The characterization of steady state in Earth surface systems: findings from the gradient modelling of an Indian climosequence. *Geomorphology* **35**, 11-20.
- Gunnell, Y. and Bourgeon, G., 1997. Soils and climatic geomorphology on the Karnataka plateau, peninsular India. *CATENA* **29**, 239-262.
- Gunnell, Y., Braucher, R., Bourles, D., and Andre, G., 2007. Quantitative and qualitative insights into bedrock landform erosion on the South Indian craton using cosmogenic nuclides and apatite fission tracks. *Geol. Soc. Am. Bull.* **119**, 576-585.
- Gupta, A. K., Anderson, D. M., and Overpeck, J. T., 2003. Abrupt changes in the Asian southwest monsoon during the Holocene and their links to the North Atlantic Ocean. *Nature* **421**, 354-357.
- Hartman, M. D., Baron, J. S., and Ojima, D. S., 2007. Application of a coupled ecosystem-chemical equilibrium model, DayCent-Chem, to stream and soil chemistry in a Rocky Mountain watershed. *Ecol. Model.* **200**, 493-510.
- Hasnain, S. I. and Thayyen, R. J., 1999. Controls on the major-ion chemistry of the Dokriani glacier meltwaters, Ganga basin, Garhwal Himalaya, India. *J. Glaciol.* **45**, 87-92.
- Hausrath, E. M., Neaman, A., and Brantley, S. L., 2009. Elemental Release Rates from Dissolving Basalt and Granite with and without Organic Ligands. *Am. J. Sci.* **309**, 633-660.
- Haynes, R. J., 1990. Active Ion Uptake and Maintenance of Cation-Anion Balance - a Critical-Examination of Their Role in Regulating Rhizosphere Ph. *Plant Soil* **126**, 247-264.
- Heiaz, M. I. and Moglen, G. E., 2007. Regression-based approach to low flow prediction in the Maryland Piedmont region under joint climate and land use change. *Hydrol. Process.* **21**, 1793-1801.

-
- Hilley, G. E., Chamberlain, C. P., Moon, S., Porder, S., and Willett, S. D., 2010. Competition between erosion and reaction kinetics in controlling silicate-weathering rates. *Earth and Planetary Science Letters* **293**, 191-199.
- Hinsinger, P., Barros, O. N. F., Benedetti, M. F., Noack, Y., and Callot, G., 2001. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**, 137-152.
- Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C. X., and Jaillard, B., 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant Soil* **248**, 43-59.
- Holmqvist, J., 2001. Modelling chemical weathering in different scales. PhD thesis, Lund University, Lund.
- Horton, T. W., Chamberlain, C. P., Fantle, M., and Blum, J. D., 1999. Chemical weathering and lithologic controls of water chemistry in a high-elevation river system: Clark's Fork of the Yellowstone River, Wyoming and Montana. *Water Resour. Res.* **35**, 1643-1655.
- Jacobson, A. D. and Blum, J. D., 2000. Ca/Sr and Sr-87/Sr-86 geochemistry of disseminated calcite in Himalayan silicate rocks from Nanga Parbat: Influence on river-water chemistry. *Geology* **28**, 463-466.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 13-27.
- Jennings, E., Allott, N., Pierson, D. C., Schneiderman, E. M., Lenihan, D., Samuelsson, P., and Taylor, D., 2009. Impacts of climate change on phosphorus loading from a grassland catchment: Implications for future management. *Water Research* **43**, 4316-4326.
- Jha, P. K., Tiwari, J., Singh, U. K., Kumar, M., and Subramanian, V., 2009. Chemical weathering and associated CO₂ consumption in the Godavari river basin, India. *Chemical Geology* **264**, 364-374.
- Jobbagy, E. G. and Jackson, R. B., 2001. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* **53**, 51-77.
- Juyal, N., Chamyal, L. S., Bhandari, S., Bhushan, R., and Singhvi, A. K., 2006. Continental record of the southwest monsoon during the last 130 ka: evidence from the southern margin of the Thar Desert, India. *Quaternary Science Reviews* **25**, 2632-2650.
- Jyrkama, M. I. and Sykes, J. F., 2007. The impact of climate change on spatially varying groundwater recharge in the grand river watershed (Ontario). *Journal of Hydrology* **338**, 237-250.
- Karim, A. and Veizer, J., 2000. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chemical Geology* **170**, 153-177.
- Kelly, E. F., Chadwick, O. A., and Hilinski, T. E., 1998. The effect of plants on mineral weathering. *Biogeochemistry* **42**, 21-53.
- Kennedy, M. J., Chadwick, O. A., Vitousek, P. M., Derry, L. A., and Hendricks, D. M., 1998. Changing sources of base cations during ecosystem development, Hawaiian Islands. *Geology* **26**, 1015-1018.
- Kerrick, D. M., 2001. Present and past nonanthropogenic CO₂ degassing from the solid Earth. *Rev. Geophys.* **39**, 565-585.
- Khvorostyanov, D. V., Ciais, P., Krinner, G., Zimov, S. A., Corradi, C., and Guggenberger, G., 2008. Vulnerability of permafrost carbon to global warming. Part II: sensitivity of

-
- permafrost carbon stock to global warming. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* **60**, 265-275.
- Kram, P., Hruska, J., Wenner, B. S., Driscoll, C. T., and Johnson, C. E., 1997. The biogeochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech Republic. *Biogeochemistry* **37**, 173-202.
- Krishnaswami, S., Trivedi, J. R., Sarin, M. M., Ramesh, R., and Sharma, K. K., 1992. Strontium Isotopes and Rubidium in the Ganga Brahmaputra River System - Weathering in the Himalaya, Fluxes to the Bay of Bengal and Contributions to the Evolution of Oceanic Sr-87/Sr-86. *Earth and Planetary Science Letters* **109**, 243-253.
- Kump, L. R., Brantley, S. L., and Arthur, M. A., 2000. Chemical, weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **28**, 611-667.
- Labat, D., Godderis, Y., Probst, J. L., and Guyot, J. L., 2004. Evidence for global runoff increase related to climate warming. *Adv. Water Resour.* **27**, 631-642.
- Lacarce, E., 2006. Evolution structurale, minéralogique et géochimique d'une séquence Vertisol Alfisol. Etude dans la zone de transition climatique du sud de l'Inde sur socle Archéen. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Lambers, H., Mougel, C., Jaillard, B., and Hinsinger, P., 2009. Plant-microbe-soil interactions in the rhizosphere: an evolutionary perspective. *Plant Soil* **321**, 83-115.
- Lasaga, A. C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Lecomte, K. L., Pasquini, A. I., and Depetris, P. J., 2005. Mineral weathering in a semiarid mountain river: Its assessment through PHREEQC inverse modeling. *Aquat. Geochem.* **11**, 173-194.
- Likens, G. E., Driscoll, C. T., Buso, D. C., Siccama, T. G., Johnson, C. E., Lovett, G. M., Ryan, D. F., Fahey, T., and Reiners, W. A., 1994. The Biogeochemistry of Potassium at Hubbard Brook. *Biogeochemistry* **25**, 61-125.
- Liu, Z. and Zhao, J., 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ. Geol.* **39**, 1053-1058.
- Louvat, P. and Allegre, C. J., 1997. Present denudation rates on the island of Reunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**, 3645-3669.
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: Importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **29**, 135-163.
- Ludwig, W. and Probst, J. L., 1998. River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *Am. J. Sci.* **298**, 265-295.
- Lyons, W. B., Carey, A. E., Hicks, D. M., and Nezat, C. A., 2005. Chemical weathering in high-sediment-yielding watersheds, New Zealand. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface* **110**, 11.
- Made, B., Clément, A., and Fritz, B., 1994. Modeling mineral/solution interactions: the thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers and Geosciences* **20**, 1347-1363.
- Maher, K., 2010. The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters* **294**, 101-110.
- Maher, K., Steefel, C. I., White, A. F., and Stonestrom, D. A., 2009. The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 2804-2831.

-
- Maréchal, J.-C., Varma, M. R. R., Riotte, J., Vouillamoz, J.-M., Kumar, M. S. M., Ruiz, L., Sekhar, M., and Braun, J.-J., 2009. Indirect and direct recharges in a tropical forested watershed: Mule Hole, India. *Journal of Hydrology* **364**, 272-284.
- Maréchal, J. C., Dewandel, B., Ahmed, S., Galeazzi, L., and Zaidi, F. K., 2006. Combined estimation of specific yield and natural recharge in a semi-arid groundwater basin with irrigated agriculture. *Journal of Hydrology* **329**, 281-293.
- Maréchal, J. C., Dewandel, B., and Subrahmanyam, K., 2004. Use of hydraulic tests at different scales to characterize fracture network properties in the weathered-fractured layer of a hard rock aquifer. *Water Resour. Res.* **40**, 17.
- Markewitz, D., Davidson, E. A., Figueiredo, R. D. O., Victoria, R. L., and Krusche, A. V., 2001. Control of cation concentrations in stream waters by surface soil processes in an Amazonian watershed. *Nature* **410**, 802-805.
- Mast, M. A. and Drever, J. I., 1987. The Effect of Oxalate on the Dissolution Rates of Oligoclase and Tremolite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**, 2559-2568.
- Mast, M. A., Drever, J. I., and Baron, J., 1990. Chemical-Weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky-Mountain-National-Park, Colorado. *Water Resour. Res.* **26**, 2971-2978.
- May, H. M., Kinniburgh, D. G., Helmke, P. A., and Jackson, M. L., 1986. Aqueous Dissolution, Solubilities and Thermodynamic Stabilities of Common Aluminosilicate Clay-Minerals - Kaolinite and Smectites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **50**, 1667-1677.
- Mayer, K. U., Frind, E. O., and Blowes, D. W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* **38**, 21.
- McDowell, W. H. and Asbury, C. E., 1994. Export of Carbon, Nitrogen, and Major Ions from 3 Tropical Montane Watersheds. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 111-125.
- Meissner, B., Deters, P., Srikantappa, C., and Kohler, H., 2002. Geochronological evolution of the Moyar, Bhavani and Palghat shear zones of southern India: implications for east Gondwana correlations. *Precambrian Res.* **114**, 149-175.
- Metz, V., Amram, K., and Ganor, J., 2005. Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1755-1772.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol. Bull.* **39**, 3-77.
- Meybeck, M., 1987. Global Chemical-Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads. *Am. J. Sci.* **287**, 401-428.
- Meyer, H., Strauss, H., and Hetzel, R., 2009. The role of supergene sulphuric acid during weathering in small river catchments in low mountain ranges of Central Europe: Implications for calculating the atmospheric CO₂ budget. *Chemical Geology* **268**, 41-51.
- Milliman, J. D. and Meade, R. H., 1983. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. *J. Geol.* **91**, 1-21.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupre, B., and Allegre, C. J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters* **196**, 83-98.
- Mirabella, A. and Egli, M., 2003. Structural transformations of clay minerals in soils of a climosequence in an Italian Alpine environment. *Clay Clay Min.* **51**, 264-278.
- Mitchell, T. D. and Jones, P. D., 2005. An improved method of constructing a database of monthly climate observations and associated high-resolution grids. *Int. J. Climatol.* **25**, 693-712.

-
- Mohseni, O. and Stefan, H. G., 2001. Water budgets of two watersheds in different climatic zones under projected climate warming. *Climatic Change* **49**, 77-104.
- Montagne, D. and Cornu, S., 2010. Do we need to include soil evolution module in models for prediction of future climate change? *Climatic Change* **98**, 75-86.
- Montagne, D., Cornu, S., Le Forestier, L., and Cousin, I., 2009. Soil Drainage as an Active Agent of Recent Soil Evolution: A Review. *Pedosphere* **19**, 1-13.
- Mortatti, J. and Probst, J. L., 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology* **197**, 177-196.
- Moulton, K. L. and Berner, R. A., 1998. Quantification of the effect of plants on weathering: Studies in Iceland. *Geology* **26**, 895-898.
- Moulton, K. L., West, J., and Berner, R. A., 2000. Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am. J. Sci.* **300**, 539-570.
- Moyen, J. F., Martin, H., and Jayananda, M., 2001. Multi-element geochemical modelling of crust-mantle interactions during late-Archaean crustal growth: the Closepet granite (South India). *Precambrian Res.* **112**, 87-105.
- Muller-Wohlfeil, D. I., Burger, G., and Lahmer, W., 2000. Response of a river catchment to climatic change: Application of expanded downscaling to Northern Germany. *Climatic Change* **47**, 61-89.
- Murphy, S. F., Brantley, S. L., Blum, A. E., White, A. F., and Dong, H. L., 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**, 227-243.
- Nagy, K. L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Nahon, D., 1991. *Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering*. John Wiley & Sons, Inc.
- Naqvi, S. M. and Rogers, J. W., 1987. *Precambrian Geology of India*. Clarendon Press, Oxford University Press, New York.
- Negrel, P., Allegre, C. J., Dupre, B., and Lewin, E., 1993. Erosion Sources Determined by Inversion of Major and Trace-Element Ratios and Strontium Isotopic-Ratios in River Water - the Congo Basin Case. *Earth and Planetary Science Letters* **120**, 59-76.
- Nesbitt, H. W. and Markovics, G., 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**, 1653-1670.
- Nesbitt, H. W. and Young, G. M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites. *Nature* **299**, 715-717.
- New, M., Hulme, M., and Jones, P., 2000. Representing twentieth-century space-time climate variability. Part II: Development of 1901-96 monthly grids of terrestrial surface climate. *J. Clim.* **13**, 2217-2238.
- Nezat, C. A., Blum, J. D., and Driscoll, C. T., 2010. Patterns of Ca/Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variation before and after a whole watershed CaSiO₃ addition at the Hubbard Brook Experimental Forest, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 3129-3142.
- Nezat, C. A., Blum, J. D., Klaue, A., Johnson, C. E., and Siccama, T. G., 2004. Influence of landscape position and vegetation on long-term weathering rates at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, USA. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 3065-3078.
- Nordt, L. C. and Driese, S. G., 2010. A Modern Soil Characterization Approach to Reconstructing Physical and Chemical Properties of Paleo-Vertisols. *Am. J. Sci.* **310**, 37-64.

-
- Nunes, J. P., Seixas, J., and Pacheco, N. R., 2008. Vulnerability of water resources, vegetation productivity and soil erosion to climate change in Mediterranean watersheds. *Hydrol. Process.* **22**, 3115-3134.
- Oelkers, E. H., Schott, J., and Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2011-2024.
- Ohrui, K. and Mitchell, M. J., 1999. Hydrological flow paths controlling stream chemistry in Japanese forested watersheds. *Hydrol. Process.* **13**, 877-888.
- Oliva, P., Dupre, B., Martin, F., and Viers, J., 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibere, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2223-2243.
- Oliva, P., Viers, J., and Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology* **202**, 225-256.
- Oliva, P., Viers, J., Dupre, B., Fortune, J. P., Martin, F., Braun, J. J., Nahon, D., and Robain, H., 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoetele site, Cameroon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 4013-4035.
- Overpeck, J., Anderson, D., Trumbore, S., and Prell, W., 1996. The southwest Indian Monsoon over the last 18?000 years. *Climate Dynamics* **12**, 213-225.
- Paces, T., 1983. Rate Constants of Dissolution Derived from the Measurements of Mass Balance in Hydrological Catchments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **47**, 1855-1863.
- Paces, T., 1985. Sources of Acidification in Central-Europe Estimated from Elemental Budgets in Small Basins. *Nature* **315**, 31-36.
- Paces, T., 1986. Weathering Rates of Gneiss and Depletion of Exchangeable Cations in Soils under Environmental Acidification. *J. Geol. Soc.* **143**, 673-677.
- Pal, D. K., Bhattacharyya, T., Chandran, P., Ray, S. K., Satyavathi, P. L. A., Durge, S. L., Raja, P., and Maurya, U. K., 2009. Vertisols (cracking clay soils) in a climosequence of Peninsular India: Evidence for Holocene climate changes. *Quaternary International* **209**, 6-21.
- Pal, D. K., Deshpande, S. B., Venugopal, K. R., and Kalbande, A. R., 1989. Formation of Di- and trioctahedral smectite as evidence for paleoclimatic changes in Southern and Central Peninsular India. *Geoderma* **45**, 175-184.
- Palmer, M. R. and Edmond, J. M., 1992. Controls over the Strontium Isotope Composition of River Water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**, 2099-2111.
- Parker, A., 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geological Magazine* **107**, 501-504.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water resources investigations Report 99-4259. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Parton, W. J., Hartman, M., Ojima, D., and Schimel, D., 1997. DAYCENT and its land surface submodel: description and testing *Project for Intercomparison of Landsurface Parameterization Schemes Workshop (PILPS)*. Elsevier Science Bv, Melbourne, Australia.
- Pascal, J.-P., 1982. Bioclimates of the Western Ghats at 1/500000 (2 sheets). Trav. Sect. Sci. Tech. Inst. Fr. Pondichéry, h. sér. 17.
- Peel, M. C., 2009. Hydrology: catchment vegetation and runoff. *Prog. Phys. Geogr.* **33**, 837-844.

-
- Pelt, E., Chabaux, F., Innocent, C., Navarre-Sitchler, A. K., Sak, P. B., and Brantley, S. L., 2008. Uranium-thorium chronometry of weathering rinds: Rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **276**, 98-105.
- Perrin, A. S., Probst, A., and Probst, J. L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 3105-3123.
- Pett-Ridge, J. C., Derry, L. A., and Barrows, J. K., 2009a. Ca/Sr and Sr-87/Sr-86 ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology* **267**, 32-45.
- Pett-Ridge, J. C., Derry, L. A., and Kurtz, A. C., 2009b. Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical granitoid watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**, 25-43.
- Phillips, J. D., Turkington, A. V., and Marion, D. A., 2008. Weathering and vegetation effects in early stages of soil formation. *Catena* **72**, 21-28.
- Picouet, C., Dupre, B., Orange, D., and Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption. *Chemical Geology* **185**, 93-124.
- Pierson-Wickmann, A. C., Aquilina, L., Martin, C., Ruiz, L., Molenat, J., Jaffrezic, A., and Gascuel-Oudou, C., 2009. High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress. *Chemical Geology* **265**, 369-380.
- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., and Jordan, G., 2009. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 degrees C and 30 atm pCO₂. *Chemical Geology* **265**, 33-43.
- Porder, S., Hilley, G. E., and Chadwick, O. A., 2007. Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth and Planetary Science Letters* **258**, 414-427.
- Posch, M., Aherne, J., Forsius, M., Fronzek, S., and Veijalainen, N., 2008. Modelling the impacts of European emission and climate change scenarios on acid-sensitive catchments in Finland. *Hydrology and Earth System Sciences* **12**, 449-463.
- Poulson, S. R., Drever, J. I., and Stillings, L. L., 1997. Aqueous Si-oxalate complexing, oxalate adsorption onto quartz, and the effect of oxalate upon quartz dissolution rates. *Chemical Geology* **140**, 1-7.
- Prabhu, C. N., Shankar, R., Anupama, K., Taieb, M., Bonnefille, R., Vidal, L., and Prasad, S., 2004. A 200-ka pollen and oxygen-isotopic record from two sediment cores from the eastern Arabian Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **214**, 309-321.
- Prell, W. L. and Campo, E. V., 1986. Coherent response of Arabian Sea upwelling and pollen transport to late Quaternary monsoonal winds. *Nature* **323**, 526-528.
- Prell, W. L. and Kutzbach, J. E., 1992. Sensitivity of the Indian monsoon to forcing parameters and implications for its evolution. *Nature* **360**, 647-652.
- Price, J. R., Heitmann, N., Hull, J., and Szymanski, D., 2008. Long-term average mineral weathering rates from watershed geochemical mass balance methods: Using mineral modal abundances to solve more equations in more unknowns. *Chemical Geology* **254**, 36-51.
- Price, J. R. and Velbel, M. A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology* **202**, 397-416.

-
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., and McNutt, R., 2000. Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology* **170**, 203-219.
- Probst, J. L., Mortatti, J., and Tardy, Y., 1994. Carbon River Fluxes and Weathering Co₂ Consumption in the Congo and Amazon River Basins. *Appl. Geochem.* **9**, 1-13.
- Rademacher, L. K., Clark, J. F., Hudson, G. B., Erman, D. C., and Erman, N. A., 2001. Chemical evolution of shallow groundwater as recorded by springs, Sagehen basin; Nevada County, California. *Chemical Geology* **179**, 37-51.
- Rai, S. K. and Singh, S. K., 2007. Temporal variation in Sr and Sr-87/Sr-86 of the Brahmaputra: Implications for annual fluxes and tracking flash floods through chemical and isotope composition. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8**.
- Rajamani, V., Tripathi, J. K., and Malviya, V. P., 2009. Weathering of lower crustal rocks in the Kaveri river catchment, southern India: Implications to sediment geochemistry. *Chemical Geology* **265**, 410-419.
- Rasse, D. P., Francois, L., Aubinet, M., Kowalski, A. S., Vande Walle, I., Laitat, E., and Gerard, J. C., 2001. Modelling short-term CO₂ fluxes and long-term tree growth in temperate forests with ASPECTS. *Ecol. Model.* **141**, 35-52.
- Raymo, M. E., 1994. The Himalayas, Organic-Carbon Burial, and Climate in the Miocene. *Paleoceanography* **9**, 399-404.
- Raymo, M. E. and Ruddiman, W. F., 1992. Tectonic Forcing of Late Cenozoic Climate. *Nature* **359**, 117-122.
- Raymo, M. E., Ruddiman, W. F., and Froelich, P. N., 1988. Influence of Late Cenozoic Mountain Building on Ocean Geochemical Cycles. *Geology* **16**, 649-653.
- Raymond, P. A., Oh, N. H., Turner, R. E., and Broussard, W., 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature* **451**, 449-452.
- Richter, F. M., Rowley, D. B., and Depaolo, D. J., 1992. Sr Isotope Evolution of Seawater - the Role of Tectonics. *Earth and Planetary Science Letters* **109**, 11-23.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., and Finkel, R. C., 2003. Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 4411-4427.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., and Finkel, R. C., 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 547-562.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., Granger, D. E., and Finkel, R. C., 2001a. Minimal climatic control on erosion rates in the Sierra Nevada, California. *Geology* **29**, 447-450.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W., Granger, D. E., and Finkel, R. C., 2001b. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. *Geology* **29**, 511-514.
- Ritcey, A. C. and Wu, Y. S., 1999. Evaluation of the effect of future climate change on the distribution and movement of moisture in the unsaturated zone at Yucca Mountain, NV. *Journal of Contaminant Hydrology* **38**, 257-279.
- Roelandt, C., Godderis, Y., Bonnet, M. P., and Sondag, F., 2010. Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochemical Cycles* **24**, 18.
- Rose, N. M., 1991. Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3273-3286.
- Ruiz, L., Varma, M. R. R., Kumar, M. S. M., Sekhar, M., Marechal, J. C., Descloitres, M., Riotte, J., Kumar, S., Kumar, C., and Braun, J. J., 2010. Water balance modelling in a tropical watershed under deciduous forest (Mule Hole, India): Regolith matrix storage buffers the groundwater recharge process. *Journal of Hydrology* **380**, 460-472.

-
- Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B. L. K., and Moore, W. S., 1989. Major Ion Chemistry of the Ganga-Brahmaputra River System - Weathering Processes and Fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**, 997-1009.
- Sarkar, A., Ramesh, R., Somayajulu, B. L. K., Agnihotri, R., Jull, A. J. T., and Burr, G. S., 2000. High resolution Holocene monsoon record from the eastern Arabian Sea. *Earth and Planetary Science Letters* **177**, 209-218.
- Schott, J., Pokrovsky, O. S., and Oelkers, E. H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. In: Oelkers, E. H. and Schott, J. Eds.), *Thermodynamics and kinetics of Water-rock interaction*. Mineralogical Soc Amer.
- Schulz, M. S. and White, A. F., 1999. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo mountains, Puerto Rico III: Quartz dissolution rates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 337-350.
- Shadakshara Swamy, N., Jayananda, M., and Janardhan, A. S., 1995. Geochemistry of Gundlupet gneisses, Southern Karnataka: a 2.5 Ga old reworked sialic crust. In: Yoshida, M., Santosh, M., and Rao, A. T. Eds.), *India as a fragment of East Gondwana*. Gondwana Research Group.
- Sharma, A. and Rajamani, V., 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chemical Geology* **166**, 203-223.
- Sharma, A. and Rajamani, V., 2001. Weathering of charnockites and sediment production in the catchment area of the Cauvery River, southern India. *Sedimentary Geology* **143**, 169-184.
- Singh, M., Sharma, M., and Tobschall, H. J., 2005a. Weathering of the Ganga alluvial plain, northern India: implications from fluvial geochemistry of the Gomati River. *Appl. Geochem.* **20**, 1-21.
- Singh, P., 2009. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes. *Chemical Geology* **266**, 251-264.
- Singh, S. K., Kumar, A., and France-Lanord, C., 2006. Sr and Sr-87/Sr-86 in waters and sediments of the Brahmaputra river system: Silicate weathering, CO₂ consumption and Sr flux. *Chemical Geology* **234**, 308-320.
- Singh, S. K., Sarin, M. M., and France-Lanord, C., 2005b. Chemical erosion in the eastern Himalaya: Major ion composition of the Brahmaputra and delta C-13 of dissolved inorganic carbon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 3573-3588.
- Sirocko, F., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Lange, H., Arnold, M., and Duplessy, J. C., 1993. Century-scale events in monsoonal climate over the past 24,000 years. *Nature* **364**, 322-324.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I. C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., Kaplan, J. O., Levis, S., Lucht, W., Sykes, M. T., Thonicke, K., and Venevsky, S., 2003. Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model. *Glob. Change Biol.* **9**, 161-185.
- Smedberg, E., Morth, C. M., Swaney, D. P., and Humborg, C., 2006. Modeling hydrology and silicon-carbon interactions in taiga and tundra biomes from a landscape perspective: Implications for global warming feedbacks. *Global Biogeochemical Cycles* **20**.
- Spivack, A. J. and Staudigel, H., 1994. Low-Temperature Alteration of the Upper Oceanic-Crust and the Alkalinity Budget of Seawater. *Chemical Geology* **115**, 239-247.
- Srivastava, P., Bhattacharyya, T., and Pal, D. K., 2002. Significance of the formation of calcium carbonate minerals in the pedogenesis and management of cracking clay soils (vertisols) of India. *Clay Clay Min.* **50**, 111-126.

-
- Stallard, R. F., 1995a. Relating chemical and physical erosion. In: White, A. F. and Brantley, S. L. Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Stallard, R. F., 1995b. Tectonic, Environmental, and Human Aspects of Weathering and Erosion - a Global Review Using a Steady-State Perspective. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **23**, 11-39.
- Stallard, R. F. and Edmond, J. M., 1983. Geochemistry of the Amazon .2. the Influence of Geology and Weathering Environment on the Dissolved-Load. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **88**, 9671-9688.
- Steeffel, C. I., 2001. GIMRT, version 1.2: software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's guide, UCRL-MA-143182. *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California*.
- Steeffel, C. I. and Yabusaki, S. B., 1996. OS3D/GIMRT, Software for multicomponent-multidimensional reactive transport: User's Manual and Programmer's Guide. *Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-11166*.
- Stewart, B. W., Capo, R. C., and Chadwick, O. A., 1998. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma* **82**, 173-195.
- Stewart, B. W., Capo, R. C., and Chadwick, O. A., 2001. Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**, 1087-1099.
- Stillings, L. L., Drever, J. I., Brantley, S. L., Sun, Y. T., and Oxburgh, R., 1996. Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 mM oxalic acid. *Chemical Geology* **132**, 79-89.
- Sukumar, R., Ramesh, R., Pant, R. K., and Rajagopalan, G., 1993. A [δ]¹³C record of late Quaternary climate change from tropical peats in southern India. *Nature* **364**, 703-706.
- Sukumar, R., Suresh, H. S., H.S., D., R., S., and C., N., 2005. The dynamic of a tropical dry forest in India: climate, fire, elephants and the evolution of life-history strategies. In: D.F.R., B., M.A., P., and S.E., H. Eds.), *Biotic Interactions in the Tropics*. Cambridge University Press.
- Sundquist, E. T., 1991. Steady-State and Non-Steady-State Carbonate Silicate Controls on Atmospheric Co₂. *Quaternary Science Reviews* **10**, 283-296.
- Sverdrup, H., Thelin, G., Robles, M., Stjernquist, I., and Sorensen, J., 2006. Assessing nutrient sustainability of forest production for different tree species considering Ca, Mg, K, N and P at Bjornstorp Estate, Sweden. *Biogeochemistry* **81**, 219-238.
- Sverdrup, H. and Warfvinge, P., 1993. Calculating Field Weathering Rates Using a Mechanistic Geochemical Model Profile. *Appl. Geochem.* **8**, 273-283.
- Sverdrup, H. and Warfvinge, P., 1995. Estimating field weathering rates using laboratory kinetics, *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., and Britt, D., 1996. Assessing the potential for forest effects due to soil acidification in Maryland. *Water Air Soil Pollut.* **87**, 245-265.
- Sverdrup, H. U., 1990. *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Lund University Press, Lund.
- Taylor, A. S. and Lasaga, A. C., 1999. The role of basalt weathering in the Sr isotope budget of the oceans. *Chemical Geology* **161**, 199-214.
- Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews* **49**, 201-221.
- Thorez, J., 1975. *Phyllosilicates and Clays minerals. A laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*, Dison (Belgique).

-
- Thorez, J., 1986. Physico-chemical Studies of the Structure of the Solid Supports : X-ray Studies. In: Lazzlo, P. (Ed.), *Preparative Chemistry using Supported Reagents*. Academic Press, New - York.
- Tipper, E. T., Bickle, M. J., Galy, A., West, A. J., Pomies, C., and 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**, 2737-2754.
- Tripathi, J. K. and Rajamani, V., 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 1674-1688.
- Turner, B. F., Stallard, R. F., and Brantley, S. L., 2003. Investigation of in situ weathering of quartz diorite bedrock in the Rio Icaos basin, Luquillo Experimental Forest, Puerto Rico. *Chemical Geology* **202**, 313-341.
- Turner, B. F., White, A. F., and Brantley, S. L., 2010. Effects of temperature on silicate weathering: Solute fluxes and chemical weathering in a temperate rain forest watershed, Jamieson Creek, British Columbia. *Chemical Geology* **269**, 62-78.
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M. P., and Frey-Klett, P., 2009. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology* **17**, 378-387.
- Valentin, C., Agus, F., Alamban, R., Boosaner, A., Bricquet, J. P., Chaplot, V., de Guzman, T., de Rouw, A., Janeau, J. L., Orange, D., Phachomphonh, K., Phai, D. D., Podwojewski, P., Ribolzi, O., Silvera, N., Subagyono, K., Thiebaut, J. P., Toan, T. D., and Vadari, T., 2008. Runoff and sediment losses from 27 upland catchments in Southeast Asia: Impact of rapid land use changes and conservation practices. *Agriculture Ecosystems & Environment* **128**, 225-238.
- Van Campo, E., 1986. Monsoon fluctuations in two 20,000-Yr B.P. Oxygen-isotope/pollen records off southwest India. *Quaternary Research* **26**, 376-388.
- Velbel, M. A., 1985. Geochemical Mass Balances and Weathering Rates in Forested Watersheds of the Southern Blue Ridge. *Am. J. Sci.* **285**, 904-930.
- Velbel, M. A., 1993. Constancy of Silicate Mineral Weathering-Rate Ratios between Natural and Experimental Weathering - Implications for Hydrologic Control of Differences in Absolute Rates. *Chemical Geology* **105**, 89-99.
- Velbel, M. A. and Price, J. R., 2007. Solute geochemical mass-balances and mineral weathering rates in small watersheds: Methodology, recent advances, and future directions. *Appl. Geochem.* **22**, 1682-1700.
- Velde, B., 1992. *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses, and environmental significance*. University of California.
- Viers, J., Dupre, B., Braun, J. J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J. N., and Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology* **169**, 211-241.
- Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J. L., and Braun, J. J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* **140**, 181-206.
- Volk, T., 1987. Feedbacks between Weathering and Atmospheric Co₂ over the Last 100 Million Years. *Am. J. Sci.* **287**, 763-779.
- von Blanckenburg, F., Hewawasam, T., and Kubik, P. W., 2004. Cosmogenic nuclide evidence for low weathering and denudation in the wet, tropical highlands of Sri Lanka. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface* **109**.

-
- Walker, J. C. G., Hays, P. B., and Kasting, J. F., 1981. A Negative Feedback Mechanism for the Long-Term Stabilization of Earths Surface-Temperature. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **86**, 9776-9782.
- Walker, L. R., Zarin, D. J., Fetcher, N., Myser, R. W., and Johnson, A. H., 1996. Ecosystem development and plant succession on landslides in the Caribbean. *Biotropica* **28**, 566-576.
- Walther, J. V. and Helgeson, H. C., 1977. Calculation of Thermodynamic Properties of Aqueous Silica and Solubility of Quartz and Its Polymorphs at High-Pressures and Temperatures. *Am. J. Sci.* **277**, 1315-1351.
- Wang, Y. P. and Polglase, P. J., 1995. Carbon Balance in the Tundra, Boreal Forest and Humid Tropical Forest During Climate-Change - Scaling-up from Leaf Physiology and Soil Carbon Dynamics. *Plant Cell and Environment* **18**, 1226-1244.
- Warfvinge, P., Falkengrengrerup, U., Sverdrup, H., and Andersen, B., 1993. Modeling Long-Term Cation Supply in Acidified Forest Stands. *Environ. Pollut.* **80**, 209-221.
- Warfvinge, P. and Sverdrup, H., 1992. Calculating Critical Loads of Acid Deposition with Profile - a Steady-State Soil Chemistry Model. *Water Air Soil Pollut.* **63**, 119-143.
- Wesolowski, D. J. and Palmer, D. A., 1994. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2947-2969.
- West, A. J., Galy, A., and Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **235**, 211-228.
- White, A. F. and Blum, A. E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1729-1747.
- White, A. F., Blum, A. E., Bullen, T. D., Vivit, D. V., Schulz, M., and Fitzpatrick, J., 1999a. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**, 3277-3291.
- White, A. F., Blum, A. E., Schulz, M. S., Vivit, D. V., Stonestrom, D. A., Larsen, M., Murphy, S. F., and Eberl, D., 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**, 209-226.
- White, A. F. and Brantley, S. L., 1995. Weathering rates of silicate minerals: an overview, *In: A.F. White and S.L. Brantley (Editors). Reviews in Mineralogy, Min. Soc. of America.*
- White, A. F. and Brantley, S. L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology* **202**, 479-506.
- White, A. F., Bullen, T. D., Schulz, M. S., Blum, A. E., Huntington, T. G., and Peters, N. E., 2001. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 847-869.
- White, A. F., Bullen, T. D., Vivit, D. V., Schulz, M. S., and Clow, D. W., 1999b. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1939-1953.
- White, A. F., Schulz, M. S., Lowenstern, J. B., Vivit, D. V., and Bullen, T. D., 2005. The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: Implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1455-1471.
- Whittig, L. D., 1965. X-ray diffraction techniques for Mineralogical Identification and Mineralogical Composition. In: Black, C. A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis Part I : Physical and Mineralogical properties, including Statistics of Measurement and Sampling*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.

-
- Williams, E. L., Walter, L. M., Ku, T. C. W., Baptist, K. K., Budai, J. M., and Kling, G. W., 2007. Silicate weathering in temperate forest soils: insights from a field experiment. *Biogeochemistry* **82**, 111-126.
- Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M., and Ragnarsdottir, K. V., 2006. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 306-322.
- Wollast, R., 1990. Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system CaCO₃-MgCO₃. In: Stumm, W. (Ed.), *Aquatic Chemical Kinetics*. John Wiley, New-York.
- Worsley, T. R. and Kidder, D. L., 1991. 1st-Order Coupling of Paleogeography and CO₂, with Global Surface-Temperature and Its Latitudinal Contrast. *Geology* **19**, 1161-1164.
- Yadava, M. G. and Ramesh, R., 2007. Significant longer-term periodicities in the proxy record of the Indian monsoon rainfall. *New Astronomy* **12**, 544-555.
- Yan, Z. and Petit-Maire, N., 1994. The last 140 ka in the Afro-Asian arid/semi-arid transitional zone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **110**, 217-233.
- Yanai, R. D., Blum, J. D., Hamburg, S. P., Arthur, M. A., Nezat, C. A., and Siccama, T. G., 2005. New insights into calcium depletion in northeastern forests. *J. For.* **103**, 14-20.
- Zakharova, E. A., Pokrovsky, O. S., Dupre, B., and Zaslavskaya, M. B., 2005. Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chemical Geology* **214**, 223-248.
- Zhang, H. L. and Bloom, P. R., 1999. Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solutions. *Soil Science Society of America Journal* **63**, 815-822.
- Zhang, L., Dawes, W. R., and Walker, G. R., 2001. Response of mean annual evapotranspiration to vegetation changes at catchment scale. *Water Resour. Res.* **37**, 701-708.
- Ziegler, K., Chadwick, O. A., White, A. F., and Brzezinski, M. A., 2005. (DSi)-Si-30 systematics in a granitic saprolite, Puerto Rico. *Geology* **33**, 817-820.

ANNEXES

- Annexe I-A** : Composition chimique des minéraux mesurée à la microsonde en poids d'oxydes (pourcentage massique) p.296
- Annexe I-B** : Granulométrie 5 fractions et analyses de la matière organique des sols p.298
- Annexe I-C** : Capacité d'échange cationique (CEC), taux de saturation (S/T), cations échangeables, calcaire et densité des sols p.301
- Annexe I-D** : Composition chimique en éléments majeurs et calcul des indices d'altération WIP et CIA pour les échantillons de sols et l'échantillon de gneiss GNMH p.303
- Annexe II-A** : Schéma récapitulatif des processus d'altération et des flux d'éléments entre réservoirs des simulations à l'équilibre p.307
- | | |
|-------------------------|-------|
| Simulation de référence | p.307 |
| Simulation 2P | p.308 |
| Simulation 1,5P | p.309 |
| Simulation 1,2P | p.310 |
| Simulation 1,1P | p.311 |
| Simulation 1,05P | p.312 |
| Simulation 0,75P | p.313 |
| Simulation 0,5P | p.314 |
- Annexe II-B** : Flux d'altération modélisés pour différents réservoirs du bassin versant p.315
- Annexe II-C** : Concentrations et pH modélisés dans les différents réservoirs du bassin p.325
- Annexe III** : Etude sur les carbonates pédogéniques des sols noirs de Mule Hole p.329

Annexe I-A : Composition chimique des minéraux mesurée à la microsonde en poids d'oxydes (pourcentage massique).

			Nombre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	F	Cl	
GNMH	Epidote	Moyenne	26	38.3	23.3	13.1		0.17		23.1			0.10			
		<i>Ecart %</i>		5	6	14		34		3			208			
	Feldspaths	Moyenne	20	68.3	20.5	0.11					0.95	11.6	0.06			
		<i>Ecart %</i>		1	3	99				76	4	22				
	Chlorite	Moyenne	16	27.25	20.87		20.08	0.23		18.67	0.07		0.05	0.04		
		<i>Ecart %</i>		3	3		2	30		4	91		167	120		
	Biotite	Moyenne	15	37.4	16.3		17.1	0.15		12.4	0.18	0.04	9.4	1.4	0.17	0.13
		<i>Ecart %</i>		2	3		2	54		2	147	127	5	22	87	53
	Séricite	Moyenne	9	48.9	28.9		3.2	0.03		1.9	0.18	0.84	9.8	0.18		
		<i>Ecart %</i>		2	6		24	102		33	118	117	17	101		
GNENC	Epidote	Moyenne	2	38.1	23.7	12.4		0.05		23.3			0.02			
		<i>Ecart %</i>		1	3	8		57		2			47			
	Feldspaths	Moyenne	6	69.27	20.01	0.02					0.17	12.10	0.05	0.01		
		<i>Ecart %</i>		0.3	0.9	185				32	2	61	192			
BH6	Amphibole	Moyenne	78	45.1	12.6	7.5	0.20	0.11	17.2	11.8	2.04	0.34	0.66	0.12	0.04	
		<i>Ecart %</i>		0.8	2	7	169	60	2	2	6	20	23	97	61	
	Chlorite	Moyenne	59	31.2	18.9		5.8	0.05		30	0.04		0.116			
		<i>Ecart %</i>		14	21		37	117		3	236		326			
	Serpentine	Moyenne	62	42.1	2.7		12.3	0.22		30.7	0.02		0.04	0.07	0.03	
		<i>Ecart %</i>		9	57		15	86		3	106		257	149	60	
	Talc	Moyenne	20	58	2		5	0.045		29			0.03			
		<i>Ecart %</i>		3	36		11	78		1			265			

Annexe I-A (suite)

				CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	FeCO ₃	MnCO ₃	ZnCO ₃	NiCO ₃	BaCO ₃			
GNENC	Carbonates	Moyenne	6	99.0	0.49	0.02	0.66	0.65	0.047	0.033	0.033			
		Ecart %		3	45	155	52	32	175	128	119			
BH6	Carbonates	Moyenne	6	51.9	43.0	0.02	4.3	0.50	0.045	0.035	0.018			
		Ecart %		1	3	115	13	124	214	129	143			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃		
BH6	Oxydes	Moyenne	6	0.025	0.124	62.5	31.8	0.16	0.07		1.13	3.65		
		Ecart %		86	211	11	7	148	76		224	73		
BH6	Ilménite	Moyenne	3	0.027		0.84	43.6	3.1	0.18	0.017	52.7	0.097		
		Ecart %		78		88	0	14	27	92	2	86		
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	BaO	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
GNMH	Allanite	Moyenne	4	32.9	17.2	12.63	0.33	13.11	0.05	0.37	0.07	0.03	0.15	0.03
		Ecart %		2	9	5	56	19	147	77	116	68	89	85
											La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
											4.33	8.46	0.45	
											33	31	59	
				SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Sr ₂ O ₃
GNMH	Apatite	Moyenne	12	0.78	0.0025	0.023	0.028	36.88	14.31	0.035	0.01	29.69	0.06	0.05
		Ecart %		143	249	126	163	74	147	95	200	74	98	95
											La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃		
											18.53	0.02		
											147	145		

Annexe I-B : Granulométrie 5 fractions et analyses de la matière organique des sols (M.O.).

	Granulométrie g/kg					Azote (N) g/kg	C/N	C org g/kg	M.O. g/kg
	Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers				
	(< 2 µm)	(2/20 µm)	(20/50 µm)	(50/200 µm)	(200/2000 µm)				
WP1-0-20	380	66	78	274	201	1.47	9.25	13.6	23.53
WP1-20-40	406	75	68	278	171	1.09	8.81	9.6	16.61
WP1-40-60	430	79	70	266	154	0.923	9.21	8.5	14.71
WP1-60-80	504	82	59	200	154	0.867	8.42	7.3	12.63
WP1-80-100	527	96	58	191	127	0.678	9.73	6.6	11.42
WP1-100-120	505	92	62	200	140	0.623	11.40	7.1	12.28
WP1-120-140	508	92	61	211	127	0.537	11.36	6.1	10.55
WP1-140-160	481	96	64	206	152	0.456	10.75	4.9	8.48
WP1-160-180	468	89	64	226	152	0.418	10.29	4.3	7.44
WP1-180-200	458	92	63	231	155	0.432	8.33	3.6	6.23
WP1-200-220	423	102	66	232	176	0.316	8.23	2.6	4.50
WP1-220-240	414	102	70	251	162	0.335	3.88	1.3	2.25
WP1-240-260	401	90	67	248	193	0.217	6.45	1.4	2.42
WP1-260-280	388	94	69	256	192	0.165	6.67	1.1	1.90
WP1-280-300	378	93	68	254	206	0.139	6.47	0.9	1.56
WP1-300-320	340	125	66	272	196	0.118	5.08	0.6	1.04
WP1-320-340	294	106	65	283	251	0.0843	5.93	0.5	0.87
WP1-340-360	268	110	73	281	267	0.0683	4.39	0.3	0.52
WP1-360-380	296	116	76	284	227	0.0908	4.41	0.4	0.69

Annexe I-B (suite)

	Granulométrie g/kg					Azote (N)	C/N	C org	M.O.
	Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	g/kg		g/kg	g/kg
	(< 2 µm)	(2/20 µm)	(20/50 µm)	(50/200 µm)	(200/2000 µm)				
WP2-0-30	330	65	57	293	254	1.14	9.82	11.2	19.38
WP2-30-60	505	72	58	211	153	0.952	8.40	8	13.84
WP2-60-90	476	75	64	206	178	0.866	8.31	7.2	12.46
WP2-90-120	148	151	110	285	305	0.17	7.65	1.3	2.25
WP2-SAPROLITE	49	161	130	309	350	0.0452	6.64	0.3	0.52
WP3-0-20	172	70	72	212	473	0.762	6.69	5.1	8.82
WP3-20-40	208	84	76	226	405	0.638	5.49	3.5	6.06
WP3-40-60	237	64	25	87	586	0.291	7.22	2.1	3.63
WP3-60-80	247	116	50	105	481	0.346	6.36	2.2	3.81
WP3-80-100	265	161	84	152	337	0.389	6.17	2.4	4.15
WP3-100-120	169	110	190	153	377	0.182	8.79	1.6	2.77
WP3-120-140	122	257	165	152	303	0.118	6.78	0.8	1.38
WP3-140-160	89	226	137	162	385	0.0729	87.79	6.4	11.07
WP3-160-180	131	176	82	122	488	0.108	6.48	0.7	1.21
WP4 0-20	254	147	133	292	174	1.4	17	23.8	41.1
WP4 20-40	307	149	109	239	196	0.81	16.1	13.1	22.6
WP4 40-60	359	183	105	189	164	0.456	17.5	7.97	13.8
WP4 SAPROLITE						<0.02		0.268	0.463

Annexe I-B (suite et fin)

	Granulométrie g/kg					Azote (N)	C/N	C org	M.O.
	Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	g/kg		g/kg	g/kg
	(< 2 µm)	(2/20 µm)	(20/50 µm)	(50/200 µm)	(200/2000 µm)				
WP5 0-20	210	234	145	313	98	1.73	15.7	27.2	47.1
WP5 20-40	296	217	116	242	128	1.11	16.8	18.7	32.4
WP5 40-60	422	200	84	177	116	0.617	17.9	11.1	19.1
WP5 60-80	437	181	80	187	114	0.367	21.2	7.79	13.5
WP5 80-100	466	176	77	172	109	0.258	24.1	6.21	10.7
WP5 100-120	490	175	76	163	96	0.218	22.9	4.98	8.61
WP5 120-140	497	162	72	161	91	0.167	25.3	4.24	7.34
WP5 140-160	530	180	80	139	70	0.094	38.5	3.62	6.26
WP5 160-180	551	175	80	121	72	0.0907	40.2	3.65	6.31
WP5 180-200	486	184	86	151	92	0.0717	52.5	3.77	6.52
WP5 200-220	464	172	90	158	115	0.0598	53	3.17	5.48

Annexe I-C : Capacité d'échange cationique (CEC), taux de saturation (S/T), cations échangeables, calcaire et densité des sols.

	CEC	S/T	Cations échangeables (cmol/kg)							Calcaire	Densité apparente		Densité réelle	Porosité %
	cobaltihexamine cmol/kg	%	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	K	Na		g/kg	moyenne		
WP1-0-20	13.5	106	0.177	10.3	0.0259	2.93	0.355	0.462	0.0876	<1	1.64	0.06	2.61	37.3
WP1-20-40	13	103	0.154	9.17	0.0209	3.14	0.281	0.48	0.0881	1.63	1.61	0.09	2.78	42.1
WP1-40-60	13	107	0.146	9.13	0.0208	3.62	0.329	0.539	0.105	<1	1.49	0.06	2.74	45.6
WP1-60-80	15.7	102	0.109	10.5	0.0159	4.33	0.314	0.664	0.143	1.04	1.58	0.03	2.7	41.4
WP1-80-100	16	101	0.152	11	0.0235	4.12	0.265	0.483	0.14	1.21	1.58	0.06	2.68	41.2
WP1-100-120	16.6	105	0.109	12.4	0.0157	3.95	0.242	0.505	0.142	1.06	1.58	0.07	2.68	41.1
WP1-120-140	16.8	98	0.0574	12	0.0171	3.8	0.161	0.418	0.129	<1	1.55	0.04	2.67	41.7
WP1-140-160	17.8	98	0.0917	12.4	0.0115	4.11	0.146	0.558	0.166	1.06	1.64	0.08	2.99	45.0
WP1-160-180	16.5	100	0.11	11.6	0.0145	4.11	0.174	0.478	0.149	<1	1.60	0.07	2.66	39.8
WP1-180-200	15.7	100	0.12	10.8	0.017	4.14	0.115	0.513	0.164	1.22	1.61	0.09	2.66	39.6
WP1-200-220	15.8	97	0.117	10.3	0.0166	4.24	0.109	0.454	0.174	1.21	1.61	0.06	2.65	39.2
WP1-220-240	16	103	0.128	10.9	0.017	4.68	0.102	0.523	0.195	<1	1.67	0.03	2.72	38.7
WP1-240-260	15.3	100	0.0916	9.74	0.0103	4.85	0.0686	0.394	0.174	1.04	1.71	0.04	2.72	37.0
WP1-260-280	16.4	96	0.0981	9.44	0.0128	5.57	0.0594	0.498	0.222	<1	1.79	0.05	2.82	36.4
WP1-280-300	16.2	100	0.0837	9.29	0.0104	6.22	0.0225	0.496	0.212	<1	1.85	0.03	2.70	31.6
WP1-300-320	15.5	101	0.124	8.62	0.018	6.23	0.0212	0.505	0.225	1.21	1.81	0.06	2.72	33.5
WP1-320-340	13.6	102	0.0723	7.15	0.0096	6	0.0142	0.422	0.232	<1	1.81	0.07	2.6	30.3
WP1-340-360	13.6	102	0.0702	6.52	0.0093	6.48	0.0109	0.503	0.295	<1	1.86	0.03	2.53	26.4
WP1-360-380	15.3	108	0.0703	8.06	0.0089	7.59	0.0076	0.52	0.342	<1	1.86	0.05	2.5	25.7

Annexe I-C (suite)

	CEC cobaltihexamine cmol/kg	S/T %	Cations échangeables (cmol/kg)							Calcaire g/kg	Densité apparente		Densité réelle	Porosité %
			Al	Ca	Fe	Mg	Mn	K	Na		moyenne	écart type		
WP2-0-30	11.8	95	0.176	8.21	0.028	2.29	0.182	0.514	0.062	<1	1.60	0.08	2.88	44.5
WP2-30-60	13.1	101	0.158	9.42	0.0222	2.83	0.326	0.54	0.0595	<1	1.54	0.04	2.77	44.4
WP2-60-90	13.4	102	0.179	9.83	0.0293	2.79	0.398	0.487	0.107	<1	1.49	0.08	2.70	44.7
WP2-90-120	6.76	118	0.109	5.89	0.0182	1.69	0.0702	0.182	0.12	<1	1.74	0.05	2.69	35.3
WP2-SAPROLITE	3.18	82	0.074	1.58	0.0056	0.615	0.0248	0.177	0.207	<1	1.85	0.07	2.7	25.7
WP3-0-20	8.17	69	0.0893	3.63	0.0347	1.42	0.0525	0.431	0.105	1.25	1.53	0.10	2.80	45.5
WP3-20-40	8.8	64	0.155	3.73	0.0485	1.42	0.0552	0.321	0.125	<1	1.90	0.26	2.76	31.3
WP3-40-60	5.97	96	0.187	3.58	0.0367	1.51	0.0447	0.565	0.0446	<1	1.87	0.07	2.77	32.5
WP3-60-80	7.54	111	0.138	4.52	0.0255	2.75	0.0944	0.884	0.0949	<1	1.69	0.08	2.70	37.5
WP3-80-100	9.42	106	0.139	5.26	0.0291	3.73	0.119	0.776	0.109	1.02	1.59	0.03	2.60	38.9
WP3-100-120	11.4	102	0.0507	5.55	0.0103	5.16	0.0632	0.738	0.147	<1	1.80	0.19	3.00	40.1
WP3-120-140	20.1	108	0.041	10.6	0.0075	10.2	0.0366	0.802	0.133	<1	1.75	0.15	2.65	34.0
WP3-140-160	20.5	109	0.0462	10.5	0.0071	10.9	0.0278	0.842	0.162	<1	1.76	0.19	2.90	39.4
WP3-160-180	9.32	97	0.0623	3.85	0.0096	4.68	0.0562	0.311	0.16	<1	1.84	0.31	2.80	34.0
WP4 0-20	16.5	103	0.0309	11.6	<0.005	4.71	0.0336	0.512	0.0734	<1	1.72	0.12		
WP4 20-40	15.8	101	0.165	9.56	<0.005	5.98	0.0123	0.277	0.172	<1	1.88	0.07		
WP4 40-60	19.3	99	0.309	10.6	<0.005	7.77	0.0287	0.27	0.361	<1	1.94	0.09		
WP4 SAPROLITE	<1		<0.02	0.259	<0.005	0.121	<0.005	<0.02	0.0987	<1				

Annexe I-C (suite et fin)

	CEC cobalthexamine cmol/kg	S/T %	Cations échangeables (cmol/kg)							Calcaire g/kg	Densité apparente		Densité réelle	Porosité
			Al	Ca	Fe	Mg	Mn	K	Na		moyenne	écart type		
WP5 0-20	14.4	103	0.0412	9.63	<0.005	4.59	0.0898	0.41	0.0864	<1	1.53	0.04		
WP5 20-40	18.7	101	0.0518	11.4	<0.005	6.89	0.0577	0.246	0.303	<1	1.78	0.03		
WP5 40-60	26.8	99	0.0366	15.2	<0.005	10.4	0.0423	0.323	0.625	1.03	2.01	0.06		
WP5 60-80	29.2	100	0.0326	16.2	<0.005	11.6	0.0107	0.332	0.976	<1	1.95	0.1		
WP5 80-100	31.9	100	0.0315	17.2	<0.005	12.9	<0.005	0.309	1.4	<1	2.02	0.05		
WP5 100-120	33.4	101	0.0225	17.8	<0.005	14	<0.005	0.332	1.64	<1	1.99	0.03		
WP5 120-140	35.9	107	0.0611	21.1	0.0058	14.9	<0.005	0.369	1.87	15.5	2.03	0.04		
WP5 140-160	37.1	102	0.0673	19.9	0.0085	15.5	<0.005	0.38	1.97	<1	2.03	0.03		
WP5 160-180	39.6	102	0.0627	21.2	0.008	16.7	<0.005	0.399	2.26	<1	2.03	0.05		
WP5 180-200	34.9	100	0.0284	18.5	<0.005	14.1	<0.005	0.379	1.89	<1	2.07	0.04		
WP5 200-220	32.8	101	0.0276	17.7	<0.005	13.2	<0.005	0.345	1.8	<1	2.06	0.03		

Annexe I-D : Composition chimique en éléments majeurs et calcul des indices d'altération WIP et CIA pour les échantillons de sols et l'échantillon de gneiss GNMH.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total	WIP	CIA
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
WP1-0-20	70.473	10.737	4.569	0.072	0.419	0.638	0.563	0.714	0.499	0.039	10.24	99.0	1031	84.9
WP1-20-40	70.514	11.952	4.856	0.068	0.436	0.581	0.535	0.741	0.507	0.041	9.609	99.8	1030	86.6
WP1-40-60	67.411	13.166	5.319	0.084	0.481	0.589	0.54	0.787	0.541	0.041	10.54	99.5	1076	87.3
WP1-60-80	64.28	14.892	6.024	0.089	0.522	0.576	0.44	0.876	0.61	0.039	10.953	99.3	1093	88.7
WP1-80-100	63.896	15.528	6.421	0.094	0.524	0.612	0.412	0.916	0.646	0.038	10.959	100.0	1114	88.9
WP1-100-120	64.23	14.945	6.325	0.127	0.516	0.656	0.418	0.91	0.637	0.035	10.623	99.4	1118	88.3
WP1-120-140	65.946	14.759	6.011	0.081	0.505	0.664	0.424	0.889	0.618	0.03	10.039	100.0	1104	88.2
WP1-140-160	66.435	14.593	5.642	0.08	0.521	0.697	0.466	0.865	0.6	0.03	9.844	99.8	1116	87.8
WP1-160-180	66.58	14.094	5.375	0.072	0.495	0.657	0.485	0.825	0.585	0.027	10.043	99.2	1086	87.8
WP1-180-200	67.453	14.024	5.459	0.085	0.491	0.652	0.508	0.836	0.57	0.028	9.32	99.4	1107	87.5
WP1-200-220	67.274	13.851	5.399	0.124	0.519	0.647	0.564	0.824	0.556	0.029	9.431	99.2	1132	87.2
WP1-220-240	68.154	14.089	5.337	0.101	0.519	0.668	0.628	0.844	0.585	0.029	8.896	99.9	1187	86.8
WP1-240-260	68.471	13.343	5.192	0.159	0.524	0.632	0.705	0.83	0.523	0.027	8.372	98.8	1215	86.0
WP1-260-280	70.313	13.174	5.202	0.18	0.547	0.645	0.762	0.851	0.499	0.028	8.016	100.2	1269	85.4
WP1-280-300	70.999	12.935	4.916	0.021	0.585	0.67	0.86	0.879	0.505	0.026	7.989	100.4	1355	84.3
WP1-300-320	72.058	12.421	4.846	0.031	0.599	0.649	0.946	0.871	0.482	0.029	7.281	100.2	1397	83.4
WP1-320-340	75.296	11.131	4.647	0.031	0.604	0.617	1.013	0.848	0.446	0.024	6.27	100.9	1413	81.8
WP1-340-360	75.33	10.596	4.332	0.018	0.616	0.618	1.062	0.844	0.423	0.019	6.175	100.0	1439	80.8
WP1-360-380	73.96	11.65	4.367	0.016	0.723	0.748	1.228	0.896	0.45	0.026	6.649	100.7	1606	80.2

Annexe I-D (suite)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total	WIP	CIA
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
WP2-0-30	72.074	10.677	5.284	0.064	0.428	0.538	0.597	0.729	0.452	0.044	8.841	99.7	1049	85.1
WP2-30-60	64.954	15.034	6.059	0.085	0.513	0.508	0.461	0.869	0.588	0.049	10.714	99.8	1088	89.1
WP2-60-90	63.64	15.429	7.391	0.125	0.552	0.507	0.578	0.9	0.617	0.048	10.808	100.6	1184	88.6
WP2-90-120	65.029	15.792	5.749	0.147	1.006	0.317	2.145	1.567	0.29	0.031	6.702	98.8	2636	79.7
WP2 SAPROLITE	75.218	14.657	1.526	0.018	0.567	0.2	3.329	2.061	0.119	< L.D.	2.826	100.5	3643	72.4
WP3-0-20	76.541	6.357	8.319	0.051	1.22	0.351	0.442	0.409	0.225	0.052	5.314	99.3	765	84.1
WP3-20-40	78.856	6.479	6.872	0.035	0.558	0.331	0.467	0.405	0.226	0.039	4.682	98.9	700	84.3
WP3-40-60	72.912	9.567	8.451	0.043	0.552	0.204	0.206	0.451	0.282	0.044	6.341	99.1	569	91.7
WP3-60-80	74.096	10.794	4.921	0.037	0.926	0.222	0.387	0.644	0.42	0.032	6.672	99.2	871	89.6
WP3-80-100	71.197	12.844	5.821	0.047	1.357	0.267	0.662	0.788	0.484	0.037	7.475	101.0	1198	88.2
WP3-100-120	71.849	10.846	5.911	0.047	1.857	0.231	0.566	0.783	0.487	0.032	6.636	99.2	1189	87.3
WP3-120-140	63.907	11.9	7.992	0.068	3.896	0.366	0.615	1.106	0.661	0.031	8.081	98.6	1721	85.1
WP3-140-160	65.551	12.024	7.632	0.08	3.847	0.365	0.785	1.182	0.6	0.033	7.9	100.0	1874	83.8
WP3-160-180	73.941	11.9	4.096	0.04	1.295	0.195	1.441	0.901	0.3	0.022	5.529	99.7	1716	82.4
WP4 0-20	73.07	9.91	3.10	0.03	0.60	1.35	1.69	1.10	0.37	0.03	8.42	99.67	2103	70.5
WP4 20-40	71.59	11.54	4.57	0.02	0.65	1.06	1.42	1.14	0.41	0.03	7.94	100.36	1947	76.1
WP4 40-60	69.31	13.12	5.04	0.04	0.75	1.08	1.40	1.11	0.47	0.03	7.87	100.20	1924	78.5
WP4 SAPROLITE	75.42	14.38	0.81	0.01	0.05	1.79	5.54	1.10	0.05	< L.D.	1.02	100.17	4309	63.0

< L.D. : inférieur à la limite de détection.

Annexe I-D (suite et fin)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total	WIP	CIA
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
WP5 0-20	73.18	9.28	2.89	0.03	0.88	1.63	1.83	0.51	0.40	0.04	8.88	99.53	1782	70.1
WP5 20-40	70.72	10.71	3.48	0.03	1.00	1.54	1.70	0.52	0.45	0.03	8.65	98.84	1713	74.1
WP5 40-60	66.44	12.71	4.43	0.08	1.23	1.37	1.40	0.51	0.51	0.03	9.87	98.57	1544	79.5
WP5 60-80	66.33	13.24	4.77	0.24	1.34	1.42	1.44	0.55	0.55	0.02	8.70	98.60	1617	79.5
WP5 80-100	66.29	13.55	4.56	0.03	1.43	1.43	1.41	0.57	0.56	0.02	8.75	98.59	1624	79.9
WP5 100-120	65.81	13.88	4.70	0.03	1.50	1.44	1.47	0.59	0.58	0.03	9.19	99.22	1686	79.8
WP5 120-140	62.82	13.65	4.85	0.03	1.61	2.93	1.32	0.58	0.55	0.03	10.50	98.84	1815	73.9
WP5 140-160	65.20	14.02	5.14	0.04	1.68	1.45	1.42	0.63	0.58	0.03	8.97	99.14	1710	80.0
WP5 160-180	64.42	13.64	5.49	0.10	1.71	1.43	1.42	0.67	0.56	0.03	9.49	98.95	1742	79.5
WP5 180-200	67.63	12.89	4.52	0.03	1.51	1.41	1.53	0.64	0.51	0.03	8.35	99.04	1756	78.2
WP5 200-220	68.23	12.85	4.56	0.03	1.50	1.44	1.64	0.68	0.51	0.02	8.40	99.85	1852	77.4
GN MH	70.528	15.129	1.949	0.017	0.669	2.657	5.144	1.324	0.253	0.062	0.979	98.7	4453	62.4

Annexe II-A1 : Simulation de référence

Annexe Model : Simulation de Référence

		W mol/ha/an	P mol/ha/an	P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an		
SOL NOIR	B1	Ca Sm	591	Kaol	202	835 Si (21 Ca)	← 214 Si 630 Ca	
		Si Alb + Q	514	Ca Sm	67			0.25
		Mg Sm	4	Mg Sm	5			
	B2	Mg Sm	13959	Ca Sm	14406	1.03	← 1049 Si 651 Ca	
		Si Alb	41	Kaol	<1			
		Ser	3					
	B3	Ca Calc	3371	Ca Sm	259	0.25	← 646 Si 3169 Ca	
		Mg Sm	738	Ca Sm	594			
		Si Ca Sm	490	Mg Sm	829			1.10
	BSAP	Ser + Kaol + Bio	2	Ca Sm	1605	71	← 522 Si 1553 Ca	
		Ca Ca Sm	20	Ca Sm	34			
		Epi	3					
BSAP	Ca Sm	1405	Mg Sm	1640	1.07	← 409 Si 227 Ca		
	Si Ser	81						
	Epi	27						
BSAP	Horn	11	Calc	1423	14.67	→ 409 Si 227 Ca		
	Bio + Kaol	3	Ca Sm	1423				
	Ca Ca Sm	64						
BSAP	Epi	20						
	Ap	9						
	Horn	4						
							Vers FZ	
SOL ROUGE	R1	Q	10	-	0	19 Si (<1 Ca)	← 228 Si 667 Ca	
		Si Alb	8					
		K	1					
	R2	Ca Sm	637	Ca Sm	427	0.39	← 246 Si 665 Ca	
		Si Mg Sm	472	Mg Sm	1			
		Alb	15					
	R3	Ser	3	Ca Sm	92	3.00	← 916 Si 679 Ca	
		Mg Sm	15	Mg Sm	15			
		Si Alb	14	Kaol	7			
	R3	Bio	5	Ca Sm	4	1.3	← 11 Si 9 Ca	
		Ser	2.5	Ca Sm	4			
		Chlo + Epi + Ca Sm + Kaol	1.5					
RSAP	Ca Ap	2	Ca Sm	251	0.38	← 702 Si 1119 Ca		
	Mg Sm	387	Ca Sm	28				
	Ser	75						
RSAP	Epi	39						
	Si Chlo	35	Ca Sm	681	1.2	← 829 Si 669 Ca		
	Horn	14						
Bio	4							
RSAP	Kaol	<1	Calc	251	0.38	→ 702 Si 1119 Ca		
	Ca Calc	640	Ca Sm	28				
	Ap	59						
RSAP	Epi	26						
	Horn	4						
								Vers FZ
FZ	Ser	4	Ca Sm	15	1.7	← 667 Si 1012 Ca		
	Si Epi	3	Mg Sm	2				
	Chlo	2						
FZ	Bio + Horn + Kaol	1	Ca Sm	<1	0.02	← 660 Si 1048 Ca		
	Ca Calc	31						
	Ap	3						
FZ	Epi	2						
	Horn	<1						
								Exports par la nappe

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite
Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A2 : Simulation 2P

		W mol/ha/an	P mol/ha/an	P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an		
						365 Si 1081 Ca	Apports atmosphériques	
SOL NOIR	B1	Ca Sm	971	Kaol	245	1415 Si (37 Ca)	Exports par ruisseau 1 Si 3 Ca 24 Si 13 Ca 12 Si 8 Ca 1810 Si 7840 Ca 734 Si 3362 Ca 720 Si 3618 Ca Exports par la nappe	
		Si	Mg Sm	767	Ca Sm			78
		Alb + Q	5	Mg Sm	5			
		Mg Sm	20213			1780 Si 1118 Ca		
	B2	Si	Alb	68	Ca Sm	20705		-417
		Ca Sm	7	Kaol	4			
		Ser	4					
	Ca	Calc	6557	Ca Sm	854	0.14		5667
		Alb + Ca Sm	3	Calc	39			
		Mg Sm	5955					1363 Si 6785 Ca
	B3	Si	Alb	18	Ca Sm	6105		-122
		Epi	4	Mg Sm	<1			
Ca Sm		4						
Ser + Kaol + Bio		2						
Ca	Calc	392	Calc Ca	742	2.4	-598		
	Epi	3	Sm	252				
	Alb + Ca Sm + Ap	1						
	Mg Sm	512				1241 Si 6187 Ca		
BSAP	Si	Ser	110	Ca Sm	1013	-345		
	Epi	39	Mg Sm	36				
	Alb	23						
	Horn	16						
	Bio + Kaol	4						
Ca	Epi	29	Calc	1818	33	-1805		
	Ap	21	Ca Sm	43				
	Horn	5						
	Ca Sm	1						
						896 Si 4382 Ca	Vers FZ	
SOL ROUGE	R1	Si	Q	10	-	0	21 Si (<1 Ca)	
		Alb	9					
		K	2					
	R2	Si	Ca Sm	1818	Kaol	951	0.34	1839 Si (75 Ca)
		Mg Sm	961	Mg Sm	5			
		Alb	16	Ca Sm	3			
		Ser	3					
	R3	Si	Alb	15	Ca Sm	76	-126	
		Ca Sm	14	Kaol	73			
		Mg Sm	11	Mg Sm	28			
		Bio	7					
		Ser + Chlo + Epi	4					
Ca	Ap	4	Ca Sm	3	0.5	3 Ca		
	Ca Sm + Alb + Epi	2						
	Mg Sm	1891				2123 Si 1303 Ca		
RSAP	Si	Alb	294	Ca Sm	2712	-313		
	Epi	96	Mg Sm	8				
	Chlo	55	Kaol	1				
	Horn	46						
	Bio	19						
Ca	Calc	6463	Ca Sm	113	0.02	6537		
	Ap	134						
	Epi	38						
	Alb	10						
	Horn	5						
						1810 Si 7840 Ca	Vers FZ	
FZ	Si	Mg Sm	15	Ca Sm	54	-14		
	Alb	14						
	Ser	4						
	Epi + Chlo	6						
	Horn + Bio	1						
Ca	Calc	250	Ca Sm	2	0.01	256		
	Ap	5						
	Epi	2						
	Alb + Horn	1						
						734 Si 3362 Ca	Vers FZ	
						720 Si 3618 Ca	Exports par la nappe	

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite
Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A3 : Simulation 1.5P

		W mol/ha/an		P mol/ha/an		P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an	
								291 Si 861 Ca	Apports atmosphériques
SOL NOIR	B1	Si	Ca Sm 789	→	Kaol Ca Sm 228 74	0.21	1135 Si (30 Ca)		
			Mg Sm 649		Mg Sm 5				
			Alb + Q 4						
	B2	Si	Mg Sm 17966	→	Ca Sm 18458	1.02	-427	1426 Si 891 Ca	
			Alb 60		Kaol 2				
			Ser 4						
	B3	Ca	Ca Sm 5137	→	Calc Ca Sm 109 761	0.17	4269	999 Si 5160 Ca	
			Alb + Ca Sm 2						
			Mg Sm 4147						
	ESAP	Si	Alb 7	→	Ca Sm 4309	1.03	-145		
			Epi 4		Mg Sm <1				
			Ca Sm 4						
ESAP	Ca	Calc 79	→	Calc Ca Sm 1076 178	15.1	-1171	854 Si 3989 Ca		
		Alb + Ca Sm + Ap 1							
		Ser 104							
ESAP	Si	Ca Sm 95	→	Mg Sm 439	2.2	-309			
		Epi 39		Ca Sm 127					
		Horn 15							
ESAP	Ca	Bio + Kaol 4	→	Calc Ca Sm 2398 5	48.1	-2353	545 Si 1636 Ca		
		Epi 26							
		Ap 16							
									Vers FZ
									Apports atmosphériques
SOL ROUGE	R1	Si	Q 10	→	-	0	20 Si (<1 Ca)	328 Si 961 Ca	
			Alb 8						1 Si 3 Ca
			K 2						
	R2	Si	Ca Sm 1276	→	Kaol Ca Sm 723 4	0.36	1281 Si (53 Ca)	347 Si 958 Ca	22 Si 13 Ca
			Mg Sm 717		Mg Sm 4				
			Alb 16						
	R3	Si	Ser 3	→	Ca Sm 88	4.0	-113	1606 Si 998 Ca	
			Alb 15		Kaol 38				
			Mg Sm 8		Mg Sm 25				
	RSAP	Ca	Ser + Chlo + Epi 4	→	Ca Sm 4	0.8	1	12 Si 8 Ca	
			Ap 4						
			Alb + Epi + Ca Sm 1						
RSAP	Si	Mg Sm 1404	→	Ca Sm 1900	1.14	-234	1481 Si 991 Ca		
		Ser 85		Mg Sm 5					
		Alb 74							
RSAP	Ca	Epi 47	→	Ca Sm 85	0.03	3570	1247 Si 4561 Ca		
		Chlo 40		Calc 41					
		Horn 16							
									Vers FZ
FZ	Si	Bio 5	→	Ca Sm 38	1.4	-10	913 Si 3363 Ca		
		Horn + Bio 1							
		Mg Sm 15							
FZ	Ca	Calc 151	→	Ca Sm 2	0.01	155	903 Si 3518 Ca		
		Ap 4							
		Epi 2							
									Exports par la nappe

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite
Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A4 : Simulation 1.2P

		W mol/ha/an	P mol/ha/an	P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an						
B1	Si	Ca Sm Mg Sm Alb + Q	673 571 4	→	Kaol Ca Sm Mg Sm	214 71 5	0.23	958 Si (25 Ca)	← 246 Si 724 Ca	Apports atmosphériques		
	B2	Si	Mg Sm Alb Ser Ca Sm + Kaol	15823 50 3 1	→	Ca Sm Kaol	16297 1	1.03			-421	← 1204 Si 749 Ca
		Ca	Calc Alb + Ca Sm	4102 2	→	Ca Sm Calc	672 187	0.21			3245	
B3	Si	Mg Sm Ca Sm Epi Ser + Kaol + Alb + Bio	2280 38 4 3	→	Ca Sm Mg Sm	2424 45	1.06	-144	← 639 Si 2520 Ca	Vers FZ		
	Ca	Calc Epi Ca Sm Ap + Alb	19 3 2 < 1	→	Calc Ca Sm	1398 100	62	-1474				
		Si	Ca Sm Ser Epi Horn Bio + Kaol	827 93 33 13 3	→	Mg Sm Ca Sm	1159 3	1.2			-192	
BSAP	Ca	Ca Sm Epi Ap Horn	34 22 11 4	→	Calc Ca Sm	1979 < 1	27.9	-1908	447 Si 612 Ca	Exportés par le ruisseau		
	R1	Si	Q Alb Kaol	10 8 2	→	-		0	20 Si (<1 Ca)		← 268 Si 786 Ca	
		R2	Si	Ca Sm Mg Sm Alb Ser	897 566 16 3	→	Kaol Ca Sm Mg Sm	551 8 2	0.38			921 Si (36 Ca)
R3	Si	Alb Mg Sm Bio Ser Ca Sm + Chlo + Epi + Kaol	15 10 6 3 3	→	Ca Sm Mg Sm Kaol	93 20 18	3.54	-94	1190 Si 808 Ca			
	Ca	Ap Alb + Epi + Ca Sm	3 1	→	Ca Sm	4	1	< -1 Ca	11 Si 8 Ca			
	RSAP	Si	Mg Sm Ser Epi Chlo Horn Bio Kaol	887 82 44 39 15 5 < 1	→	Ca Sm Mg Sm	1237 2	1.16	-167	1085 Si 800 Ca		
Ca		Calc Ap Epi Horn	1558 72 29 4	→	Calc Ca Sm	193 51	0.15	1419	918 Si 2219 Ca			
Si		Mg Sm Ser Epi Chlo Horn + Bio + Kaol	7 4 3 2 1	→	Ca Sm	25	1.47	-8	861 Si 2026 Ca			
Ca	Calc Ap Epi Horn	74 4 2 < 1	→	Ca Sm	1	0.01	79	853 Si 2105 Ca	Exportés par la nappe			

Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite
 K : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A5 : Simulation 1.1P

		W mol/ha/an		P mol/ha/an		P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an		
								230 Si 678 Ca	Apports atmosphériques	
SOL NOIR	B1	Si	Ca Sm Mg Sm Alb + Q	633 543 4	→	Kaol Ca Sm Mg Sm	208 69 5	0.24	898 Si (23 Ca)	
				14947					1128 Si 701 Ca	
		Si	Mg Sm Alb Ser	46 3	→	Ca Sm Kaol	15411 < 1	1.03	-414	
	B2	Ca	Ca Sm + Kaol	1						
				3741	2 →	Ca Sm Calc	636 220	0.23	2887	
				1513					714 Si 3588 Ca	
	B3	Si	Ca Sm Epi Ser + Kaol + Alb + Bio	157 4 2	→	Ca Sm Mg Sm	1637 176	1.08	-137	
		B3	Ca	Calc Ca Sm Epi	7 6 3	→	Calc Ca Sm	1503 68	98.2	-1555
					< 1					577 Si 2033 Ca
	Si		Ca Sm Ser Epi Horn	1198 91 31 13	→	Mg Sm Ca Sm	1491 < -1	1.12	-155	
	BSAP	Ca	Bio + Kaol	3						
				49						
Ca		Ca Sm Epi Ap Horn	21 10 4	→	Calc Ca Sm	1739 < -1	20.7	-1655		
								422 Si 378 Ca	Vers FZ	
								248 Si 728 Ca	Apports atmosphériques	
SOL ROUGE	R1	Si	Q Alb Kaol	10 8 1	→	-		0	20 Si (<1 Ca)	
				768					267 Si 725 Ca	
		Si	Ca Sm Mg Sm Alb Ser	518 15 3	→	Kaol Ca Sm Mg Sm	490 9 2	0.38	803 Si (32 Ca)	
	R2	Ca	Alb	15					18 Si 13 Ca	
				12					1052 Si 744 Ca	
		Si	Mg Sm Bio Ser	5 3	→	Ca Sm Mg Sm	94 17	3.32	-86	
	R3	Ca	Chlo + Ca Sm + Epi + Kaol	2						
				3	→	Ca Sm	4	1	< -1 Ca	
				1					11 Si 9 Ca	
	RSAP	Si	Ca Sm Mg Sm Ser Epi Chlo Horn Bio Kaol	672 78 42 37 14 4 < 1	→	Ca Sm Mg Sm	993 < -1	1.17	-146	
		RSAP	Ca	Calc Ap Epi Horn	1073 66 28 4	→	Calc Ca Sm	198 41	0.20	932
										809 Si 1667 Ca
									Vers FZ	
FZ	Si	Ser Mg Sm Epi Chlo	4 4 3 2	→	Ca Sm	21	1.5	-7		
	FZ	Ca	Horn + Bio + Kaol	1						
				51	→	Ca Sm	1	0.02	56	
		4 2 < 1					756 Si 1568 Ca			
									Exports par la nappe	

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite

Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A6 : Simulation 1.05P

		W mol/ha/an		P mol/ha/an		P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an	
								222 Si 654 Ca	Apports atmosphériques
B1	Si	Ca Sm Mg Sm Alb + Q	612 529 4	Kaol Ca Sm Mg Sm	205 68 5	0.24	867 Si (23 Ca)		
		Mg Sm Alb Ser	14473 44 3	Ca Sm Kaol	14928 < 1	1.03	-408	1089 Si 677 Ca	
B2	Si	Ca Sm + Kaol	< 1						
	Ca	Calc Alb Ca Sm	3558 1 < 1	Ca Sm Calc	616 239	0.24	2704	681 Si 3381 Ca	
B3	Si	Mg Sm Ca Sm Epi Ser + Kaol + Alb + Bio	1127 288 4 2	Ca Sm Mg Sm	1235 318	1.09	-132		
	Ca	Ca Sm Epi Calc Ap + Alb	12 3 2 < 1	Calc Ca Sm	1554 51	94.4	-1588	549 Si 1793 Ca	
BSAP	Si	Ca Sm Ser Epi Horn Bio + Kaol	1381 90 31 13 3	Mg Sm Ca Sm	1656 < -1	1.1	-138		
	Ca	Ca Sm Epi Ap Horn	57 20 9 4	Calc Ca Sm	1589 < 1	17.7	-1499	411 Si 294 Ca	Vers FZ
								239 Si 697 Ca	Apports atmosphériques
R1	Si	Q Alb Kaol	10 8 1	-		0	19 Si (< 1 Ca)	1 Si 2 Ca	
R2	Si	Ca Sm Mg Sm Alb Ser	702 495 15 3	Kaol Ca Sm Mg Sm	459 11 1	0.39	744 Si (29 Ca)	257 Si 695 Ca	Exports par le ruisseau
		Alb Mg Sm Bio Ser	14 13 5 3	Ca Sm Mg Sm Kaol	93 16 9	3.20	-81	17 Si 12 Ca 984 Si 712 Ca	
R3	Si	Chlo + Epi + Ca Sm + Kaol	2						
	Ca	Ap Alb + Epi + Ca Sm	2 1	Ca Sm	4	0.75	-1	11 Si 9 Ca	
RSAP	Si	Mg Sm Ser Epi Chlo Horn Bio Kaol	542 76 41 36 14 4 < 1	Ca Sm Mg Sm	850 < 1	1.2	-137	892 Si 702 Ca	
	Ca	Calc Ap Epi Horn	856 62 27 4	Calc Ca Sm	224 35	0.27	690	755 Si 1392 Ca	Vers FZ
FZ	Si	Ser Epi Chlo Mg Sm Horn + Bio + Kaol	4 3 2 1 1	Ca Sm	19	1.7	-8	714 Si 1260 Ca	
	Ca	Calc Ap Epi Horn	40 4 2 < 1	Ca Sm	< -1	0	46	706 Si 1306 Ca	Exports par la nappe

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite, Epi : Epidote, Bio : Biotite, Chlo : Chlorite, Ser : Séricite, Horn : Hornblende, Ap : Apatite
Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

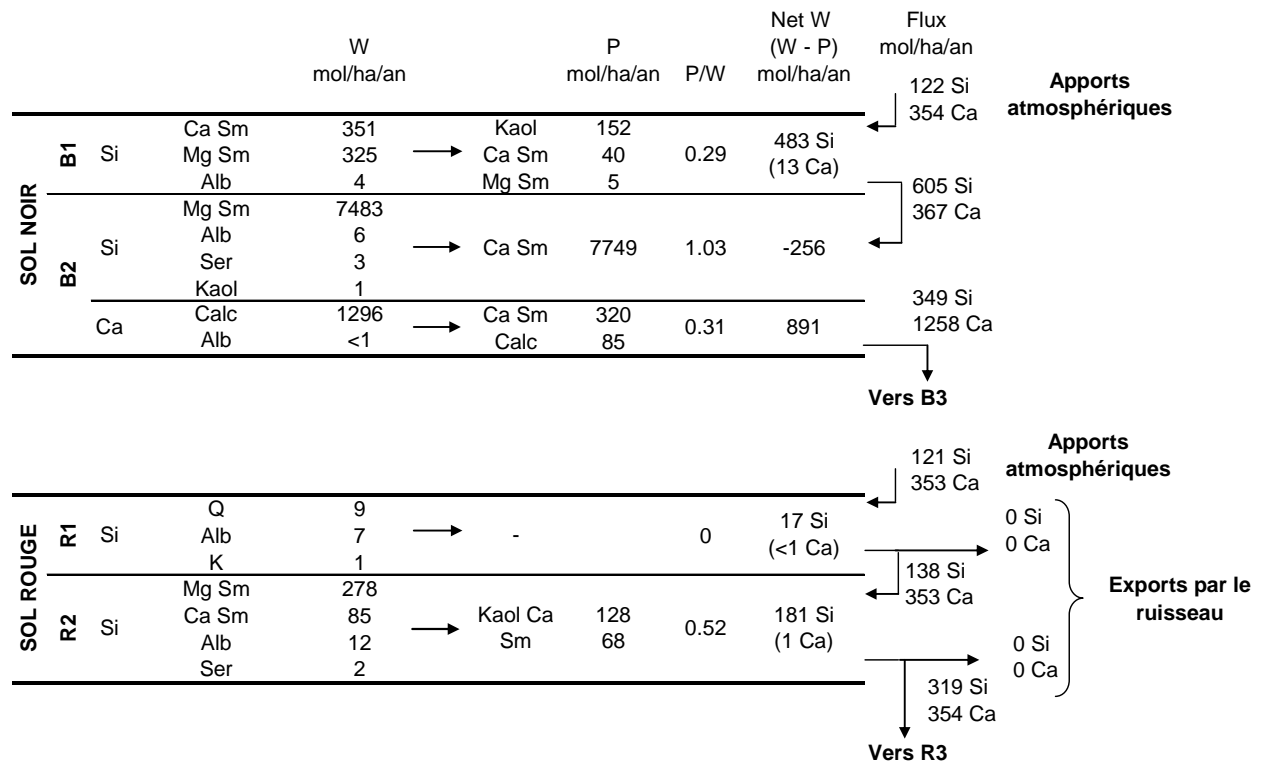
Annexe II-A7 : Simulation 0.75P

		W mol/ha/an		P mol/ha/an		P/W	Net W (W - P) mol/ha/an	Flux mol/ha/an		
								174 Si 511 Ca	Apports atmosphériques	
SOL NOIR	B1	Si	Ca Sm 479	→	Kaol 182		675 Si (17 Ca)			
			Mg Sm 440		Ca Sm 61	0.27				
			Alb 4		Mg Sm 5					
	B2	Si	Mg Sm 10694	→	Ca Sm 11081	1.03	-364	849 Si 528 Ca		
			Alb 21							
			Ser 3							
			Kaol 1							
	B3	Ca	Ca Sm 2352	→	Ca Sm 457	0.35	1541	485 Si 2069 Ca		
			Alb 1		Calc 355					
	B3	Si	Ca Sm 5143	→	Mg Sm 5215	1.01	-66	419 Si 405 Ca	Vers BSAP	
			Epi 4							
			Ser 1							
		Kaol + Bio 1								
	Ca	Ca Sm 212	→	Calc 1879	8.7	-1664				
		Epi 3								
		Ap <1								
								177 Si 516 Ca	Apports atmosphériques	
SOL ROUGE	R1	Si	Q 10	→	-	0	19 Si (1 Ca)	1 Si 1 Ca	Exports par le ruisseau	
			Alb 8							
			K 1							
	R2	Si	Mg Sm 365	→	Kaol 255	0.43	386 Si (11 Ca)	195 Si 516 Ca		
			Ca Sm 296		Ca Sm 38					
			Alb 15		Mg Sm <1					
	R3	Si	Mg Sm 28	→	Ca Sm 74	2.2	-44	576 Si 522 Ca		5 Si 5 Ca
			Bio 4							
			Alb 3		Mg Sm 8					
			Ser 2		Kaol <1					
			Chlo + Epi + Kaol 1							
		Ca	Ca Sm 1	→	Ca Sm 3	3	-2	6 Si 6 Ca		
		Epi + Alb <1								
								526 Si 514 Ca	Vers RSAP	

W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite
Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-A8 : Simulation 0.5P



W : Flux d'altération; P : Flux de précipitation

Q : Quartz, Alb : Albite; Epi : Epidote; Bio : Biotite; Chlo : Chlorite; Ser : Séricite; Horn : Hornblende; Ap : Apatite

Kaol : Kaolinite; Ca Sm : Smectite calcique; Mg Sm : Smectite magnésienne; Calc : Calcite

Annexe II-B : Flux d'altération modélisés pour différents réservoirs du bassin versant.

	ANC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Si	Na ⁺	Cl ⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Climat actuel							
Simulation de Référence : P (Chapitre 3)							
B1	257	22	106	0.0	835	1.3	0
B2	6127	2518	539	0.8	-403	12.7	0
B3	-3236	-1616	-2	0.4	-124	0.0	0
BSAP	-2793	-1326	-81	20	-113	0.9	0
R1	3.0	0.3	0.0	0.0	19	2.5	0
R2	278	26	110	0.6	686	4.7	0
R3	-2.4	-0.8	-3.7	2.3	-76	4.3	0
RSAP	1047	450	64	18	-127	1.2	0
FZ	80	36	3.4	0.9	-7	0.1	0
B1+B2	6384	2539	645	0.8	432	14.1	0
R1+R2	281	27	110	0.6	705	7.2	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	3148	923	643	1	308	14	0
Sol N + BSAP	356	-402	562	22	195	15	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	278	26	106	3	629	12	0
Sol R + RSAP	1325	476	170	21	502	13	0
Bassin versant	1288	406	220	22	458	13	0
Simulation avec dissolution de l'albite (Chapitre 3)							
B1	258	22	106	0.0	835	2.4	0
B2	6143	2502	525	0.8	-387	87	0
B3	-3209	-1620	-13	0.4	-103	58	0
BSAP	-2473	-1334	-302	21	136	779	0
R1	3.1	0.3	0.0	0.0	20	2.5	0
R2	280	26	108	0.6	687	10	0
R3	3.7	-0.6	-7.1	2.3	-72	17	0
RSAP	1139	381	-59	18	23	478	0
FZ	78	31	-3.7	0.9	0.5	23	0
B1+B2	6401	2524	631	0.8	449	90	0
R1+R2	283	26	108	0.6	706	13	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	3191	904	618	1.2	345	147	0
Sol N + BSAP	719	-430	315	22	481	927	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	287	26	101	2.9	634	29	0
Sol R + RSAP	1426	406	43	21	657	507	0
Bassin versant	1419	337	72	22	636	580	0
Bilans d'altération à l'échelle du bassin versant pour différents pK des smectites (Chapitres 3 et 7)							
pK							
-5.5	1254	400	101	22	54	230	0
-6.0	1246	407	128	22	81	154	0
-6.3	1244	411	146	22	113	107	0
-6.5	1244	414	159	22	140	78	0
-7.0	1255	415	192	22	258	19	0
-7.5 (Référence)	1288	406	220	22	458	13	0
-8.0	1334	394	258	22	730	8	0
-8.5	1400	377	310	22	1100	5	0
-9.5	1597	328	458	22	2212	4	0
-10.5	1909	263	678	22	3973	4	0
-11.5	2467	163	1057	22	6494	4	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Si	Na ⁺	Cl ⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Simulation avec une composition des solutions atmosphériques constante (Chapitre 4, III)							
B1	241	17	103	0	786	1	0
B2	6047	2479	537	1	-369	14	0
B3	-3253	-1622	-4	0	-129	0	0
BSAP	-2796	-1325	-83	13	-114	3	0
R1	3	0	0	0	19	2	0
R2	266	24	107	1	656	5	0
R3	-2	-1	-3	2	-72	5	0
RSAP	934	396	62	14	-126	2	0
FZ	74	33	3	0	-6	0	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	3035	874	635	1	288	15	0
Sol N + BSAP	239	-451	552	14	175	18	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	267	23	103	3	603	12	0
Sol R + RSAP	1201	418	165	17	477	14	0
Bassin versant	1160	348	215	17	435	15	0
Modification du climat - Simulations à l'équilibre							
Simulation en climat humide : 2P (Chapitre 5)							
B1	411	37	168	0	1415	1	0
B2	12944	5667	794	1	-417	21	0
B3	-723	-598	234	0	-122	6	0
BSAP	-3589	-1805	-8	26	-345	9	0
R1	3	0	0	0	21	3	0
R2	693	75	268	1	1839	5	0
R3	8	3	-3	3	-126	5	0
RSAP	13401	6537	105	24	-313	94	0
FZ	522	256	2	1	-14	4	0
B1+B2	13355	5704	962	1	997	23	0
R1+R2	696	76	268	1	1860	8	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	12632	5105	1196	1	875	28	0
Sol N + BSAP	9043	3301	1188	27	530	37	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	704	78	266	4	1734	13	0
Sol R + RSAP	14105	6615	370	27	1421	107	0
Bassin versant	14020	6474	471	28	1300	103	0
Simulation en climat humide : 1.5P (Chapitre 5)							
B1	338	30	139	0	1135	1	0
B2	9960	4269	701	1	-427	19	0
B3	-2024	-1171	158	0	-146	2	0
BSAP	-4764	-2353	-42	24	-309	1	0
R1	3	0	0	0	20	3	0
R2	498	53	193	1	1280	5	0
R3	0	1	-5	3	-113	5	0
RSAP	7407	3570	109	22	-234	27	0
FZ	319	155	4	1	-10	1	0
B1+B2	10298	4299	840	1	708	20	0
R1+R2	501	53	193	1	1300	8	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	8274	3127	998	1	562	22	0
Sol N + BSAP	3510	775	956	25	254	24	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	502	54	189	3	1187	12	0
Sol R + RSAP	7908	3624	298	26	953	39	0
Bassin versant	7699	3437	380	26	859	38	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Simulation en climat plus humide : 1.2P (Chapitre 5)							
B1	291	25	120	0	958	1	0
B2	7734	3245	614	1	-420	16	0
B3	-2789	-1475	80	0	-144	0	0
BSAP	-3916	-1908	-62	22	-192	1	0
R1	3	0	0	0	20	3	0
R2	367	37	143	1	921	5	0
R3	-2	0	-5	2	-94	5	0
RSAP	3032	1419	86	20	-167	1	0
FZ	166	79	4	1	-8	0	0
B1+B2	8025	3270	733	1	538	17	0
R1+R2	370	38	143	1	941	7	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	5235	1795	813	1	394	17	0
Sol N + BSAP	1319	-112	751	23	201	19	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	368	37	139	3	847	12	0
Sol R + RSAP	3399	1456	225	23	679	14	0
Bassin versant	3315	1347	292	24	614	14	0
Simulation en climat plus humide : 1.1P (Chapitre 5)							
B1	274	23	113	0	898	1	0
B2	6946	2887	579	1	-413	14	0
B3	-3022	-1555	44	0	-137	0	0
BSAP	-3433	-1655	-72	22	-155	2	0
R1	3	0	0	0	20	3	0
R2	322	32	127	1	803	5	0
R3	-3	0	-4	2	-86	5	0
RSAP	2037	932	76	19	-146	1	0
FZ	120	56	4	1	-7	0	0
B1+B2	7220	2910	692	1	484	16	0
R1+R2	325	32	127	1	823	7	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	4198	1356	735	1	347	16	0
Sol N + BSAP	766	-300	663	23	193	17	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	323	32	122	3	737	12	0
Sol R + RSAP	2360	964	199	22	591	13	0
Bassin versant	2288	868	258	23	536	14	0
Simulation en climat plus humide : 1.05P (Chapitre 5)							
B1	266	23	110	0	867	1	0
B2	6543	2705	560	1	-408	14	0
B3	-3132	-1589	22	0	-131	0	0
BSAP	-3131	-1499	-78	22	-138	1	0
R1	3	0	0	0	19	2	0
R2	300	29	118	1	744	5	0
R3	-3	-1	-4	2	-81	5	0
RSAP	1540	690	71	18	-137	1	0
FZ	99	45	3	1	-7	0	0
B1+B2	6809	2727	669	1	458	15	0
R1+R2	303	29	118	1	764	7	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	3677	1139	692	1	327	15	0
Sol N + BSAP	545	-360	614	23	189	16	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	300	29	114	3	683	12	0
Sol R + RSAP	1841	718	185	21	546	13	0
Bassin versant	1784	634	240	23	496	14	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Simulation en climat plus sec : 0.75P (Chapitre 5)							
B1	213	17	88	0	675	1	0
B2	3907	1541	409	1	-364	6	0
B3	-3770	-1664	-221	0	-66	0	0
BSAP	-1344	-377	-218	-331	-228	-83	-102
R1	3	0	0	0	19	2	0
R2	161	11	67	1	386	5	0
R3	-1	-2	-1	2	-44	1	0
RSAP	-583	-224	-30	-173	-183	-45	-55
FZ	-35	12	-16	-54	-30	-13	-16
B1+B2	4120	1558	498	1	311	8	0
R1+R2	163	11	67	1	404	7	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	351	-106	277	1	245	8	0
Sol N + BSAP	-993	-482	58	-330	17	-75	-102
Sol Rouge (R1+R2+R3)	162	10	66	2	360	8	0
Sol R + RSAP	-421	-214	36	-170	177	-37	-55
Bassin versant	-525	-234	23	-243	128	-55	-76
Simulation en climat semi-aride : 0.5P (Chapitre 5)							
B1	158	13	65	0	484	1	0
B2	2358	891	287	1	-256	2	0
B3	-3754	-1257	-495	-524	-349	-128	-155
BSAP	0	0	0	0	0	0	0
R1	2	0	0	0	17	2	0
R2	78	1	36	0	181	4	0
R3	-200	-58	-33	-83	-58	0	-25
RSAP	-1066	-286	-136	-419	-250	-125	-124
FZ	-10	1	-3	-9	-4	-2	-3
B1+B2	2516	904	352	1	228	3	0
R1+R2	81	1	36	1	198	6	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	-1238	-354	-142	-524	-122	-125	-155
Sol N + BSAP	-1238	-354	-142	-524	-122	-125	-155
Sol Rouge (R1+R2+R3)	-119	-57	3	-83	140	6	-25
Sol R + RSAP	-1185	-343	-133	-502	-111	-120	-149
Bassin versant	-1202	-343	-137	-513	-116	-123	-152
Modification de la minéralogie (Chapitre 6)							
Simulation RM (Chapitre 6)							
B1	306	125	16	3	107	21	0
B2	498	151	84	16	220	12	0
B3	77	27	7	7	58	1	0
BSAP	121	42	22	19	136	1	0
R1	592	259	23	5	126	22	0
R2	1093	463	68	14	210	17	0
R3	132	51	13	3	30	0	0
RSAP	268	112	14	17	144	1	0
FZ	14	6	1	1	8	0	0
B1+B2	804	276	100	20	327	32	0
R1+R2	1685	722	91	19	336	39	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	880	303	107	27	385	33	0
Sol N + BSAP	1002	345	129	46	521	34	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	1817	773	104	21	367	40	0
Sol R + RSAP	2085	885	118	38	511	41	0
Bassin versant	1969	826	120	40	520	40	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	0
Simulation RM II (Chapitre 6)							
B1	306	125	16	3	106	21	0
B2	484	140	62	16	94	62	0
B3	39	18	-3	7	-176	1	0
BSAP	40	15	-4	19	-174	0	0
R1	592	260	23	5	126	22	0
R2	1085	452	68	14	134	32	0
R3	82	44	-8	3	-176	6	0
RSAP	300	85	56	17	-218	1	0
FZ	18	4	4	1	-4	0	0
B1+B2	790	265	78	20	200	83	0
R1+R2	1678	711	91	19	260	54	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	828	283	76	27	24	83	0
Sol N + BSAP	868	298	71	46	-150	83	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	1760	756	83	21	84	60	0
Sol R + RSAP	2060	841	139	38	-135	61	0
Bassin versant	1935	780	135	40	-140	64	0
Simulation RM II carb (Chapitre 6)							
B1	306	125	16	3	106	21	0
B2	484	140	62	16	94	62	0
B3	39	18	-3	7	-176	1	0
BSAP	-1220	-599	-20	18	-181	0	0
R1	592	260	23	5	126	22	0
R2	1085	452	68	14	134	32	0
R3	82	44	-8	3	-176	6	0
RSAP	231	51	56	17	-218	1	0
FZ	19	5	4	1	-3	0	0
B1+B2	790	265	78	20	200	83	0
R1+R2	1678	711	91	19	260	54	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	828	283	76	27	24	83	0
Sol N + BSAP	-392	-315	56	45	-157	83	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	1760	756	83	21	84	60	0
Sol R + RSAP	1991	807	139	38	-135	61	0
Bassin versant	1723	677	133	40	-141	64	0
Simulation Sapro (Chapitre 6)							
B1	274	113	13	3	96	18	0
B2	427	109	67	17	114	58	0
B3	27	8	2	8	-176	1	0
BSAP	29	-2	6	20	-177	0	0
R1	537	237	19	5	113	20	0
R2	1003	398	81	15	183	29	0
R3	68	35	-5	3	-180	6	0
RSAP	251	53	63	18	-210	1	0
FZ	18	5	4	1	-7	0	0
B1+B2	701	222	80	21	210	76	0
R1+R2	1540	635	101	20	296	49	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	728	230	82	28	34	77	0
Sol N + BSAP	757	228	88	49	-143	77	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	1607	670	95	22	116	55	0
Sol R + RSAP	1858	723	158	40	-95	56	0
Bassin versant	1744	668	153	42	-107	58	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés		535	235	75	460	420	0
Simulation Sapro carb (Chapitre 6)							
B1	274	113	13	3	96	18	0
B2	427	109	67	17	114	58	0
B3	27	8	2	8	-176	1	0
BSAP	-1108	-580	22	16	-155	-8	0
R1	537	237	19	5	113	20	0
R2	1003	398	81	15	183	29	0
R3	68	35	-5	3	-180	6	0
RSAP	285	72	63	17	-182	-2	0
FZ	12	1	5	1	2	-1	0
B1+B2	701	222	80	21	210	76	0
R1+R2	1540	635	101	20	296	49	0
Sol Noir (B1+B2+B3)	728	230	82	28	34	77	0
Sol N + BSAP	-380	-350	104	44	-121	68	0
Sol Rouge (R1+R2+R3)	1607	670	95	22	116	55	0
Sol R + RSAP	1893	742	158	39	-66	53	0
Bassin versant	1632	612	157	40	-70	54	0
Modification temporaire du forçage hydrologique et Retour à l'équilibre							
Résultats pour le bassin versant (Chapitre 7)							
Forçage hydrologique 0.5P (Chapitre 7)							
impact 0.5P	-1204	-343	-138	-514	-115	-123	-153
retour 1 0.5P	1369	418	239	63	468	23	12
retour 2	1357	394	250	92	481	30	20
retour 3	1347	389	249	94	483	31	21
retour 4	1336	390	245	86	480	29	18
retour 5	1327	392	240	75	476	26	15
retour 6	1319	395	236	66	472	24	13
retour 7	1313	397	233	57	469	22	10
retour 8	1308	399	230	51	466	20	8
retour 9	1304	401	228	45	464	19	7
retour 10	1300	402	226	41	463	18	5
retour 11	1298	403	225	37	461	17	4
retour 12	1296	404	224	34	460	16	4
retour 13	1294	404	223	32	459	16	3
retour 14	1293	405	222	30	458	15	2
retour 15	1292	405	222	28	458	15	2
retour 16	1291	405	221	27	457	14	2
retour 17	1290	406	221	26	457	14	1
retour 18	1290	406	221	25	456	14	1
retour 19	1289	406	221	25	456	14	1
retour 20	1289	406	220	24	456	14	1
retour 21	1289	406	220	24	456	14	1
retour 22	1288	406	220	23	456	14	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Si	Na ⁺	Cl ⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Forçage hydrologique 0.5Pbis (Chapitre 7)							
impact 0.5P	-1204	-343	-138	-514	-115	-123	-153
impact 0.5Pbis	-1204	-343	-138	-514	-115	-123	-153
retour 1 0.5Pbis	1453	431	257	104	479	33	23
retour 2	1434	386	278	163	506	47	40
retour 3	1407	373	277	167	509	48	41
retour 4	1384	374	268	149	504	44	37
retour 5	1365	379	259	129	496	39	31
retour 6	1350	384	251	109	489	35	25
retour 7	1337	389	245	93	483	31	20
retour 8	1327	392	239	80	477	27	17
retour 9	1319	395	235	69	473	25	13
retour 10	1313	398	232	60	470	22	11
retour 11	1307	399	229	52	467	21	9
retour 12	1303	401	227	47	465	19	7
retour 13	1300	402	226	42	463	18	6
retour 14	1298	403	224	38	461	17	5
retour 15	1296	404	223	35	460	16	4
retour 16	1294	404	223	33	459	16	3
retour 17	1293	405	222	31	458	15	2
retour 18	1292	405	222	29	458	15	2
retour 19	1291	405	221	28	457	15	2
retour 20	1290	406	221	27	457	14	1
retour 21	1290	406	221	26	457	14	1
retour 22	1289	406	220	25	456	14	1
Forçage hydrologique 0.75P (Chapitre 7)							
impact 0.75P	-729	-196	-63	-465	27	-108	-140
retour 1 0.75P	1370	413	242	73	481	25	15
retour 2	1350	393	248	89	487	29	19.3
retour 3	1339	390	246	86	485	29	18.5
retour 4	1330	392	242	77	480	27	16
retour 5	1322	394	238	68	476	24	13
retour 6	1315	397	234	60	472	22	11
retour 7	1310	399	231	53	469	21	9
retour 8	1305	400	229	47	466	19	7
retour 9	1302	401	227	42	464	18	6
retour 10	1299	403	225	38	463	17	5
retour 11	1297	403	224	35	461	16	4
retour 12	1295	404	223	33	460	16	3
retour 13	1294	404	223	31	459	15	3
retour 14	1292	405	222	29	458	15	2
retour 15	1291	405	222	28	458	15	2
retour 16	1291	405	221	27	457	14	1
retour 17	1290	406	221	26	457	14	1
retour 18	1290	406	221	25	456	14	1
retour 19	1289	406	221	24	456	14	1
retour 20	1289	406	220	24	456	14	1
retour 21	1289	406	220	24	456	14	0
retour 22	1288	406	220	23	456	14	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés		535	235	75	460	420	0
Forçage hydrologique 1.05P (Chapitre 7)							
impact 1.05P	1923	599	306	179	586	52	45
retour 1 1.05P	1251	407	208	-3	444	7	-7
retour 2	1266	412	209	-2	444	7	-7
retour 3	1272	412	211	2	445	8	-6
retour 4	1275	411	213	5	447	9	-5
retour 5	1278	410	214	8	448	10	-4
retour 6	1280	409	216	11	450	10	-3
retour 7	1281	409	216	13	451	11	-3
retour 8	1282	408	217	15	452	11	-2
retour 9	1283	408	218	16	452	12	-2
retour 10	1284	408	218	17	453	12	-1
retour 11	1285	407	218	18	453	12	-1
retour 12	1285	407	219	19	454	12	-1
retour 13	1286	407	219	19	454	13	-1
retour 14	1286	407	219	20	454	13	-1
retour 15	1286	407	219	20	454	13	0
retour 16	1287	407	219	21	454	13	0
retour 17	1287	407	219	21	455	13	0
retour 18	1287	407	220	21	455	13	0
retour 19	1287	407	220	21	455	13	0
retour 20	1287	407	220	21	455	13	0
Forçage hydrologique 1.1P (Chapitre 7)							
impact 1.1P	2575	798	394	339	716	91	91
retour 1 1.1P	1207	406	194	-32	428	0	-15
retour 2	1243	418	198	-26	430	1	-14
retour 3	1255	418	203	-18	434	3	-12
retour 4	1262	416	206	-11	438	5	-10
retour 5	1267	414	209	-5	441	7	-8
retour 6	1271	412	211	0	444	8	-6
retour 7	1275	411	213	4	446	9	-5
retour 8	1277	410	214	8	448	10	-4
retour 9	1279	409	216	10	449	10	-3
retour 10	1281	409	216	13	450	11	-3
retour 11	1282	408	217	14	451	11	-2
retour 12	1283	408	218	16	452	12	-2
retour 13	1284	408	218	17	453	12	-1
retour 14	1285	407	218	18	453	12	-1
retour 15	1285	407	219	19	453	12	-1
retour 16	1286	407	219	19	454	13	-1
retour 17	1286	407	219	20	454	13	-1
retour 18	1286	407	219	20	454	13	-1
retour 19	1287	407	219	20	454	13	0
retour 20	1287	407	219	21	454	13	0

Annexe II-B (suite)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Forçage hydrologique 1.2P (Chapitre 7)							
impact 1.2P	3912	1212	570	656	975	170	184
retour 1 1.2P	1106	400	165	-95	389	-15	-33
retour 2	1195	428	176	-75	401	-11	-28
retour 3	1222	428	185	-57	412	-6	-23
retour 4	1237	424	192	-43	420	-3	-19
retour 5	1247	421	198	-30	427	0	-15
retour 6	1255	418	202	-20	432	3	-12
retour 7	1262	416	206	-12	437	5	-10
retour 8	1267	414	209	-6	440	6	-8
retour 9	1271	412	211	0	443	8	-7
retour 10	1274	411	213	4	445	9	-5
retour 11	1277	410	214	7	447	10	-4.3
retour 12	1279	409	215	10	449	10	-3.5
retour 13	1280	409	216	12	450	11	-2.8
retour 14	1282	408	217	14	451	11	-2.3
retour 15	1283	408	218	16	452	12	-1.9
retour 16	1284	408	218	17	452	12	-1.5
retour 17	1284	407	218	18	453	12	-1.2
retour 18	1285	407	219	18	453	12	-1.0
retour 19	1286	407	219	19	454	12	-0.8
retour 20	1286	407	219	20	454	13	-0.7
Forçage hydrologique 1.5P (Chapitre 7)							
impact 1.5P	9496	3075	1208	1862	1978	470	538
retour 1 1.5P	723	369	61	-327	236	-72	-101
retour 2	1005	461	93	-262	280	-57	-83
retour 3	1096	468	118	-208	314	-44	-68
retour 4	1142	459	139	-164	342	-33	-55
retour 5	1172	449	156	-128	364	-24	-44
retour 6	1195	440	169	-99	382	-17	-36
retour 7	1213	433	180	-76	396	-11	-29
retour 8	1228	428	188	-57	407	-7	-23
retour 9	1240	423	194	-42	417	-3	-19
retour 10	1249	420	200	-30	424	0	-15
retour 11	1256	417	204	-20	430	3	-12
retour 12	1262	415	207	-12	435	5	-10
retour 13	1267	413	209	-6	439	6	-8
retour 14	1271	412	212	0	442	8	-7
retour 15	1274	411	213	4	444	9	-5
retour 16	1277	410	214	7	446	10	-4
retour 17	1279	409	216	10	448	10	-4
retour 18	1280	409	216	12	449	11	-3
retour 19	1282	408	217	14	450	11	-2
retour 20	1283	408	218	15	451	12	-2
retour 21	1284	408	218	17	452	12	-2
retour 22	1284	407	218	18	453	12	-1
retour 23	1285	407	219	18	453	12	-1

Annexe II-B (suite et fin)

	ANC	Ca²⁺	Mg²⁺	K⁺	Si	Na⁺	Cl⁻
	eq/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an	mol/ha/an
Mesurés	535	235	75	460	420	0	
Forçage hydrologique 1.5Pbis (Chapitre 7)							
impact 1.5P	9496	3075	1208	1862	1978	470	538
impact 1.5P bis	8287	3165	756	864	1353	224	247
retour 1 1.5P bis	615	414	-4	-470	149	-107	-143
retour 2	911	501	36	-388	203	-88	-120
retour 3	1018	500	72	-314	250	-70	-99
retour 4	1077	484	102	-251	289	-55	-80
retour 5	1119	469	126	-199	321	-42	-65
retour 6	1152	456	146	-157	347	-31	-53
retour 7	1179	446	161	-123	368	-23	-43
retour 8	1200	438	173	-95	385	-16	-34
retour 9	1217	431	182	-73	398	-10	-28
retour 10	1230	426	190	-55	409	-6	-23
retour 11	1241	422	196	-40	418	-2	-18
retour 12	1250	419	201	-28	425	1	-15
retour 13	1257	416	205	-19	431	3	-12
retour 14	1263	414	208	-11	435	5	-9.7
retour 15	1268	413	210	-5	439	7	-7.9
retour 16	1271	412	212	0	442	8	-6.4
retour 17	1274	411	213	4	445	9	-5.2
retour 18	1277	410	215	7	447	10	-4.2
retour 19	1279	409	216	10	448	10	-3.5
retour 20	1280	409	216	12	449	11	-2.8
retour 21	1282	408	217	14	451	11	-2.3
retour 22	1283	408	218	15	451	12	-1.9
retour 23	1284	408	218	17	452	12	-1.5

Annexe II-C : Concentrations et pH modélisés dans les différents réservoirs du bassin.

	pH	+/-	ANC µeq/L	Ca ²⁺ µmol/L	Mg ²⁺ µmol/L	K ⁺ µmol/L	H ₄ SiO ₄ µmol/L	Na ⁺ µmol/L	Al total µmol/L	Cl ⁻ µmol/L
Climat actuel										
Simulation de Référence : P (Chapitre II-3)										
B1	6.35	0.16	207	59	35	76	123	23	22	28
B2	7.79	0.07	2 103	794	221	197	157	54	13	65
B3	8.20	0.04	2 623	716	479	496	276	122	5	146
BSAP	8.44	0.02	4 448	378	1 435	1 679	719	412	0.6	487
R1	5.95	0.20	252	71	29	108	27	23	0.9	29
R2	6.27	0.11	534	139	78	199	199	47	6	56
R3	6.64	0.14	928	243	133	349	303	86	2	100
RSAP	7.50	0.03	4 194	1 314	502	1 146	821	280	0.2	332
FZ	7.54	0.00	4 082	1 214	551	1 125	764	275	0.2	326
Simulation avec une composition des solutions atmosphériques constante (Chapitre 4, III)										
B1	6.39	0.06	284	75	42	108	110	22	20	30
B2	7.79	0.07	2 198	812	230	241	148	53	14	67
B3	8.20	0.04	2 652	736	470	511	252	113	6	141
BSAP	8.45	0.02	4 499	374	1 444	1 780	684	393	0.6	486
R1	6.02	0.06	266	76	30	113	27	23	0.9	31
R2	6.30	0.07	560	149	81	212	193	45	6	59
R3	6.67	0.11	964	258	137	369	295	80	2	102
RSAP	7.51	0.03	4 316	1 334	524	1 245	807	268	0.2	339
FZ	7.54	0.00	4 122	1 206	565	1 204	738	260	0.2	328
Modification du climat - Simulations à l'équilibre (Chapitre 5)										
Simulation en climat humide : 2P (Chapitre 5)										
B1	6.33	0.16	262	69	38	101	112	20	24	27
B2	7.69	0.10	1771	708	142	147	121	36	23	41
B3	8.09	0.07	2022	753	211	189	141	48	24	55
BSAP	8.17	0.04	2214	756	281	284	150	71	21	81
R1	5.92	0.21	240	68	27	103	25	21	0.7	27
R2	6.12	0.13	378	96	59	135	185	30	11	36
R3	6.34	0.15	452	116	70	162	202	39	7.0	45
RSAP	7.24	0.07	2222	953	100	214	204	62	4.6	61
FZ	7.30	0.02	2259	954	117	215	189	62	5.8	61
Simulation en climat humide : 1.5P (Chapitre 5)										
B1	6.34	0.16	266	70	39	102	113	21	23	27
B2	7.74	0.08	1949	761	171	171	130	42	20	48
B3	8.13	0.06	2231	775	278	251	160	63	18	73
BSAP	8.26	0.04	2730	679	552	550	227	136	7.7	158
R1	5.93	0.21	244	69	28	105	26	21	0.8	28
R2	6.17	0.13	423	109	65	153	192	35	8.8	42
R3	6.43	0.15	558	144	84	201	229	50	4.5	58
RSAP	7.37	0.06	3042	1246	179	377	327	98	1.5	108
FZ	7.41	0.01	2942	1171	206	373	299	96	1.9	107
Simulation en climat plus humide : 1.2P (Chapitre 5)										
B1	6.34	0.16	270	70	40	103	114	21	22	27
B2	7.77	0.07	2084	793	200	198	140	49	17	57
B3	8.17	0.05	2427	768	362	343	196	86	11	100
BSAP	8.34	0.03	3415	530	938	984	400	243	2	286
R1	5.94	0.20	248	70	28	106	26	22	0.9	28
R2	6.22	0.12	476	123	72	174	196	41	7	49
R3	6.53	0.14	711	185	104	262	260	65	3	75
RSAP	7.45	0.05	3723	1367	324	703	558	171	0.4	204
FZ	7.48	0.00	3543	1253	353	680	507	166	0.5	198

Annexe II-C (suite)

	pH	+/-	ANC µeq/L	Ca ²⁺ µmol/L	Mg ²⁺ µmol/L	K ⁺ µmol/L	H ₄ SiO ₄ µmol/L	Na ⁺ µmol/L	Al total µmol/L	Cl ⁻ µmol/L
Simulation en climat plus humide : 1.1P (Chapitre 5)										
B1	6.34	0.16	271	71	40	104	115	22	22	28
B2	7.78	0.07	2135	802	213	211	145	52	15	61
B3	8.18	0.04	2521	757	406	398	220	100	9	116
BSAP	8.39	0.02	3903	455	1181	1295	532	319	1.1	376
R1	5.94	0.20	250	71	29	107	27	22	0.9	28
R2	6.24	0.12	502	130	75	185	198	44	7	52
R3	6.58	0.14	801	209	116	298	277	73	2	85
RSAP	7.47	0.04	3943	1369	391	866	658	212	0.3	251
FZ	7.51	0.00	3776	1254	429	845	603	207	0.3	245
Simulation en climat plus humide : 1.05P (Chapitre 5)										
B1	6.35	0.16	272	71	40	104	115	22	21	28
B2	7.78	0.07	2162	807	220	219	148	54	14	63
B3	8.19	0.04	2578	748	434	435	238	109	7	127
BSAP	8.42	0.02	4176	416	1310	1480	613	364	0.8	430
R1	5.95	0.20	251	71	29	108	27	22	0.9	28
R2	6.25	0.12	517	134	76	192	198	45	6	54
R3	6.61	0.14	859	225	124	322	288	79	2	92
RSAP	7.49	0.04	4087	1361	441	990	732	242	0.2	287
FZ	7.52	0.00	3915	1241	481	964	671	236	0.2	280
Simulation en climat plus sec : 0.75P (Chapitre 5)										
B1	6.36	0.16	278	72	41	106	117	23	20	28
B2	7.82	0.06	2352	825	278	294	183	71	9	86
B3	8.32	0.04	3624	612	869	1366	751	338	1	406
R1	5.96	0.20	259	73	30	111	28	24	1	30
R2	6.37	0.10	679	179	95	262	202	63	4	75
R3	6.96	0.13	1956	518	272	758	532	188	0	221
Simulation en climat semi-aride : 0.5P (Chapitre 5)										
B1	6.35	0.15	272	70	41	102	120	22	19	28
B2	7.84	0.03	2453	824	321	339	223	83	5	100
R1	5.96	0.18	255	72	29	108	29	24	1	30
R2	6.47	0.07	841	225	114	333	204	83	3	98
Modification de la minéralogie (Chapitre 6)										
Simulation RM (Chapitre 6)										
B1	6.34	0.18	290	88	30	105	40	25	8	28
B2	7.26	0.09	738	221	87	232	135	61	50	65
B3	7.90	0.10	1593	480	186	495	311	130	124	141
BSAP	8.44	0.02	5635	1695	674	1721	1297	445	586	487
R1	6.08	0.17	341	110	32	109	43	26	9.8	29
R2	6.40	0.10	835	289	74	203	119	54	42	56
R3	6.76	0.13	1463	504	131	356	209	96	76	100
RSAP	7.46	0.03	5114	1800	447	1181	862	317	373	337
FZ	7.49	0.00	4823	1676	436	1145	846	305	370	326
Simulation RM II (Chapitre 6)										
B1	6.37	0.16	299	87	36	105	86	23	27	28
B2	7.27	0.09	729	216	82	232	97	71	31	65
B3	7.92	0.10	1557	466	173	495	111	151	37	141
BSAP	8.48	0.02	5369	1621	579	1721	107	516	69	487
R1	6.12	0.14	347	107	39	109	97	24	32	29
R2	6.40	0.10	822	282	74	203	94	55	26	56
R3	6.76	0.13	1425	489	125	356	98	100	20	100
RSAP	7.49	0.03	5035	1721	480	1181	91	330	29	337
FZ	7.52	0.00	4740	1601	460	1145	87	322	33	326

Annexe II-C (suite)

	pH	+/-	ANC µeq/L	Ca ²⁺ µmol/L	Mg ²⁺ µmol/L	K ⁺ µmol/L	H ₄ SiO ₄ µmol/L	Na ⁺ µmol/L	Al total µmol/L	Cl ⁻ µmol/L
Simulation Saprolite (Chapitre 6)										
B1	6.37	0.16	297	86	36	105	94	23	29	28
B2	7.26	0.09	707	205	83	232	100	70	27	65
B3	7.91	0.10	1506	437	177	496	120	148	29	141
BSAP	8.47	0.02	5178	1496	610	1726	132	507	39	487
R1	6.12	0.14	342	104	40	109	107	24	33	29
R2	6.39	0.10	792	264	77	203	102	54	21	56
R3	6.75	0.13	1372	458	131	356	116	98	13	100
RSAP	7.48	0.03	4803	1579	507	1184	169	325	6.3	337
FZ	7.51	0.00	4526	1471	484	1147	150	317	8.9	326
Modification temporaire du forçage climatique (Chapitre 7)										
Simulation Impact 2P (Chapitre 7)										
B1	6.33	0.16	263	69	38	101	112	20	24	27
B2	7.69	0.10	1779	706	146	152	123	37	22	43
B3	8.09	0.07	2045	748	225	206	149	54	22	61
BSAP	8.29	0.07	3072	496	812	937	406	231	2.7	273
R1	5.92	0.21	240	68	27	103	25	21	0.7	27
R2	6.12	0.14	386	98	60	138	184	31	11	37
R3	6.35	0.16	472	122	72	169	206	42	6.8	48
RSAP	7.30	0.09	2625	921	253	574	438	142	1.0	168
FZ	7.42	0.07	3055	969	378	747	518	184	0.6	218
Simulation Impact 1.5P (Chapitre 7)										
B1	6.34	0.16	267	70	39	102	113	21	23	27
B2	7.74	0.08	1955	759	175	176	132	44	19	50
B3	8.13	0.06	2258	768	295	274	174	71	15	82
BSAP	8.37	0.05	3690	459	1081	1251	537	308	1.2	364
R1	5.93	0.21	245	69	28	105	26	21	0.8	28
R2	6.17	0.13	431	111	66	156	191	36	8.7	43
R3	6.44	0.16	581	151	87	210	233	53	4.3	61
RSAP	7.40	0.06	3298	1105	350	797	591	195	0.4	232
FZ	7.48	0.04	3553	1093	458	924	635	226	0.3	269
Simulation Impact 1.5Pbis (Chapitre 7)										
B1	6.34	0.16	266	70	39	102	113	21	23	27
B2	7.74	0.08	1949	761	171	171	130	42	20	48
B3	8.13	0.06	2231	775	278	251	161	63	18	73
BSAP	8.33	0.05	3334	572	860	969	409	238	2.1	281
R1	5.93	0.21	244	69	28	105	26	21	0.8	28
R2	6.17	0.13	423	109	65	153	192	35	8.8	42
R3	6.43	0.15	558	144	84	201	229	50	4.5	58
RSAP	7.38	0.06	3150	1181	255	570	446	139	0.7	165
FZ	7.43	0.02	3124	1091	320	622	446	152	0.7	181

Annexe II-C (suite et fin)

	pH	+/-	ANC µeq/L	Ca ²⁺ µmol/L	Mg ²⁺ µmol/L	K ⁺ µmol/L	H ₄ SiO ₄ µmol/L	Na ⁺ µmol/L	Al total µmol/L	Cl ⁻ µmol/L
Simulation Impact 0.75P (Chapitre 7)										
B1	6.36	0.16	278	72	41	106	117	23	20	28
B2	7.82	0.06	2340	830	270	275	171	67	10	79
B3	8.27	0.04	3137	665	696	816	415	199	2.1	234
BSAP	8.45	0.01	4543	307	1524	1798	760	441	0.5	521
R1	5.96	0.20	259	73	29	111	28	24	1.0	30
R2	6.36	0.10	652	171	92	250	203	59	4.4	70
R3	6.87	0.11	1582	411	219	607	447	143	0.6	168
RSAP	7.53	0.02	4570	1408	564	1280	910	314	0.1	371
FZ	7.54	0.00	4145	1237	557	1138	771	279	0.2	330
Simulation Impact 0.5P (Chapitre 7)										
B1	6.35	0.15	275	71	41	103	120	23	19	28
B2	7.84	0.03	2453	832	311	319	190	76	8	89
B3	8.32	0.04	3577	586	897	1156	568	278	1.3	325
BSAP	8.44	0.01	4475	276	1521	1796	755	441	0.5	521
R1	5.97	0.19	257	72	29	110	29	24	1.2	30
R2	6.45	0.06	793	207	107	310	209	72	3.2	86
R3	7.12	0.13	2884	736	390	1112	748	249	0.2	292
RSAP	7.54	0.00	4611	1421	571	1282	911	315	0.1	373
FZ	7.54	0.00	4125	1235	553	1125	761	276	0.2	327
Simulation Impact 0.5Pbis (Chapitre 7)										
B1	6.35	0.15	272	70	41	102	120	22	19	28
B2	7.84	0.03	2453	824	320	334	215	82	5.7	97
B3	8.42	0.03	4817	495	1312	2322	1235	566	0.3	660
BSAP	8.43	0.00	4286	207	1493	1802	729	441	0.5	521
R1	5.96	0.18	255	72	29	108	29	24	1.2	30
R2	6.47	0.07	835	223	113	330	205	82	3.3	96
R3	7.42	0.05	5888	1537	799	2304	1455	541	0.0	640
RSAP	7.53	0.00	4576	1370	596	1311	896	321	0.1	380
FZ	7.55	0.00	4191	1262	557	1128	753	276	0.2	327

Annexe III : Etude sur les carbonates pédogéniques des sols noirs de Mule Hole. Article sous presse à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Formation and preservation of pedogenic carbonates in South India, links with paleomonsoon and pedological conditions: Clues from Sr isotopes, U-Th series and REEs

Aurélie VIOLETTE^(1, 2, 3), Jean RIOTTE^(1,2,3,4) *, Jean-Jacques BRAUN^(1,2,3,4), Priscia OLIVA^(1,2,3), Jean-Christophe MARECHAL^(1, 2, 3, 4), SEKHAR M.^(4,5), Catherine JEANDEL⁽⁶⁾, S. SUBRAMANIAN^(4,7), Laurent BARBIERO^(1, 2, 3), Bernard DUPRE^(1,2,3)

1. Université de Toulouse ; UPS (OMP) ; LMTG ; 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
2. CNRS ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France
3. IRD ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France
4. Indo-French Cell for Water Sciences (IRD/IISc Joint Laboratory), Indian Institute of Science, 560012 Bangalore, India
5. Department of Civil Engineering, Indian Institute of Science, 560012 Bangalore, India
6. LEGOS, Université de Toulouse, CNRS, IRD, CNES; 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
7. Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, 560012 Bangalore, India

***Corresponding author: E-mail jriotte@civil.iisc.ernet.in**

Abstract

The influence of the pedogenic and climatic contexts on the formation and preservation of pedogenic carbonates in a climosequence in the Western Ghats (Karnataka Plateau, South West India) has been studied. Along the climosequence, current Mean Annual Rainfall (MAR) varies within a 80 km transect from 6000 mm at the edge of the Plateau to 500 mm inland. Pedogenic carbonates occur in the MAR range 500-1200 mm. In the semi-arid zone (MAR: 500-900 mm), pedogenic carbonates occur (i) as thick hardpan calcretes on pediment slopes and (ii) as nodular horizons in polygenic black soils (i. e. vertisols) of the valley floors, soils with low hydraulic conductivity and high base cation status. In the sub-humid zone (MAR: 900-1500 mm), pedogenic carbonates occur as nodules in both black soils and saprolite and also as cemented-carbonate lumps in saprolite. The study focused on the sub-humid zone, in the Mule Hole and Maddur experimental watersheds, where the monsoon fluctuations induces large rainfall variations. The pedogenic carbonates appear disseminated in the black soil matrices either as loose, irregular and friable nodules of millimetric size or as indurated botryoidal nodules of centimetric to pluricentimetric size. They also occur at the top layers of the saprolite either as disseminated pluricentimetric indurated nodules or carbonate-cemented lumps of centimetric to decimetric size.

The trend defined by the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of both labile carbonate fractions and corresponding residual fractions containing primary minerals as well as secondary minerals and oxides indicates that part of the labile carbonate fraction is genetically linked to the local soil composition. Considering the residual fraction as the lithogenic source for each sample, the proportion of Ca derived from this component ranges from 24 to 82%, with an average of 50%. This means that a significant fraction of pedogenic carbonate results from the atmospheric CO_2 consumed by chemical weathering. Similar proportions were reported in the literature for locations with MAR of 400 mm. These ratios are 2 to 3 times less than the current MAR at Maddur and Mule Hole, respectively. Nevertheless, the lower MAR would have been wet enough to allow silicate weathering. The Sr, U and Mg contents and the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio in the labile carbonate fraction will help to resolve the conditions of their formation. The relatively high concentrations of Sr, U and Mg in black soil carbonates likely indicate fast growth and accumulation compared to carbonates in saprolite, possibly due to a better confinement of the pore waters, which is supported by their high ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) signatures, and/or to higher content of dissolved carbonates in the pore waters. The

occurrence of Ce, Mn and Fe oxides in the cracks of carbonate reflects the existence of relatively humid periods after carbonate formation. The carbonate ages determined by the U-Th method range from 1.33 ± 0.84 kyr to 7.5 ± 2.7 kyr and to a cluster of five ages around 20 kyr. The young occurrences are only located in the black soils, which therefore constitute sensitive environments for trapping and retaining atmospheric CO₂ even on short time scales. The maximum age of carbonates rather depends on the location in the climatic gradient than on the pedological context: from about 20 kyr for centrimetric nodules at Mule Hole (MAR = 1100 mm/yr) to 200 kyr for the calcrete at Gundlupet (MAR = 700 mm/yr, (DURAND et al., 2007)). The intensity of rainfall during wet periods would indeed control the lifetime of pedogenic carbonates and thus the duration of inorganic carbon storage in soils.

Introduction

The transfer of calcium and alkalinity from continents to oceans by rivers, supplied by chemical weathering of Ca-silicate minerals, and the subsequent precipitation of calcium carbonate in the oceans are known to be the major drawdown of atmospheric CO₂ on geological time scales, i. e. $\geq 10^6$ yr (BERNER and BERNER, 1987; BERNER, 1993; DUPRE et al., 2003). However, this transfer can be delayed for periods from 10^3 to 10^6 yr by the precipitation of pedogenic carbonates within semi-arid and arid landscapes (RETALLACK, 1994), which acts like a buffer reservoir for atmospheric CO₂. The inorganic carbon storage in soils is assumed to be in the range 780 and 940 Gt (DART et al., 2007 and references therein), and thus represents about a third of the terrestrial C pool. The precipitation of carbonate within regolith is either direct from pore waters or induced by biological processes (GOUDIE, 1996) and may occur in various forms, namely powdery, nodule, rhizolith, fracture-infill, hard laminated crust (hardpan) and pisolithic crust (MACHETTE, 1985; NETTERBERG, 1980). These accumulations develop at the expense of various types of parent rocks under contrasted climates (WANG et al., 1994), though mean annual rainfall (MAR) less than 600 mm favour these accumulations (LINTERN et al., 2006). Their occurrence is therefore closely linked to climate and offers potential sensitive paleo-climatic indicators.

Understanding the dynamics of pedogenic carbonate formation, accumulation and storage should give clues to its role in the global C cycle and for accurate modelling of them. They are consequently widely studied through various ways. Quantifying the *in situ* weathering of Ca versus atmospheric inputs of Ca to the soil using Sr isotopes is a classical procedure, which permits estimates of atmospheric CO₂ consumption via pedogenesis (CAPO and CHADWICK, 1999; CHIQUET et al., 2000; CHIQUET et al., 1999; DURAND et al., 2006a; DURAND et al., 2007; HAMIDI et al., 2001; LINTERN et al., 2006; NAIMAN et al., 2000; NEYMARK et al., 2005; QUADE et al., 1995; VAN DER HOVEN and QUADE, 2002). $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ are used to determine paleo-environmental conditions (PUSTOVOYTOV et al., 2007; QUAST et al., 2006). Dating attempts with the U-Th series were successfully or unsuccessfully performed on pedogenic carbonates (BRANCA et al., 2005; CANDY et al., 2004; CANDY et al., 2005; KELLY et al., 2000). U-Th series disequilibria were also used to constrain the paleoweathering processes (NEYMARK and AMELIN, 2008; NEYMARK et al., 2005). Finally, the study of major and trace elements within the soil matrices and the contents of co-accumulated trace elements within pedogenic carbonates, i.e. REEs, Sr and redox sensitive

elements (DENNISTON et al., 1997; VANIMAN and CHIPERA, 1996) can provide indications for the weathering conditions prevailing during and after their formation.

In the Indian subcontinent, where current arid to semi arid landscapes are widespread, various pedogenic carbonates have been studied, as nodules from vertisols (PAL et al., 2001; SRIVASTAVA et al., 2002) or as calcrete hardpan (DURAND et al. 2006a; DURAND et al., 2007). The soil climosequence of the Western Ghâts rainshadow on the Karnataka Plateau, South West India was studied by GUNNELL and BOURGEON (1997). Along this 80 km climosequence transect, the current MAR varies from 6000 mm at the edge of the Plateau to 500 mm inland. Pedogenic carbonates are present in the MAR range of 500-1200 mm. In the semi-arid zone (MAR: 500-900 mm), pedogenic carbonates occur (i) as thick hardpan calcretes on the pediment slopes and (ii) as nodular horizons in polygenic black soils of the valley floors, soil with low hydraulic conductivity and high base status (DURAND et al., 2007; GUNNELL and BOURGEON, 1997). In the sub-humid zone (MAR: 900-1500 mm), pedogenic carbonates are present as nodules in both black soils and saprolite and also as cemented-carbonate lumps in saprolite. [With respect to calcite crystallization, soils of the sub-humid zone are sensitive to temporal variations in precipitation and have undergone, in the past, cyclic fluctuation of the MAR in response to decreases or increases of monsoon fluxes (CANER and BOURGEON, 2001; RAJAGOPALAN et al., 1997; SUKUMAR et al., 1993)].

The origin and paleoclimatic significance of the hardpan and overlying nodular horizon of the semi-arid zone has been investigated in the regions of Gundlupet and Coimbatore (DURAND et al., 2006a; DURAND et al., 2007). The authors related the presence of calcrete to the *in situ* weathering of the Precambrian silicate basement and they state that the semi-arid conditions have remained fairly stable over a period longer than 200 kyr. Due to the stability of the Western Ghâts, DURAND and others (2007) proposed that the rain shadow in this region, and climate transect, have been present throughout the Quaternary with, however, possible lateral shifts of the sub-humid zone depending on the main rainfall fluctuations.

The present paper proposes a multi-approach study integrating petrographical, geochemical and isotopic tools to better understand the genesis and evolution of pedogenic carbonates occurring in soils of the sub-humid zone of the rain shadow of the Western Ghâts where the current MAR is no longer favourable to pedogenic carbonate precipitation and accumulation but where nodules are still present in the regolith. The various pedogenic carbonates occurring at that place provides a unique opportunity for studying the dynamics of this carbon reservoir. We will first determine whether the Ca of soil carbonates is significantly derived from the local bedrock weathering, and subsequently whether these pedogenic carbonates constitute a

sink for atmospheric CO₂. Based on their trace element content, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratios, (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios and U-Th dating, the conditions of formation and preservation of pedogenic carbonates will be discussed in terms of pedogenic and climatic contexts.

I] Environmental settings

The study area is located in the Bandipur National Park, South of the Mysore Plateau, in the Gundlupet district. It corresponds to the sub-humid fringe of the climatic gradient of the Western Ghâts rain shadow (Figure 1). Ninety percent of the MAR is evenly distributed by the South West monsoon from June to October. Two small neighbouring and paired watersheds located in the sub-humid zone were selected as part of an integrated study of the impact of climate and human activities on the biogeochemical and hydrological cycles as detailed below:

- The pristine watershed of Mule Hole (11°72'N – 76°42'E, 4.1 km²) with a MAR of 1280 mm and an estimated potential evapotranspiration (PET) of 1030 mm (water years from 2004 to 2006) is covered by a dry deciduous forest,
- The partially cultivated watershed of Maddur (11°78' N – 77°56' E, 7.2 km²) with a MAR of 830 mm and an estimated PET of 1250 mm (water years from 2005 to 2007) is covered by rainfed crops and coconut groves in the valley and scrubs and patches of deciduous forest on hilltops.

Both watersheds have similar substratum, saprolite and soil cover which have been studied in detail for the Mule Hole watershed (BARBIERO et al., 2007; BRAUN et al., 2009). The parent material is composed of the Peninsular gneiss of the > 2.8 Ga West Dharwar craton (NAQVI and ROGERS, 1987) intermingled with much less abundant mafic to ultramafic rocks, mostly amphibolite, of the Sargur series (SHADAKSHARA SWAMY et al., 1995). The gneiss is composed of quartz, oligoclase, sericite, biotite and chlorite minerals. Accessory minerals include apatite, epidote, allanite, titanite, ilmenite and zircon. Biotite crystals are often chloritized and oligoclase crystals are frequently sericitized (BRAUN et al., 2009). The average thickness of the immature saprolite is, at the watershed scale, 15 meters. It has been shown that, in the saprolite, the weathering sequence is biotite ≈ chlorite > plagioclase >> quartz ≈ sericite (BRAUN et al., 2009). The soil cover is mainly composed of a red soil-black soil system (BARBIERO et al., 2007; IUSS-WORKING-GROUP-WRB, 2006). Shallow red soils (Ferralsols and Chromic Luvisols) from 1 to 2 meters in depth dominate (see soil map of Mule Hole in (BARBIERO et al., 2007). Lithogenic quartz, illite and, to a lesser extent,

plagioclase are preserved within the solum. The lower part of the hill slope and flat valley bottoms are covered with, on average, 2 m of black soils (Vertisols and Vertic intergrades). The other occurrence of the black soil is lithodependant with development of deeper soils (2.5 m) on amphibolite-rich bedrock located in the depressions on the crest line. The black soils are dark-coloured with shrink-swell potential. At Mule Hole, the red soils cover 66% of the whole watershed area, the black soils 12% and the saprolite outcrops 22%.

At Maddur and Mule Hole, the main visible reservoir for the pedogenic carbonates is the B horizon of black soils from flat valley floors and crest lines. The pedogenic carbonates appear disseminated in the black soil matrices either as loose, irregular and friable nodules of millimetric size or as indurated botryoidal nodules of centimetric to pluricentimetric size. The loose nodules are preferentially located in the upper part of the B horizon and are interpreted as orthic nodules, with skeleton grains similar to the surrounding soil and having a gradual transition to the soil matrix, attesting to their *in situ* formation (WIEDER and YAALON, 1974; WIEDER and YAALON, 1982). The indurated botryoidal nodules consist of dense, hard calcite nodules with sharp margin akin to those described in other Indian vertisols (SRIVASTAVA et al., 2002). They extend from the surface within the erosion zones to about two meters in depth. Most of them display a septaria system leading sometimes to hollows. Their sharp boundaries with the soil matrices indicate that they have been subjected to pedoturbation. However, the skeleton grains are similar to those of the soil matrix. They are considered as disorthic nodules (WIEDER and YAALON, 1974). The pedogenic carbonates also occur at the top layers of the saprolite within both watersheds either as disseminated pluricentimetric indurated nodules or carbonate-cemented lumps of centimetric to decimetric size. Both occurrences are rich in residual gneissic primary minerals. Detrital indurated botryoidal nodules are found in abundance in the sandy sediments of the streambeds. They display significant dissolution features and may derive from the indurated pluricentimetric nodules from black soils.

II] Sampling and analytical procedures

a) Sampling of pedogenic carbonates and black soil matrices

The pedogenic carbonate sampling is based on previous pedological studies carried out within both Mule Hole and Maddur watersheds. Two soil sequences and an erosion spoon at Mule Hole (**Figure 2**) and one soil sequence at Maddur (**Figure 3**) were selected for specific sampling. The loose millimetric nodules were sampled between the ground surface

and 200 cm in depth in the black soil profiles from the valleys. They come from soil catena, namely T1 (MHK-1, MHK-2) and T2 (MHH-1, MHH-2) at Mule Hole (Figure 2A and 2B) and T3 at Maddur (MAN-1) (Figure 3), respectively. The indurated botryoidal nodules from black soils were sampled (i) within the profiles MHT-1 and MHT-2 and at the surface (MHK-3) of the T1 soil catena (Figure 2A) and (ii) in eroding brook banks at Maddur (MAST). Indurated botryoidal nodules from saprolite were collected within an erosion spoon in upslope position (MHS-1, Figure 2C). The lumps of carbonate-cemented saprolite were collected at Maddur at 300 cm in depth (MAS-1, MAS-2) (Figure 3).

In order to better infer the link between carbonate nodules and the black soil matrices, a small pit, namely MHT-2, was dug in the middle of the poorly drained plain in continuation with the T1 catena at Mule Hole. This portion of land is mainly covered by tufted grasses and rare trees (*Ceriscoides turgida*, *Diopyrs melanoxyton* and *Embllica officinalis*). There is no litter on the ground except under trees. On the day of sampling (12/05/2008) the ground surface showed a large crack network. From the ground surface to 220 cm in depth, the solum, developed on gneiss, shows the succession of the following horizons with diffuse boundaries (Figure 2A):

- The horizon A1, developed from the ground surface to 20 cm, has a dark brown colour (7.5YR2.5/1), a granular to a fine sub-angular blocky structure and a fine loamy texture. Grass roots are very abundant.
- A2 horizon, from 20 to 50 cm, progressively changes downward from fine blocky to prismatic while the texture becomes more clayey.
- In the horizon Bkss, from 50 to 170 cm, the structure is massive and prismatic, the texture clayey and the colour dark grey (10YR3/1). Slickensides are abundant. The first pedogenic carbonates occur in this horizon at 50 cm. They are indurated and inframillimetric at the top of the horizon and increase in size up to several centimetres downwards. They are sometimes broken. The soil matrix is not effervescent to diluted HCl. Some saprolite pebbles are present.
- In the horizon BCK, from 170 to 220 cm, the structure is prismatic, the texture fine loamy and the colour yellowish (2.5Y3/1), some scarce indurated nodules are present at 190 cm.

In the whole profile, Fe-oxides occur as coatings on coarse quartz grains as well as impregnating matrix cements and Fe-Mn glaeboles. These Fe-Mn cements are redoximorphic

features. Matrix samples devoid of visible pedogenic carbonates were collected every 20 cm from the surface to 220 cm depth.

b) Morphology and mineralogy

Thin sections were prepared from pedogenic carbonates after impregnation with epoxy resin. The investigations were carried out with (i) optical polarizing microscope equipped with cathodoluminescence at G2R (Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, Nancy) and (ii) scanning electron microscope equipped with back scattered electron (BSE) and energy dispersive spectrum (EDS, Jeol 6360LV) at LMTG (Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, Toulouse). The mineralogy of the powdered soil samples and separated clay fractions was investigated by X-ray diffraction (XRD). Bulk densities (ρ) were determined by the paraffin method with a Sartorius[®] density kit (10 replicates) for soil samples and indurated nodules.

c) Elemental composition and Sr isotope analyses

For subsequent investigations, the pedogenic carbonates were manually separated from the soil matrix using tweezers, washed with ultrapure milliQ[®] water and dried at 50°C. Sub-samples were powdered in an agate mortar.

The recovery of the carbonate fraction in solution is based on the methods described in HAMIDI and others (2001) and CHIQUET and others (1999): 150 mg of powdered nodule are leached with Suprapur HCl 0.25N in centrifuge tubes. It was assumed that the carbonate solution is not contaminated by the residual phase (QUADE et al., 1995) (to be removed). The residual fraction was separated from the carbonate soluble fraction by centrifugation at 6000 rpm. Several successive acid leaching steps were carried out to recover the maximum of the carbonate fraction. The residual fraction was rinsed with ultrapure milliQ[®] water and then dried. The mass fraction of carbonate for each sample was calculated by difference between the initial sample and dried residue weights. The residual fraction was then digested with HF-HNO₃. Both carbonate and residue solutions were evaporated and recovered with HNO₃ 15N. The solutions were analyzed for major and trace elements with (i) ICP-AES (Iris Intrepid III, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse) with a mean uncertainty of 5% and (ii) with ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000, LMTG Toulouse) with a mean uncertainty better than 10%.

For the Sr isotopic analyses, an aliquot containing at least 500 ng of Sr was passed through a Sr-SpecTM column (DENIEL and PIN, 2001) with a chromatographic extraction

automat developed at the LMTG. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios were measured on a TIMS Finnigan Mat 251 at LMTG Toulouse and VG Sector at Strasbourg using a semi-dynamic collection and yielding an uncertainty better than 0.00001 (2σ). The accuracy was controlled by regular measurements of the NBS 987 standard. The mean value of 4 measurements of NBS 987 performed during the course of this study at Toulouse is $0.710246 \pm 12 \cdot 10^{-6}$ (2σ).

Black soil samples were dried and sieved. Bulk soil chemical analyses were carried out at the SARM (Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique-CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy). After LiBO_2 fusion and HNO_3 acid digestion, Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K and Ti were analyzed by ICP-AES and Sr, V, Cr, Rb, Ba, Pb, Zr, Th, U, Y and REE by ICP-MS. For most of the major and trace elements, the results show an uncertainty better than 5%. It is better than 10% for Mn, Rb, Zr, U, Th and Tm and better than 15% for Ho. Soil pH (both pH_{water} and pH_{KCl}) was measured on a 1:3 solid:liquid mixture with deionised water and KCl 1N, respectively. Exchangeable cations were measured with the cobaltihexammine chloride method (Laboratoire de Sols INRA, Arras, France).

d) U-Th series isotope analyses

U-Th analyses were performed on four occurrences at Mule Hole (MHH-1c, MHH-1d, MHS, MHT-1) and four at Maddur (MAST, MAN, MAS1, MAS2), with duplicates on MHH-1c, MHH-1d, MHS and MAST. Non broken, individual pluricentimetric nodules and lump blocks were initially selected to perform the analyses. On account of their small size, however several individual nodules were combined for each analysis.

The carbonate nodules were handled following the procedure for dirty carbonates (BISCHOFF and FITZPATRICK, 1991)) based on full digestion of selected 5 to 8 sub-samples. After addition of ^{229}Th and ^{236}U spikes the carbonate fraction was dissolved with bi-distilled HNO_3 and the residue digested separately with HF- HNO_3 . After evaporation the digested residue was dissolved in bi-distilled HNO_3 and mixed up with dissolved carbonate fraction for complete homogenization of the sub-sample.

U and Th were separated and purified by ion exchange chromatography using AG1 X8 resin (CHABAUX et al., 2003; DEQUINCEY et al., 2006). Procedure blanks are $< 1\text{pg}$ and $\sim 10\text{pg}$ for U and Th, respectively, which is negligible compared to the U and Th amounts in samples, typically ranging from 10 to 20 ng. U isotopic composition was determined on a MC-ICP-MS Finnigan Mat Netpune using a multi-static collection mode, optimized for measurements of samples with highly variable U concentrations. Precise isotopic measurements can be obtained with either internal or external normalization. Typical uncertainty for 10 ng of NBS

960 standard measurement is 5 ‰ and 1 ‰ on $^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, respectively. Thorium isotopic ratios were also measured in multi-static collection mode. External normalization is used for $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ and $^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratios calculation. Mean uncertainty for 10ng of IRMM 035 standard measurement is 1.5 % and 4 ‰ on $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ and $^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$, respectively. The uncertainties of $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ for samples take into account the uncertainties on the sample and standard measurement as well as the spike uncertainty.

Isochron ages were calculated using the ISOPLOT 3.00 program (LUDWIG and TITTERINGTON, 1994). Isoplot corrects samples for detrital contamination (^{232}Th) based on 3D diagrams of $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios, which are indicated in brackets. The intercept of the best-fit isochron is used to determine authigenic ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) components required for isochron ages. It calculates: (1) the age of the sample and the uncertainties associated with each age as well as (2) the Mean Square of Weighted Deviates (MSWD) and the probability of fit statistics.

III] Results

The concentrations of selected major and trace elements along with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios for the labile and residual fractions of the pedogenic carbonates and the parental gneiss are reported in **Table 1**. The vertical distributions of major oxides, selected trace elements, bulk densities and grain size fractions for the black soil matrices of the profile MHT-2 are listed in **Table 2**. Specific elemental ratios such as Ce/Ce^* and $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ are also mentioned. The U-Th series dating of selected pedogenic carbonates are reported in **Table 3**.

a) Morphology and mineralogy of pedogenic carbonates

Figure 4 shows the sampled black soil indurated and saprolite nodules and their location in soil profiles. **Figures 5, 6 and 7** portray the thin section microphotographs of indurated and loose nodules, respectively. The micro- to nano-porous matrix of both indurated and loose nodules is composed of a mixture dominated by brown micrite, phyllosilicate clay minerals and oxy-hydroxides (**Figures 5 and 6**). Abundant gneissic residual primary minerals are present in the nodules. Among them, quartz crystals dominate with lesser amount of plagioclase, epidote and zircon crystals. Quartz and plagioclase crystals are often epigenized by calcite (**Figure 5G and 5H**). Oligoclase and epidote crystals exhibit weathering features. A thin spathic sparite coating from 50 to 100 μm width wraps the outer shell of the indurated nodules (**Figure 5F**). This coating has not been observed in loose nodules (**Figure 6A and 6B**). The indurated nodules, sometimes hollow, display abundant large cracks filled up with

sparite ranging from 20 to 300 μm width (**Figure 5A to 5E**). The primary mineral grains, especially quartz, are embedded with sparite coating varying from 10 to 100 μm thick (**Figure 5E and 5F**). Cathodoluminescence imaging indicates a single growing step for the micritic matrix, but multiple zones for the fissure fillings (**Figure 5B and 5D**). Various oxides of redox-sensitive elements as Fe, Mn, V, Cr and Ce are concentrated along the outer shell of the indurated nodules (**Figure 7A to 7D**). These impregnations fill the microfissure network across the sparite domains and around the residual primary grains.

b) Elemental enrichment and depletion in the labile and residual fractions of pedogenic carbonates

The proportion of the labile fraction with respect to the residual fraction (i. e. detrital and non-carbonate authigenic material) in the pedogenic carbonates varies from 56 to 86 wt%. For a chemical element X, the normalization to the gneissic parent rock is defined by the ratio $\chi = [\text{X}]_{\text{weathering product}}/[\text{X}]_{\text{average gneiss}}$, with enrichment when $\chi > 1$ and depletion when $\chi < 1$. On average, the labile fraction is enriched compared to the parental gneiss in LREE (except Ce), HREE, Y, U and Sr (**Figure 8A**).

In labile carbonate fractions, the elemental enrichments are significantly higher within the loose nodules. The carbonate-cemented lump (MAS-1) shows a significant depletion in Sr ($\chi = 0.5$) and U ($\chi = 0.2$) while the enrichments in REE and Y remain moderate. For the other nodules, the χ sequence (minimum and maximum values within brackets) is: $\chi_{\text{LREE-Ce}}$ (1.8-15.9) $>$ χ_{U} (1.0-9.5) $>$ χ_{Y} (1.9-8.1) $>$ χ_{HREE} (1.0-5.7) $>$ χ_{Sr} (0.8-3.7). The individual REE χ values decrease from La ($2 \leq \chi_{\text{La}} \leq 20$) to Lu ($0.7 \leq \chi_{\text{Lu}} \leq 3.1$). Ce is mainly depleted ($0.1 \leq \chi_{\text{Ce}} \leq 3.9$) with only two χ values > 1 and negative Ce-anomalies (Ce/Ce*) between 0.02 and 0.44. In all nodules, the Mg, Mn, Ba contents display a slight depletion with average χ of 0.8. The Al, Na, Ti, Cr, Rb and Th contents are strongly depleted with average χ ranging between 0.01 and 0.1. The K, Ti and Zr contents, highly depleted, are below the detection limit. The residual fractions are enriched in Mn, V, Cr and Ba (**Figure 8B**) with the following average χ sequence: χ_{Mn} (7.5) $>$ $\chi_{\text{V}} = \chi_{\text{Cr}}$ (1.6) $>$ χ_{Ba} (1.2) and significantly depleted in Al, K, Mg, Na, Sr, Fe, Rb, Th, LREE-Ce, HREE and Y with the average χ sequence: χ_{Fe} (0.8) $>$ χ_{Th} (0.7) $>$ χ_{Al} (0.6) \approx χ_{Rb} (0.6) $>$ $\chi_{\text{LREE-Ce}}$ (0.5) $>$ χ_{Y} (0.4) \approx χ_{Sr} (0.4) $>$ χ_{HREE} (0.3) $>$ $\chi_{\text{Zr}} \approx \chi_{\text{Mg}} \approx \chi_{\text{Na}} \approx \chi_{\text{K}}$ (0.2). Ca, Ti and U do not exhibit any fractionation. Ce is significantly fractionated compared to the other LREE with positive Ce-anomalies up to 2600.

c) Mineralogy and element behaviour in the black soil profile MHT-2

XRD analyses of samples from the black soil profile MHT-2 indicate that the residual mineral fractions are dominated by quartz and oligoclase with traces of sericite. In the clay size fractions, smectite dominates with kaolinite. The oxyhydroxide phases include ferric compounds such as ferrihydrite, maghemite and lepidocrocite.

Grain-size distribution, CEC and both pH_{water} and pH_{KCl} data are presented in **Table 2** as vertical profiles and portrayed in **Figure 9**. Bulk density decreases towards the surface from 2.0 g/cm^3 at 60 cm in depth to 1.5 g/cm^3 in the first 20 cm. This shift is accompanied with a threshold in the clay fraction distribution (200 g/kg to 400 g/kg). The grain-size fraction profile shows a net increase in fine sands, a moderate increase in coarse and fine loam and a net decrease in clay and coarse sand. The pH_{water} of the soil matrix indicates that the soil is slightly acidic to neutral between the ground surface and 100 cm with decreasing values from 6 to 7. After 100 cm depth, the pH value shifts to 8. pH_{KCl} is one unit less than pH_{water} . The CEC is dominated by Ca^{2+} , which represents 58% of the exchangeable cation pool between 0 and 100 cm and 53% between 100 and 220 cm, respectively.

A correlation analysis including both physical properties and elemental composition shows that positive correlations, with coefficient $r^2 \geq 0.7$ ($n = 14$), exist between (i) the clay content and Al, Rb, Fe, Ti, Mg and K, (ii) Al and V, Th, LREE-Ce and HREE, (iii) Y and both LREE-Ce and HREE, (iv) Cr and Y and HREE, and (v) Ti and LREE-Ce and HREE. Mn, Ce and Ba are positively correlated but heterogeneously distributed within the profile with specific accumulation zones in the Bkss and BCk horizons at 60-80 and 160-180 cm depth, respectively. On average Ce is depleted with Ce/Ce^* ranging between 0.7 and 1.6. Na, Sr, Si and, to a lesser extent, Ca are correlated with both sand and loam contents and anti-correlated with the clay fraction-related cations. This indicates that these elements are mostly controlled by residual plagioclase. Furthermore, this observation is supported by the positive correlation between the Eu-anomaly (Eu/Eu^*) and both Na and Si. Zr, controlled by residual zircon crystals, is also strongly correlated with both the sand and loam contents. Strong negative correlation also exists between Th and Zr. U is slightly correlated with Th and both elements are concentrated between 140 and 160 cm depth.

d) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic signature for the solid material

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios of the labile fraction of the nodules vary from 0.712511 to 0.716661. In the residual fractions, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios are slightly more radiogenic

than in the labile fraction and vary from 0.714743 to 0.726572. The Sr isotopic signatures of labile and residual fractions are correlated at the Mule Hole watershed scale. At a given location however the composition of the residual fraction is more heterogeneous than in the labile one. The analyses performed in the Maddur watershed (MAS, MAN) display a wide range of variation (0.716 to 0.726) in the residual fraction but a narrow range in the labile one (**Figure 10**). The Sr isotopic composition of the matrices of the nodule samples MHT-2a, b and c, representing the black soil signature, is 0.717673 ± 82.10^{-6} . The Sr isotopic ratio measured in a bulk sample of Precambrian Peninsular gneiss from Mule Hole is 0.713174 ± 15.10^{-6} .

e) U-Th series of pedogenic carbonates

The results of a U-Th analysis of carbonate sub-samples are displayed in **Table 3**, along with the calculated ages, uncertainties and MSWD provided by ISOPLOT 3.00 (LUDWIG, 2003). The MSWD ranges from 0.73 to 26, which confirms that some carbonate samples do not result from a simple binary mixture between single authigenic and single terrigenous components. The calculated ages, described below, should be considered, in the best case, as mean ages of the pedogenic carbonate and in the worst case, as a notional value. For the 4 dating attempts on loose carbonate nodules of Mule Hole (MHH-1c and MHH-1d), only one led to an age, $1.33 \text{ kyr} \pm 0.84$, with low MSWD, 0.73. The duplicate analysis of MHH-1d is -0.8 ± 2 (MSWD = 2.7) and analyses of MHH-1c are 2 ± 2 (MSWD = 26) and 5.2 ± 4.8 (MSWD = 14). The failure of the dating attempts probably results from a combination of (i) open-system behaviour of these pedogenic carbonates and (ii) the limitations of U-Th series dating for very young or sub-current samples. The age for the Maddur black soil loose carbonate nodules is $7.5 \pm 2.7 \text{ kyr}$ (MSWD = 2).

Even if the MSWD values are not all ideal, a striking point of the dating results is that all the four indurated botryoidal nodule samples from the Mule Hole and Maddur soil profiles, as well as the replicate of Mule Hole saprolite, display close ages, from 15.7 ± 4.8 (MSWD = 1.5) for MHT-1 to 21.9 ± 8.0 for MAST (MSWD = 3.1). It was not possible to fit the sub-samples of the larger indurated nodules at Maddur (MAS-1 and MAS-2) in order to estimate a meaningful age, with $66 \text{ kyr} \pm 65$ (MSWD = 15) and $60 \text{ kyr} \pm 53$ (MSWD = 3.5). These nodules are probably older than the pluricentimetric ones, but underwent a more complex history with open system behaviour due to the vicinity of the groundwater table that may have prevented any reliable dating.

The comparison of the whole U concentrations with the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) of the sub-samples defines two pedogenic carbonate populations according to the soil environment (**Figure 11**). Whatever the sampling site, the signature of the black soil carbonates corresponds to a range of concentration between 0.9 to 5.5 $\mu\text{g/g}$ and ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) between 1.28 and 1.37. In the saprolite/red soil context, the U concentrations range from 0.3 to 1.5 $\mu\text{g/g}$ and ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) between 1.10 and 1.25.

IV] Discussion

The combined isotopic, geochemical and mineralogical analyses of the different kinds of carbonates, and of black soil profile matrix derived from gneiss, provide information about the conditions of formation and accumulation of pedogenic carbonate in the solum. As mentioned, the current MAR in the sub-humid zone of the climatic gradient is 900 to 1200 mm/yr, which is significantly higher than the range favourable for accumulation of carbonates in the soil (50 to 700 mm/yr). The nodules and lumps found in the Mule Hole and Maddur watersheds are therefore considered herein to be pedorelicts formed during conditions drier than today (other studies show that carbonate may be retained in vertisols with MAR up to 1500 mm/yr ??). In the ensuing sections, the elemental translocations in the black soil matrices will be first discussed followed by an assessment of the weathering conditions pertaining to the precipitation of the carbonate pedorelicts with respect to the co-accumulated elements such as U, Sr, REEs and Y. Subsequently, the origin of Ca in the pedogenic carbonates will be inferred and the conditions of formation and preservation of carbonates according to the climate and pedological contexts will be discussed.

a) Elemental translocations in the Mule Hole regolith

A conventional method to infer the elemental translocations within regolith is to apply a mass balance calculation based on the principle of mass conservation (BRIMHALL et al., 1991; OH and RICHTER, 2005). For a chemical element j:

$$\frac{V_w \rho_w C_{j,w}}{100} = \frac{V_p \rho_p C_{j,p}}{100} + m_{j,flux} \quad (1)$$

Where the subscripts p and w refer to the parent and weathered materials, respectively. V is volume in cm^3 , ρ is bulk density in g/cm^3 and C_j is chemical concentration of any element j in weight percent (wt%). The $m_{j,flux}$ represents the mass of an element j moving into or out of the system. The $m_{j,flux}$ is positive if the element j is accumulating in the system and negative if j is leaching from the system.

The volumetric strain (ϵ) or volume change is calculated from the density ratios ρ and conservative element concentrations C_i in the regolith by:

$$\epsilon_{i,w} = \frac{\rho_p \cdot C_{i,p}}{\rho_w \cdot C_{i,w}} - 1 \quad (2)$$

Positive values of $\epsilon_{i,w}$ indicate expansion, negative ones indicate collapse and values around zero, isovolumetric weathering.

The addition or subtraction of a chemical element j , either by solute migration or mechanical translocation, is quantified by the open-system mass fraction transport function ($\tau_{j,w}$):

$$\tau_{j,w} = \left(\frac{\rho_w \cdot C_{j,w}}{\rho_p \cdot C_{j,p}} \right) (\epsilon_{i,w} + 1) - 1 \quad (3)$$

Because the calculation of $\tau_{j,w}$ takes into account both residual enrichment and deformation, a positive value for $\tau_{j,w}$ reflects a true mass gain in element j of the weathered rock compared to the parent rock and a negative value indicates a mass loss. If $\tau_{j,w} = 0$, the element is immobile during weathering with respect to the volume of regolith considered.

In a recent companion paper, combined geochemical, mineralogical and geophysical investigations were used to attempt a mass balance reconstruction at the Mule Hole watershed scale (BRAUN et al., 2009). Titanium was used as an immobile element in the τ calculation for bulk samples of the gneiss-derived saprolite and the red soil. This previous work did not take into consideration the less abundant black soil areas (12% of the whole watershed), which could be, along with saprolite, the major reservoirs for the storage of pedogenic carbonates at the watershed scale. In the present study, the mass balance calculation has been performed on the black soil matrices primarily to consider the elemental translocation trends that have occurred since the formation of the carbonate pedorelicts in the solum. The variation of $\epsilon_{Ti,w}$ as a function of depth indicates that there is a dilation from 10 to 50% in the upper 40 cm certainly due to both root action and possible translocation of Ti-bearing particles with the clay size fraction emphasized by the good correlation between Ti concentrations and the clay fraction. From 40 to 220 cm the lower part of the profile experienced a negative strain leading to a net loss of volume, i. e. collapse of about 20%. Except for Cr and V, which are accumulated in the solum, all other elements analyzed are depleted with the following average τ sequence in the black soil matrices: Na \approx K (80%) > Mg \approx Ba \approx Ce \approx LREE-Ce (60%) > HREE \approx Rb \approx Th \approx Y (50%) > Al \approx Si \approx Ca (40%) > Zr (30%) > Fe (20%) > Mn \approx U (10%). Both depth- τ relationships (**Figure 12**) and the correlation analysis facilitate the

categorization of the elements into four groups, depending on their relative mobility and geochemical reactivity (DRIESE et al., 2000; STILES et al., 2001; STILES et al., 2003).

- The first category includes the elements linked to the primary framework minerals, i.e. the residual minerals (**Figure 12F**). Elements as Ca, Na, Sr, Si, Zr are correlated to the sand and loam fraction attesting to the preservation of quartz, zircon, and plagioclase in the solum,
- The second group is related to the elements linked to clay concentration and include K, Rb, Al, Ti, Mg, and, to a lesser extent, REE and Y (**Figure 12C**),
- The third group is composed of the redox-responsive elements (**Figure 12E**). The transport function is complex for Mn and Ce suggesting redistribution processes in the soil profile with zones of dissolution and accumulation. The similar transport function for Mn and Ba suggests the presence of todorokite [(Mn,Mg,Ca,Ba,K,Na)₂Mn₃O₁₂·3H₂O] in the solum. Ce oxide (cerianite) can be associated with the presence of this phase. Cr and V are positively correlated and are known to be associated with iron oxides and oxyhydroxides as chromate and vanadate (*reference*),
- The fourth group includes U and Th, for which a dual control does certainly exist by both residual minerals and clays (**Figure 12D**). For instance U can be in zircon (?). The transport function for U and Th show a similar shape with however a higher depletion in Th.

In summary, compared to the chemistry of the pedogenic labile carbonate fraction which shows selective accumulation of Sr, U and Σ LREE-Ce, the solum is characterized by the leaching of REE, Y, U and Th and a strong redistribution of the redox sensitive elements.

b) Sources of Ca in the pedogenic carbonates

Because of the similar chemical behaviour of Sr and Ca, the Sr isotopic composition is often considered as a proxy to identify the Ca origin in pedogenic carbonates (CAPO and CHADWICK, 1999; CAPO et al., 1998; CHIQUET et al., 1999; DART et al., 2007; HAMIDI et al., 2001). The Sr isotopic composition, which is a conservative tracer, reflects the sources of Sr available in the soil environment. In the soil solution, the Sr content depends on the mixing of both atmospheric and *in situ* weathering sources. Attempting to quantify the Ca contribution of each source within the labile fraction of the pedogenic nodules will therefore depend on both the Sr isotopic signature and the Sr/Ca molar ratio of each end-member. The proportion

of Ca from the atmospheric source ($\%Ca_{atm}$) in the labile fraction is given by the following formula (CAPO et al., 1998):

$$\%Ca_{atm} = \frac{((^{87}Sr/^{86}Sr)_{mix} - (^{87}Sr/^{86}Sr)_{isw})K_{isw}}{((^{87}Sr/^{86}Sr)_{mix} - (^{87}Sr/^{86}Sr)_{isw})K_{isw} + ((^{87}Sr/^{86}Sr)_{atm} - (^{87}Sr/^{86}Sr)_{mix})K_{atm}} \quad (4)$$

Where K_{atm} and K_{isw} are the Sr/Ca molar ratios for the atmospheric and the *in situ* weathering sources, respectively. $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{mix}$, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{atm}$, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{isw}$ are the Sr isotopic ratios for the labile carbonate fraction, the atmospheric end-member and the *in situ* weathering end-member, respectively. The choice of both end-members is discussed below.

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratio of rainfall at Mule Hole ranges between 0.708751 and 0.718439, which is more extended than the carbonate phase signature. However, the most radiogenic rains are characterized by high K/Cl ratios. Although the rain collectors are located in an open area, some rain events, i. e. monsoon storms, can be significantly influenced by emissions from the local vegetation. This affects the $^{87}Sr/^{86}Sr$ rain signature towards more radiogenic values. For this reason, the most likely atmospheric source should be represented by the sample with the lowest K/Cl ratio, which has a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.708751. This value, even if slightly lower than the seawater isotopic ratio, is consistent with the observations that the SW monsoon has a dominant marine component at the sub-continent scale (SIVA SOUMYA et al., 2009).

The Precambrian Peninsular gneiss of the Gundlupet area also displays a wide range of Sr isotopic signatures, from 0.713174 to 0.783180 (JANARDHAN and VIDAL, 1982). Since the variation of the Sr isotope ratios is mineralogically controlled, the whole rock isotopic ratio vary according to the relative abundance of (i) less radiogenic minerals, such as plagioclase and apatite with $^{87}Sr/^{86}Sr$ close to 0.7 and (ii) the most radiogenic minerals such as biotite, with $^{87}Sr/^{86}Sr$ from 0.9 to 4.3 (MEISSNER et al., 2002). Moreover the weathering sequence should also have a significant impact on the local variation of the Sr isotopic ratios in the regolith (PETT-RIDGE et al., 2008). Therefore taking an average $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature for the parent rock as the *in situ* weathering end-member is not pertinent. Another alternative is to look at the $^{87}Sr/^{86}Sr$ signatures of the residual fraction of the pedogenic carbonates, which represents the weathered material present when the carbonate phase was formed. The trend observed between the $^{87}Sr/^{86}Sr$ signatures of labile carbonate fractions and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ signatures of corresponding residual fractions means that each carbonate fraction is genetically linked to the local soil composition (**Figure 10**). The best local $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature

of rock should thus be provided by the residual phase of each sampling location for the gneiss-derived samples.

The proportions of Ca derived from the lithologic source vary from 24 to 82% for the loose nodules, from 37% to 75% for the indurated botryoidal nodules and from 5 to 29% for the carbonate-cemented saprolite lumps. The sample MAS-2 with the lowest proportion of lithologic derived Ca has the most radiogenic signature in the residual fraction. It is out of the trend defined by the other samples (**Figure 10**). For this particular sample, the residual fraction may be not representative of the *in situ* weathering source, leading to an underestimation of the lithologic source contribution. If this sample is set aside, the whole average contribution of the lithologic component is 55%. This value is, on average, higher than that found in South Australia (< 2%-30%, (DART et al., 2007; LINTERN et al., 2006; QUADE et al., 1995)), in Spain (3 – 33%, (CHIQUET et al., 1999)) and in United States (2 - < 40%, (CAPO and CHADWICK, 1999; NAIMAN et al., 2000)). However, two studies reported, though not quantified, a preponderant contribution of *in situ* weathering (i) in the Atacama Desert, Chile in relation with saline groundwater evaporation and eolian redistribution (RECH et al., 2003) and (ii) in calcrete hardpans from South Peninsular India (DURAND et al., 2006a; DURAND et al., 2006b).

The evolution of Sr isotopic signatures from seashore towards 100 to 200 km inland is often interpreted as a result of the decreasing influence of sea salts (CAPO et al., 2000; DART et al., 2007; QUADE et al., 1995; RECH et al., 2003; WHIPKEY et al., 2002). For pedogenic carbonates beyond 200 km inland, the proportion of *in situ* weathering *versus* atmospheric sources is still poorly understood. Nevertheless, from the available dataset, two pedogenic carbonate populations might be distinguished: The first with 0 to 15% of Ca lithologic source located in desert regions with current MAR < 300 mm (CAPO and CHADWICK, 1999; CHIQUET et al., 1999; DART et al., 2007; LINTERN et al., 2006), and the second with higher lithologic contribution up to 50% that is located in semi-arid regions with current MAR ranging between 400 and 700 mm (CHIQUET et al., 1999; DART et al., 2007; DURAND et al., 2006a; NAIMAN et al., 2000). The Ca contribution of the *in situ* weathering might therefore be dependent on MAR if we consider that the pedogenic carbonates formed in similar climatic conditions to that prevalent today, which is a reasonable assumption. A significant release of Ca from weathering indeed needs relatively humid conditions, which may limit the influence of atmospheric inputs, especially dusts. If this trend is meaningful, it implies that the pedogenic carbonate occurrences at Mule Hole and Maddur would have formed within MAR range of 400 – 700 mm, 2-3 times less than the current MAR. This is realistic since both

watersheds are located in a position of the climatic gradient where large MAR variations exist. At this stage, an important implication is that these pedogenic carbonates constitute an efficient trap for atmospheric CO₂ consumed by silicate weathering, and they occurred in semi-arid conditions.

c) Controls on the trace-element chemistry of pedogenic carbonates

The carbonates exhibit large variations respectively in U/Ca Sr/Ca, Ce/Ca, Mg/Ca molar ratios, namely 27 fold (from 9.8×10^{-8} to 2.7×10^{-6}), 7 fold (from 1.5×10^{-4} to 9.8×10^{-4}), 30 fold (from 5×10^{-6} to 1.6×10^{-4}) and 7 fold (from 1.3×10^{-2} to 9.1×10^{-2}). Moreover, the (²³⁴U/²³⁸U) signatures of sub-samples analysed for U-Th dating range from 1.115 to 1.374 (**Figure 11**). When compared to each other, the Sr/Ca, U/Ca, Mg/Ca molar ratios and (²³⁴U/²³⁸U) signatures define trends with two populations according to the pedological environment: the most U-, Sr- and Mg- concentrated carbonates, with highest (²³⁴U/²³⁸U) signatures correspond to black soil occurrences, whereas the less U-, Sr- and Mg- concentrated carbonates, with lowest (²³⁴U/²³⁸U) signatures, correspond to the saprolite ones. This means that the carbonate composition would be controlled, on a first order, by the physico-chemical properties of the host materials of the soil profile.

The high (²³⁴U/²³⁸U) values of black soil carbonates, from 1.27 to 1.374, indicate that they formed in a medium that enhances the α-recoil process compared to the saprolite (Figure 11). The high specific area and the confinement of solutions due to the high clay content of black soils may be responsible for the enhancement α-recoil process in soil solutions and subsequent relative enrichment of ²³⁴U in pedogenic carbonates precipitated from the soil solutions. The narrow range of (²³⁴U/²³⁸U) signatures in black soils may also indicate that pedological conditions had very similar properties, whatever the location in the climatic gradient (Maddur or Mule Hole), whatever the morphology of carbonates (loose or botryoidal) and whatever the mean age of the occurrences (20 kyr or younger). Although qualitative, the (²³⁴U/²³⁸U) signature in pedogenic carbonates thus provides a clear indication about the pedogenic context at the time of the carbonate formation: the carbonates were formed *in situ*, in the black soil profiles where they were found.

There could be several factors for explaining the large variations in U, Sr and Mg concentrations according to the pedological context. First, they could fortuitously result from variations in the chemical composition of the local black soil and saprolite, themselves

dependant on the local bedrock composition. Such a hypothesis may be tested if one assumes that the chemical signature of the residual fraction of each carbonate is representative of the local soil/saprolite composition (see **section 6.2**). However, the U/Ca, Sr/Ca and Mg/Ca molar ratios of the residual fractions of saprolite carbonates are undistinguishable from those of black soil carbonates. Alternatively, the relationship between carbonate composition and pedologic context could be indirect and result from variations in parameters known to control the partition coefficients of U, Sr and Mg in calcite that forms in marine environments such as temperature, crystal growth rate and/or the chemical composition of the soil solution (e.g. pH, carbonate concentration). For instance, the incorporation of Mg into calcite mainly depends on temperature (e.g. GASCOYNE, 1983; HUANG and FAIRCHILD, 2001; RIMSTIDT et al., 1998; ROSENTHAL et al., 2007 and references therein), which makes the Mg/Ca ratio in plankton a proxy for reconstructing marine paleo-temperatures: the Mg/Ca ratio in foraminifers increases by 8-10% per °C (LEA et al., 1999). However, the incorporation of trace elements into calcite from marine organisms is often species dependent, making any extrapolation to soil processes equivocal. Experiments of inorganic and biogenic calcite growth indicate that at constant temperature, the strontium incorporation into calcite (D_{Sr}) is strongly correlated to calcite precipitation rate (R) (LORENS, 1981; NEHRKE et al., 2007; TANG et al., 2008; TESORIERO and PANKOW, 1996). For instance, (TANG et al., 2008) express this relationship at $T = 25^{\circ}\text{C}$ as $\log D_{Sr} = (0.211 \pm 0.026) \cdot \log R - 1.67 \pm 0.09$.

According to this relationship, a two-fold variation of D_{Sr} , which corresponds to the mean Sr variations between black soil carbonates and saprolite carbonates, would nearly correspond to a 25 fold variation in calcite growth rate. At $T=5^{\circ}\text{C}$, the relationship between D_{Sr} and R is slightly different and a 2 fold variation of D_{Sr} would correspond to almost a 10 fold variation in the calcite growth rate (TANG et al., 2008). The influence of calcite growth rate on incorporation of Sr was proposed by (CHIQUET et al., 1999) for pedogenic carbonates in Spain and also invoked by (COLE et al., 2004) to account for high U and Sr concentrations in tufas, with in that case also include a possible effect of microbial mediation. If one considers that the growth rate of calcite is the preponderant mechanism for explaining the U and Sr contents in the Maddur and Mule Hole pedogenic carbonates, the experiments of (TANG et al., 2008) would indicate that the relative growth rates of the carbonate-cemented lumps could have been up to several orders of magnitude lower than for the nodules of the black soils. This may explain the difficulty in accurate U/Th dating of the carbonate-cemented lumps, which provided high MSWD and large age uncertainty. The correlation of Mg

concentration with U and Sr, despite Mg incorporation into calcite, is usually not related to the calcite growth rate (LOPEZ et al., 2009 and references therein), but could be explained by an additional temperature control (HUANG and FAIRCHILD, 2001), or by the presence in the soil of carboxyl-rich molecules that would enhance Mg incorporation (STEPHENSON et al., 2008). High Mg concentrations were indeed found in carbonate cements developed in organic rich environments by (MCCALL et al., 2001), who proposed that plant roots could be responsible for the Mg enrichments.

In which way the link between the carbonate growth rate and the nature of the pedologic context could be explained? According to LOPEZ and others (2009), who studied calcite precipitation in artificial seawater, 3-fold increase of CO_3^{2-} content in the water would be responsible for a more than 20-fold increase of the calcite crystal growth rate, which is on the same order as growth variations deduced from mean Sr contents in black soils and saprolite. (NEHRKE et al., 2007) also noticed that at constant saturation degree, the calcite growth rate would depend on the $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ ratio in the solution and would be maximum when it is close to 1. The $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ ratio of the soil solution at the time of pedogenic carbonate crystallization is impossible to estimate, as was done for the CO_3^{2-} content (*he said incomplete sentence*). However, variations in pCO_2 measured in a black soil profile at Mule Hole (MHT-1) range from 0.82% at 20cm to 0.10% at 220cm support the idea that black soil solutions may contain significantly more dissolved CO_3^{2-} than the saprolite ones.

The systematic negative Ce-anomaly in the carbonate labile fractions may indicate that, at the time of their formation, the percolating soil solutions were oxidizing and Ce formerly deposited in other places in the profile. Similarities can be put forward with the behaviour of REE in more acidic environments where secondary Al-phosphate precipitation controls the REE chemistry (BRAUN et al., 1998). In the present case it seems that carbonate controls the REE chemistry. After carbonate formation, there is evidence that the percolating soil solutions infiltrated the peripheral crack network of the nodules, when it existed, and precipitated Ce and other redox-sensitive elements such as Fe, Mn, Cr and V (**Figure 7**). The presence of these elements in the nodules supposes that they were mobilized in more humid conditions than those prevailing during initial carbonate crystallization. Fe requires significantly lower pE to be mobilized than Mn and Ce (STILES et al., 2001). TRIPATHI and RAJAMANI (2007a) propose that mobilization of Fe, Mn and Ce results from alternating aridity/humid periods. The fact that these elements precipitate in the cracks of the nodules may indicate that indurated pedogenic carbonates underwent at least one significant humid period since their formation. In addition, the lack of correlation between U/Ca and Ce/Ca in labile fractions of

carbonates indicates that the U and Ce mobility are not linked: the U trapped in carbonates may have remained immobile during the relative humid periods.

In summary, the Sr, U and Mg contents and the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio in labile fraction of carbonates reflect the conditions of formation of carbonates, mainly driven by the soil type. The carbonate growth of black soil carbonates appears to be much faster than those in saprolite based on better confinement of solutions and higher dissolved carbonates in the soil solution. Ce concentrations are mainly localised in the cracks of carbonates, which is interpreted to be the result of a relative humid period after initial carbonate formation.

d) Paleo-monsoonal significance of pedogenic carbonate occurrences and influence on carbon storage

As discussed in **section 6.2**, carbonate accumulation in the Maddur and Mule Hole watersheds probably occurred during climatic conditions drier than that of the present day, i.e. with MAR ranging from 400 to 700mm; these results are important since relatively little paleoclimate information is available in these cratonic regions. Out of the 12 dating attempts performed on Mule Hole and Maddur carbonates, only seven provided ages with reasonable, albeit not ideal, MSWD. Three attempts (MHH-1d(2), MHH-1c(1), MHH-1c(2)) failed because the carbonates are evidently too young to be dated by the U-Th method. The cemented carbonate lumps from Maddur (MAS-1 and MAS-2) are probably the oldest occurrences but their composition obviously does not result from a mixture between two simple end-members: either these carbonates evolved as an open system, or their growth would have been rather slow enough to encompass a wide range of ages in a single sample. This latter explanation would be consistent with a slow growth of the carbonate (CHIQUET et al., 1999; TANG et al., 2008) (see **section 6.3**). These dating failures mean that the U-Th method may be not suitable for dating pedogenic carbonates older than several tens of kyr in regions affected by large climatic variations. Consequently, the further discussion will focus on the significance of the seven “successful” ages: (1) 1.33 ± 0.84 kyr (MHH-1d(1)), (2) 7.5 ± 2.7 kyr (MAN) and (3) the group of 4 samples and one replicate with narrow age range from 15.7 ± 4.8 to 21.9 ± 8 kyr (MHT-1, MHS(1), MHS(2), MAST(1), MAST(2)).

The ages from (3) covers the Last Glacial Maximum, a period for which the SW monsoon strength has been studied extensively through oceanic records in the Arabian Sea (e.g. DUPLESSY, 1982; PRABHU et al., 2004; PRELL and VANCAMPO, 1986; ROSTEK et al., 1993; SARKAR, 2000; VANCAMPO, 1986; VANCAMPO et al., 1982) and through continental records in the Indian subcontinent (e.g. CANER and BOURGEON, 2001; RAJAGOPALAN et al.,

1997; SINGH et al., 1988; SUKUMAR et al., 1993). All the climate proxies used for these previous studies, pollen distribution, $\delta^{18}\text{O}$ of foraminifers and $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter support a relatively weak SW monsoon at that time.

The closest oceanic records of monsoon strength since the Late Pleistocene are located at 10°N and 15°N in the eastern Arabian sea (VANCAMPO, 1986). Based on two pollen records of *Rhizophora* (Mangrove), VANCAMPO (1986) considered climate to have been very arid between 18-22 kyr ago, but with persistence of low summer precipitation at 10°N which is consistent with the formation conditions of the pedogenic carbonates from the climatic gradient. The strength of SW monsoon and associated rainfall would have increased gradually from 16.5 kyr BP and extended towards the North due to northward migration of the Intertropical Convergence Zone. The maximum rainfall intensity, corresponding to a maximum extension of the mangrove, was reached 11 kyr BP before a decrease during the Holocene. In the sub-humid zone of the gradient, the dry conditions prevailing at the LGM led to widespread occurrences of pedogenic carbonates in black soil and saprolite, which are still preserved. No trace of pedogenic carbonates was found in the red soil, which represents 80% of the soil cover in these watersheds. This may indicate that the pedoclimatic conditions did not allow the carbonate occurrence, or that the carbonates were dissolved during the maximum monsoon intensity that followed the LGM, between 15 and 5kyr, depending on studied locations and proxies (e.g. OVERPECK et al., 1996; RAJAGOPALAN et al., 1997; RAMESH, 2001; VANCAMPO, 1986 and references therein). This long wet period may have been responsible for Mn-Ce migration through the soil profile, as observed by (TRIPATHI and RAJAMANI, 2007b), and for their precipitation in the cracks of nodules from black soils and saprolite.

In South Peninsular India, fluctuations in Holocene monsoon intensity were recorded in the Nilgiris Mountains, less than 100 km South from our study area. The studies were based on $\delta^{13}\text{C}$ measurements in peat bogs (RAJAGOPALAN et al., 1997; SUKUMAR et al., 1993) and in organic matter of andosols (CANER and BOURGEON, 2001). According to SUKUMAR and others (1993) the regional climatic conditions changed from wet to arid between 10 and 6 kyr BP. These arid conditions prevailed, with few low amplitude fluctuations till, the Medieval Warm Period (ca. 0.5-0.7 kyr BP). This trend was confirmed by (RAJAGOPALAN et al., 1997) who recorded a sharp wet peak at 9 kyr BP before an evolution towards arid conditions was reached at 5 kyr BP and which was also maintained till the Medieval Warm Period. Both youngest ages obtained from loose nodules in black soil of Mule Hole and Maddur, 1.33 ± 0.84 kyr (MHH-1) and 7.5 ± 2.7 kyr (MAN), respectively, fall within the arid period

detected from the continental proxies (RAJAGOPALAN et al., 1997; SUKUMAR et al., 1993). The younger occurrence is also consistent with the arid climatic conditions found in the sedimentary record of the inner shelf of Karwar, coastal Karnataka (CARATINI et al., 1991).

Thus, it can be concluded that in semi-arid conditions (see section 6.2), black soils favour carbonate production even during short dry periods. The fact that carbonate growth rate is relatively high (see section 6.3) confirms this observation. Black soils would be confined enough to also preserve several distinct generations of pedogenic carbonates, for time spans exceeding those of dry periods. However, the maximum ages of carbonates seem independent from the pedological context, but rather sensitive to the position in the climatic gradient: from about 20 kyr for centrimetric nodules at Mule Hole (MAR = 1100 mm/yr) to 200 kyr for the calcrete at Gundlupet (MAR = 700 mm/yr, (DURAND et al., 2007)). In between at Maddur (MAR = 900 mm/yr), the two occurrences are probably older than the LGM. This would indicate that, rather than the pedologic context, the intensity of rainfall during wet periods would play a role in the residence time of pedogenic carbonates. Such control could occur in two ways: (1) the dissolution of carbonates due to increase of water percolation through and leaching from the soil profile, or (2) physical removal due to the erosion. The dissolution process would likely prevail in permeable media, such as shallow saprolite: it could explain calcium accumulation in the deepest parts of the saprolite at Mule Hole (BRAUN et al., 2009). Physical removal is currently observed at the outlet of the Mule Hole and Maddur watersheds, where fragments of pedogenic carbonates are mingled with the riverbed sandy sediments. The mean erosion rate calculated by (GUNNELL et al., 2007) with ^{10}Be , 13.6 ± 2.9 mm/kyr, indicates that on average 1.4 m of soil cover would be removed in 100 kyr. This amount would be sufficient for explaining the absence of carbonate older than 20 kyr at Mule Hole, since carbonate nodules occur at shallow depth below 1.5 m.

Conclusions

A combination of mineralogical, geochemical and isotopic investigations has been carried out on the pedogenic carbonate nodules and black soil matrices of the sub-humid zone of the Western Ghâts rain shadow (South India) to understand the influence of climate and pedological conditions on the inorganic carbon storage in soils.

The black soil matrices are characterized by the leaching of REE, Y, U and Th and a strong redistribution of the redox sensitive elements compared to the pedogenic carbonate chemistry, which shows selective accumulation of Sr, U and $\Sigma\text{LREE-Ce}$,

The proportion of Ca in the labile fraction of carbonates coming from the local silicate weathering was calculated using the $^{87/86}\text{Sr}$ ratio as a tracer of the Ca origin. The lithogenic component, assumed to be the residual phase of each carbonate, accounts for 24 to 82% of the Ca, with an average of 50%. This means that a significant part of the carbon trapped in these carbonates results from atmospheric CO_2 consumption by the local silicate weathering. The rainfall at the time of carbonate formation would correspond to semi-arid conditions, with MAR of 400-700mm/yr. Despite being 2-3 times less than the current MAR at Maddur and Mule Hole, the climate would have remained wet enough to allow silicate weathering. The U, Sr, Mg contents and the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) signature in the labile fraction of carbonates vary according to the pedological context, with high values in black soils and low ones in saprolite. They likely reflect the conditions of formation of carbonates: black soil carbonates would grow much faster than those from saprolite, possibly due to a better confinement of pore waters with high dissolved carbonates. The presence of Ce, Mn and Fe oxides in the cracks of carbonates indicate the occurrence of relative humid periods posterior to the carbonate formation,

The carbonate ages determined by the U-Th method range from 1.33 ± 0.84 kyr to 7.5 ± 2.7 kyr and to a cluster of five ages around 20 kyr, i.e. the Last Glacial Maximum. These ages correspond to periods of weak SW monsoon. The young occurrences are only located in the black soils: this soil material therefore constitutes a favourable environment for carbonate genesis and subsequent atmospheric CO_2 storage in soils, even on short time scales. However, the maximum age of carbonates rather depends more strongly on the location in the climatic gradient than on the pedological context: At current MAR = 1100 mm/yr (Mule Hole) the older occurrence is around 20 kyr, whereas at MAR = 700 mm/yr calcretes are 200 kyr old (Gundlupet, (DURAND et al., 2007)). The lifetime of pedogenic carbonates would be likely controlled by the intensity of rainfall during wet periods and erosion processes.

Acknowledgments

The Kabini river basin is part of the ORE-BVET project (Observatoire de Recherche en Environnement – Bassin Versant Expérimentaux Tropicaux, www.orebvet.fr). Apart from the specific support from the French Institute of Research for Development (IRD), the Embassy of France in India and the Indian Institute of Science, our project benefited from funding from IRD and INSU/CNRS (Institut National des Sciences de l'Univers / Centre National de la Recherche Scientifique) through the French programmes ECCO-PNRH (Ecosphère Continentale: Processus et Modélisation – Programme National Recherche Hydrologique), EC2CO (Ecosphère Continentale et Côtière) and ACI-Eau. It is also funded by the Indo-French programme IFCPAR (Indo-French Center for the Promotion of Advanced Research W-3000). The multidisciplinary research carried on the Mule Hole/Maddur watersheds began in 2002 under the control of the IFCWS (Indo-French Cell for Water Sciences), joint laboratory IISc/IRD. We thank the Karnataka Forest Department and the staff of the Bandipur National Park for all the facilities and support they provided. Ph. de Parseval (SEM, microprobe), M. Thibaut (XRD), J. Pironon (cathodoluminescence), F. Candaudap (ICP-MS), P. Brunet, F. Chabaux and T. Perrone (Sr isotopic ratios) are thanked for their assistance.

List of tables

Table 1: Major, selected trace elements and Sr isotopic analyses of the pedogenic carbonates from the Mule Hole and Maddur watersheds. <DL : Under detection limit; NA: Not Analysed.

Table 2: Major and selected trace element of the black soil profile MHT-2. <DL: Under detection limit; NA: Not Analysed; SD: Standard deviation

Table 3: ^{238}U and ^{232}Th concentrations, ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and corresponding uncertainties in carbonate subsamples. The carbonate ages, their uncertainties and MSWD were calculated with Isoplot (Ludwig and Titterton, 1994).

Table 1

	depth (cm)	% CaCO3 nodule	Ca µg/g	Al µg/g	K µg/g	Mg µg/g	Na µg/g	Sr µg/g	Ti µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Fe µg/g	Mn µg/g	Ba µg/g	Zr µg/g	Th µg/g	U µg/g	La µg/g	Ce µg/g	Pr µg/g	Nd µg/g	Sm µg/g	Eu µg/g	Gd µg/g	Tb µg/g	Dy µg/g	Ho µg/g	Er µg/g	Tm µg/g	Yb µg/g	Lu µg/g	Y µg/g	ΣLREE-Ce	ΣHREE	Ce/Ce*	La/Sm	87Sr/86Sr	2SE (10E6)		
LOOSE NODULES FROM BLACK SOIL																																								
<i>labile fraction</i>																																								
MHK-1a	0-40		62	541200	17079	< DL	16652	1040	744.6	24.5	23.4	10.1	955.4	327.3	122.4	0.3	1.0	4.3	487.5	293.2	81.9	314.9	50.5	12.0	27.0	4.4	29.7	5.9	14.5	1.8	8.6	0.9	183.0	973.8	65.9	0.36	1.50	0.712828	8	
MHK-1b	0-40		73	384681	8971	< DL	13428	488	571.3	7.6	11.2	< DL	371.6	523.4	0.2	0.3	3.3	99.7	52.3	15.2	60.8	10.5	2.5	8.4	1.3	8.6	1.9	5.4	0.7	3.7	0.5	74.1	197.0	22.1	0.33	1.48	0.713148	8		
MHK-1c	0-40		72	375197	4821	< DL	13169	1752	541.2	3.8	10.7	3.2	< DL	388.6	450.7	0.1	0.4	2.8	110.2	59.8	16.8	66.8	11.2	2.8	6.8	1.1	9.4	1.8	5.5	0.7	3.3	0.4	75.1	214.6	22.2	0.34	1.52	NA		
MHK-2a	0-40		63	378487	9349	< DL	13136	NA	451.6	0.3	8.5	26.5	2908.2	401.2	110.4	0.1	0.5	1.9	417.8	72.0	65.4	253.5	40.1	11.9	36.4	4.5	26.1	5.3	13.4	1.5	7.6	1.0	177.6	825.2	59.3	0.11	1.62	0.713285	9	
MHK-2b	0-40		56	544752	13361	< DL	21523	NA	813.3	7.6	8.0	4.2	< DL	768.8	540.9	0.2	0.4	3.1	234.1	85.9	36.4	145.0	24.2	6.4	25.0	3.3	19.5	4.2	11.5	1.4	7.6	1.0	147.7	471.2	48.5	0.23	1.50	0.713238	7	
MHK-2c	0-40		65	393641	4900	< DL	14748	1651	544.9	5.3	6.6	3.7	< DL	340.7	521.8	0.1	0.4	2.0	144.2	50.6	22.4	89.6	14.8	4.1	17.6	2.2	11.9	2.4	7.2	0.9	4.6	0.6	93.5	292.8	29.7	0.22	1.51	NA		
MHH-1a	0-100		63	468525	13363	< DL	13672	146	497.1	22.9	8.7	13.8	3354.3	97.7	169.8	0.3	0.1	7.6	173.1	26.1	25.0	101.0	16.6	3.9	16.2	2.2	12.8	2.7	7.6	1.0	4.8	0.6	108.3	335.7	31.6	0.10	1.61	0.716170	10	
MHH-1b	0-100		82	378193	13046	< DL	10059	84	295.4	16.1	3.3	9.0	761.8	263.5	76.8	0.1	0.2	3.7	227.9	9.0	32.8	126.0	18.8	4.5	16.5	2.1	11.7	2.4	6.4	0.8	4.1	0.6	88.3	426.5	28.2	0.03	1.88	0.715981	26	
MHH-1c	0-100		NA	NA	NA	NA	NA	NA	638.0	< DL	6.5	3.4	< DL	65.1	157.8	< DL	0.9	6.1	315.6	25.4	42.9	170.4	27.6	6.4	24.0	3.1	18.1	3.8	10.1	1.2	5.8	0.7	127.9	586.9	42.8	0.05	1.77	NA		
MHH-1d	0-100		NA	NA	NA	NA	NA	NA	348.8	< DL	1.5	1.7	< DL	57.8	66.4	< DL	1.2	4.0	192.9	9.5	25.8	104.0	16.0	3.9	14.5	1.8	10.3	2.3	6.1	0.7	3.7	0.5	85.1	357.0	25.4	0.03	1.88	NA		
MHH-2a	surface		63	455178	19438	< DL	20437	479	726.8	9.8	8.4	9.9	1736.7	92.4	229.3	< DL	0.3	5.4	790.4	26.5	116.3	431.8	62.7	14.8	48.6	5.8	31.3	5.9	14.8	1.7	8.6	1.0	199.1	1464.6	69.1	0.02	1.96	0.716642	7	
MHH-2b	surface		73	385730	15866	< DL	14136	863	428.7	13.8	2.4	6.1	574.3	9.7	100.9	0.1	0.1	2.6	174.8	7.3	21.4	83.5	11.6	3.2	10.3	1.3	7.7	1.7	4.6	0.6	3.0	0.4	75.9	304.9	19.2	0.03	2.33	0.716661	8	
MHH-2c	surface		72	381311	10121	< DL	15662	458	453.1	13.3	4.4	7.3	672.5	5.3	121.4	0.2	0.3	2.9	250.8	14.2	34.7	131.4	19.6	4.5	18.7	2.4	12.7	2.6	7.3	1.0	4.7	0.7	102.9	459.7	31.3	0.04	1.98	0.716436	7	
MHH-2d	surface		77	381562	4921	< DL	15618	1709	445.1	6.2	2.7	5.9	448.6	8.0	111.9	< DL	0.2	2.9	157.5	9.5	19.5	76.6	11.5	2.3	10.9	1.3	7.7	1.6	4.4	0.5	2.8	0.4	66.5	278.3	18.7	0.04	2.13	NA		
MHK-3a	surface		71	391615	9626	< DL	21724	319	679.3	14.5	6.8	9.4	2101.9	588.1	157.7	0.1	0.2	2.1	198.7	58.2	32.2	128.7	22.3	6.2	22.7	3.0	18.0	3.7	10.3	1.3	7.4	1.0	136.3	410.8	44.7	0.18	1.38	0.713244	8	
MHK-3b	surface		77	390778	8425	< DL	16586	288	561.6	1.8	6.3	3.2	264.4	785.3	331.6	0.2	0.2	2.3	77.9	36.0	12.8	50.7	8.6	2.3	8.7	1.2	6.8	1.4	4.1	0.5	2.7	0.3	54.8	161.2	17.2	0.28	1.40	0.713179	10	
MHK-3c	surface		77	393358	4893	< DL	15809	892	562.4	8.2	6.2	1.2	1234.4	787.4	328.5	0.2	0.2	2.3	79.5	35.7	13.2	50.4	8.6	2.0	11.6	1.4	6.8	1.4	4.4	0.5	3.0	0.4	55.2	165.3	17.9	0.27	1.43	0.713182	7	
MHK-3d	surface		84	375120	6778	< DL	12602	1539	491.4	3.8	6.6	3.3	686.3	929.7	362.1	0.1	0.3	2.4	130.4	47.9	19.4	76.5	12.7	3.2	18.0	2.0	9.8	2.1	5.9	0.8	4.4	0.6	80.1	260.1	25.6	0.23	1.60	NA		
MAN-1	0-100		387537	726	NA	8668	313	833.9	1.6	16.5	1.6	559.6	552.5	267.5	0.1	1.1	5.7	197.2	152.0	35.0	136.9	24.7	6.0	23.6	3.2	17.0	3.4	9.6	1.3	7.2	1.1	102.0	423.4	42.7	0.44	1.24	0.712511	12		
<i>residual fraction</i>																																								
MHK-1a	0-40		37135	60202	1324	5183	9769	170	2160	54	379	28865	217	105	31.46	9.23	0.70	50.5	61.4	9.0	34.4	5.4	1.4	3.7	0.5	3.1	0.6	1.7	0.2	1.2	0.1	23.9	104.5	7.5	0.70	1.45	0.715539	8		
MHK-1b	0-40		2616	17541	2828	555	7787	26	1474	71	124	21583	1275	70	54.21	0.66	0.58	1.2	8.6	0.3	1.0	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.5	2.9	0.4	3.74	0.95	0.719714	43	
MHK-1c	0-40		17846	46588	2913	4313	12865	179	1407	45	100	16058	1050	302	38.24	3.50	0.47	14.6	34.6	2.6	10.2	1.9	0.5	1.4	0.2	1.2	0.3	0.7	0.1	0.6	0.1	7.9	31.1	3.1	1.36	1.22	NA			
MHK-2a	0-40		35856	49296	56	3828	9161	144	1512	37	437	25364	231	89	36.26	5.85	0.53	52.1	67.2	8.6	33.5	5.3	1.4	3.8	0.5	3.1	0.6	1.7	0.2	1.1	0.1	22.1	104.8	7.4	0.77	1.52	0.714826	11		
MHK-2b	0-40		11842	26965	1555	2876	5450	63	973	30	64	14326	1048	186	19.43	1.49	0.25	7.7	10.7	1.4	5.5	1.0	0.2	0.7	0.1	0.6	0.1	0.4	0.0	0.3	0.0	4.2	16.5	1.7	0.79	1.26	0.714743	7		
MHH-1a	0-100		9573	71431	4893	4769	9885	126	2564	75	605	38795	189	111	51.95	5.39	0.70	15.6	17.6	2.8	11.3	2.0	0.3	1.6	0.2	1.3	0.3	0.8	0.1	0.6	0.1	9.2	33.5	3.4	0.65	1.20	0.720717	9		
MHH-1b	0-100		22621	31783	3745	2207	9811	162	1985	38	136	15460	101	99	42.46	5.54	0.63	23.3	17.7	3.9	14.9	2.6	0.7	1.9	0.3	1.6	0.3	1.0	0.1	0.8	0.1	10.0	47.2	4.3	0.45	1.38	NA			
MHH-2a	surface		12941	36669	7694	1423	8048	115	2122	44	299	26693	147	119	23.68	7.70	0.64	59.7	21.7	9.5	36.4	5.1	1.3	4.0	2.3	0.4	1.2	0.1	0.8	0.1	9.9	116.0	5.4	0.22	1.81	0.723832	12			
MHH-2b	surface		123	6568	5987	0	4116	3	1167	25	84	14656	37	17	20.12	0.10	0.28	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	33.63	0.80	NA	
MHH-2c	surface		11562	33227	4724	2435	7422	104	1260	26	91	12116	67	85	22.50	3.08	0.37	14.1	7.2	2.2	9.0	1.4	0.4	1.1	0.2	0.9	0.2	0.5	0.1	0.5	0.1	6.3	28.2	2.4	0.31	1.54	0.722937	8		
MHH-2d	surface		25886	63591	7094	4868	10513	153	2201	51	181	25831	104	147	43.86	5.89	1.21	52.0	15.8	7.1	27.5	4.1	1.1	5.0	0.6	3.0	0.6	1.7	0.2	1.3	0.2	22.2	96.8	7.5	0.20	1.96	0.722495	9		
MHK-3a	surface		37675	60396	3352	5248	11164	187	2211	51	447	27589	664	145	38.24	6.82	0.65	29.9	34.9	5.3	21.7	3.7	0.8	2.7	0.4	2.5														

Table 2

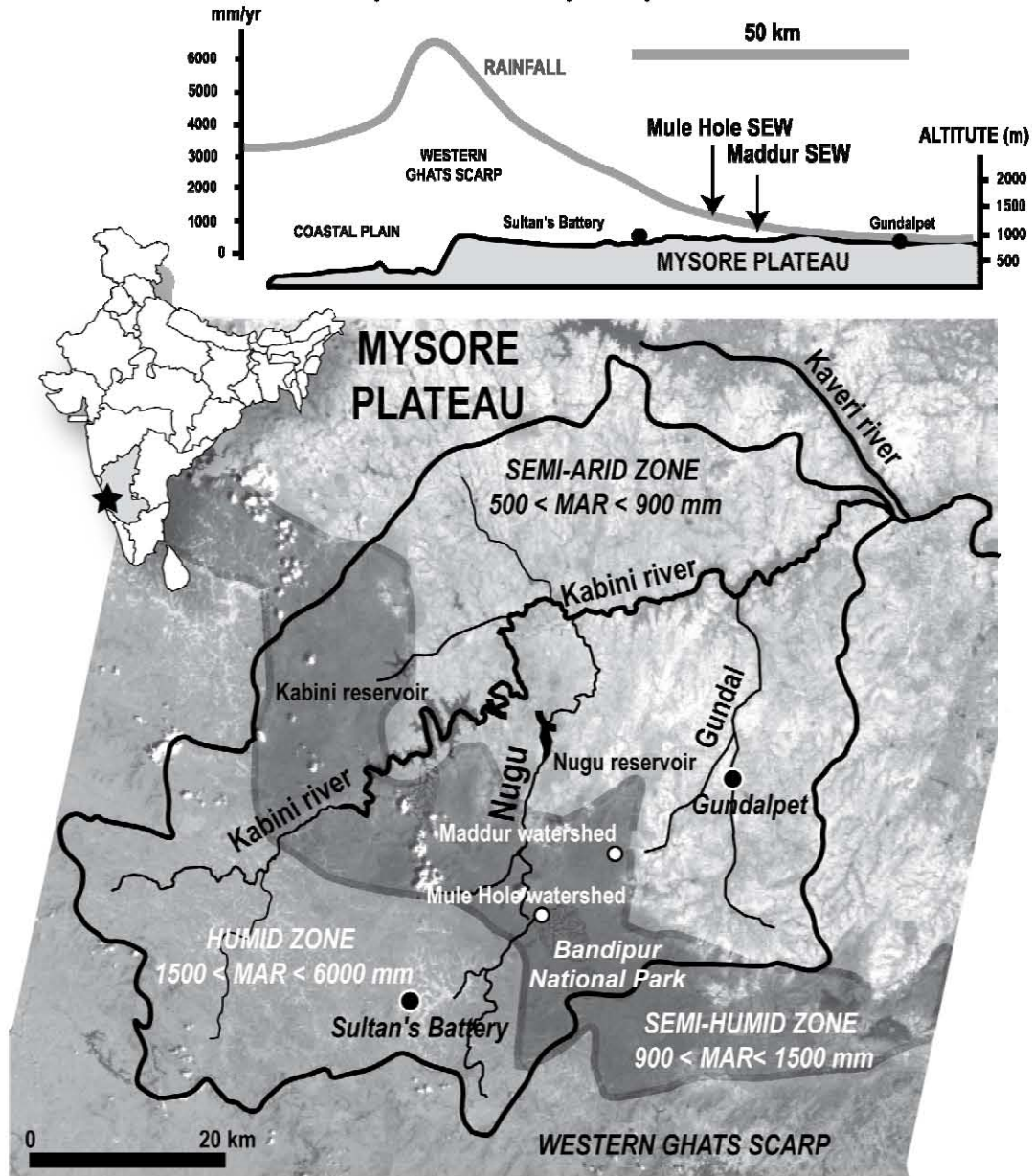
depth cm	Grain size fraction (g/kg)					Ca _{exchange}	Mg _{exchange}	K _{exchange}	Na _{exchange}	ρ _{Bulk} ³ g/cm ³	SD	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LoI	Total	CIA	WIP					
	< 2 μm	2-20 μm	20-50 μm	50-200 μm	200-2000 μm	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg	cmol/kg			wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			wt%	wt%			
<i>bulk matrices</i>																														
MHT-2	0-20	210	234	145	313	98	9.6	4.6	0.4	0.1	1.53	0.04	73.18	9.28	2.89	0.03	0.88	1.63	1.83	0.51	0.40	0.04	8.88	99.53	59	28				
MHT-2	20-40	296	217	116	242	128	11.4	6.9	0.2	0.3	1.78	0.03	70.72	10.71	3.48	0.03	1.00	1.54	1.70	0.52	0.45	0.03	8.65	98.84	64	27				
MHT-2	40-60	422	200	84	177	116	15.2	10.4	0.3	0.6	2.01	0.06	66.44	12.71	4.43	0.08	1.23	1.37	1.40	0.51	0.51	0.03	9.87	98.57	71	24				
MHT-2	60-80	437	181	80	187	114	16.2	11.6	0.3	1.0	1.95	0.10	66.33	13.24	4.77	0.24	1.34	1.42	1.44	0.55	0.55	0.02	8.70	98.60	71	25				
MHT-2	80-100	466	176	77	172	109	17.2	12.9	0.3	1.4	2.02	0.05	66.29	13.55	4.56	0.03	1.43	1.43	1.41	0.57	0.56	0.02	8.75	98.59	71	25				
MHT-2	100-120	490	175	76	163	96	17.8	14.0	0.3	1.6	1.99	0.03	65.81	13.88	4.70	0.03	1.50	1.44	1.47	0.59	0.58	0.03	9.19	99.22	71	26				
MHT-2	120-140	497	162	72	161	91	21.1	14.9	0.4	1.9	2.03	0.04	62.82	13.65	4.85	0.03	1.61	2.93	1.32	0.58	0.55	0.03	10.50	98.84	63	29				
MHT-2	140-160	530	180	80	139	70	19.9	15.5	0.4	2.0	2.03	0.03	65.20	14.02	5.14	0.04	1.68	1.45	1.42	0.63	0.58	0.03	8.97	99.14	71	27				
MHT-2	160-180	551	175	80	121	72	21.2	16.7	0.4	2.3	2.03	0.05	64.42	13.64	5.49	0.10	1.71	1.43	1.42	0.67	0.56	0.03	9.49	98.95	71	27				
MHT-2	180-200	486	184	86	151	92	18.5	14.1	0.4	1.9	2.07	0.04	67.63	12.89	4.52	0.03	1.51	1.41	1.53	0.64	0.51	0.03	8.35	99.04	69	27				
MHT-2	200-220	464	172	90	158	115	17.7	13.2	0.3	1.8	2.06	0.03	68.23	12.85	4.56	0.03	1.50	1.44	1.64	0.68	0.51	0.02	8.40	99.85	68	29				
		Sr	Ti	V	Cr	Ba	Rb	Zr	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣLREE-Ce	ΣHREE	Ce/Ce*	La/Sm	
		μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
<i>bulk matrices</i>																														
MHT-2	0-20	202	2367	62	280	113	27	271	5.11	1.01	18.9	36.3	4.2	15.9	3.20	0.87	2.84	0.44	2.71	0.55	1.57	0.24	1.61	0.26	16.1	45.9	7.4	0.99	0.92	
MHT-2	20-40	190	2697	69	317	118	31	262	5.19	1.09	20.2	39.5	4.6	17.6	3.70	0.99	3.29	0.53	3.11	0.62	1.73	0.26	1.78	0.29	17.7	50.4	8.3	0.99	0.85	
MHT-2	40-60	163	3069	79	371	156	40	198	5.79	1.11	22.9	45.0	5.1	19.2	3.92	1.04	3.49	0.56	3.32	0.67	1.85	0.28	1.92	0.30	19.4	55.6	8.9	1.01	0.90	
MHT-2	60-80	167	3296	88	370	262	40	190	6.08	1.15	25.6	78.8	5.7	21.4	4.33	1.13	3.89	0.60	3.55	0.70	1.98	0.30	2.07	0.32	20.4	62.0	9.5	1.59	0.92	
MHT-2	80-100	165	3350	82	378	149	42	193	6.80	1.07	25.6	41.2	5.7	21.7	4.40	1.13	3.87	0.62	3.67	0.73	2.06	0.31	2.10	0.33	21.7	62.4	9.8	0.83	0.90	
MHT-2	100-120	161	3464	75	355	149	42	221	7.08	1.01	24.8	41.4	5.6	21.0	4.32	1.09	3.80	0.61	3.65	0.72	2.05	0.32	2.10	0.33	20.5	60.6	9.8	0.85	0.89	
MHT-2	120-140	163	3278	82	353	150	41	208	7.69	1.16	26.3	44.2	5.8	21.8	4.42	1.09	3.83	0.60	3.57	0.71	2.00	0.30	2.05	0.32	20.8	63.2	9.5	0.87	0.92	
MHT-2	140-160	160	3464	81	330	164	41	196	10.04	1.51	23.8	40.8	5.4	20.8	4.18	1.08	3.75	0.59	3.45	0.68	1.92	0.28	1.99	0.31	19.5	59.0	9.2	0.87	0.88	
MHT-2	160-180	161	3338	80	298	236	43	168	7.80	1.17	23.4	40.5	5.2	19.6	4.00	1.03	3.44	0.55	3.22	0.63	1.80	0.27	1.84	0.29	18.0	56.7	8.6	0.89	0.91	
MHT-2	180-200	162	3075	70	287	136	39	178	6.22	0.94	21.5	39.2	4.8	18.0	3.66	0.94	3.24	0.50	2.98	0.60	1.70	0.26	1.73	0.27	17.0	52.0	8.0	0.94	0.91	
MHT-2	200-220	166	3081	75	282	151	40	175	6.36	0.95	22.0	35.5	4.9	18.5	3.70	0.98	3.21	0.51	2.98	0.59	1.67	0.26	1.72	0.27	16.8	53.3	8.0	0.83	0.92	

Table 3

	²³⁸ U	2σ	²³² Th	2σ	(232/238)	2σ	(230/238)	2σ	(234/238)	2σ	Age	+/-	MSWD	
	μg/g		μg/g								kyr			
MHH-1d (1)	1	3.201	0.015	1.685	0.006	1.72E-01	0.002	1.24E-01	0.006	1.293	0.010			
	2	3.213	0.012	2.172	0.008	2.21E-01	0.002	1.51E-01	0.008	1.297	0.008			
	3	2.311	0.011	2.779	0.010	3.93E-01	0.004	2.65E-01	0.013	1.288	0.009	1.33	0.84	0.73
	4	2.955	0.013	1.335	0.005	1.48E-01	0.001	1.10E-01	0.005	1.303	0.008			
	5	2.532	0.013	2.460	0.010	3.18E-01	0.003	2.17E-01	0.011	1.283	0.011			
	6	3.011	0.016	2.031	0.007	2.21E-01	0.002	1.52E-01	0.008	1.291	0.011			
MHH-1d (2)	1	3.457	0.016	1.554	0.008	1.47E-01	0.001	1.03E-01	0.005	1.296	0.009			
	2	4.567	0.027	1.633	0.009	1.17E-01	0.001	8.01E-02	0.004	1.294	0.011			
	3	4.220	0.022	1.838	0.010	1.43E-01	0.001	9.85E-02	0.005	1.282	0.010	-0.8	2	2.7
	4	3.468	0.022	1.415	0.007	1.34E-01	0.001	9.95E-02	0.005	1.281	0.011			
	5	5.082	0.033	1.704	0.008	1.10E-01	0.001	7.55E-02	0.004	1.289	0.012			
	6	5.290	0.035	1.631	0.008	1.01E-01	0.001	6.82E-02	0.003	1.313	0.012			
MHS (1)	1	1.582	0.012	1.235	0.041	2.56E-01	0.009	2.30E-01	0.025	1.142	0.012			
	2	1.365	0.008	1.743	0.007	4.18E-01	0.004	2.38E-01	0.014	1.135	0.011			
	3	1.048	0.007	1.473	0.006	4.60E-01	0.005	3.02E-01	0.018	1.138	0.011			
	4	1.191	0.006	1.422	0.005	3.91E-01	0.004	3.18E-01	0.016	1.137	0.010	18	12	10.8
	5	0.906	0.004	1.236	0.005	4.47E-01	0.004	3.21E-01	0.016	1.137	0.009			
	6	1.531	0.007	1.409	0.005	3.01E-01	0.003	2.97E-01	0.015	1.151	0.010			
	7	1.200	0.005	1.041	0.004	2.84E-01	0.003	2.35E-01	0.012	1.149	0.008			
	8	1.141	0.005	1.315	0.005	3.77E-01	0.004	2.77E-01	0.014	1.146	0.009			
MHS (2)	1	1.267	0.005	1.356	0.006	3.50E-01	0.004	2.76E-01	0.008	1.134	0.007			
	2	1.239	0.005	1.176	0.005	3.11E-01	0.003	2.39E-01	0.007	1.142	0.006			
	3	1.282	0.006	2.068	0.010	5.28E-01	0.005	2.78E-01	0.008	1.135	0.008	21.7	6.5	8.2
	4	1.154	0.005	1.219	0.007	3.46E-01	0.003	2.75E-01	0.008	1.137	0.007			
	5	1.298	0.005	1.469	0.008	3.70E-01	0.004	2.70E-01	0.008	1.132	0.007			
	6	1.344	0.005	1.289	0.006	3.14E-01	0.003	2.45E-01	0.007	1.140	0.007			
MHT-1	1	1.320	0.008	1.797	0.059	4.46E-01	0.015	3.50E-01	0.020	1.226	0.011			
	2	1.524	0.009	1.764	0.058	3.79E-01	0.013	3.26E-01	0.019	1.228	0.011			
	3	1.470	0.009	2.265	0.074	5.04E-01	0.017	3.78E-01	0.022	1.236	0.011			
	4	1.265	0.009	1.902	0.062	4.92E-01	0.016	3.39E-01	0.019	1.228	0.012	15.7	4.8	1.5
	5	1.131	0.005	2.313	0.009	6.69E-01	0.007	4.38E-01	0.022	1.225	0.008			
	6	1.232	0.006	1.997	0.008	5.30E-01	0.005	3.84E-01	0.019	1.230	0.010			
	7	1.295	0.006	2.096	0.008	5.29E-01	0.005	4.02E-01	0.020	1.226	0.009			
MHH-1c (1)	1	3.897	0.014	1.817	0.006	1.53E-01	0.002	1.02E-01	0.005	1.315	0.007			
	2	4.463	0.023	2.124	0.007	1.56E-01	0.002	1.12E-01	0.006	1.318	0.011			
	3	2.417	0.014	1.715	0.006	2.32E-01	0.002	1.48E-01	0.007	1.313	0.012	2	2	26
	4	2.163	0.023	1.794	0.007	2.71E-01	0.003	1.73E-01	0.009	1.299	0.020			
	5	4.116	0.019	2.288	0.008	1.82E-01	0.002	1.28E-01	0.006	1.347	0.010			
MHH-1c (2)	1	3.552	0.015	1.794	0.010	1.65E-01	0.002	1.16E-01	0.006	1.325	0.008			
	2	4.630	0.024	1.916	0.011	1.35E-01	0.001	1.21E-01	0.006	1.338	0.010			
	3	2.067	0.010	1.874	0.010	2.97E-01	0.003	1.86E-01	0.009	1.335	0.009	5.2	4.8	14
	4	2.527	0.012	1.679	0.009	2.17E-01	0.002	1.22E-01	0.006	1.353	0.009			
	5	2.567	0.012	1.682	0.008	2.14E-01	0.002	1.38E-01	0.007	1.336	0.009			
MAN	1	1.704	0.007	1.497	0.006	2.87E-01	0.003	2.65E-01	0.008	1.345	0.013			
	2	1.802	0.007	1.797	0.007	3.26E-01	0.003	2.94E-01	0.009	1.331	0.013			
	3	2.085	0.009	2.036	0.013	3.19E-01	0.003	2.99E-01	0.009	1.322	0.013	7.5	2.7	2
	4	2.031	0.008	2.334	0.014	3.76E-01	0.004	3.30E-01	0.010	1.324	0.013			
	5	1.633	0.007	2.061	0.013	4.13E-01	0.004	3.42E-01	0.010	1.327	0.013			
MA ST	1	4.763	0.022	1.779	0.007	1.22E-01	0.001	2.42E-01	0.007	1.335	0.011			
	2	4.160	0.024	1.747	0.007	1.37E-01	0.001	2.64E-01	0.008	1.332	0.013			
	3	3.325	0.016	1.878	0.007	1.85E-01	0.002	2.76E-01	0.008	1.371	0.011	18.2	5.0	6.1
	4	5.115	0.023	1.494	0.006	9.56E-02	0.001	2.39E-01	0.007	1.328	0.010			
	5	3.683	0.015	1.667	0.006	1.48E-01	0.001	2.50E-01	0.007	1.374	0.010			
MA ST	1	1.474	0.006	1.647	0.006	3.66E-01	0.004	3.86E-01	0.019	1.316	0.013			
	2	0.971	0.004	1.465	0.005	4.94E-01	0.005	3.77E-01	0.019	1.316	0.013			
	3	0.862	0.004	1.422	0.005	5.40E-01	0.005	4.21E-01	0.021	1.315	0.013	21.9	8	3.1
	4	1.108	0.004	2.637	0.010	7.78E-01	0.008	5.12E-01	0.026	1.289	0.013			
	5	0.681	0.003	1.449	0.005	6.96E-01	0.007	4.73E-01	0.024	1.289	0.013			
MAS-1	1	0.710	0.003	1.521	0.006	7.01E-01	0.007	7.87E-01	0.039	1.196	0.008			
	2	0.723	0.003	2.060	0.008	9.33E-01	0.009	7.37E-01	0.037	1.155	0.007			
	3	0.733	0.003	1.357	0.005	6.06E-01	0.006	7.67E-01	0.038	1.183	0.007	66	65	15
	4	0.800	0.003	1.393	0.007	5.70E-01	0.006	6.18E-01	0.031	1.179	0.007			
	5	0.785	0.003	1.635	0.007	6.81E-01	0.007	7.32E-01	0.037	1.186	0.007			
MAS-2	1	0.356	0.002	2.881	0.012	2.65E+00	0.027	1.14E+00	0.034	1.139	0.023			
	2	0.271	0.001	2.043	0.008	2.46E+00	0.025	1.04E+00	0.031	1.183	0.024			
	3	0.395	0.002	3.210	0.015	2.66E+00	0.027	1.14E+00	0.034	1.132	0.023	60	53	3.5
	4	0.525	0.002	4.559	0.018	2.84E+00	0.028	1.14E+00	0.034	1.115	0.022			
	5	0.421	0.002	4.239	0.017	3.30E+00	0.033	1.24E+00	0.037	1.127	0.023			

List of figures

Figure 1: Climatic gradient of the Western Ghâts rain shadow. Location of the Kabini river basin and the Mule Hole and Maddur experimental watersheds. The shaded area represents the boundaries of the sub-humid zone with the 900 mm/yr and 1500 mm/yr isohyets.



Violette et al., FIGURE 1

Figure 2: Location of carbonate nodules in selected soil catena from the Mule Hole watershed (BARBIERO et al., 2007). Pluricentimetric indurated nodules : MHT, MHS. Loose millimetric carbonates: MHK and MHH.

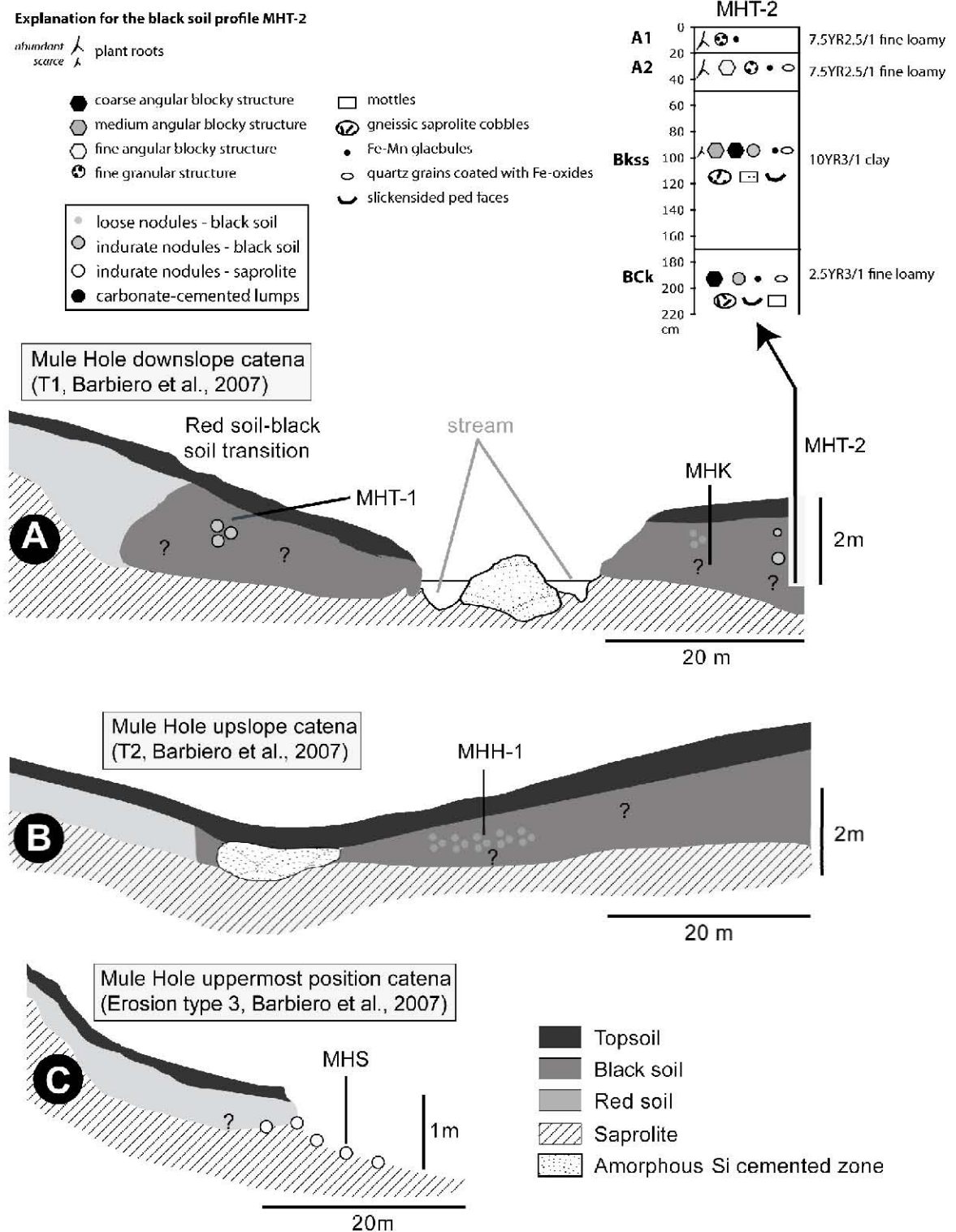


FIGURE 2 Violette et al.

Figure 3: Location of carbonate nodules in the selected soil catena from the Maddur watershed. Cemented lumps from saprolite: MAS. Loose millimetric carbonates: MAN.

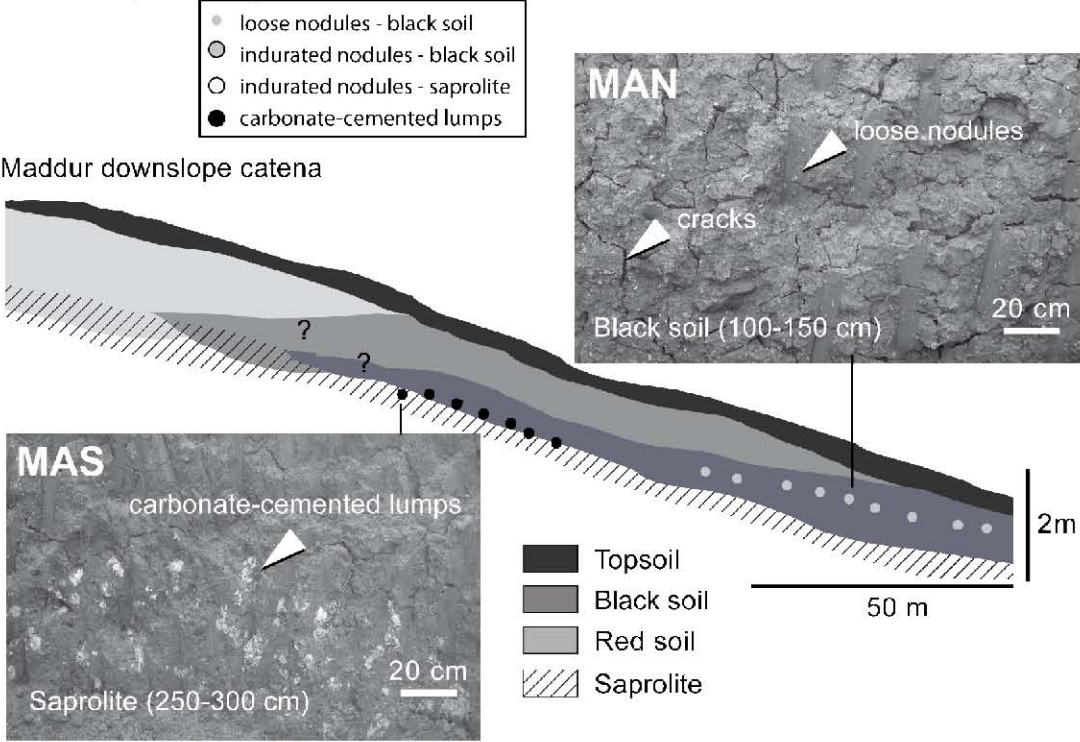


FIGURE 3 Violette et al.

Figure 4: Macrophotographs of indurated nodules from Figure 2 catena: catena A (MHT-1) and catena B (MHS). Cracks are filled with soil material.

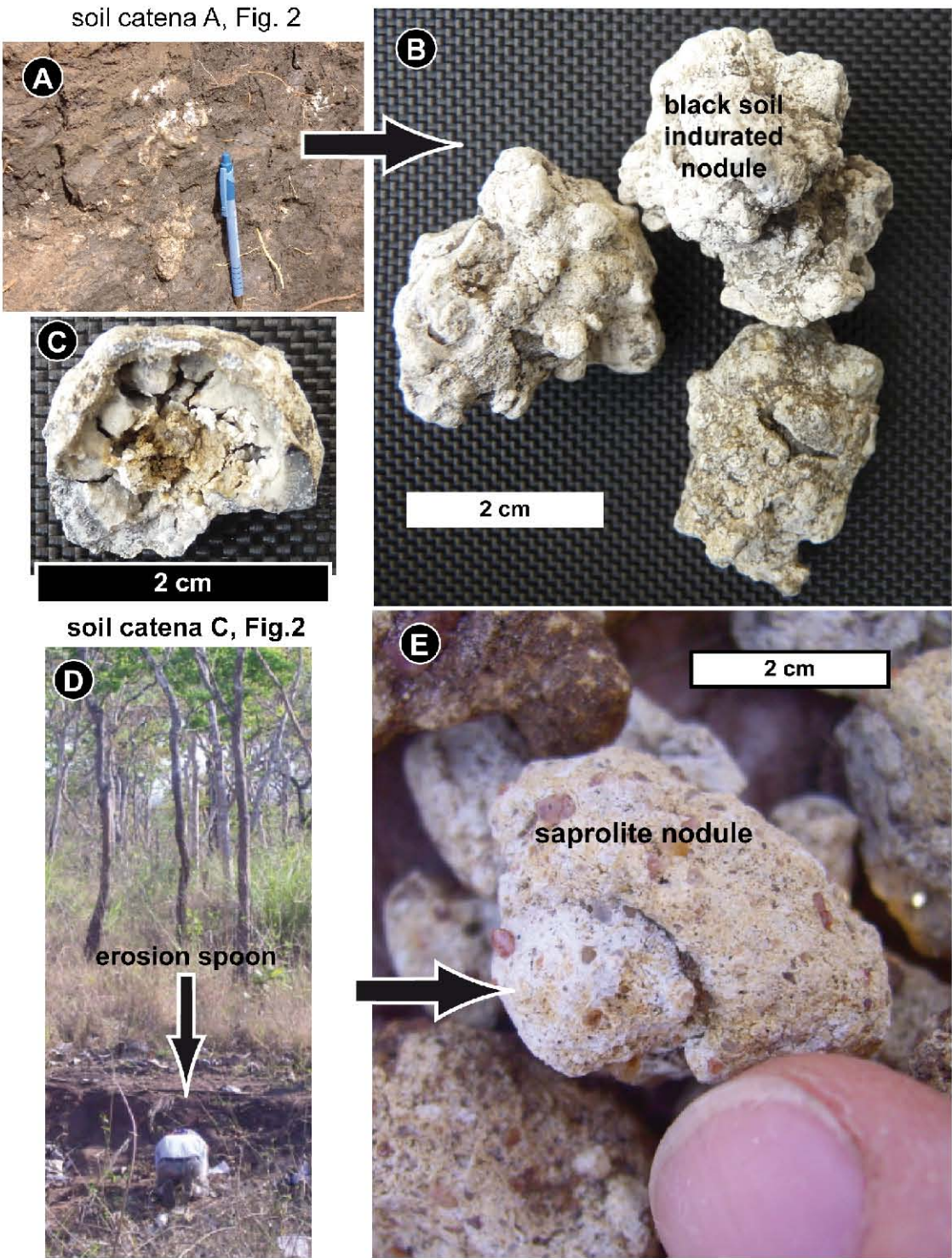


Figure 5: Indurated nodule microphotographs with plain polarised light (A and C) and cathodoluminescence (B and D) photographs. Growing steps in micritic matrix (B) and in fissure fillings (D). E to H = back scattered electrons (BSE) photographs by SEM. (E) Filling of cracks with sparite. (F) Filling of crack and surface coating with sparite. (G) Weathered albite filled with sparite (H) Quartz cracks filled with sparite.
Sp : sparite. Mc : micrite. Q : quartz. SM : soil material. F : feldspar. Ox : oxides.

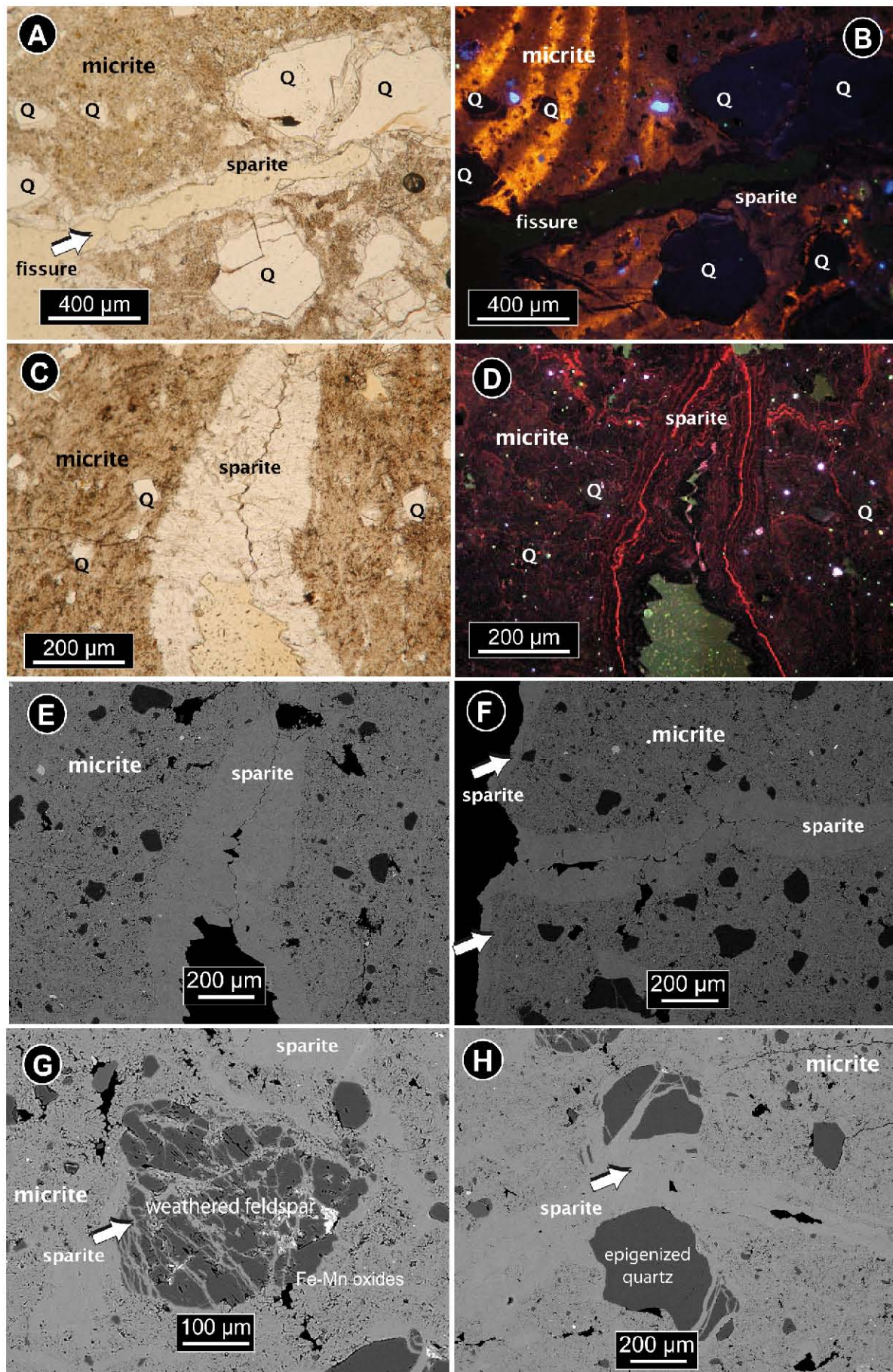


Figure 5, Violette et al.

Figure 6: Loose nodule microphotographs (A) SEM-BSE microphotograph, (B) weathered plagioclase at the boundary between nodule and soil matrix.
 Sp : sparite. Mc : micrite. Q : quartz.

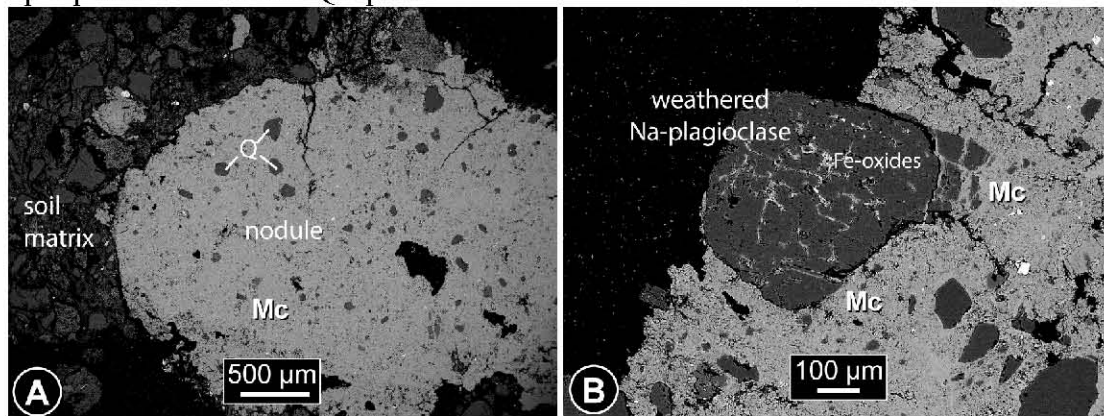


Figure 6, Violette et al.

Figure 7: Oxides in carbonate nodules SEM photographs (back scattered electrons). (A) Fissure filled by Mn oxides is cut cross by a crack. (B) On the left, Mn oxides border sparite. On the right, sparite cut cross Mn oxides. (C-D) Micritic matrix microporosity impregnated with Fe-oxides (C) and Ce-oxides (D).

Sp : sparite. Mc : micrite. Q : quartz. Ox : oxides. Fs : fissure. F : feldspar. Il : ilmenite.

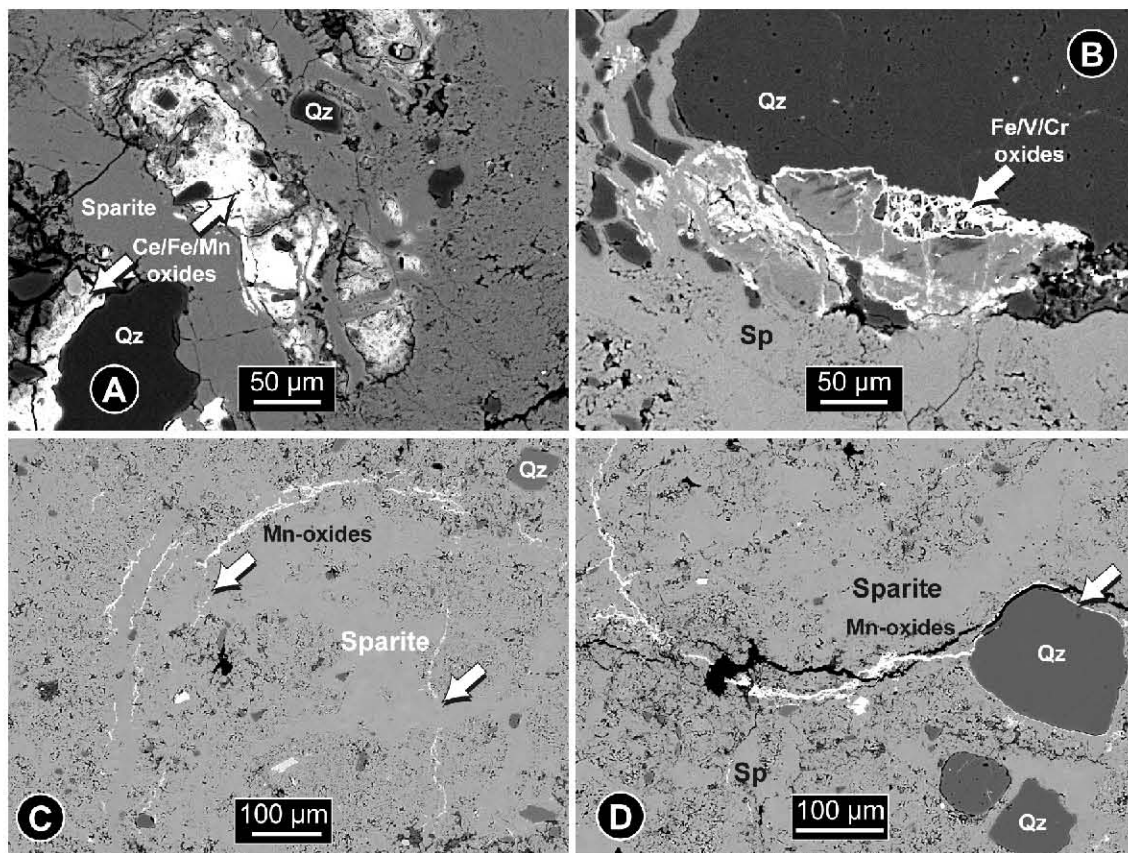


Figure 7, Violette et al.

Figure 8: (A) Gneiss-normalized patterns for the labile carbonate fractions for loose and indurated nodules from black soil and indurated nodules and carbonate-cemented lumps from saprolite. (B) ditto for the corresponding residual fractions.

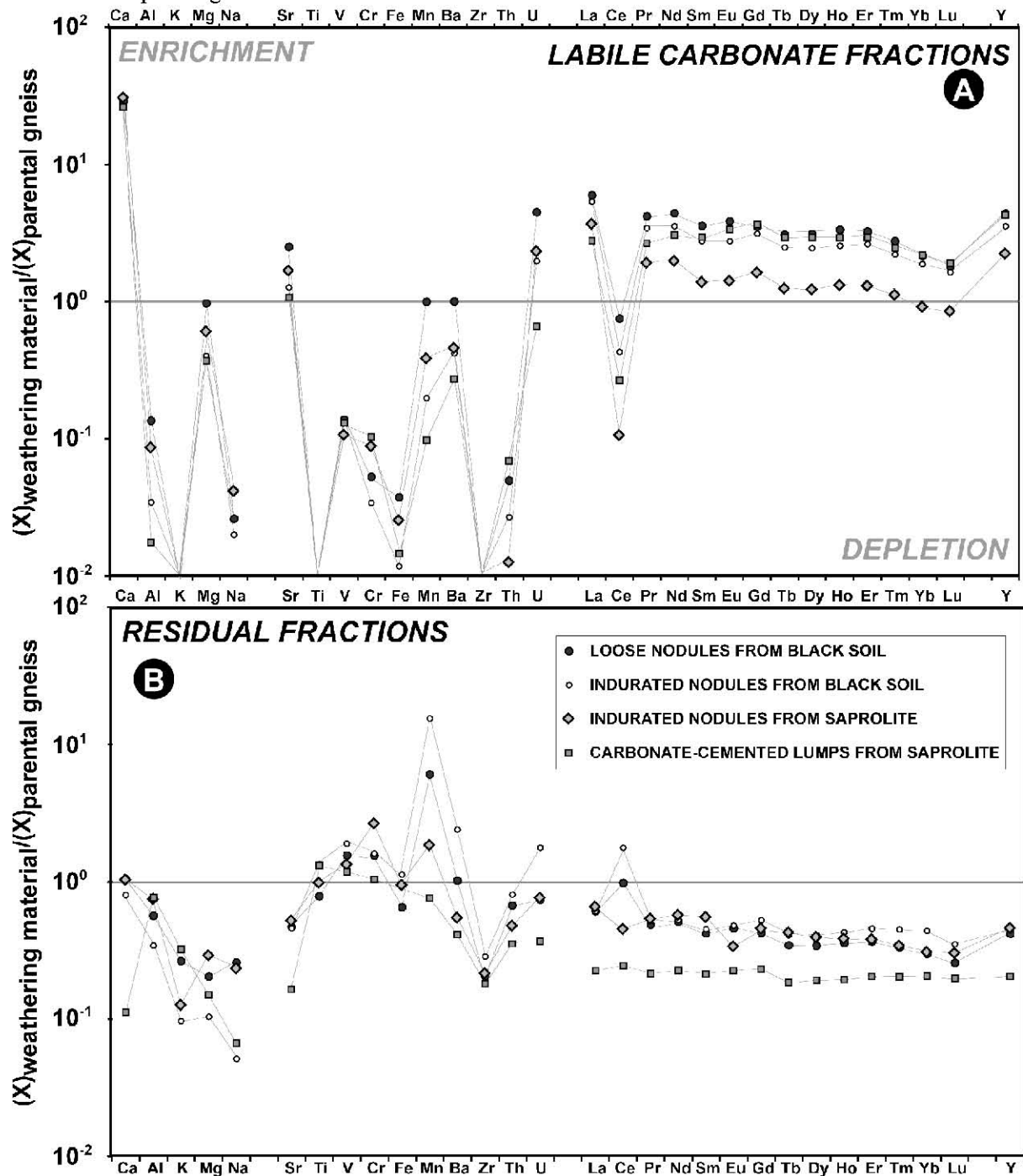
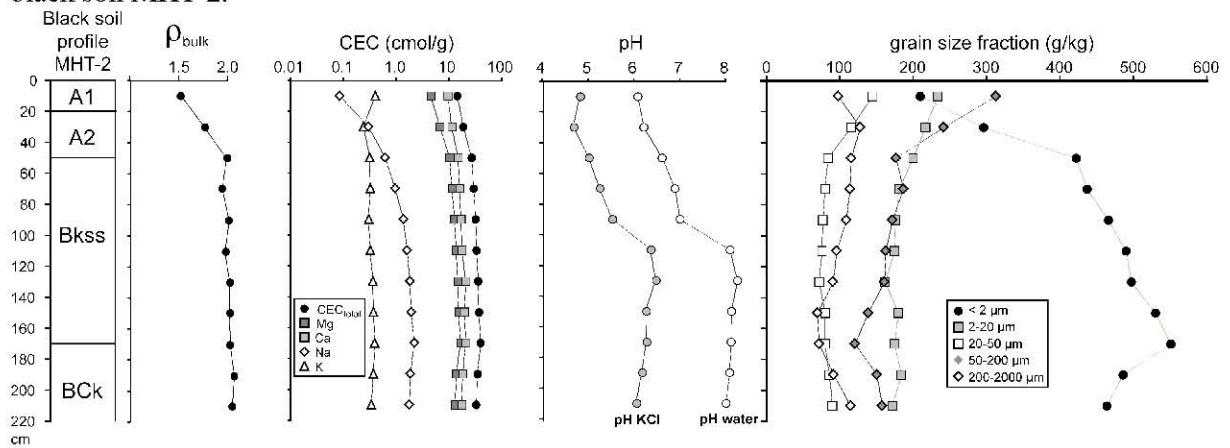


Figure 8, Violette et al.

Figure 9: Vertical profiles of the grain-size distribution, CEC, pH_{water} and pH_{KCl} in the Mule Hole black soil MHT-2.



Violette et al. Figure 9

Figure 10: Trend between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios in the labile fraction of carbonates and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the corresponding residual fractions.

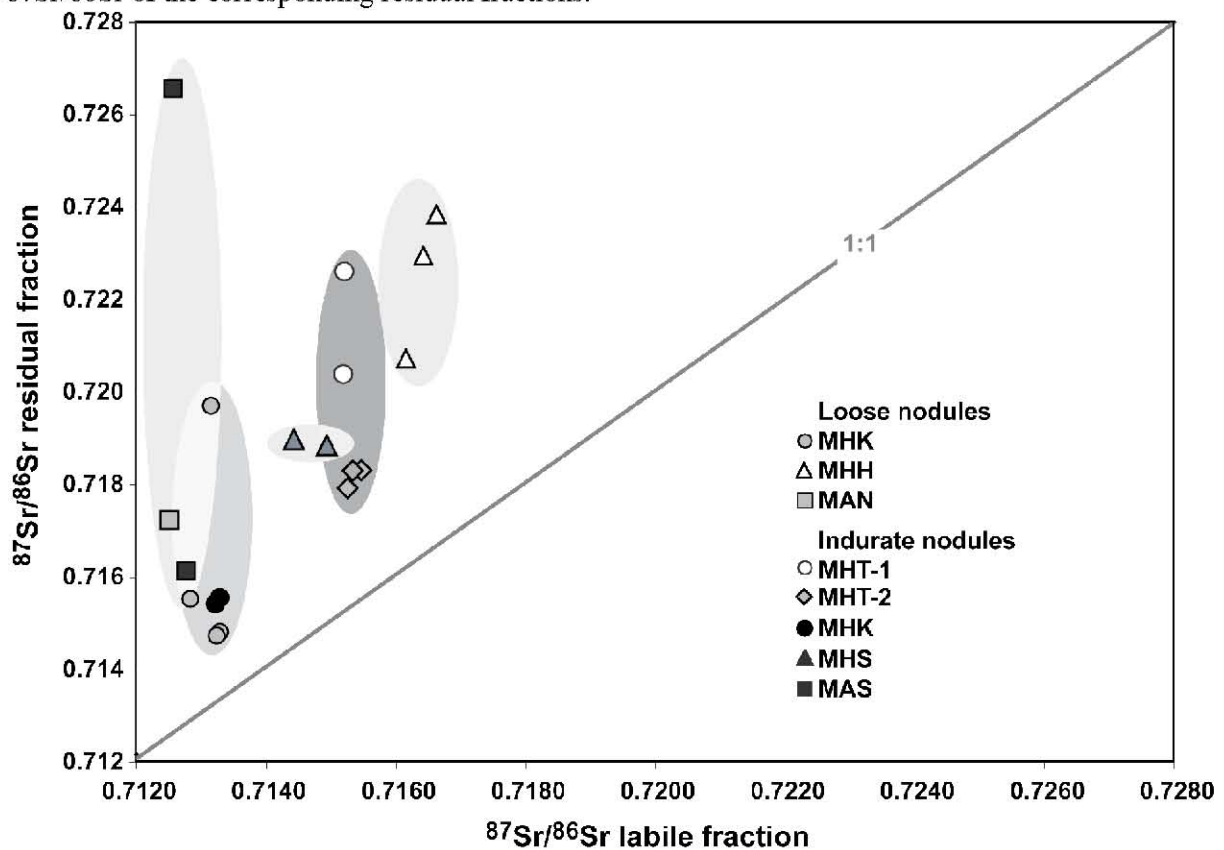


Figure 11: U concentrations versus ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the sub-samples of carbonates. Two pedogenic carbonate populations may be identified according to the soil environment.

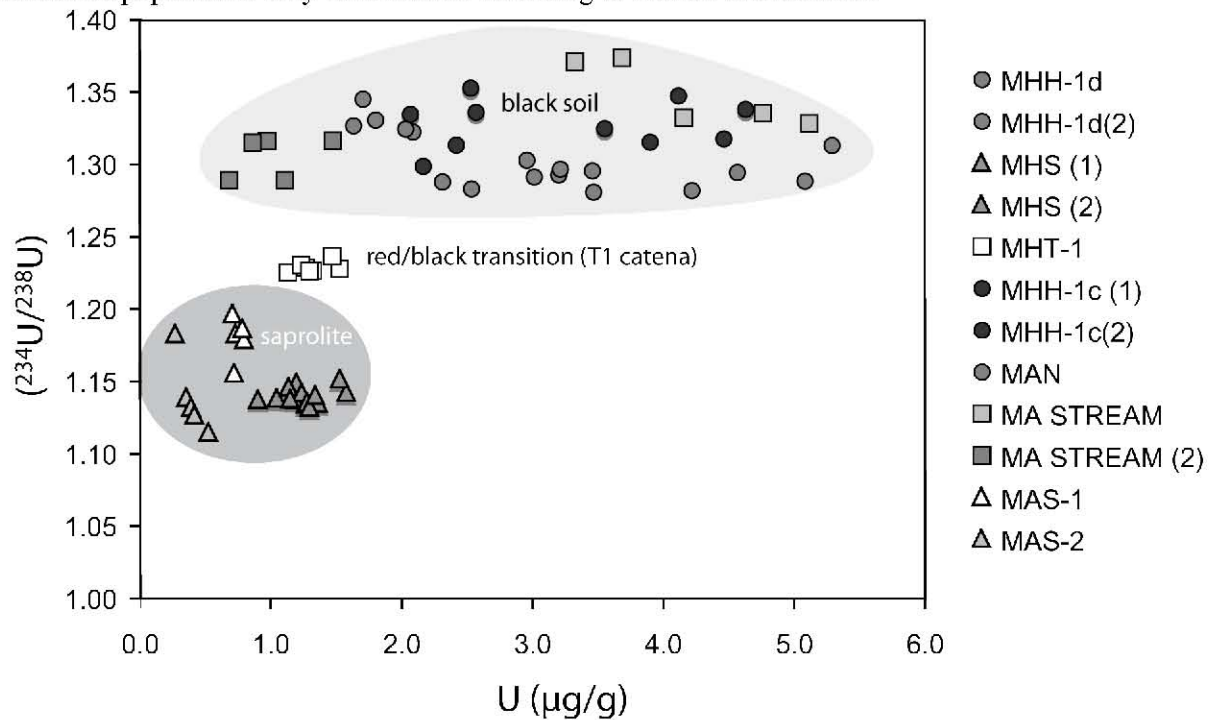
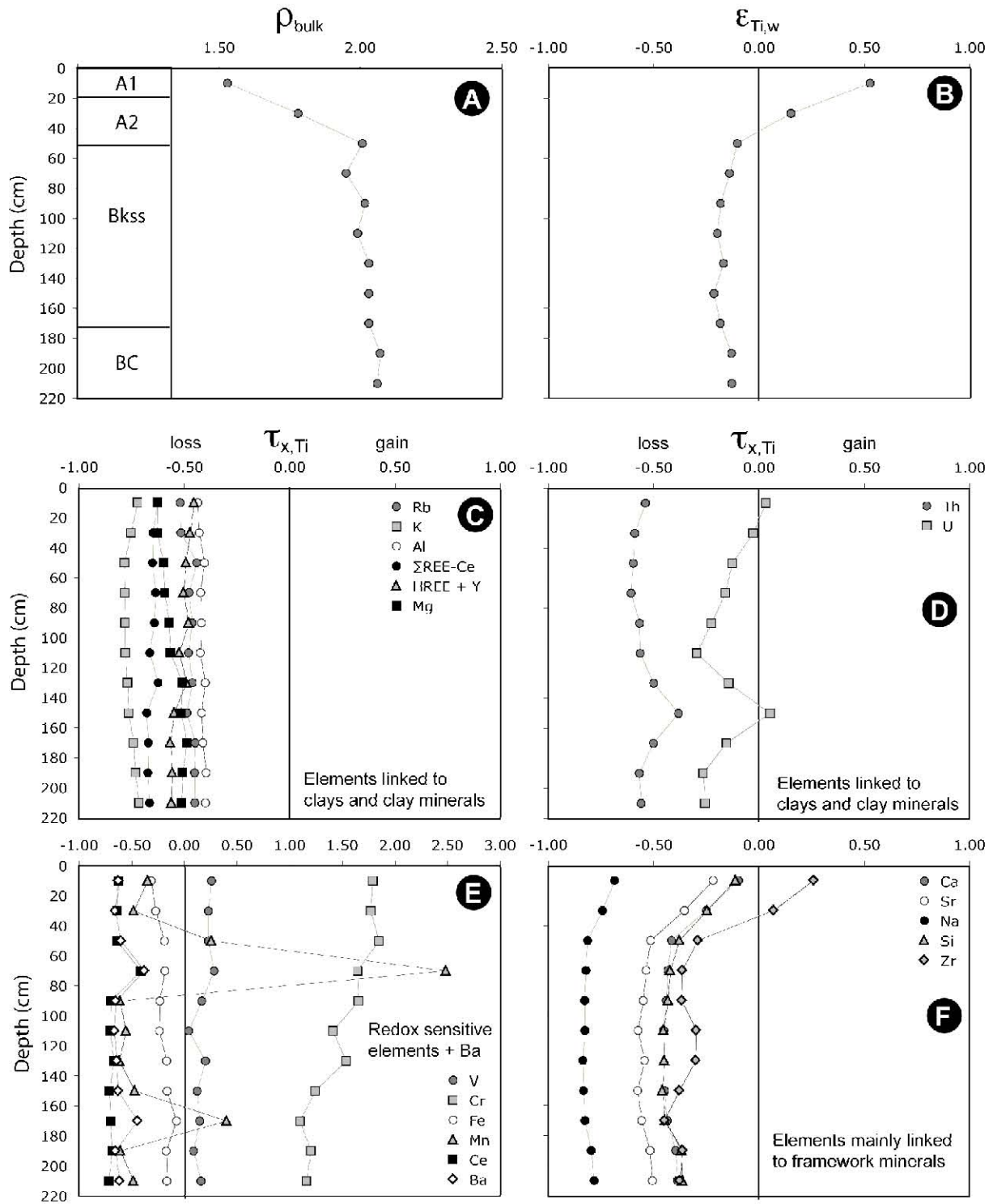


Figure 11, Violette et al.

Figure 12: Vertical profiles of the density and the open-system mass fraction transport functions in the Mule Hole black soil.



Violette et al. Figure 12

References

- Barbiero, L., Parate, H. R., Descloitres, M., Bost, A., Furian, S., Kumar, M. S. M., Kumar, C., and Braun, J. J., 2007. Using a structural approach to identify relationships between soil and erosion in a semi-humid forested area, South India. *Catena* **70**, 313-329.
- Berner, E. K. and Berner, R. A., 1987. *The Global Water Cycle: Geochemistry of the Environment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Berner, R. A., 1993. Weathering and its effect on atmospheric CO₂ over phanerozoic time. *Chemical Geology* **107**, 373-374.
- Bischoff, J. L. and Fitzpatrick, J. A., 1991. U-Series Dating of Impure Carbonates - an Isochron Technique Using Total-Sample Dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **55**, 543-554.
- Branca, M., Masi, U., and Voltaggio, M., 2005. An unsuccessful attempt at U/Th dating of soil calcretes from the Doukkali area (western Morocco) and environmental implications. *Chemie der Erde - Geochemistry* **65**, 347-356.
- Braun, J.-J., Descloitres, M., Riotte, J., Fleury, S., BarbiÈro, L., Boeglin, J.-L., Violette, A., Lacarce, E., Ruiz, L., Sekhar, M., Mohan Kumar, M. S., Subramanian, S., and DuprÈ, B., 2009. Regolith mass balance inferred from combined mineralogical, geochemical and geophysical studies: Mule Hole gneissic watershed, South India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 935-961.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Ndam, J., and Muller, J.-P., 1998. Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 273-299.
- Brimhall, G. H., Lewis, C. J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., and Warin, O., 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion and eolian influx in laterization. *Geoderma* **51**, 51-91.
- Candy, I., Black, S., and Sellwood, B. W., 2004. Quantifying time scales of pedogenic calcrete formation using U-series disequilibria. *Sedimentary Geology* **170**, 177-187.
- Candy, I., Black, S., and Sellwood, B. W., 2005. U-series isochron dating of immature and mature calcretes as a basis for constructing Quaternary landform chronologies for the Sorbas basin, southeast Spain. *Quaternary Research* **64**, 100-111.
- Caner, L. and Bourgeon, G., 2001. On the possibilities of palaeoenvironmental reconstitution offered by tropical highland andisols. Example of Nilgiri andisols (South India). *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes* **333**, 725-731.
- Capo, R. C. and Chadwick, O. A., 1999. Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters* **170**, 61-72.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., and Chadwick, O. A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* **82**, 197-225.
- Capo, R. C., Whipkey, C. E., Blachere, J. R., and Chadwick, O. A., 2000. Pedogenic origin of dolomite in a basaltic weathering profile, Kohala peninsula, Hawaii. *Geology* **28**, 271-274.
- Caratini, C., Fontugne, M., Pascal, J. P., Tissot, C., and Bentaleb, I., 1991. A Major Change at Ca 3500 Years Bp in the Vegetation of the Western Ghats in North Kanara, Karnataka. *Current Science* **61**, 669-672.
- Chabaux, F., Dequincey, O., Leveque, J. J., Leprun, J. C., Clauer, N., Riotte, J., and Paquet, H., 2003. Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and U-238-U-234-Th-230 disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). *Comptes Rendus Geoscience* **335**, 1219-1231.
- Chiquet, A., Colin, F., Hamelin, B., Michard, A., and Nahon, D., 2000. Chemical mass balance of calcrete genesis on the Toledo granite (Spain). *Chemical Geology* **170**, 19-35.
- Chiquet, A., Michard, A., Nahon, D., and Hamelin, B., 1999. Atmospheric input vs in situ weathering in the genesis of calcretes: an Sr isotope study at Galvez (Central Spain). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 311-323.

-
- Cole, J. M., Troyrasbury, E., Montanez, I. P., Pedone, V., Lanzirotti, A., and Hanson, G. N., 2004. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA. *Sedimentology* **51**, 433–453.
- Dart, R. C., Barovich, K. M., Chittleborough, D. J., and Hill, S. M., 2007. Calcium in regolith carbonates of central and southern Australia: Its source and implications for the global carbon cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **249**, 322–334.
- Deniel, C. and Pin, C., 2001. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. *Analytica Chimica Acta* **426**, 95–103.
- Denniston, R. F., Shearer, C. K., Layne, G. D., and Vaniman, D. T., 1997. SIMS analyses of minor and trace element distributions in fracture calcite from Yucca Mountain, Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1803–1818.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J. C., Paquet, H., Clauer, N., and Larque, P., 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European Journal of Soil Science* **57**, 816–830.
- Driese, S. G., Mora, C. I., Stiles, C. A., Joeckel, R. M., and Nordt, L. C., 2000. Mass-balance reconstruction of a modern Vertisol: implications for interpreting the geochemistry and burial alteration of paleo-Vertisols. *Geoderma* **95**, 179–204.
- Duplessy, J. C., 1982. Glacial to Interglacial Contrasts in the Northern Indian-Ocean. *Nature* **295**, 494–498.
- Dupre, B., Dessert, C., Oliva, P., Godderis, Y., Viers, J., Francois, L., Millot, R., and Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geosciences* **335**, 1141–1160.
- Durand, N., Ahmad, S. M., Hamelin, B., Gunnell, Y., and Curmi, P., 2006a. Origin of Ca in South Indian calcretes developed on metamorphic rocks. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 275–278.
- Durand, N., Gunnell, Y., Curmi, P., and Ahmad, S. M., 2006b. Pathways of calcrete development on weathered silicate rocks in Tamil Nadu, India: Mineralogy, chemistry and paleoenvironmental implications. *Sedimentary Geology* **192**, 1–18.
- Durand, N., Gunnell, Y., Curmi, P., and Ahmad, S. M., 2007. Pedogenic carbonates on Precambrian silicate rocks in South India: Origin and paleoclimatic significance. *Quaternary International* **162-163**, 35–49.
- Gascoyne, M., 1983. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology* **61**, 213–222.
- Goudie, A. S., 1996. Organic agency in calcrete development. *Journal of Arid Environments* **32**, 103–110.
- Gunnell, Y. and Bourgeon, G., 1997. Soils and climatic geomorphology on the Karnataka plateau, peninsular India. *CATENA* **29**, 239–262.
- Gunnell, Y., Braucher, R., Bourles, D., and Andre, G., 2007. Quantitative and qualitative insights into bedrock landform erosion on the South Indian craton using cosmogenic nuclides and apatite fission tracks. *Geological Society of America Bulletin* **119**, 576–585.
- Hamidi, E. M., Colin, F., Michard, A., Boulange, B., and Nahon, D., 2001. Isotopic tracers of the origin of Ca in a carbonate crust from the Middle Atlas, Morocco. *Chemical Geology* **176**, 93–104.
- Huang, Y. and Fairchild, I. J., 2001. Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 47–62.
- IUSS-Working-Group-WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Rome.
- Janardhan, A. S. and Vidal, P., 1982. Rb-Sr dating of the Gundlupet gneiss around Gundlupet, Southern Karnataka. *Journal of the Geological Society of India* **23**, 578–580.
- Kelly, M., Black, S., and Rowan, J. S., 2000. A calcrete-based U/Th chronology for landform evolution in the Sorbas basin, southeast Spain. *Quaternary Science Reviews* **19**, 995–1010.

-
- Lea, D. W., Mashiotta, T. A., and Spero, H. J., 1999. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2369-2379.
- Lintern, M. J., Sheard, M. J., and Chivas, A. R., 2006. The source of pedogenic carbonate associated with gold-calcrete anomalies in the western Gawler Craton, South Australia. *Chemical Geology* **235**, 299-324.
- Lopez, O., Zuddas, P., and Faivre, D., 2009. The influence of temperature and seawater composition on calcite crystal growth mechanisms and kinetics: Implications for Mg incorporation in calcite lattice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 337-347.
- Lorens, R. B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 553-561.
- Ludwig, K. R., 2003. Mathematical-statistical treatment of data and errors for Th-230/U geochronology. *Uranium-Series Geochemistry* **52**, 631-656.
- Ludwig, K. R. and Titterton, D. M., 1994. Calculation of (230)Th/U Isochrons, Ages, and Errors. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 5031-5042.
- Machette, M. N., 1985. Calcic soils of the south-western United States. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **203**, 1-21.
- McCall, K., Lanzirrotti, A., and Rasbury, E. T., 2001. Uranium (VI) Incorporation in Paleosol Calcite: Evidence for Sequestration of U on Geologic Time Scales. In: Sciences, G. a. E. (Ed.). NSLS Activity Report.
- Meissner, B., Deters, P., Srikantappa, C., and Kohler, H., 2002. Geochronological evolution of the Moyar, Bhavani and Palghat shear zones of southern India: implications for east gondwana correlations. *Prec. Res.* **114**, 149-175.
- Naiman, Z., Quade, J., and Patchett, P. J., 2000. Isotopic evidence for eolian recycling of pedogenic carbonate and variations in carbonate dust sources throughout the southwest United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3099-3109.
- Naqvi, S. M. and Rogers, J. W., 1987. *Precambrian geology of India*. Clarendon Press, Oxford University Press, New York.
- Nehrke, G., Reichart, G. J., Van Cappellen, P., Meile, C., and Bijma, J., 2007. Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-Kossel crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2240-2249.
- Netterberg, F., 1980. Geology of southern African calcretes: I. Terminology, description, macrofeatures and classification. *Transactions of the Geological Society of South Africa* **83**, 255-283.
- Neymark, L. A. and Amelin, Y. V., 2008. Natural radionuclide mobility and its influence on U-Th-Pb dating of secondary minerals from the unsaturated zone at Yucca Mountain, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2067-2089.
- Neymark, L. A., Paces, J. B., Marshall, B. D., Peterman, Z. E., and Whelan, J. F., 2005. Geochemical and C, O, Sr, and U-series isotopic evidence for the meteoric origin of calcrete at Solitario Wash, Crater Flat, Nevada, USA. *Environmental Geology* **48**, 450-465.
- Oh, N.-H. and Richter, D. D., 2005. Elemental translocation and loss from three highly weathered soil-bedrock profiles in the southeastern United States. *Geoderma* **126**, 5-25.
- Overpeck, J., Anderson, D., Trumbore, S., and Prell, W., 1996. The southwest Indian Monsoon over the last 18000 years. *Climate Dynamics* **12**, 213-225.
- Pal, D. K., Balpande, S. S., and Srivastava, P., 2001. Polygenetic Vertisols of the Purna Valley of Central India *Catena* **43**, 231-249
- Pett-Ridge, J. C., Derry, L. A., and Kurtz, A. C., 2008. Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical granitoid watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **in press**.
- Prabhu, C. N., Shankar, R., Anupama, K., Taieb, M., Bonnefille, R., Vidal, L., and Prasad, S., 2004. A 200-ka pollen and oxygen-isotopic record from two sediment cores from the eastern Arabian Sea. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **214**, 309-321.
- Prell, W. L. and Vancampo, E., 1986. Coherent Response of Arabian Sea Upwelling and Pollen Transport to Late Quaternary Monsoonal Winds. *Nature* **323**, 526-528.

-
- Pustovoytov, K., Schmidt, K., and Taubald, H., 2007. Evidence for Holocene environmental changes in the northern Fertile Crescent provided by pedogenic carbonate coatings. *Quaternary Research* **67**, 315-327.
- Quade, J., Chivas, A. R., and McCulloch, M. T., 1995. Strontium and carbon isotope tracers and the origins of soil carbonate in South Australia and Victoria. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **113**, 103-117.
- Quast, A., Hoefs, J., and Paul, J., 2006. Pedogenic carbonates as a proxy for palaeo-CO₂ in the Palaeozoic atmosphere. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **242**, 110-125.
- Rajagopalan, G., Sukumar, R., Ramesh, R., Pant, R. K., and Rajagopalan, G., 1997. Late Quaternary vegetational and climatic changes from tropical peats in southern India-An extended record up to 40,000 years BP. *Current Science* **73**, 60-63.
- Ramesh, R., 2001. High resolution Holocene monsoon records from different proxies: An assessment of their consistency. *Current Science* **81**, 1432-1436.
- Rech, J. A., Quade, J., and Hart, W. S., 2003. Isotopic evidence for the source of Ca and S in soil gypsum, anhydrite and calcite in the Atacama Desert, Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 575-586.
- Retallack, G. J., 1994. The environmental factor approach to the interpretation of paleosols. In: Amundson, R., et al. (Ed.), *Factors of soil formation: A fiftieth anniversary retrospective*. Soil Science Society of America Special Publication.
- Rimstidt, J. D., Balog, A., and Webb, J., 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1851-1863.
- Rosenthal, Y., Linsley, B., and Scott, A. E., 2007. PALEOCEANOGRAPHY, PHYSICAL AND CHEMICAL PROXIES | Mg/Ca and Sr/Ca Paleothermometry, *Encyclopedia of Quaternary Science*. Elsevier, Oxford.
- Rostek, F., Ruhland, G., Bassinot, F. C., Muller, P. J., Labeyrie, L. D., Lancelot, Y., and Bard, E., 1993. Reconstructing Sea-Surface Temperature and Salinity Using Delta-O-18 and Alkenone Records. *Nature* **364**, 319-321.
- Sarkar, A., 2000. High resolution Holocene monsoon record from the eastern Arabian Sea. *Earth and Planetary Science Letters* **177**, 209-218.
- Shadakshara Swamy, N., Jayananda, M., and Janardhan, A. S., 1995. Geochemistry of Gundlupet gneisses, Southern Karnataka: a 2.5 Ga old reworked sialic crust. In: Yoshida, M., Santosh, M., and Rao, A. T. Eds.), *India as a fragment of East Gondwana*. Gondwana Research Group.
- Singh, G., Wasson, R. J., and Agrawal, D. P., 1988. Vegetational and Seasonal Climatic Changes since the Last Full Glacial in the Thar Desert, Northwestern India. *7th International Palynological Congress*, Brisbane, Australia.
- Siva Soumya, B., Sekhar, M., Riotte, J., and Braun, J.-J., 2009. Non-linear regression model for spatial variation in precipitation chemistry for South India. *Atmospheric Environment* **43**, 1147-1152.
- Srivastava, P., Bhattacharyya, T., and Pal, D. K., 2002. Significance of the formation of calcium carbonate minerals in the pedogenesis and management of cracking clay soils (vertisols) of India. *Clays and Clay Minerals* **50**, 111-126.
- Stephenson, A. E., DeYoreo, J. J., Wu, L., Wu, K. J., Hoyer, J., and Dove, P. M., 2008. Peptides Enhance Magnesium Signature in Calcite: Insights into Origins of Vital Effects. *Science* **322**, 724-727.
- Stiles, C. A., Mora, C. I., and Driese, S. G., 2001. Pedogenic iron-manganese nodules in Vertisols: A new proxy for paleoprecipitation? *Geology* **29**, 943-946.
- Stiles, C. A., Mora, C. I., Driese, S. G., and Robinson, A. C., 2003. Distinguishing climate and time in the soil record: Mass-balance trends in Vertisols from the Texas coastal prairie. *Geological Society of America* **31**, 331-334.
- Sukumar, R., Ramesh, R., Pant, R. K., and Rajagopalan, G., 1993. A $\delta^{13}\text{C}$ record of late Quaternary climate change from tropical peats in southern India. *Nature* **364**, 703-705.
- Tang, J., Kähler, S. J., and Dietzel, M., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 3718-3732.

-
- Tesoriero, A. J. and Pankow, J. F., 1996. Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1053-1063.
- Tripathi, J. K. and Rajamani, V., 2007a. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochim. Cosmochim. Acta* doi: **10.1016/j.gca.2007.01.001**.
- Tripathi, J. K. and Rajamani, V., 2007b. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1674-1688.
- Van der Hoven, S. J. and Quade, J., 2002. Tracing spatial and temporal variations in the sources of calcium in pedogenic carbonates in a semiarid environment. *Geoderma* **108**, 259-276.
- Vancampo, E., 1986. Monsoon Fluctuations in 2 20,000-Yr Bp Oxygen-Isotope Pollen Records Off Southwest India. *Quaternary Research* **26**, 376-388.
- Vancampo, E., Duplessy, J. C., and Rossignolstrick, M., 1982. Climatic Conditions Deduced from a 150-Kyr Oxygen Isotope Pollen Record from the Arabian Sea. *Nature* **296**, 56-59.
- Vaniman, D. T. and Chipera, S. J., 1996. Paleotransport of lanthanides and strontium recorded in calcite compositions from tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4417-4433.
- Wang, Y., Nahon, D., and Merino, E., 1994. Dynamic model of the genesis of calcretes replacing silicate rocks in semi-arid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5131-5145.
- Whipkey, C. E., Capo, R. C., Hsieh, J. C. C., and Chadwick, O. A., 2002. Development of magnesian carbonates in Quaternary soils on the island of Hawaii. *Journal of Sedimentary Research* **72**, 158-165.
- Wieder, M. and Yaalon, D. H., 1974. Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. *Geoderma* **11**, 95-121.
- Wieder, M. and Yaalon, D. H., 1982. Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodule forms related to soil characteristics. *Geoderma* **28**, 203-220.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'améliorer les connaissances sur les processus et les facteurs de contrôle des flux d'altération chimiques à l'échelle d'un petit bassin versant tropical (Mule Hole, Inde du Sud). Le rôle de la minéralogie et du climat est étudié grâce à la modélisation. Dans la première partie du travail, les sols (fersialsols, vertisols) et la roche mère (gneiss) sont caractérisés minéralogiquement et chimiquement afin de procéder, dans la seconde partie, à la modélisation des processus. Le modèle géochimique est couplé avec un modèle hydrologique. Premièrement, les processus actuels sont étudiés. Le modèle est calibré grâce à la composition chimique du ruisseau et de la nappe. Les flux d'altération à l'échelle du bassin sont reproduits. Ils mettent en évidence le rôle prépondérant de l'altération des smectites (5% volumique dans les sols) sur le bilan d'altération du bassin. Finalement, des tests de sensibilité à la minéralogie et au climat sont réalisés.

Mots clé : géochimie, altération chimique, tropical, modélisation, climat, minéralogie, bassin versant, smectites, gneiss, fersialsol, vertisol, Mule Hole, apports atmosphériques, WITCH.

Chemical weathering in the Tropics (Mule Hole watershed, South India): sensitivity to mineralogical composition and climate

Abstract: The objective of this thesis is to improve our understanding of the chemical weathering processes and of the control factors at a small experimental watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India). Relying on the numerical modelling method, it focuses particularly on the sensitivity to the mineralogy and climate. The first part of this work concerns the mineralogical and chemical descriptions of the soils (chromic luvisol, vertisol) and the bedrock (gneiss). The second part deals with the coupled modelling between a geochemical and a hydrological model. On the first hand, current processes at play in the catchment are investigated. The model is calibrated with both stream and groundwater measured chemical compositions. The results show that the chemical weathering fluxes are mainly supplied by the dissolution of authigenic smectites in soils (5 vol. %) and not by the dissolution of the primary minerals. On the second hand, sensitivity tests to the mineralogical composition and climate are performed.
