UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DU FOND GÉOCHIMIQUE NATUREL DU BASSIN AMONT DE LA LOIRE (FRANCE) : APPORT DE L'ÉTUDE DES CONCENTRATIONS ET RAPPORTS ISOTOPIQUES (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) DU STRONTIUM DISSOUS

MÉMOIRE PRÉSENTÉ COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAITRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

> PAR ALICE MORARD

JUILLET 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Un grand merci à David et André!

Merci à vous pour votre disponibilité et patience. À travers vos différences, vous m'avez appris à ne pas renoncer. EN GROS, merci à mon directeur David Widory, toujours positif! Tu as su me transmettre tes connaissances, tout en me laissant l'espace et la confiance nécessaire pour le déroulement de mon projet. Merci à mon co-directeur André Poirier. Toujours critique, précis et concis. Tu m'as permis de repousser mes limites, et ainsi de progresser. L'autonomie et la rigueur apprises à tes côtés pendant le développement analytique du zinc m'a été indispensable pour réaliser rapidement mes analyses en strontium. C'est l'fun quand la chimie fonctionne et qu'on a des résultats !

Le PK-7830 a été une bénédiction. Depuis le début, les différents étudiants passés par ce bureau m'ont permis de gagner en compréhension, méthode, réflexion et de ne pas reproduire leurs erreurs! Il y avait aussi toujours un temps pour travailler, papoter et rigoler. Vous m'avez enrichie chacun à votre façon. J'avais envie de venir tous les jours à ce bureau. Mes aventures au Québec ne se seraient jamais prolongées, sans mes amie-s québécois-e-s et les différents étrangers échoués ici ! Si on doit revenir à la source, merci au Bénélux d'être un endroit de création d'amitiés, de détente et de souvenirs. Merci à mon amie et colocataire qui a été spectatrice, auditrice et correctrice de ma maitrise. Merci à la petite chenille de ma vie, toujours là, toujours prête pour mille et une aventures montréalaises ou lointaines. Un dernier merci à ma famille de m'avoir transmis votre persévérance, optimiste, ouverture d'esprit et passion pour la vie.

La page de mes études se terminent. L'itinéraire inopiné continu ...

.

TABLES DES MATIÈRES

RE	MERCI	EMENTS III
TA	BLES D	DES MATIÈRES V
LIS	TE DES	S FIGURESIX
LIS	TE DES	S TABLEAUXXI
RÉ	SUMÉ .	XIII
INT	RODU	CTION
CH	APITRI	E I PRÉSENTATION ET INTRODUCTION DE LA RECHERCHE 3
1.1	Mise	en contexte – Le bassin versant de la Loire et le projet FongéLoire
1.2	Le tra	çage des sources de strontium dissous dans les rivières5
1.3	Géolo	ogie locale7
1.4	Critè	res de sélection des bassins versants
	1.4.1	Localisation
	1.4.2	Taille des bassins versants
	1.4.3	Population11
	1.4.4	Industries
	1.4.5	Occupations des sols
	1.4.6	Lithologies 12
1.5	Sites	d'étude

CH	APITRI	E II MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE 17
2.1	Le sy	stème rubidium-strontium et le rapport isotopique ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
2.2 isot	Échai opiques	ntillonnage, mesures des concentrations en Sr dissous et analyses du rapport ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dissous
	2.2.1	Échantillonnage des eaux
	2.2.2	Conditionnement des échantillons avant les analyses et mesures des
	concen	trations de strontium dissous
2.3	Analy	vse isotopique du strontium
СН	APITRI	E III RÉSULTATS DES CONCENTRATIONS DE STRONTIUM,
CA	LCIUM	, MAGNÉSIUM ET CHLORE; DONNÉES ISOTOPIQUES DU
RA	PPORT	⁸⁷ SR/ ⁸⁶ SR DANS LA PHASE DISSOUTE DES EAUX FILTRÉES
DU	RANT	LE PÉRIODE D'ÉTIAGE27
3.1	Chim	ie de la phase dissoute des eaux durant la période de crue et d'étiage en
lier	avec la	géologie locale
3.2	Obset	rvation de la variation isotopique du rapport ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr en fonction de l/[Sr]
des	eaux fil	trées durant la période d'étiage, comparé aux données isotopiques
87S1	c/ ⁸⁶ Sr ro	che totale et eaux de rivière, tirées de la littérature scientifique
	3.2.1	La Durolle – BV 01
	3.2.1	Les Échets – BV 02
	3.2.2	Le Richaufour – BV 03
	3.2.3	La Petite Briance – BV 04
	3.2.4	La Couze – BV 58
	3.2.5	La Combade – BV 96
	3.2.6	La Sioule – BV 97
	3.2.7	Le Doulon – BV 117

3.2.8	L'Allier – BV 136	44
3.2.9	Le Chapeauroux – BV 137	46

4.1	Chimie de la phase	dissoute et traçage	des lithologies	participantes	4	17
-----	--------------------	---------------------	-----------------	---------------	---	----

4.2	Identification et caractérisation en ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr des lithologies définissant le fond	l
géocł	nimique naturel à l'aide de la variation isotopique du rapport ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dissous	
des e	aux filtrées en période d'étiage	49

4.2.1	Les	bassins	versants	composées	de	roches	magmatiques	et	volcano-
sédime	ntaire	s						••••	50
4.2.2	Les b	oassins a	vec des li	thologies mé	tam	orphiqu	es et/ou roches	vo	lcaniques
	53								

CONCLUSIONS		5	7
-------------	--	---	---

 viii

ANNEXE D DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES (PH ET CONDUCTIVITÉ)
CONCENTRATION DES IONS MAJEURS (CA ⁺ , MG ²⁺ ET CL ⁻),
CONCENTRATION EN STRONTIUM ET DE LA PHASE DISSOUTE
ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA PÉRIODE DE CRUE
ANNEXE E TABLEAU DES CARACTÉRISTIQUES DES MASSIFS :
LITHOLOGIE, ÂGE ET RAPPORT ISOTOPIQUE ⁸⁷ SR/ ⁸⁶ SR DES MASSIFS
D'APRÈS LA LITTÉRATURE
BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

FIGURES

PAGES

 Figure 1. 1 Schéma représentant la définition du fond géochimique naturel dans une rivière à partir de l'interaction eau-roche. Réalisé par Alice Morard
La Combade ; BV 97 : La Sioule ; BV 117 : Le Doulon ; BV 136 : l'Allier ; BV
137: Le Chapeauroux
Figure 2. 1 D'après Capo <i>et al.</i> 1998, Évolution de ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr au cours du temps. Exemple d'un hypothétique granite cristallisé vers 3,6 Ma à partir d'un mélange dérivé du manteau (Granite I) évoluant le long d'une trajectoire élevé vers une haute valeur de ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
 Figure 3. 1 Concentrations en Ca, Mg et Cl vs. Sr dissous (ppb et ppm) dans les 10 bassins versants échantillons lors de la période de hautes eaux

Figure 3. 6 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant du Richaufour – BV 03 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 3 à 1 ; avec 3 étant la source ou amont et 1 l'aval....... 38

Figure 3. 7 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Petite Briance – BV 04 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 4 à 1 ; avec 4 étant la source ou amont et 1 l'aval

Figure 3. 8 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin

Figure 3. 9 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Combade – BV 96 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval...... 41

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX

PAGES

Tableau 1.1 Caractéristiques des 4 bassins dits d'intérêt et des 6 retenus après sélection avec ordre de Strahler : cours d'eau sans affluent = 1 deux cours	
d'eau qui se rencontrent $u+1$: coefficient de Gravelius : indice de forme des	
bassins versants.	. 14
Tableau 1.2 Caractéristiques des répartitions lithologiques des 10 bassins	
sélectionnés Le Richaufour (BV-03) est composé de roches volcano-	
sédimentaires de type lave ignimbrite et de tuf rhyodacitique (ANNEXE B, B'	V
03).	. 15
Tableau 2. 1 Gammes et moyennes des rapports isotopiques 87Sr/86Sr de quelque	s
matériaux géologiques.	19
Tableau 2. 2 Gammes et rapports isotopiques 87Sr/86Sr rapportés dans la littératur	re
pour les lithologies et eaux de rivières.	20
Tableau 2. 3 Procédure d'élution du rubidium et strontium	24
Tableau 3. 1 Moyennes des concentrations en strontium dans les eaux filtrées selor	n
la période de prélèvement (hautes et basses eaux). La variation est exprimée	
comme étant la différence relative en %.	28
Tableau 3. 2 Gammes des concentrations en strontium dissous et variation de	
l'amont à l'aval du rapport isotopique 87Sr/86Sr dissous mesuré durant la	0.5
periode d'étiage	35
Tableau 4.1 Gammes et rapports isotopiques 87Sr/86Sr mesurés en période d'étia	ge
et rapportées dans la littérature pour les lithologies eaux de rivières.	. 49
Tableau 4. 2 Synthèse des lithologies définissant le fond géochimique naturel en strontium et rapport isotopiques 87Sr/86Sr durant la période d'étiage des	
différents bassins versants étudiés.	.55

.

xii

RÉSUMÉ

Le Massif Central (France) est une région connue pour son potentiel métallifère. La Loire est le plus long fleuve français (1012 km). Son bassin amont prend sa source dans le Massif Central. Le fond géochimique naturel (FGN) de la Loire est susceptible d'être riche en éléments traces métalliques (ETM). Le projet FongéLoire (cofinancé par l'Agence Loire Bretagne en France) a pour but de déterminer le FGN de la Loire. Pour cela, dix petits bassins, autant que possible monolithologique et non anthropisés ont été sélectionné dans le Massif Central. Mon projet cherche à mieux comprendre les lithologies participantes au fond géochimique naturel et à caractériser chimiquement et isotopiquement les participants. Les concentrations dissoutes des éléments majeurs (Ca, Mg et Cl), traces (Sr) et le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous ont été étudiés dans des eaux filtrées de surface. Un panel représentatif des lithologies du Massif central a été sélectionné. Les rivières parcourent chacune une lithologie caractéristique parmi les suivantes : granites (alumino-potassiques, monzogranites et leucogranites), basaltes, tufs rhyodacitiques soudés, micaschistes, orthogneiss et gneiss plagioclasiques. À l'aide des diagrammes ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/[Sr] et des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux de rivières tirées de la littérature scientifique, les lithologies définissant le fond géochimique naturel dans sept bassins versant ont pu être identifiées. Parfois des lithologies minoritaires ou pollution locale forment des mélanges dans la rivière rendant plus nuancée la caractérisation chimique et isotopique des lithologies principales.

Mots clés : Massif Central, lithologies cristallines, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Fond Géochimique Naturel, Loire

xiv

INTRODUCTION

La Loire est le plus long fleuve français avec une longueur de 1012 km. Elle prend sa source en Ardèche, dans le sud-est du Massif Central et finit son cheminement dans l'océan Atlantique par l'estuaire de Saint-Nazaire (Loire-Atlantique). La surface du bassin versant représente 117 800 km², soit 1/5 de la superficie de la France (Mercier, 2004; Négrel, P. et Roy, 1998). Le bassin ligérien peut être subdivisé en 3 sections selon les provinces géologiques. La partie amont est composée d'un socle granitique fracturé, vestige de la chaîne Hercynienne (Carbonifère ; (Duthou *et al.*, 1984)) et de terrains volcaniques récents (Pin et Duthou, 1990). La section intermédiaire sillonne la série sédimentaire du Bassin Parisien, où la Loire draine principalement des dépôts carbonatés, puis la partie avale circule sur le socle granitique du Massif Armoricain, également vestiges hercyniens (Vidal, 1973).

Le Massif Central est une région connue pour son fort potentiel métallifère provenant des minéralisations et lithologies de la région. Le fond géochimique naturel (FGN) représente la concentration d'un élément chimique dans un sol ou une rivière, provenant de l'apport naturelle, géologique et pédologique, sans apport anthropique (Baize, 1997, 2009). L'interaction eau-roche avec ces minéralisations et gîtes peut être à l'origine de fortes concentrations en éléments traces métalliques (ETM) dans les affluents de la Loire. Le projet FongéLoire, dans lequel se place ma recherche, a pour but de définir le fond géochimique naturel de cette région, notamment en ETM.

L'Agence de l'Eau Loire Bretagne (AELB) a commandité le projet FongéLoire, celuici découlant d'une collaboration entre le groupe de recherche GéHCO-Université François Rabelais (Tours, France; spécialisé en géochimie de l'eau) et celui du GeotopUniversité du Québec à Montréal (Canada; spécialisé en géochimie isotopique) afin que l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne puisse répondre aux réglementations de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). En Europe, la DCE (Directive, 2000) est en place pour établir un suivi de la qualité des ressources en eau. Elle a notamment pour but de mettre à jour les seuils de contaminations des réseaux hydrologiques européens. Le projet FongéLoire est réalisé avant la mise en place de ces seuils. Il y a, en partie, le but de quantifier l'apport naturel des ETM dans le FGN de la Loire. Pour ultérieurement, distinguer la part naturelle en ETM, de ceux d'origine humaine.

Ma recherche porte sur le développement d'outils permettant de tracer et caractériser la composition chimique et isotopique des lithologies définissant le FGN. Pour cela les concentrations des éléments majeurs (Ca, Mg et Cl), trace (Sr) et le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sont étudiés dans la phase dissoutes de dix petits affluents de la Loire. Ces outils permettront de mieux comprendre la variation naturelle du FGN sur les surfaces ciblées.

Le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est un outil géochimique employé lors de la datation Rb/Sr mais également pour le traçage de source. Il dépend seulement des réservoirs géologiques (Capo, R. C. *et al.*, 1998; Faure, 1986). Ainsi, cette méthode est utilisée pour mieux comprendre le parcours des eaux souterraines ou de surface, la géochimie des eaux (interaction eau-roche) et la géochimie isotopique des roches (Allègre *et al.*, 1996; Blum *et al.*, 1993; Dupré *et al.*, 1996; Duthou *et al.*, 1984; Louvat et Allègre, 1997; Négrel, P. *et al.*, 2004; Petelet-Giraud *et al.*, 2016; Pin et Duthou, 1990).

CHAPITRE I PRÉSENTATION ET INTRODUCTION DE LA RECHERCHE

1.1 Mise en contexte - Le bassin versant de la Loire et le projet FongéLoire

La Loire est un fleuve sujet à de nombreuses recherches et suivis scientifiques. (Grosbois-Bacchi, 1998; Leteinturier *et al.*, 2000; Mercier, 2004; Négrel, P. et Deschamps, 1996; Négrel, P. *et al.*, 2004; Petelet-Giraud *et al.*, 2016; Rodrigues, 2004). Une pression anthropique est visible sur une grande partie du fleuve. Il existe encore des traces de l'exploitation minière passée à travers le Massif Central (Bril *et al.*, 1991; Bril *et al.*, 1994; Gourault *et al.*, 2012). La section intermédiaire est connue pour une activité agricole intensive (Grosbois-Bacchi, 1998). L'ensemble du bassin versant regroupe environ 5700 communes, notamment plusieurs villes importantes comme Orléans (114 977 habitants.), Tours (136 125 habitants.) et Nantes (298 029 habitants) (INSEE 2009).

La DCE établit un règlement pour une politique globale dans le domaine de l'eau. Le suivi de la qualité des eaux est réalisé à l'aide du SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et Gestion des Eaux) sur une durée de six ans. Le projet FongéLoire fait partie du schéma. Il a pour objectif de déterminer le fond géochimique naturel (FGN) en éléments traces métalliques (ETM) du bassin amont de la Loire.

Les éléments chimiques dans les rivières proviennent de l'interaction eau-roche et/ou des horizons pédologiques (Baize, 1997). L'évolution naturelle des écosystèmes locaux est liée à l'érosion de la géologie avoisinante (Fig 1.1). Les formations géologiques

sont issues de série d'évènements propre à chacune. Au fil de cette histoire géologique, les matériaux vont acquérir des compositions chimiques (majeurs, traces et isotopes) spécifiques. Par processus physiques et chimiques, les socles géologiques s'érodent; les éléments qui découlent de ses processus sont transportées par voies éoliennes, glacières ou fluviatiles, puis déposées par gravité dans les environnements aquatiques et/ou pédologiques. (Capo, R. C. *et al.*, 1998; Drever *et al.*, 1988)





Les apports d'origine humaine s'additionnent par la suite. Les sources d'apports sont multiples, telles que : l'agriculture (Teneurs Agricoles Habituelles), les retombées atmosphériques diffuses, et parfois s'ajoutent des apports massifs localisés, appelés pollution locale (Baize, 2009). L'ensemble de ces apports se mêlent aux quantités naturelles présentes dans les sols ou cours d'eau. (Ayrault *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2008; Hernandez *et al.*, 2003; Kyser *et al.*, 2015; Le Pape *et al.*, 2012; Roy et Négrel, 2001; Shiel *et al.*, 2012).

Dans le cadre du projet FongéLoire, le lieu d'étude est la section amont de la Loire; dix petits affluents de la Loire ont été sélectionnées à partir des critères présentés dans la partie 1.4 de ce mémoire. La région d'étude est le Massif Central, dont la géologie est connue pour ses nombreux gîtes et minéralisations variées (Fig. 1.2; (Bril *et al.*, 1994).



Figure 1. 2 Localisation des potentiels gisement miniers français, d'après le BRGM, sites miniers. Issu de www.mineralinfo.fr

1.2 Le traçage des sources de strontium dissous dans les rivières

Plusieurs méthodes sont employées lors d'études hydrologiques pour caractériser la géochimie des eaux, telles la mesures des concentrations en éléments majeurs et traces (Aubert *et al.*, 2002; Blum *et al.*, 1993; Petelet-Giraud *et al.*, 2016), l'ajout de traceurs salins mesurés par conductivité, ainsi que l'insertion de traceurs isotopiques de la molécule d'eau (deutérium et tritium; (Ribolzi *et al.*, 1996)). L'utilisation du rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous à l'échelle locale peut s'avérer efficace pour déterminer la provenance et le parcours des eaux de surface et/ou souterraines. (Dupré *et al.*, 1996;

Goldstein et Jacobsen, 1988; Krishnaswami et al., 1992; Négrel, P. et Deschamps, 1996; Négrel, P. et al., 2004; Négrel, P. et Grosbois, 1999; Petelet et al., 1998; Santoni et al., 2016; Wadleigh et al., 1985).

L'utilisation du rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est un outil géochimique qui peut être utilisé pour distinguer les différentes lithologies impliquées dans l'interaction eauroche. Le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mesuré dans la phase dissoute est le produit d'un mélange de différents réservoirs de strontium avec différents rapports isotopiques (Faure, 1986). Les sources en strontium contrôlent le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans la rivière. La relation ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/[Sr] peut aider à les identifier. Le graphique produit des droites de mélange entre les différentes sources de mélange. Les premiers à avoir utilisé les isotopes du Sr pour estimer la part de l'érosion et les apports atmosphériques dans des bassins versants sont (Gosz et al., 1983) et (Graustein et Armstrong, 1983). Le temps relatif a la désintégration du ⁸⁷Rb en ⁸⁷Sr par rapport à la durée des analyses isotopiques est considérée comme négligeable (Capo, R. C. et al., 1998). L'érosion des minéraux de la roche-mère est une source d'enrichissement en strontium pour les sols. À l'inverse le ruissellement de surface est une source d'appauvrissement du Sr dans les sols. Le strontium est un élément chimique facilement mobilisable, car il est soluble au pH de 1 à 12, sous forme Sr²⁺(Takeno, 2005). Les concentrations en Sr dans les rivières peuvent varier de ~ 6 à 800 ppb, avec une moyenne de ~ 60 ppb (Capo, R. C. et al., 1998). L'outil isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr a été utilisé lors d'études de traçage de sources dans des bassins versants silicatés et/ou carbonatés (Allègre et al., 1996; Aubert et al., 2002; Bataille et Bowen, 2012; Bataille et al., 2014; Beaucaire et Michard, 1982; Négrel, P. et Deschamps, 1996; Négrel, P. et al., 2004; Négrel, P. et Grosbois, 1999; Négrel, P. et al., 2013; Négrel, P. et Roy, 1998; Petelet et al., 1998; Petelet-Giraud et al., 2016; Santoni et al., 2016).

1.3 Géologie locale

Le Massif Central est constitué de roches magmatique et métamorphiques de type granites, granitoïdes et gneiss, constituants majeurs des vestiges de la chaine hercynienne entre 500 Ma et 300 Ma (Duthou et al., 1984; Pin et Duthou, 1990). Les massifs granitiques représentent 40% du Massif Central. Ils proviennent d'une activité magmatique calco-alcaline intense (Pin et Paquette, 2002). Ils sont datés du Dévonien ou Carbonifère (entre 400 et 314 Ma), ont une origine magmatique similaire (Duthou et al., 1984) et une composition minéralogique pauvre en Ca, Mg, et SiO₂ de 65 à 75% (Downes, Hilary, 1984; Pin et Paquette, 2002). L'orogénèse provient de la collision continentale entre les continents nord Laurentien et Gondwana. Cette collision est à l'origine d'une remontée de magma formant les plutons granitiques de Guéret, de la Margeride, Lozère, de la Porcherie et le plateau de Millevaches (Duthou et al., 1984; Negron, 1979; Pin et Duthou, 1990). L'orogénèse a également donné lieu à un volcanisme de subduction donc les traces sont visibles dans le Morvan avec des roches volcano-sédimentaires (Delfour, 1989; Delfour et al., 1991; Pin et Paquette, 2002). Le Massif Central accueille plusieurs chaines de volcans datées entre 15 Ma et 3500 ans (Fig 1.3; (Boivin et al., 2003; Miallier et al., 2013; Nehlig, 1999; Nehlig et al., 2001). L'activité volcaniques alcaline est provoquée par la formation d'un graben régional; formé en liaison avec une phase tardive de l'orogénèse alpine, synchrone avec l'affaissement des jeunes bassins méditerranéen et pannonien durant le Cénozoïque (Nehlig et al., 2001; Wilson et Downes, 1992).



Figure 1.3 Carte des principales provinces volcaniques du Massif Central avec indications de leurs âges respectifs (Nehlig, 1999).

1.4 Critères de sélection des bassins versants

Les bases de données utilisées pour la sélection des bassins sont les suivantes :

- Recensement INSEE 2008

Recense les données de population par commune.

- Basol

Recense les sites et sols industriels potentiellement pollués.

- Base de données des entreprises fermées (NAMetox)

Recense les entreprises fermées avant la mise en place de la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA, 2006).

- SIGmine

Recense toutes les exploitations de minerai sur le bassin versant de la Loire (BRGM).

- Corine Landcover 2006

Recense l'occupation des sols à une échelle de production 1/100 000 à partir de l'interprétation d'images satellitaires.

- Carte lithologique simplifiée

Représente les roches dominantes du sous-sol en France à l'échelle du millionième (BRGM, 2008).

L'Agence de l'Eau Loire-Bretagne (AELB) a dès le départ sélectionné quatre bassins, considérés comme d'intérêt en métaux. Ils ne respectent pas toujours certains critères établis. Les autres ont été sélectionnés avec l'aide des critères suivants.

Certains critères ne sont pas nécessaires pour le bon déroulement des analyses du strontium, mais ils étaient primordiaux pour celui des ETM naturel. Il fallait limiter au maximum les apports anthropiques et avoir suffisamment d'ETM naturels pour les analyses.

1.4.1 Localisation

Les sous-bassins versants doivent faire partie des affluents de la Loire, localisés sur des provinces magmatiques et métamorphiques du Massif Central. (Fig. 1.2)



Figure 1. 4 Lithologie générale du bassin versant de la Loire. Réalisé par Pierre Vanhooydonck (ingénieur de recherche dans le projet FongéLoire)

1.4.2 Taille des bassins versants

La taille des bassins versants doit être supérieure à 100 km² et la longueur des rivières doit aussi être supérieure à 10 km, avec un maximum de 60 km (**Tableau 1.1**) afin de

pouvoir évaluer les variations naturelles du fond géochimique naturel sur la longueur du cours d'eau.

1.4.3 Population

La densité de population est un des facteurs importants dans l'apport d'ETM dans les cours d'eau à travers le monde, notamment en raison des rejets des eaux usées ainsi que des ruissellements des revêtements d'habitations et des chaussées (Chen *et al.*, 2008; Le Pape *et al.*, 2012). L'objectif est de sélectionner des bassins versants avec une population inférieure à 4000 personnes, soit une densité de 40 hab/km². Dans le but de minimiser l'impact anthropique (**Tableau 1.1**).

1.4.4 Industries

De même que précédemment, les activités industrielles peuvent être à l'origine de perturbations pour notre étude. Il a été décidé qu'aucune industrie ne devait se trouver sur nos bassins versants, (**Tableau 1.1**) Cela a pu être vérifié grâce aux bases de données Basol, créée par le ministère de la Transition écologique et solidaire du gouvernement français.

1.4.5 Occupations des sols

Le pourcentage de la surface utilisées pour l'agriculture est fourni par la base de données CorineLandCover, base de données européenne d'occupation biophysique des sols. Le but étant de choisir les bassins versants avec 50% ou moins du terrain occupé par l'agriculture. Cette limite est utilisée par le Geographical Intercalibration Group (GIG) pour les écosystèmes d'Europe Centrale et Baltique (Pardo *et al.*, 2011). Le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des fertilisants utilisés en Espagne est de l'ordre 0,708-0,711 (Vitòria *et al.*, 2004). Ils peuvent interférer avec le FGN des rivières.

Le bassin de la Sioule avec 68,6%, fait exception à ce critère. Il était un des seuls bassins à être situé sur des coulées volcaniques et à avoir un fort potentiel métallifère.

Toutefois les bassins ajoutés par l'AELB ne respectent pas toujours cette norme. Les bassins des Échets, le Richaufour et la Petite Briance présentent respectivement 68%, 74,3% et 84% d'activité agricole. La partie amont du bassin versant de la Loire est majoritairement forestière (**Tableau 1.1**). Dans le domaine de l'agriculture, il faut distinguer les différents secteurs. Par exemple, l'élevage bovin et de l'exploitation céréalière ne produisent pas les mêmes impacts environnementaux. Dans le Massif Central, c'est majoritaire l'élevage bovin qui domine. L'utilisation des fertilisants est limités.

1.4.6 Lithologies

Un panel représentatif des lithologies métamorphiques et magmatiques présentes dans le Massif Central a été choisi à l'aide des cartes géologique de la France (BRGM). Les cartes géologiques simplifiées des dix bassins versants sélectionnés sont présentées dans l'ANNEXE B. Elles ont été réalisées à l'aide du logiciel ArcGIS par Pierre Vanhooydonck, ingénieur de recherche dans le projet FongéLoire.

Les différents types de lithologies étudiés sont : granites (leucogranite, monzogranite et alumino-potassique), gneiss (orthogneiss et paragneiss), micaschistes, basaltes, trachytes, tufs rhyodacitiques et laves ignimbrites (**Tableau 1.2**), la composition minéralogique de chaque lithologie principale est détaillée dans le tableau de l'ANNEXE E.

1.5 Sites d'étude

Grâce aux critères et à une pré-campagne de mesures des concentrations en ETM dans les cours d'eau, six bassins versants ont finalement été retenus pour faire partie de l'étude. Il s'agit de La Couze (BV-58), La Combade (BV-96), La Sioule (BV-97), Le Doulon (BV-117), L'Allier (BV-136) et Le Chapeauroux (BV-137). L'AELB a sélectionné de son côté quatre bassins supplémentaires, dits d'intérêt : La Durolle (BV-01), Les Échets (BV-02), Le Richaufour (BV-03) et La Petite Briance (BV-04). La localisation de l'ensemble des bassins est présentée dans la **figure 1.5**.

Tableau 1. 1 Caractéristiques des 4 bassins dits d'intérêt et des 6 retenus après sélection, avec ordre de Strahler : cours d'eau sans affluent = 1, deux cours d'eau qui se rencontrent u+1 ; coefficient de Gravelius : indice de forme des bassins versants.

								Occi	upation du sol (% de l	a surface)	
Numéra BV	Ruvière	Surface (km²)	Ordre de Straler max	Lmax	Somme L (km)	Périmètre (km)	Coef de Gravelius	Population	Urbankation	Agriculture	Forêt
1	La Durolle	116,7	4	16,1	ï	53,5	1,4	1991	2,1	31,6	66,2
2	Les Échets	17,2	8	6,6	ь	20,4	1,4	984	1,9	68	30,2
m	Le Richaufour	26,9	2	13,3	٠	30,1	1,6	300		74,3	25,6
4	La Petite Briance	99	2	18,5		44,3	1,5	2289	2,4	84	13
28	La Couze	118,3	m	35,71	117,5	72,3	1,9	1338	1	37,1	\$7,8
8	La Combade	138,1	4	26	95	62,7	1,5	2712	0,7	49,6	49,6
97	La Sioule	138,6	4	25,8	97,8	57,8	1,4	3717	2,2	68,6	29,2
117	Le Doulon	140,8	4	35,5	175,7	78,9	1,9	1305	0,3	19,6	80,2
136	L'Allier	251,8	s	35	346	51,7	1,6	1775	0,3	18,7	6'08
137	Le Chapeauroux	396,5	s	58,1	386,7	105	1,5	3544	0,1	33	66,3

Tableau 1. 2 Caractéristiques des répartitions lithologiques des 10 bassins sélectionnés Le Richaufour (BV-03) est composé de roches volcano-sédimentaires de type lave ignimbrite et de tuf rhyodacitique (ANNEXE B, BV 03).

				Lithologies (% de la	surface)	
Numéro BV	Rivière	Granites	Basaltes	Gneiss	Micaschiste	Trachytes
1	La Durolle	88,7	,	ব	·	l,
2	Les Échets	80,7	•	0,3		8
m	Le Richaufour		•	ı	,	
4	La Petite Briance	6,5		82,4	•	a
58	La Couze	100	٠	¢		
96	La Combade	43	4	3,4	53,7	t
97	La Sioule	3,7	54,2	თ	ı.	20,3
117	Le Doulon	8,8	2,1	89,3		e
136	L'Allier	0,1	6,7	90,1	0,3	ł
137	Le Chapeauroux	93,2	0,9	m	ı	ı



Figure 1. 5 Localisation des bassins versants sur le réseau hydrographique du Massif Central avec points d'échantillonnage. BV 01 : La Durolle ; BV02 : Les Échets ; BV 03 : Le Richaufour ; BV 04 : La Petite Briance ; BV 58 : La Couze ; BV 96 : La Combade ; BV 97 : La Sioule ; BV 117 : Le Doulon ; BV 136 : l'Allier ; BV 137 : Le Chapeauroux

CHAPITRE II MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

2.1 Le système rubidium-strontium et le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

Le strontium (Sr) est un élément trace dans la croûte terrestre (0,034%) de la famille des alcalino-terreux. Le strontium et le calcium possèdent un rayon ionique proche (Sr = 1,18Å; Ca = 1,00Å) et une valence de deux. Ces caractéristiques permettent au strontium de se substituer au calcium dans de nombreux minéraux calciques ; tels que le plagioclase (pôle pur anorthite : CaAl₂Si₂O₈), l'apatite (Ca₅(PO₄)₃(OH ; Cl ; F), la titanite (CaTi(SiO₅)), les pyroxènes et amphiboles calciques ; dans les milieux exogènes en calcite (CaCO₃), gypse (CaSO₄) et barytine (BaSO₄) (Girault et Ledoux, 1991). Il existe quatre isotopes stables du strontium : ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr (issu en partie de la désintégration de ⁸⁷Rb) et ⁸⁸Sr, avec une répartition respective de 0,56%, 9,87%, 7,04%, et 82,53%. En géochimie, les isotopes du strontium sont utilisés de deux façons : la datation absolue avec le système rubidium-strontium et/ou le traçage isotopique. Ce dernier permet d'associer des sources connues à certains mélanges de réservoirs.

Le système Rb-Sr est utilisé comme un des principaux chronomètres fondés sur les rapports père-fils et radioactivité. Il devient alors possible de dater des roches et/ou des minéraux. Grâce à la désintégration de type (β -), le ⁸⁷Rb isotope père radioacti, se désintègre pour donner naissance au ⁸⁷Sr, isotope fils stable. Il est possible de modéliser cette évolution en fonction du temps :

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_t = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 + ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_t \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

Avec

⁸⁷Sr₀: quantité de ⁸⁷Sr à la fermeture du système (=cristallisation des minéraux)
⁸⁷Sr : quantité de ⁸⁷Sr mesurée au temps t

⁸⁷Rb : quantité de ⁸⁷Rb mesurée au temps t

 λ : constante de désintégration du ⁸⁷Rb, d'une valeur de 1,42.10⁻¹¹ a⁻¹

t : temps écoulé depuis la fermeture du système en année.

Normalisation avec ⁸⁶Sr car il est stable et non-radiogénique.

Les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des matériaux géologiques dépendent de leurs âges et de la quantité initiale en Rb et Sr. Cette quantité est le résultat de l'évolution du magma découlant de la cristallisation fractionnée (Capo, R. C. et al., 1998). L'incorporation d'un élément chimique dans un minéral dépend de deux facteurs, son rayon ionique et sa valence. Un élément s'incorporant dans les premiers cristaux formés est dit compatible (Ex : Sr), à l'inverse s'il reste dans la phase liquide il est dit incompatible (Ex : Rb). Lors de la cristallisation fractionnée, les premiers cristaux formés sont, en partie, calciques (riche en Sr). Au contraire, le rubidium est un élément incompatible. Il va s'accumuler dans la phase liquide, et enrichir les minéraux potassiques, les derniers à cristalliser (Capo, R. C. et al., 1998). Une fois la cristallisation achevée, le système est fermé. La concentration en ⁸⁷Sr va alors augmenter au cours du temps suite à la désintégration du ⁸⁷Rb. Une roche ancienne aura un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr plus élevé qu'une autre ayant le même rapport initial de Rb/Sr (Fig. 2.1). Au cours du temps, les roches avec un rapport Rb/Sr élevé (c.à.d. les granites de la croûte continentale) auront un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr plus grand que les roches pauvres en Rb/Sr (c.à.d les basaltes océaniques). C'est pour cela que l'outil isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en géosciences peut être un indicateur de l'âge et/ou de l'origine géochimique.



Figure 2. 1 D'après Capo *et al.* 1998, Évolution de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr au cours du temps. Exemple d'un hypothétique granite cristallisé vers 3,6 Ma à partir d'un mélange dérivé du manteau (Granite I) évoluant le long d'une trajectoire élevé vers une haute valeur de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

Inspirée de (Capo, R. C. et al., 1998)

 Tableau 2. 1 Gammes et moyennes des rapports isotopiques 87Sr/86Sr de quelques matériaux géologiques.

	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		Références	
	Moyenne	Gamme	-	
Croûte continentale	0,716		1	
Volcanisme continental		0,702-0,714	2	
Volcanisme océanique	0,704	0,702-0,707	2	
Eau de rivière	0,712	0,704-0,922	3 à 8	
Océan moderne	0,7092		9 à 10	
Océan Phanérozoïque		0,707-709	9, 11 à 13	
Océan Protérozoïque		0,702-0,709	14 et 15	

Avec 1 = (Goldstein et Jacobsen, 1988) ; 2 = (Faure, 1986; Goldstein et Jacobsen, 1988) ; 3 = (Brass, 1976) ; 4 = (Wadleigh *et al.*, 1985) ; 5 = (Goldstein et Jacobsen, 1987) ; 6 = (Palmer et Edmond, 1989) ; 7 = (Palmer et Edmond, 1992) ; 8 = (Krishnaswami et al., 1992) ; 9 = (Burke et al., 1982); 10 = (Capo,

R. et DePaolo, 1992); 11 = (Hess *et al.*, 1986) ; 12 = (DePaolo, 1986) ; 13 = (Elderfield, 1986); 14 = (Veizer et al., 1999) ; 15 = (Derry *et al.*, 1992).

D'après le **tableau 2.1**, la croûte continentale supérieure a un rapport moyen de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7160. Les carbonates océaniques du Phanérozoïque, comme les calcaires et dolomites ont un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr compris entre 0,707 à 0,709. Les basaltes océaniques récents et les roches sédimentaires dérivés possèdent généralement un faible rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr avec une moyenne de 0,704. Les basaltes continentaux ont des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variables, en effet cela dépend du contact/interaction avec la croûte continentale lors de la remontée magmatique, la gamme peut varier de 0,702 à 0,714 (Faure, 1986). Il est donc important de comprendre que cet outil de traçage a ses limites, il est conseillé de l'utiliser à l'échelle locale afin de maximiser la compréhension des variations des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. L'interaction eau-roche est une source d'enrichissement des rivières en strontium, la valeur du ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la phase dissoute dépend de celle de la roche drainée. Le **tableau 2.2** montre une variation du rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr entre celui mesuré dans la roche totale et celui mesuré dans la phase dissoute de la rivière.

Dessin warsant	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	- Références
	roche totale	dissous rivière		
La Durolle	M : 0,75827		n/o	1
Les Échets	n/o		G:0,7135-0,7170	2
Le Richaufour	n/o		n/o	
La Petite Briance	PG: 0,707-0,709		PG: 0,707-0,709	2;3a;3b
La Couze	n/o		n/o	
La Combade	MC : n/o L : 0,712-0,730		MC:0,7153-0,7253 L:-	4; 5
La Sioule	B:0,7035-0,7040 0,7042	T :	B : 0,703 à 0,705	6; 7

 Tableau 2. 2 Gammes et rapports isotopiques 87Sr/86Sr rapportés dans la littérature pour les lithologies et eaux de rivières.

Le Doulon	n/o	OG: 0,7155-0,7213	8
L'Allier	n/o	OG: 0,7155-0,7213	8
Le Chapeauroux	M : 0,7207 à 0,7515	M: 0,7135 à 0,7170	8; 2

M : Monzogranites (Bois noirs et Margeride) / PG : Paragneiss (synforme de Saint-Germain-les-Belles) / L : Leucocranites (Margeride, Lozère et Morvan) / T : trachytes (Synclinal de Chiddes) / B : basaltes (coulées du Vasset) / OG : Orthogneiss / MC : Micaschistes. 1 = (Binon et Pin, 1989) ; 2 = (Négrel, P. et Grosbois, 1999) ; 3a = (Guillot et Doubinger, 1971) ; 3b = (Burke *et al.*, 1982) ; 4 = (Négrel, 1999); 5 = (Downes, H *et al.*, 1997) ; 6 = (Boivin *et al.*, 2003) ; 7 = (Négrel, P. et Deschamps, 1996) ; 8 = (Willmes *et al.*, 2017).

Cette différence provient de l'altération différentielle de certains minéraux des réservoirs géologiques. En effet, la stabilité des minéraux à la surface de la croûte terrestre n'est pas la même pour tous. Les minéraux ferromagnésiens (olivines et pyroxènes) sont les premiers à cristalliser dans un magma, mais aussi les premiers à être altérés à la surface terrestre (Bowen, 1956; Goldich, 1938). Suivent après les minéraux plagioclasiques qui composant un large panel de roches mafiques à felsiques. Le pôle calcique des plagioclases est présent dans les roches mafiques et le pôle sodique plus présents dans les roches felsiques. Enfin, les minéraux potassiques (Ex : biotite ; pauvre en ⁸⁷Sr) cristallisent en dernier dans les magmas les rendant plus stables. (Bowen, 1956; Goldich, 1938). Un cours d'eau en interaction avec une lithologie mafique aura une conductivité plus élevée, car les minéraux ferro-magnésiens s'altèrent plus facilement par rapport à une lithologie felsique (Bowen, 1956). Ainsi, le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des rivières est contrôlé par l'érosion des plagioclases liée aux rapports Ca/Na des lithologies (Négrel, 1999; Sillen *et al.*, 1998).

- 2.2 Échantillonnage, mesures des concentrations en Sr dissous et analyses isotopiques du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous
- 2.2.1 Échantillonnage des eaux
Pour chaque rivière, deux à six stations de prélèvement ont été sélectionnées. Les échantillons d'eaux ont été récoltés lors de la période de crue (30/03/15 au 5/04/15) et d'étiage (8/07/16 au 15/07/16). La collecte est faite avec un seau attaché au bout d'une corde suspendu au-dessus d'un pont ; afin d'échantillonner les eaux de surface au centre du cours d'eau. Les volumes sont filtrés à l'aide d'un système de filtration à pompe manuelle Nalgène® à réservoir de 250 mL. Les systèmes de filtration sont équipés de filtres jetables en cellulose d'acétate, de diamètre 47 mm et 0.45 µm de porosités, de la marque Advantec®. Les eaux filtrées sont stockées dans des bouteilles en HDPE de 125 ml lavées au préalable avec du HNO₃ dilué. Les eaux sont acidifiées sur le terrain à pH 2 avec de l'acide nitrique. Les échantillons serviront à l'analyses des concentrations en Sr dissous et 87 Sr/ 86 Sr dissous. Pour les analyses des cations et anions, 30 ml sont récoltés de façon similaire. Les blancs de terrain ont été réalisés avec de l'eau milliQ et ont donné une concentration moyenne en Sr de 0,118 ppb (n=3).

2.2.2 Conditionnement des échantillons avant les analyses et mesures des concentrations de strontium dissous

En premier lieu, 12 ml de chaque échantillon sont placés dans un tube à centrifuger propre de 15 ml, puis ils sont centrifugés dans un appareil Fischer Scientific® model 228 5 min, avec une vitesse de rotation maximum de 3000 rpm /1380 x g. Un volume de huit ml de surnageant est transféré vers un nouveau tube à centrifuger propre. Cette étape a pour but d'éviter l'obstruction du cathéter de prélèvement lors de l'analyse des concentrations à l'ICP-MS iCAP Q.

Les concentrations en Sr dissous de 99 échantillons et 3 blancs de terrain ont été mesuré avec l'ICP-MS iCAP Q de Thermo Scientific®, dans les laboratoires de l'université McGill. L'appareil est calibré pour 3 cycles de mesures avec 60 secondes de lavage entre chaque analyse. Pour la série de basses eaux, une droite de calibration du signal est construite à partir de six standards de solution multi-élémentaire de concentrations respective 100 ppt, 1, 10, 100, 200 et 500 ppb, et d'un blanc de laboratoire en 2% HNO₃. La gamme des standards de la série des hautes eaux est un blanc (2% HNO₃), 1, 10, 100 à 200 ppb. La gamme des standards a été réduite pour les basses eaux pour être plus proche des valeurs mesurées lors de la précédente campagne d'échantillonnage. Les standards sont mesurés au début, au milieu et la fin de la session d'analyse pour vérifier la stabilité des signaux de l'ICP-MS (ANNEXE A). Celle-ci peut varier au cours du temps de mesure en raison de plusieurs facteurs comme l'accumulation de dépôts sur les cônes d'ICP.

Les concentrations des ions majeurs ont été mesurés par Nathalie Gassama dans les laboratoires du GéHCO (Tours, France), par *Flame Atomic Absorption Spectroscopy* (FAAS).

2.3 Analyse isotopique du strontium

Avant de pouvoir analyser les isotopes de strontium, le strontium doit être purifié et isolé des autres éléments de la matrice. Il est important de séparer le rubidium du strontium, car le ⁸⁷Rb produit une interférence isobarique avec le ⁸⁷Sr lors des analyses isotopiques. Les analyses isotopiques par *Thermal ionization mass spectrometry* (TIMS) sont réalisées avec 150 ng de Sr. Le volume d'échantillon est mis à évaporer dans un bécher en téflon. Le résidu à sec est mis en solution avec 0,5 ml de 3M HNO₃, et placé dans un bain ultrasons pendant 5 min pour s'assurer de la mise en solution totale du résidu. Pour la séquence d'élution, 0,2 ml de résine Sr.spec (50-100 µm, EichromTM) sont déposés dans une colonne Bio-spinTM de 1 ml en HDPE. Au préalable,

la résine Sr.spec est nettoyée avec trois fois 1 ml de 0,05M HNO₃. La résine échangeuse d'ions est composée de structures organiques ayant une affinité particulière pour les ions ciblés. Les ions cibles seront elargués selon l'ajout de différents types d'acide à des pH spécifiques, dans le but de purifier le Sr du reste de la matrice.

La procédure d'élution du strontium est présentée dans le tableau 2.3.

Élution de Rb et Sr (Sr.spec)					
0.05N	3N HNO3			0.05N HNO3	
HNO3					
3*1 ml	3*1 ml	0.5 ml	6*1 ml	3*1 ml	2*1 ml
Lavage	Conditionnement	Ajout	Collecte	Collecte	
Lavage		éch.	Rb	Sr	Lavage

Tableau 2. 3 Procédure d'élution du rubidium et strontium

Les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous de la période d'étiage ont été mesurés avec un spectromètre de masse à ionisation thermique, de la compagnie Thermo Fischer Scientific®, de modèle Triton Plus. Il possède le mode multi-collection avec cages de Faraday (avec des résistances de $10^{11} \Omega$ comme amplificateur). Les paramètres de mesures sont de 100 cycles d'une durée de 4,194 secondes chaque. Chaque échantillon est mis en solution dans 1 µl de HNO₃, et déposé entre deux dépôts d'activateur de tantale (Birck, 1986) sur un filament de rhénium, préalablement dégazé. Les filaments de rhénium sont utilisés car résistant aux fortes températures (point de fusion à 3185 °C), ayant un haut potentiel d'ionisation (7,83 eV) et le produit commercialisé est accessible au niveau de pureté de 99,999% par affinage de zones. Avant la mesure des isotopes de Sr, la température du filament est mise à 1550 °C pendant 3 à 4 secondes maximum, afin d'ioniser les éventuels résidus de Rb (plus volatiles que le Sr) restant après la chimie séparatrice. Lorsque le signal en Rb est inférieur à 10⁻⁵ V, l'analyse du Sr peut être effectuée.

Le fractionnement isotopique naturel (très faible) et le biais de masse instrumental sont corrigés en normalisant les valeurs mesurées par le rapport 86 Sr/ 88 Sr = 0,1194, valeur admise par la communauté (Allègre *et al.*, 1996; Capo, R. C. *et al.*, 1998; Négrel, 1999; Petelet *et al.*, 1998), grâce à l'équation suivante :

$$R \text{ réel} = R \text{ mesuré } \left(\frac{m1}{m2}\right)^{\beta}$$

Le spectromètre de masse mesure le rapport 86 Sr/ 88 Sr de notre échantillon (R mesuré) celui-ci est ramené à la valeur 0,1194, le coefficient exponentiel contrôlant les deux valeurs est appelé coefficient β . Ce même coefficient est ensuite appliqué au rapport mesuré de 87 Sr/ 86 Sr pour obtenir la valeur corrigée du biais instrumental.

Au cours de mes analyses, la mesure du rapport 87 Sr/ 86 Sr du standard NIST 987 donne une moyenne de 0,71026 (± 0,00001, 2 σ , n = 5). La chimie totale donne un blanc égal ou inférieur à 0,5 ng de strontium, ce qui représente une quantité < 1% par rapport à nos échantillons de quantité absolue de 150 ng. La valeur du blanc est donc négligeable (Négrel, P. *et al.*, 2004; Négrel, P. et Grosbois, 1999).

CHAPITRE III RÉSULTATS DES CONCENTRATIONS DE STRONTIUM, CALCIUM, MAGNÉSIUM ET CHLORE; DONNÉES ISOTOPIQUES DU RAPPORT ⁸⁷SR/⁸⁶SR DANS LA PHASE DISSOUTE DES EAUX FILTRÉES DURANT LE PÉRIODE D'ÉTIAGE

3.1 Chimie de la phase dissoute des eaux durant la période de crue et d'étiage en lien avec la géologie locale

Les résultats présentés sont :

- Paramètres physico-chimique, [ions majeurs] (Ca²⁺, Mg⁺, Cl⁻), [Sr] dissous et
 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous en période d'étiage : ANNEXE C
- Paramètres physico-chimiques, ions majeurs : Ca²⁺, Mg⁺, Cl⁻, traces : [Sr] dissous en période de crue : ANNEXE D
- Tableau des caractéristiques géologiques pour chaque bassin versant : lithologie, composition minéralogique, âge et d'après la littérature rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des roches totales et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr eaux de rivière : ANNEXE E

Sigle	Nom	Moyenne concentrations (ppb) Hautes Eaux	Écart-type HE	Moyenne concentrations (ppb) Basses Eaux	Écart-type BE	% de variation entre les deux périodes
BV 01	La Durolle	44	11	53	17	18
BV 02	Les Échets	33	11	31	8	-8
BV 03	Le Richaufour	29	6	42	9	30
BV 04	La Petite Briance	60	11	63	15	5
BV 58	La Couze	10	4	10	4	1
BV 96	La Combade	14	5	16	7	10
BV 97	La Sioule	96	18	101	27	5
BV 117	Le Doulon	35	10	43	14	20
BV 136	L'Allier	10	4	13	6	23
BV 137	Le Chapeauroux	22	7	28	7	23

 Tableau 3. 1 Moyennes des concentrations en strontium dans les eaux filtrées selon la période de prélèvement (hautes et basses eaux). La variation est exprimée comme étant la différence relative en %.

Le tableau 3.1 montre la variation saisonnière de la concentration moyenne en strontium dissous dans chaque rivière. Une augmentation des concentrations en Sr durant la période d'étiage est observée, sauf pour le bassin des Échets. La variation saisonnière de l'ensemble des bassins va de 1 % à 30%. Le changement le plus important est de 30% dans la rivière du Richaufour. La Combade, La Durolle, Le Doulon, le Chapeauroux et l'Allier ont une variation sont La Couze, La Sioule, La Petite Briance et les Échets avec respectivement 1%, 5%, 5% et 8%. L'absence de variation ne semble pas être expliquée par leurs localisations géographiques en lien avec l'exposition aux apports météorologiques. Un effet de dilution dû aux apports météorologiques est mesurable pendant la période de hautes eaux (Beaucaire et Michard, 1982; Négrel, 1999; Petelet *et al.*, 1998). Il est important de préciser, que la campagne d'échantillonnage en période d'étiage a été réalisé après des importants événements pluvieux en France durant mai et avril 2016. Les régimes fluviaux du Massif Central n'était pas revenus entièrement à la normale durant le mois de juillet

2016 (Eau France, juin 2016). Il est difficile d'interpréter des variations saisonnières dans un régime modifié. Cela n'empêche pas la détermination des lithologies participantes au FGN des rivières, cela est possible en étudiant la répartition d'amont/aval des concentrations chimiques des rivières.

Les figures 3.1 et 3.2 nous montrent chacune trois graphiques : [Sr] vs. [Ca], [Sr] vs. [Mg] et [Sr] vs. [Cl], avec les coefficients de corrélation suivants :

	[Sr] vs. [Ca]	[Sr] vs. [Mg]	[Sr] vs. [Cl]
Hautes eaux	$R^2 = 0.77$	$R^2 = 0.80$	$R^2 = 0.082$
Basses eaux	R ² =0.83	$R^2 = 0.79$	$R^2 = 0.29$

Le coefficient de corrélation est un indice de qualité de prédiction de la droite de régression linéaire, ici il nous aide à quantifier les affinités entre les éléments chimiques (Négrel, P. et Roy, 1998). Les coefficients de détermination [Sr] vs. [Ca] et [Sr] vs. [Mg] sont similaires entre les hautes et basses eaux. Le strontium est lié aux apports fluviaux riches en calcium et magnésium. Durant les basses eaux le coefficient de corrélation [Sr] vs. [Cl] est plus grand que les hautes eaux. Le chlore provient des apports atmosphériques originaire des évaporations de l'océan Atlantique. L'océan est le plus grand réservoir en Sr. (Burke *et al.*, 1982; Capo, R. et DePaolo, 1992; Capo, R. C. *et al.*, 1998). Les précipitations formées à partir de l'évaporation océanique en contiennent en traces. (Négrel, P. et Roy, 1998)

L'observation de la variation des concentrations géochimiques de l'amont à l'aval est limitée pour les bassins des Échets, le Richaufour et la Petite Briance car il n'y a qu'une mesure des éléments majeurs sur la longueur des rivières. Une anomalie positive en calcium, strontium et chlore est visible à la source de La Durolle (BE Ca : 12 ppm ; Cl : 28 ppm ; Sr : 78 ppb). L'encaissant de l'aquifère est une lithologie pauvre en minéraux calcique (ANNEXE E). La majorité des points sources des bassins granitiques de notre projet ont une faible conductivité et de faibles concentrations (**Fig 3.1** et **Fig 3.2**), ce qui n'est pas le cas pour la Durolle. S'il n'y a pas d'évaporite sur le bassin, les anomalies positives en chlore provienne d'une contamination anthropique (Négrel, 1999). Cet argument est plausible car la station de prélèvement se trouve dans la commune de Noirétable (1611 hab. en 2015; INSEE) avec une activité agricole visible autours de la commune.

L'aval de la rivière de la Petite Briance a une forte concentration en calcium et magnésium (HE Ca : 7 ppm ; Mg : 3 ppm / BE Ca : 10 ppb ; Mg : 8 ppb). La minéralogie calcique du gneiss et amphibolites plagioclasiques explique ces concentrations. Le protolithe est composé de sédiments marins riche en carbonate (CaCO₃ ; (Guillot et Doubinger, 1971). Certaines rivières circulant sur des massifs granites (La Couze, la Combade et le Chapeauroux) et des orthogneiss (Doulon et Allier) voient leurs conductivités et concentrations plus basses que l'ensembles des autres bassins (Fig 3.1 et 3.2 ; ANNEXE C et D). Ces caractéristiques sont cohérentes avec les données minéralogiques des lithologies, traduisant des réservoirs pauvres en minéraux calciques et magnésiens (ANNEXE E). La Sioule est la rivière avec la conductivité (66-180 μ S/cm) et les concentrations moyennes en Sr (96 et 101 ppb) les plus élevées. Les lithologies majoritaires du bassin de la Sioule sont des roches volcaniques alcalines ; considérées comme facilement altérables (Bowen, 1956). La minéralogie est riche en minéraux ferromagnésiens (olivine et pyroxène) et calciques (plagioclases) (ANNEXE E), ces derniers se retrouvent abondamment dans la phase dissoute après érosion (BE : Ca : 5-10ppm Mg : 3-10 ppm Sr : 61-106 ppb) (HE : Ca : 5-9 ppm ; Mg :1-3ppm ; Sr :68–101ppb).



Figure 3. 1 Concentrations en Ca, Mg et Cl vs. Sr dissous (ppb et ppm) dans les 10 bassins versants échantillonnées lors de la période de hautes eaux



Figure 3. 2 Concentrations en Ca, Mg et Cl vs. Sr dissous (ppb et ppm) dans les 10 bassins versants échantillonnées lors de la période de basses eaux. La Durolle a été exclu de la droite de régression, afin de ne pas fausser l'allure général.

3.2 Observation de la variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de l/[Sr] des eaux filtrées durant la période d'étiage, comparé aux données isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr roche totale et eaux de rivière, tirées de la littérature scientifique



Figure 3. 3 Variations isotopiques du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous des eaux filtrées durant la période des basses eaux

L'ensemble des variations isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/[Sr] dans les dix bassins d'étude en période d'étiage est présenté dans la **figure 3.3**. Les concentrations et les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr durant la période d'étiage sont présentés en détail dans l'annexe C.

Chaque bassin versant est interprété de façon individuelle dans le but de déterminer à l'échelle locale le nombre de lithologie participant au FGN. Le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous des

eaux de rivières est contrôlés par différents réservoirs (Faure, 1986; Négrel, P. et Dupré, 1995). Le traçage des lithologies impliquées dans la définition du FGN est possible grâce aux graphiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/[Sr] (Faure, 1986). Les équations de mélange entre deux réservoirs en général sont (Douglass et Schilling, 2000):

$$I = \sum_{i=1}^{k} z_i n_i I_i / \sum_{i=1}^{k} z_i n_i$$

Avec,

$$\sum_{i=1}^{k} z_i = 1$$

et $0 \le z_i \le 1$, où *I* est le rapport isotopique dans le mélange. I_i le rapport isotopique de chaque réservoir, z_i est la fraction massique des réservoirs 1, 2, 3 ... et n_i l'enrichissement relatif de l'élément I dans le réservoir 1, 2, 3 ... relatif aux réservoir k $(n_i = c_i/c_k; où c$ est la concentration de l'élément *I*)

	H	PÉRIODE D'ÉTIAGE		
	Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dissous amont/aval	Δ ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dissous amont/aval	Lithologies principales
Nom	ppb			
La Durolle	40 à 78	0,71179 à 0,71236	0,0006	Monzogranite
Les Échets	25 à 40,07	0,71659 à 0,71890	0,0015	Granite alumine-potassique
Le Richaufour	38,04 à 53,07	0,71450 à 0,71473	0,0007	Tufs rhyodacitique
La Pctitc Briance	39,86 à 71,49	0,70952 à 0,71349	0,0039	Gneiss et amphibolite plagioclasiques
La Couze	5,41 à 14,97	0,71983 à 0,72516	0,0052	Leucogranite
La Combade	7,5 à 25,75	0,71696 à 0,7250	0,0028	Leucogranite et micaschiste
La Sioule	60,65 à 130,08	0,70412 à 0,70544	0,0012	Basalte et Trachyte
Le Doulon	18,62 à 52,77	0,71337 à 0,71645	0,0035	Orthogneiss
L'Allier	5,1 à 22,81	0,71223 à 0,72100	0,0053	Orthogneiss
La Chapeauroux	18,6 à 38,9	0,71444 à 0,71565	0,0009	Monzogranite

Tableau 3. 2 Gammes des concentrations en strontium dissous et variation de l'amont à l'aval du rapportisotopique 87Sr/86Sr dissous mesuré durant la période d'étiage

Les variations isotopiques les plus importantes sont observées dans les bassins de la Petite Briance, La Couze, la Combade et l'Allier (Δ ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr : 0,0039 ; 0,0052 ; 0,0028 et 0,0053; où Δ ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est la différence entre les rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans chaque BV). La variation et les rapports isotopiques mesurés sont comparés aux gammes et valeurs eaux de rivières et des lithologies de la région, à travers la littérature scientifique (**Tab 2.2**).

3.2.1 La Durolle - BV 01



Figure 3. 4 Variation du rapport 87 Sr/ 86 Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Durolle – BV 01 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 4 à 1 ; avec 4 étant la source ou amont et 1 l'aval.

La figure 3.4 montre la variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans la phase dissoute des eaux du bassin de la Durolle pendant la période d'étiage. La source BV 01-4B émerge avec un rapport isotopique de 0,7118 et [Sr] de 78,45 ppb. Au point BV 1-3B les eaux sont plus radiogéniques, pour arriver à une valeur de 0,7122; simultanément les [Sr] diminuent arrivant à 48,96 ppb, et restent stables. La Durolle circule sur le massif monzogranite (330 Ma) du Bois Noirs, montagne du bourbonnais (Binon et Pin, 1989; Didier *et al.*, 1989). Il n'existe pas de données en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous de rivière, mais un rapport isotopique roche totale de 0,7583 utilisé pour la datation Rb/Sr (Downes, H *et al.*, 1997).



Figure 3. 5 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant des Échets – BV 02 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 3 à 1 ; avec 3 étant la source ou amont et 1 l'aval.

La figure 3.5 montre trois stations de prélèvement le long du bassin versant, décrivant un mélange binaire. La résurgence a un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7181. On observe une diminution du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la source à BV 3-1B avec une diminution totale de 0,0015 amont/aval. Le cours d'eau des Échets se situe dans le Morvan. La rivière circule sur un granite alumino-potassique (345 Ma). Les eaux de rivière granitiques du Morvan ont une gamme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7135-0,717 (Delfour *et al.*, 1991; Négrel, 1999). Une augmentation des concentrations est également visible le long du cours d'eau passant de 25 ppb à la source à 40 ppb en aval. Un horizon carbonaté (200 Ma) au centre du bassin représente 19% de la surface (ANNEXE B, BV 02). Sa présence peut expliquer l'augmentation des concentrations en strontium dans l'aval de la rivière.

3.2.2 Le Richaufour – BV 03



Figure 3. 6 Variation isotopique du rapport 87 Sr/ 86 Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant du Richaufour – BV 03 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 3 à 1 ; avec 3 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.6** montre la variation du rapport isotopique en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous des eaux du bassin versant du Richaufour. La source (BV 3-3B) possède une signature isotopique de 0,7141, puis le rapport isotopique augmente de 0,0007 sur l'ensemble du cours d'eau, couplée à une augmentation en Sr au point le plus en aval passant d'environ 38 ppb à 53 ppb. Les lithologies majoritaires du bassin sont des tufs soudés rhyodacitiques et des laves ignimbrites du synclinal de Chiddes situé dans le Morvan ((Delfour, 1989; Delfour et Clozier, 1992); ANNEXE B, BV 03), formés durant le Viséen inférieur (355 à 345 Ma). Il n'existe pas de données isotopiques en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des roches, ni des eaux de rivières.

3.2.3 La Petite Briance – BV 04



Figure 3. 7 Variation isotopique du rapport 87 Sr/ 86 Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Petite Briance – BV 04 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 4 à 1 ; avec 4 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.7** montre la variation du rapport isotopique en 87 Sr/ 86 Sr des eaux du bassin versant de la Petite Briance. La source a une signature isotopique 87 Sr/ 86 Sr de 0,7135 ; suivi par une diminution de 0,0039 pour un rapport constant à environ 0,7096 de BV 4-3B jusqu'à BV 4-1B. Les concentrations en Sr sont stables à 70 ± 1 ppb. Les lithologies majoritaires du bassin versant de la Petite Briance sont à 82,4% des gneiss plagioclasiques schisteux et d'amphiboles plagioclasiques (ANNEXE B BV04). Il n'y pas eu de datation absolue des gneiss ; seul des gneiss plagioclasiques analogues situé aux confins occidentaux du Limousin ont été identifiés comme découlant d'un protolithe d'origine sédimentaire océanique daté de l'Ordovicien et Silurien (Guillot P-L. et Doubinger J. (1971)). Nous extrapolons cette information à notre site d'étude pour mieux comprendre les caractéristiques du gneiss. Une partie du leucogranite de la Porcherie est visible à 6,5% en amont du bassin versant. Les eaux de la source ont un

rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr comparable à la gamme des eaux ayant été en contact avec le granite de la Porcherie 0,7135-0,7170 (Négrel, P. et Grosbois, 1999). À l'inverse, le reste des eaux possèdent des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr comparables aux carbonates océaniques du Cambrien-Ordovicien (0,707-0,709 ; (Burke *et al.*, 1982; Veizer *et al.*, 1999)).

3.2.4 La Couze - BV 58



Figure 3. 8 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Couze – BV 58 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.8** montre la variation isotopique en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux dans le bassin de La Couze. Un mélange binaire est visible, allant de la source 0,7250 à 0,7198 en aval. Une légère augmentation des concentrations passant de 5 ppb à la source jusqu'à 15 ppb au point le plus en aval. L'ensemble reste pauvre en Sr. La Couze parcourt le massif de

St-Sylvestre composé à 100% de leucogranite daté du Namurien-Westphalien (324 ± 5 Ma ; (Holliger *et al.*, 1986) avec une partie amont du bassin très facturée et notamment avec des minéralisations d'uranium (ANNEXE B, BV 58). Il n'existe pas de donnée isotopique en strontium de la roche, ni des eaux du massif du St-Sylvestre.

3.2.5 La Combade - BV 96



Figure 3. 9 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Combade – BV 96 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.9** montre la variation isotopique en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr au sein du bassin de la Combade. La variation isotopique se produit en trois temps, 1) la source BV 96-6B émerge du granite avec un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7170 2) augmente de 0,0035 toujours dans les eaux s'écoulant sur le granite, puis 3) progressivement le rapport isotopique des eaux circulant sur l'unité de micaschistes diminue de 0,0028. Les deux unités présentes sont un leucogranite à 43% issu du complexe granitique du

plateau des Millesvaches (G : 357 Ma ; (Alexandrov *et al.*, 2000) et des micaschistes de Saint-Gilles-Les-Forêts à 53,7% avec comme protolithe diverses métapélites souvent hyperalumineuses (Chenevoy, 1983) ; ANNEXE E ; ANNEXE B BV 96). Il n'existe pas de données isotopiques des eaux ayant drainé des micaschistes du bassin. Pour le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la roche totale des Millevaches la gamme est entre 0,7120 et 0,7300 (Downes, H *et al.*, 1997). La **figure 3.9** montre un triangle de mélange caractéristique de 3 sources se mélangeant. Elles se mélangent deux à deux.

3.2.6 La Sioule - BV 97



Figure 3. 10 Variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de la Sioule – BV 97 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.10** montre la variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr du bassin versant de la Sioule. Entre BV 97-6B (source) jusqu'à BV 97-4B, le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est proche de 0,7041, avec une augmentation des concentrations de la source à l'aval de 61, puis 75 et 107 ppb. Le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de BV 97-4B à BV 97-1B passe de 0,7042 à 0,7054, soit une augmentation de 0,0012 et les concentrations avoisinent 100 ppb de Sr. Le bassin versant de la Sioule est situé sur des basaltes à 54,2% et 20,3% de trachytes. Les lithologies sont des coulées basaltiques venant du volcan Vasset (Boivin *et al.*, 2003; Miallier *et al.*, 2013). Les trachytes du Vasset ont un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7042 et les basaltes entre 0,7035-0,7040 (Boivin *et al.*, 2003). Les basaltes de la Chaine des Puys sont de l'ordre de 0,703-0,705 (Négrel, P. et Grosbois, 1999), ce qui est comparable aux résultats obtenus dans le cadre de notre étude.

3.2.7 Le Doulon – BV 117



Figure 3. 11 Variation isotopique du rapport 87 Sr/ 86 Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant du Doulon – BV 117 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.11** montre la variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr le long du Doulon. La variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sur l'ensemble du bassin est de 0,0031, montrant un mélange entre trois lithologies distinctes. On peut y voir une eau de source avec un rapport de 0,7134, celle-ci augmentant en concentration en Sr, puis restent stables à environ 50 ppb. Le gneiss anatectique à biotite et sillimanite compose le bassin à 89,3% (ANNEXE B, BV 117). Les eaux ayant été en interaction avec les orthogneiss du massif central ont acquis une gamme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr située entre 0,7155-0,7213(Négrel, 1999; Willmes *et al.*, 2017).





Figure 3. 12 Variation isotopique du rapport 87 Sr/ 86 Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant de l'Allier – BV 136 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.12** montre la variation isotopique totale du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous dans les eaux filtrées de la partie haute de l'Allier. La source possède un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7210 avec une concentration en Sr de 5 ppb, puis BV 136-5B et -4B montrent une variation isotopique de 0,0053, la concentration en Sr double pour atteindre une valeur

de 12 ppb. Une augmentation de 0,0025 au BV 136-2B avec une concentration en Sr similaire ; BV 136-1B soit le point le plus en aval de notre bassin est caractérisé par le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr le plus faible de l'ensemble du bassin avec une valeur de 0,7122 avec une concentration Sr de 22 ppb. La variation isotopique totale est de 0,0088. Il se peut qu'il y ait plus de deux sources impliquées aux vues des variations isotopiques. La lithologie majoritaire est à 90,1% un gneiss œillé fortement granitisé (ANNEXE B, BV136 ; (Briand *et al.*, 1993)). Au nord du bassin versant, sur l'extrémité aval se trouvent des intrusions basanitiques qui représentent 9,7%. Ils proviennent du volcanisme de la chaine de Devès. Les données isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la roche totale de l'orthogneiss ne sont pas disponibles. Une gamme des orthogneiss du massif central indique un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7155 à 0,7213 (Willmes *et al.*, 2017). La gamme isotopique des eaux de l'Allier est plus grandes que celle tirée de la littérature pour les roches de son bassin versant.

3.2.9 Le Chapeauroux - BV 137



Figure 3. 13 Variation isotopique du rapport 87Sr/86Sr en fonction de 1/Sr dans le bassin versant du Chapeauroux – BV 137 lors de la période de basses eaux (B). Les points de prélèvement vont de 6 à 1 ; avec 6 étant la source ou amont et 1 l'aval

La **figure 3.13** montre la variation isotopique en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux filtrées le long du cours d'eau du Chapeauroux. La variation isotopique totale est de 0,0009, avec comme caractéristique une source (BV 97-6B) avec une concentration de 12 ppb et un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,7151. Il y a une diminution du rapport arrivant à 0,7144, puis s'ensuit une augmentation du rapport isotopique et des concentrations sur BV 137-4B ; -3B avec un maximum de 0,7154, puis une diminution minimum à 0,7151 au BV 137-1B. Le bassin est composé à 93,2% de monzogranite avec des enclaves leucogranitiques du massif de Margeride (Couturié ; Négrel, 1999) et au sud on observe un dépôt calcaire dolomitique (ANNEXE B, BV 137). Il existe des données isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la roche totale du massif de la Margeride de 0,7207 à 0,7515 (Downes, H *et al.*, 1997) et également une gamme de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux de rivière de 0,7135 à 0,7170 (Négrel, P. et Grosbois, 1999). Cette dernière gamme encadre les résultats de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr retrouvés dans les eaux du Chapeauroux.

CHAPITRE IV DISCUSSION DE LA CHIMIE DE LA PHASE DISSOUTE ET VARIATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE EN STRONTIUM (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)

4.1 Chimie de la phase dissoute et traçage des lithologies participantes

Les concentrations des éléments chimiques en solutions vont nous aider à identifier les lithologies participantes au FGN. La minéralogie des lithologies majoritaires de chaque bassin est présentée dans l'annexe E ; celle-ci va permettre de mieux comprendre la géochimie des rivières. Des coulées basaltiques ou des dépôts carbonatés en faible quantité (< 20%) sont présents dans certains bassins. Il est possible qu'ils participent au FGN de certaines rivières. Les deux lithologies dans le cours d'eau forment un mélange pondéré, rendant plus difficile la caractérisation ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la lithologie principale. S'il n'y a pas d'évaporite présente dans les bassins, les concentrations en chlore sont interprétées comme indice d'éventuelles contaminations anthropiques (Négrel, 1999). Le chlore est présent dans les fertilisants (N-P-K). Il est principalement sous la forme KCl. Les fertilisants peuvent jouer un rôle dans la géochimie des eaux de rivière. (Van der Weijden *et al.*, 1984; Widory *et al.*, 2005)

Les figures 3.1 et 3.2 montrent chacune trois graphiques : [Sr] vs. [Ca], [Sr] vs. [Mg] et [Sr] vs. [Cl]. On admet qu'il y a une excellente corrélation à partir d'une valeur de $R^2 > 0,7$. Entre $0,4 < R^2 < 0,7$ la corrélation est considérée comme statistiquement significative, et $R^2 < 0,4$ les éléments chimiques ne sont pas corrélés, c'est à dire mobilisés ensemble (Négrel et Deschamps. 1996).

Le coefficient de corrélation entre le strontium et le chlore est de 0,29 (étiage) et 0,08 (crue). Ainsi, le Sr et le Cl ne proviennent pas de la même source géologique. Par contre les précipitations atmosphériques apportent du chlore et strontium d'origine océanique dans les réseaux hydriques. Comme expliqué précédemment, les régimes fluviaux durant la période d'étiage n'étaient pas à leurs normales. Le strontium océanique venant des précipitations est considéré comme négligeable aux vues de la valeur $R^2 < 0,4$ de nos mesures en strontium et chlore (Négrel et Deschamps. 1996).

L'anomalie positive en calcium des Échets s'explique par la présence d'un dépôt calcaire proche de la rivière. Le dépôt carbonaté drainé influence la concentration en calcium dissous durant les HE et BE. La forte concentration en Ca et Mg dans le bassin de la Petite Briance, s'explique par sa lithologie composée de paragneiss et amphibolites plagioclasiques issus de sédiments de l'Ordovicien et Silurien (Chenevoy, 1983; Guillot et Doubinger, 1971); ANNEXE E). La Sioule est le cours d'eau qui se distingue des autres bassins d'études avec des concentrations supérieures à la moyenne en strontium et calcium, de l'ordre de 5 à 10 ppm pour le calcium et de 60 à 100 ppb de strontium pendant la période d'étiage et crue. Le Ca et Sr proviennent de l'interaction eau-roche des unités volcaniques ferromagnésiens des basaltes et des trachytes ((Boivin et al., 2003; Brousse et al., 1989); ANNEXE E). Le bassin versant de La Couze possède plusieurs systèmes de failles enrichis en métaux, comme le Pb, le Cu, le Zn et U (Nigris, 2018). La conductivité est plus élevée que les autres milieux granitiques (30 à 50 μ S/cm) et une faible concentration moyenne en Sr (BE et HE : 10 ppb) laisse penser qu'il y a un ajout géochimique non lié à la minéralogie du leucogranite du bassin de la Couze. Ainsi, les fractures minéralisées jouent un rôle primordial dans la définition du FGN. L'eau de source de la Durolle est celle avec les plus fortes concentrations en strontium (78 ppb) et en calcium (12 ppm); le Massif de Bois Noirs localisé dans le bassin est décrit comme un granite très évolué (SiO₂ 67%), et pauvre en calcium et minéraux ferromagnésien (Binon et Pin, 1989). D'après nos

résultats le BV est donc soumis à une contamination locale liée à la commune de Noirétable. L'hypothèse serait une pollution de fertilisants dans l'aquifère s'écoulant vers l'aval de la Durolle.

4.2 Identification et caractérisation en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des lithologies définissant le fond géochimique naturel à l'aide de la variation isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous des eaux filtrées en période d'étiage

 Tableau 4. 1 Gammes et rapports isotopiques 87Sr/86Sr mesurés en période d'étiage et rapportées dans la littérature pour les lithologies eaux de rivières.

	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
Bassin versant	Roche totale	Eaux rivière	Eaux filtrées rivière mesurées	
La Durolle (M)	M : 0,75827	n/o	0,71179-0,71236	
Les Échets (G)	n/o	G:0,7135-0,7170	0,71659-0,71890	
Le Richaufour (TR)	n/o	n/o	0,71450-0,71473	
La Petite Briance (PG+L)	PG:0,707-0,709	PG:0,707-0,709	0,70952-0,71349	
La Couze (L)	n/o	n/o	0,71983-0,72516	
La Combade (L+MC)	MC : n/o L : 0,712-0,730	MC: 0,7153-0,7253 L: n/o	0,71696 -0,7250	
La Sioule (B+T)	B : 0,7035-0,7040 T : 0,7042	B : 0,703 à 0,705	0,70412-0,70544	
Le Doulon (OG)	n/o	0,7155-0,7213	0,71337-0,71645	
L'Allier (OG)	n/o	0,7155-0,7213	0,71223-0,72100	
Le Chapeauroux (M)	M:0,7207 à 0,7515	M : 0,7135 à 0,7170	0,71444-0,71565	

M : Monzogranites (Bois noirs et Margeride) / PG : Paragneiss (synforme de Saint-Germain-les-Belles)

4.2.1 Les bassins versants composées de roches magmatiques et volcanosédimentaires.

Dans notre projet, les réseaux fluviaux de la Durolle, des Échets, La Couze, la moitié de la Combade et le Chapeauroux circulent sur des unités granitiques. Les Échets parcourent le massif granitique alumino-potassique du Mesvres dans le Morvan et le Chapeauroux le massif monzogranitique de Margeride. D'après la littérature, la gamme des eaux de rivière ayant été en contact avec les granites a un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr compris entre 0,7135 et 0,7170 (Négrel, P. et Grosbois, 1999); ce qui s'avère vrai pour la rivière du Chapeauroux avec une variation de l'amont à l'aval de 0,7144 à 0,7157 (tab 4.1). Au contraire la rivière des Échets déborde de la gamme avec une variation entre 0,7166 et 0,7190 (tab 4.1). La résurgence possède une signature de 0,7190. Cette valeur traduit une interaction avec un encaissant plus radiogénique que la gamme des eaux analogues. L'ensemble des lithologies avoisinantes sont synchrones et de compositions minéralogiques similaires au granite du Mesvres (345 Ma; (Delfour et al., 1991). Il n'existe pas de mesure des concentrations d'éléments majeurs en ce point. La question sur l'implication des roches carbonatées marines (200 Ma) au centre du bassin se pose (ANNEXE B BV02). Leur participation au FGN est confirmée grâce la diminution du rapport isotopique de 0,0015, tendant vers la gamme caractéristique des carbonates marins paléozoïques (0,707-0,709 ; (Burke et al., 1982), la multiplication par deux des concentrations en strontium de l'amont à l'aval et une concentration de 7 ppm en calcium en aval de la rivière. Les bassins granitiques du projet possédant en moyenne 3 ppm de calcium dissous. Ces concentrations où Ca et

Sr proviennent de l'altération du dépôt carbonaté. La Couze est une rivière qui circule sur le massif du St Sylvestre (324 Ma) à 100% leucogranitique ; pourtant une variation de rapport isotopique est mesurée allant de 0,725 à 0,720 de l'amont à l'aval (tab. 4.1). Le granite de St-Sylvestre provient des mêmes événements géologiques que celui de la Margeride (314 Ma). On pourrait supposer que les deux possèdent des compositions minéralogiques similaires, mais les concentrations en calcium dissous mesurées sont différentes dans les deux bassins. Elles sont appauvries pour le massif St-Sylvestre par rapport au massif Margeride (Fig. 3.1 et 3.2; ANNEXE C). Il n'existe pas d'étude isotopique antérieure du massif de St-Sylvestre. Le massif de St-Sylvestre est connu pour ces gîtes métallifères. Les ETM ont été mesurés en abondance dans la phase dissoute (Nigris, 2018). Ils sont mis en circulation dans la rivière par une interaction eau-failles riches en minéralisations métallifères. Il y a peu d'information sur l'origine des dépôts dans le massif du St-Sylvestre, mais ils ont été déposés par des fluides (Poty et al., 1974). Le strontium lié à ces filons minéralisés est xénogéne comme les ETM. Il se mélange aux éléments issus de l'interaction eau-granite masqunt la caractérisation isotopique du granite du St-Sylvestre. La Durolle parcourt le massif des Bois Noirs (Montagne du Bourbonnais), composé à 89% de monzogranite. Les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous mesurés vont de 0,71179 à 0,71236 (tab 4.1). Les eaux mesurées possèdent le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous le moins radiogénique, parmi la phase dissoute des bassins granitiques du Massif Central (0,7135-0717 ; (Négrel, P. et Grosbois, 1999). Le monzogranite des Bois Noirs possède un rapport isotopique roche totale de 0,7583 (Downes, H et al., 1997). La minéralogie de ce granite est pauvre en anorthite (plagioclase : An 18-10; ANNEXE E), ce qui ne concorde pas avec l'anomalie positive de 12 ppb de calcium et 28 ppb de chlore. De plus, un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,71179 à la résurgence confirme une pollution locale en période d'étiage de l'aquifère avec des fertilisants. La gamme isotopique des fertilisants est de 0,708 à 0,712 (Vitòria et al., 2004). La contamination se localise dans l'aquifère, puis elle est légèrement tamponnée avec les eaux de l'interaction granitique en aval.

La rivière du Richaufour sillonne sur des tufs rhyodacitiques et des laves ignimbrites (335Ma) du synclinal de Chiddes, situé dans le Morvan (ANNEXE B BV03). Ces roches sont les traces d'un volcanisme de subduction précédant la collision continentale hercynienne (Delfour, 1989; Delfour et Clozier, 1992). Les coulées et tufs sont originaires d'un magma évolué. caractérisé par 73% de SiO₂ (Delfour et al., 1991). L'évolution du magma est similaire à ceux des massifs leucogranitiques du Massif Central entre 70 et 75% de SiO₂ (Duthou et al., 1984). Il n'existe aucune donnée isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des roches totales ou des eaux de rivière en lien avec ces roches. La variation de l'amont à l'aval isotopique du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr du Richaufour est de 0.0007 allant de 0.7145 à 0.7147 (tab 4.1). Le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est comparable à la gamme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux du massif de la Margeride (0,7135-0,7170). Leurs rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mesuré de la phase dissoute et la composition minéralogique des roches similaire nous permettant de dire qu'ils proviennent du même magma. Ainsi, les tufs rhyodacitiques et laves ignimbrites sont les lithologies définissant le FGN de la rivière du Richaufour. Le bassin versant de la Combade est composé à 43% de leucogranite du plateau des Millesvaches et 53,7% de micaschistes de la série de St-Gilles-les-Forêt. Le plateau des Millesvaches fait partie des grands massifs granitiques du Massif Central (Duthou et al., 1984). Il n'existe pas de donnée isotopique pour les micaschistes mais le rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr doit être similaire à ceux du Haut-Allier entre 0,7159-0,7227 (Négrel, 1999). Ils ont des protolithes analogues issus de diverses pélites souvent hyperalumineuses (Chenevoy, 1983; Négrel, 1999). La variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sur le long de la Combade est de 0.0028 entre 0,71696 et 0,7250. Le cours d'eau de la Combade est un mélange entre le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr du leucogranite et celui du micaschiste. À l'aide de la figure 3.9, on peut voir un mélange de trois sources. La source et les deux derniers points en aval ont des rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr similaires allant de 0,7170 à 0,7175. On suppose ainsi que la composition de l'aquifère est contrôlée par une interaction avec des micaschistes. Les eaux amont, excepté la source, sont définis par le leucogranite du plateau des

Millevaches. Le plateau des Millevaches est minéralogiquement similaire à celui de la Margeride et les observations caractérisent le granite des Millevaches comme plus radiogénique que l'ensemble des granites étudiés dans notre projet. Il se peut que le micaschiste définisse les eaux de l'aquifère et la dernière section en aval. Le leucogranite participe au FGN sur une section limitée de la rivière.

4.2.2 Les bassins avec des lithologies métamorphiques et/ou roches volcaniques

Les roches métamorphiques du Massif Central sont diverses. Il y a plusieurs types de gneiss, notamment des orthogneiss formés par granitisation lors de remontée magmatique syn-hercynienne (Lasnier et al., 1982). On y trouve également des micaschistes avec divers protolithes souvent issus de sédiments argileux antéhercyniens (Lasnier et al., 1982; Négrel, 1999); des gneiss et amphibolites plagioclasiques composent le synforme de St-Germain-les-Belles où circule la rivière de la Petite Briance (Chenevoy, 1983). La variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr entre l'amont et l'aval de la rivière est de 0,0039 allant de 0,71349 à 0,70952. La source a un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,71349 et les 3 échantillons en aval ont un ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr moyen de 0,70960 $8.10^{-5} \pm (n=3)$. Il n'y pas eu de datation Rb-Sr des gneiss ; seuls des gneiss plagioclasiques analogues situés aux confins occidentaux du Limousin ont été identifiés comme découlant d'un protolithe d'origine sédimentaire océanique du Cambrien et Ordovicien (Chenevoy, 1983; Guillot et Doubinger, 1971). Le protolithe des gneiss de la Petite Briance sont des sédiments océaniques du Phanérozoïque. La gamme des sédiments marins du phanérozoïque est de 0,707 à 0,709 (Burke et al., 1982) semblable aux ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dissous mesurés, excepté à la source. Les eaux de la source ont un rapport isotopique de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0,71349, semblable à celui des eaux dissous de la Margeride et du Morvan (Négrel, P. et Grosbois, 1999). Il y a 6.5% de leucogranite de la Porcherie présents au sud-est du bassin de la Petite Briance. Le leucogranite de la Porcherie est similaire chimiquement à ceux du Margerie et Morvan (Duthou *et al.*, 1984). On peut dire que les eaux de l'aquifère proviennent d'une interaction avec le granite de la Porcherie. Le paragneiss est la lithologie dominante définissant le FGN de la Petite Briance.

La rivière du Doulon parcourt des orthogneiss issus d'une granitisation synhercynienne avec des magmas comparables aux grands massif granitiques du Massif Central (Lasnier et al., 1982). La variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de l'amont à l'aval le long du Doulon suit une augmentation du rapport de 0,0035 allant de 0,71337 à 0,71645 (fig 4.1). La gamme des eaux issues des orthogneiss du Massif Central est comprise entre 0,7155 et 0,7213 (Willmes et al., 2017). Celle-ci chevauche partiellement le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mesuré dans les eaux du Doulon. L'histoire géologique de ce bassin est complexe, il faut tenir compte du protolithe du gneiss, puis de la surface de granitisation des matériaux géologiques. La gamme des eaux dissoutes mesurées est semblable à celles de la Margeride, de la Porcherie, du Richaufour et du Chapeauroux. Le magma responsable de la granitisation est probablement le même que ceux présents dans les bassins énumérés précédemment. L'orthogneiss semble être la seule lithologie définissant le FGN du Doulon. Le bassin versant de l'Allier est composé d'un orthogneiss granitisé comme dans le bassin versant du Doulon. La variation isotopique amont/aval est de 0,0053 entre 0,72100 et 0,71223 (fig 4.1). La variation est plus grande que celle trouvée de 0,7155 à 0,7213 (Willmes et al., 2017). Le basalte de la chaine de Devès présent à 6,7% en aval de la rivière était une lithologie potentielle dû à l'augmentation de facteur deux des [Ca] et [Mg] entre les deux points-avals. Il faut rajouter une diminution du rapport isotopique en Sr de 0,005 entre les deux derniers points avals, tendant vers des rapports isotopiques des roches volcaniques de la région (Nehlig, 1999). On en conclut que les basanites présentes participent au FGN sur la fin de notre rivière, et l'orthogneiss définit la majorité du bassin.

La Sioule prend sa source proche des trachytes et basalte du volcan Vasset composant son bassin versant. Le volcan Vasset fait partie de la chaine des Puys. Les roches de ce volcanisme sont mafiques (Boivin *et al.*, 2003). Les rapports isotopiques des coulées du Vasset sont compris entre 0,7035 et 0,7040 (Boivin *et al.*, 2003) et la gamme des coulées de la chaine des Puys entre 0,703 et 0,705 (Boivin *et al.*, 2003; Négrel, P. et Deschamps, 1996). La variation isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr du rapport de l'amont à l'aval va de 0,7042 à 0,7054 (**fig 4.1**). La variation est légèrement au-dessus de la gamme, dû à la participation des gneiss et granites, faiblement à l'extrême aval du cours d'eau (ANNEXE B BV97).

Le **tableau 4.2** regroupe la synthèse des lithologies participantes au FGN en strontium de la phase dissoute des rivières.

Bassin versant	Nombre de lithologie magmatique ou métamorphique définissant le FGN	Remarques
La Durolle	-	Contamination fertilisant dominant
Les Échets	-	Dépôt carbonaté définissant FGN
Le Richaufour	1	Tufs rhyodacitiques
La Petite Briance	1	Paragneiss
La Couze	-	Mélanges de minéralisation d'origines variées

Tableau 4. 2 Synthèse des lithologies définissant le fond géochimique naturel en strontium et rapportisotopiques 87Sr/86Sr durant la période d'étiage des différents bassins versants étudiés.

La Combade	2	Leucogranite et micaschiste
La Sioule	2	Coulées basaltiques et trachytes du Vasset
Le Doulon	1	Orthogneiss
L'Allier	1	Orthogneiss
Le Chapeauroux	1	Monzogranite

CONCLUSIONS

Les concentrations des éléments majeurs (Ca, Mg et Cl), trace (Sr) et les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de la phase dissoute ont été étudiés dans dix sous-bassins versants de la Loire. L'ensemble des sites étudiés font partie du bassin amont de la Loire, localisé dans la région du Massif Central. L'échantillonnage sur une surface réduite permet de mieux comprendre les variations géochimiques naturelles de l'amont à l'aval des rivières. Cette dernière est liée à l'interaction eau-roche des réservoirs géologiques locaux. Les graphiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en fonction de 1/Sr et l'étude des concentrations élémentaires des phases dissoutes permettent dans la plupart des sites d'étude d'identifier les réservoirs géologiques en strontium participant à donner à la rivière sa signature isotopique. Grâce à ces outils, les lithologies définissant le FGN dans sept bassins versants ont été identifiées à partir des cartes géologiques, puis la géochimie des lithologies est caractérisée en Ca, Mg et Sr et isotopie ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Les trois sites restant révèlent les limites des outils de traçage. Il est nécessaire pour tracer une source d'avoir, au préalable, les signatures isotopiques spécifiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de ce réservoir. Il existe à travers la littérature des gammes ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr analogues mais celle-ci sont à utiliser avec précaution, car deux granites de même âge peuvent avoir des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr différents, s'ils ont des Rb/Sr différents. Une compréhension de l'histoire géologique de la région est nécessaire pour faire les analogies entre les données de la littérature et l'interprétation des résultats. De plus, certains événements géologiques peuvent complexifier l'interprétation des résultats. Par exemple, le Massif Central est connu pour avoir eu des épisodes de circulation de fluides à fortes températures et pressions à l'origine de gîtes métallifères. Plusieurs éléments se déposent dans des fractures ou des lithologies sous forme d'amas. Ces éléments, dont le strontium, proviennent de
divers réservoirs géologiques ayant été en contact avec les fluides. C'est pourquoi la caractérisation du FGN de la Couze n'a pas pu être réalisée, car le strontium xénogéne des fractures venait masquer le FGN du leucogranite local. Une étude supplémentaire est nécessaire pour tracer les réservoirs du strontium de ces fractures enrichies. Les apports d'origine anthropique ont été limités par la mise en place de critères de sélection, mais une contamination locale est toutefois visible dans le bassin de la Durolle. Une contamination locale due aux fertilisants (relativement riches en Sr) se mélange au FGN, masquant les caractéristiques de celui-ci. Dans le bassin des Échets, le granite alumino-potassique n'a pas pu être identifié, ni caractérisé en raison de la participation d'un réservoir géologique carbonaté tamponant la rivière. La superficie de celui-ci représente 20% du bassin versant; il était considéré comme minoritaire. D'après nos analyses, il forme un mélange dénaturant le FGN provenant de l'interaction eau-granite. Il a été observé dans trois bassins versants un mélange éphémère (distance réduite) de lithologies minoritaires en surface d'exposition, mais dominant le FGN. Une telle lithologie minoritaire affectera de manière variable un bassin versant, selon la capacité du bassin à tamponner cette lithologie dans le Sr des lithologies dominantes Ainsi, il est primordial de définir les limites spatiales de l'étude du FGN. Il ne sera pas identique à une échelle locale, régionale ou nationale. De même, des teneurs élémentaires élevées de lithologies minoritaires resteront une limite sérieuse des études de type FGN. Pour des études futures, les similitudes chimiques et isotopiques entre lithologies est un facteur important à prendre en compte dans l'usage des outils géochimiques et isotopiques. Par exemple, les orthogneiss et les micaschistes du Massif Central possèdent des gammes isotopiques en Sr d'eaux dissoutes similaires (OG : 0,7155-0,7213; MC : 0,7153-0,7253) et de même pour leurs concentrations en Ca et Mg. Pour parvenir à les distinguer, une étude multi-isotopique (Négrel, P. et al., 2004; Négrel, P. et al., 2013) et multi-géochimie (Na, K, Rb) sera vivement conseillée (Négrel, P. et Deschamps, 1996; Négrel, P. et Dupré, 1995)

ANNEXE A VARIATIONS DES MESURES DE STANDARDS DURANT LES MESURES DE CONCENTRATIONS EN STRONTIUM À L'ICP-MS

MESURES DES STANDARDS BASSES EAUX - VARIATIONS DES CONCENTRATIONS AU COURS DU TEMPS

	Début		Fin	
88Sr		88Sr		
ppb	cps/s	ppb	cps/s	
I	33927	1	34430	
10	3047839	10	3159310	
100	32104999	100	33164783	
200	62686078	200	64998737	
500	155982324	500	162942313	

pente	ordonné	pente	ordonné		
312026	160437	326001	-17384		

cps	début	fin	variations ppb
500000	1,09	1,59	0,50
5000000	15,51	15,39	-0,12
15000000	47,56	46,07	-1,49
25000000	79,61	76,74	-2,87
50000000	159,73	153,43	-6,30

MESURES DES STANDARDS HAUTES EAUX - VARIATIONS DES CONCENTRATIONS AU COURS DU TEMPS

Début 88Sr		Fin			
		88Sr			
ppb	cps/s	ppb	cps/s		
L	435326	1	417582		
10	4353267	10	4189176		
100	51357546	100	48979482		
200	101468531	200	98311730		

cps	début	fin	variations ppb		
500000	1,46	1,82	0,35		
5000000	10,29	10,94	0,65		
15000000	29,90	31,20	1,30		
25000000	49,51	51,46	1,95		
50000000	98,53	102,12	3,59		

pente	pente ordonné		ordonné		
509973	-246750	493525	-397071		

ANNEXE B CARTES GÉOLOGIQUES SIMPLIFIÉES DES BASSINS VERSANTS ET DES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE

BV 01

Légende

ORDRES DE STRAHLER

-		1
_		- 2
		- 3
_	-	- 4
_	65.	- 5















BV 03

ORDRES DE STRAHLER

_	- 2
	- 3
_	- 4
_	- 5



ORDRES DE STRAHLER 1 2

















ORDRES DE STRAHLER

	- 2	
	- 3	
_	- 4	
-	<u> </u>	







BV 137

Légende

ORDRES DE STRAHLER

_	- 2
	- 3
-	- 4
_	5





ANNEXE C

DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES (PH ET CONDUCTIVITÉ) CONCENTRATION DES IONS MAJEURS (CA⁺, MG²⁺ ET CL⁻), CONCENTRATION EN STRONTIUM ET DONNÉES ISOTOPIQUES DU RAPPORT ⁸⁷SR/⁸⁶SR DE LA PHASE DISSOUTE ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA PÉRIODE D'ÉTIAGE

Nom	pH	Conductivité	Ca+	Mg	* Cl	Sr	Err	87Sr/86Sr	2σ	
		μS/cm		ppm			ppb		10-6	
La Durolle								·		
BV1-1B	7,67	86,2	5	1	9	45	0,97	0,71222	11	
BV1-2B	7,35	11,9	-	-	-	40	0,29	0,71236	48	
BV1-3B	7,53	142,6	-	-	-	49	0,19	0,71223	47	
BV1-4B	7,50	164,3	12	2	28	78	0,07	0,71179	22	
Les Échets/la Gourgeoise										
BV2-1B	7,24	96,4	7	1	7	40	0,36	0,71659	22	
BV2-2B	7,90	76,1	-	-	-	28	0,15	0,71776	15	
BV2-3B	7,80	77,0	-	-	-	25	0,08	0,71890	27	
Le Richaufour										
BV3-1B	7,29	11,0	9	3	6	53	0,21	0,71473	33	
BV3-2B	7,57	81,4		-	-	36	0,30	0,71457	15	
BV3-3B	7,33	69,6	-	-	-	38	0,36	0,71450	90	
La Petite Briance										
BV4-1B	7,80	143,3	9	5	8	69	1,17	0,70967	21	
BV4-2B	7,79	135,1	-	-	-	71	0,12	0,70963	17	
BV4-3B	7,50	128,0	-	-	-	71	0,30	0,70952	13	
BV4-4B	7,29	82,9	4	2	6	40	0,32	0,71349	10	
La Couze										
BV58-1B	7,50	56,1	3	1	7	15	0,03	0,71983	13	
BV58-2B	6,94	53,5	3	1	6	12	0,08	0,72223	7	
BV58-3B	7,00	5,0	-	-	-	11	0,07	0,72129	12	
BV58-4B	6,78	42,3	1	1	5	9	0,02	0,72316	93	
BV58-5B	6,32	33,5	-	-	-	7	0,05	0,72478	69	
BV58-6B	-	-	2	0	4	5	0,02	0,72516	10	
La Combade										
BV96-1B	7,68	62,0	3	2	5	26	0,24	0,71759	12	
BV96-2B	7,79	53,0	3	1	5	23	0,13	0,71719	9	
BV96-3B	7,10	45,7	_	-		17	0,14	0,71947	10	
BV96-4B	6,98	35,4	1	1	4	11	0,23	0,72230	13	
BV96-5B	6,54	3,7	-	-	-	11	0,04	0,72498	20	

BV96-6B	5,99	24,8	1	0	3	8	0,05	0,71696	15	
La Sioule										
BV97-1B	7,90	179,2	10	7	10	106	0,70	0,70544	16	
BV97-2B	7,34	180,3	11	6	8	131	0,35	0,70535	9	
BV97-3B	7,61	155,2	-	-	-	124	0,16	0,70498	11	
BV97-4B	7,77	112,2	9	3	5	107	5,09	0,70424	40	
BV97-5B	7,77	91,8	-	-	-	75	0,49	0,70419	15	
BV97-6B	7,65	66,0	5	1	3	61	0,18	0,70412	11	
Le Doulon										
BV117-1B	7,51	9,1	6	3	6	47	0,11	0,71645	25	
BV117-2B	7,58	81,1	5	2	6	45	0,27	0,71551	13	
BV117-3B	7,63	77,3	-	-	-	45	0,57	0,71545	20	
BV117-4B	7,41	85,6	6	2	9	51	0,27	0,71500	13	
BV117-5B	7,44	91,9	-	-	-	53	0,88	0,71464	11	
BV117-6B	6,18	33,2	2	1	3	19	0,16	0,71337	14	
L'Allier										
BV136-1B	7,39	54,2	3	1	5	23	0,10	0,71223	25	
BV136-2B	6,94	41,3	-	-	-	13	0,06	0,71726	10	
BV136-3B	6,82	38,6	-	-	-	-	-	-	-	
BV136-4B	7,36	44,3	-	-	-	14	0,06	0,71475	12	
BV136-5B	7,78	37,2	-	-	-	12	0,17	0,71578	33	
BV136-6B	6,33	17,7	1	1	2	5	0,01	0,72100	30	
Le Chapeauroux										
BV137-1B	7,73	85,2	5	2	6	39	0,92	0,71552	12	
BV137-2B	7,70	74,8	4	1	8	34	0,19	0,71522	11	
BV137-3B	7,36	65,5	-	-	2	29	0,21	0,71536	15	
BV137-4B	7,25	69,9	-	-	-	28	0,07	0,71485	10	
BV137-5B	7,63	37,6	-	-	2	22	0,10	0,71444	10	
BV137-6B	6,86	27,6	2	1	1	19	0,06	0,71565	20	

ANNEXE D

DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES (PH ET CONDUCTIVITÉ) CONCENTRATION DES IONS MAJEURS (CA⁺, MG²⁺ ET CL⁻), CONCENTRATION EN STRONTIUM ET DE LA PHASE DISSOUTE ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA PÉRIODE DE CRUE

Nom	pН	Conductivité	Ca+	Mg ²⁺	Cŀ	Sr	Err
		μS/cm	ppm			ppb	ppb
La Durolle							
BV01-1A	7,01	77,0	4	1	5	35	
BV01-2A	7,21	98,0	-	-	-	36	-
BV01-3A	6,90	125,0	-	-	-	45	0,28
BV01-4A	-	-	8	1	8	59	0,58
Les Echets/La Gourgeoise							
BV02-1A	7,47	96,0	10	1	3	41	0,31
BV02-2A	-	-	-	-	-	-	-
BV02-3A	7,18	68,0	-	-	-	25	0,28
Le Richaufour							
BV03-1A	7,30	62,0	6	1	2	36	0,27
BV03-2A	7,35	61,0	-	-	-	25	0,45
BV03-3A	7,26	47,0	-	7	-	27	0,25
La Petite Briance							
BV04-1A	7,48	109,0	7	3	3	51	0,15
BV04-2A	-	-	-	-	-	55	0,09
BV04-3A	-	-	-	-	-	59	0,56
BV04-4A	-	173,0	-	-	E.	75	0,78
La Couze							
BV58-1A	6,47	59,0	3	1	7	16	0,23
BV58-2A	7,10	57,0	3	1	4	12	0,09
BV58-3A	-	-	-	-	-	11	0,13
BV58-4A	6,35	35,0	i	0,3	3	8	0,13
BV58-5A	-	-	1	-	-	6	0,06
BV58-6A	5,58	27,0	1	0,2	3	6	0,09
La Combade							
BV96-1A	7,00	53,0	3	1	3	22	0,03
BV96-2A	6,95	44,0	2	1	2	18	0,14
BV96-3A	6,70	42,0	-	-	-	15	0,04

BV96-4A	6,95	32,0	1	0,4	2	10	0,15
BV96-5A	6,67	31,0	-	-	-	10	0,06
BV96-6A	6,44	44,0	2	0,4	2	9	0,11
La Sioule							
BV97-1A	7,65	141,0	9	3	4	101	0,84
BV97-2A	7,34	136,0	10	3	4	110	1,10
BV97-3A	7,43	129,0	-	-	-	107	1,69
BV97-4A	7,71	127,0	9	2	3	109	1,40
BV97-5A	7,55	96,0	-	-	-	80	1,00
BV97-6A	7,50	73,0	5	1	3	68	0,79
Le Doulon							
BV117-1A	7,69	80,0	5	2	3	41	0,38
BV117-2A	7,61	66,0	4	1	3	36	0,58
BV117-3A	7,30	63,0	-	-	-	34	0,73
BV117-4A	7,43	72,0	4	1	4	39	0,42
BV117-5A	7,23	79,0	-	-	-	42	0,92
BV117-6A	6,69	31,0	2	0,4	1	15	0,09
L'Allier							
BV136-1A	7,57	43,0	2	1	3	17	0,15
BV136-2A	7,26	34,0	-	-	-	10	0,07
BV136-3A	7,23	30,0		-	-	9	0,08
BV136-4A	6,98	29,0	-	-	-	9	0,16
BV136-5A	7,17	31,0	-	-	-	10	0,03
BV136-6A	6,43	17,0	1	0,3	1	5	0,06
Le Chapeauroux							
BV137-1A	7,75	58,0	4	1	4	30	0,15
BV137-2A	7,42	54,0	4	1	4	27	0,54
BV137-3A	7,51	57,0	-	-	-	24	0,07
BV137-4A	7,22	59,0	3	1	4	22	0,12
BV137-5A	7,02	32,0	-	-	-	16	0,04
BV137-6A	6,30	24,0	1	0,4	1	12	0,25

ANNEXE E TABLEAU DES CARACTÉRISTIQUES DES MASSIFS : LITHOLOGIE, ÂGE ET RAPPORT ISOTOPIQUE ⁸⁷SR/⁸⁶SR DES MASSIFS D'APRÈS LA LITTÉRATURE

⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dissous rivière	o/u	0,7135- 0,7170	o/u	o/u	o/u	
82 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr Roche totale	0,75827	o/u	o/u	Paragneiss : 0,707-0,709	o/u	
Âge	330 Ma	345 Ma	Tufs : 340 Ma et Ignimbrites : 330 Ma	Gneiss : 500 à 460 Ma Granite de la Porcherie : 317 Ma	324 +/- 5Ma	
Période	Dévono- Dinantien	Namuro- westphalien (carbonifêre)	Viséen supérieur ; Tournaisien - Viséen inférieur	métasédiment protolithe : ordovicien ou silurien ; granite : dévonien supérieur	Namurien- Westphalien (carbonifère)	
Massif	Bois Noirs, Montagne Bourbonnaise	Mesvres Morvan	Synclinal de Chiddes, Morvan	Synforme de St Germain-les-Belles	St Sylvestre	
Minéraux principaux	Riche en quartz, feldpath K abondant, plagiociase (An 10-18) pauvre en Fe-Mg	Biotite, muscovite, feldspath K et quartz	Abondance de biotite (chloritisé), Plagioclase (oligoclase-andésine), feldspath potassique et quartz	<u>Gneiss</u> : de grain fin à moyen, à Bt et muscovite ou Bt seule (métapélite argileuse à métagrauwacke) avec parfois grenat, Ky ou Sill suivant la ligne de métamorphisme, intercalations leptyniques multiples	Leucogranite à deux micas, essentiellement à microcline perthitique, rarement orthose	
Lithologie	<u>Monzogranite</u> leucocrate à gros grain et à tendance porphyroïde	<u>Granite</u> alumineux-potassique - leucogranites	Tufs soudés <u>rhyodacitiques</u> , ignimbrites rhyodacitiques ; Nord : Unité volcanique. Epanchements de laves et ignimbrites rhyodacitiques à andésitiques	<u>Gneiss plagioclasique</u> schisteux ou massif, <u>;</u> <u>Amphibolite</u> <u>plagioclasique</u> massive; sud-est : <u>Leucogranite calco-alcalin</u> , à biotite et muscovite	Leucogranite à tendance alcaline ; Altérite de leucogranite à structure planaire franche et à tendance linéaire, à biotite assez rare	
Bassin versant	La Durolle	Les Échets	Le Richaufour	La Petite Briance	La Couze	

Micaschiste analogue du Haut-Allier : 0,7153-0,7253	0,703-0,705	0,7155- 0,7213	0,7155- 0,7213	0,7135 à 0,7170
Micaschiste : n/o Granite : 0,712 à 0,730	Trachyte : 0,7042 Basalte : 0,7035 et 0,7040	o/u	o/u	0,7207 à 0,7515
Micaschiste : n/o Granite : 357 Ma	9280 ans	380 à 400 Ma	gneiss oeillé : métamorphisme à 300 Ma ; <u>basalte</u> : 2,7 à 0,6 Ma	314 Ma
Micaschiste : entre Cambrien et Ordovicien Granite : Namurien	Quaternaire	Anatexie éo- hercynien 380 à 400 Ma	<u>gneiss oeillé</u> : cambrien métamorphisé au Carbonifère; basalte : Quaternaire	Namurien- westphalien (carbonifère)
Unité de Saint-Gilles- les-forêt / Plateau des Millevaches	Chaîne des Puys, volcan Vasset	Brioude	<u>Série ardéchoise</u> : gneiss oeillé ; <u>basalte</u> : chaine du Devès	Margeride
<u>Micashiste</u> : biotite, muscovite, parfois grenat, staurotide, disthène ou sillimanite suivant la composition chimique (métapélite arguleuse à quartzeuse) et la zone de métamorphisme. <u>Granite</u> : leucogranite à 2 micas avec rarement de la biotite	olivine, plagioclase	<u>gneiss</u> : biotite, grenat relictuel, plagioclase (An = 30), quartz et sillimanite <u>basanites</u> : olivine, augite, clinopyroxène, labrador, ilménite et magnétite et 5% néphéline	<u>Gneiss</u> : orthose, quartz, muscovite et biotite baslate : olivine (75-80% forstérite), clinopyroxène (augite et salite), plagioclase (labradorite)	<u>Granite</u> : quartz, albite- oliglase, microcline, muscovite et parfois tourmaline
Micaschiste massif ou feuilleté à biotite et muscovite, avec parfois grenat, staurotide, disthène ou sillimanite suivant la composition chimique (métapélite arglieuse à quartzeuse) et la zone de métamorphisme ; <u>Leucogranite</u> potassique de grain moyen, équant, à biotite et muscovite (granite de Plainartige); variante subordonnée à cloisons de biotite	Basalte et trachyte;	Formations cristallophylliennes : <u>Gneiss</u> anatectiques à biotite et sillimanite / migmatite	<u>Gneiss oeillés</u> , amygdalaires, porphyroblastiques à biotite et muscovite ; Nord <u>Basaltes</u> alcalins villafranchiens	Granite porphyroroïde, <u>Monzogranite</u> avec enclave de leucogranite; sud du bassin Calcaire dolomite de Hettangien inférieur
La Combade	La Sioule	Le Doulon	L'Allier	Le Chapeauroux

.

BIBLIOGRAPHIE

- Alexandrov, P., Cheilletz, A., Deloule, É. et Cuney, M. (2000). 319±7 Ma crystallization age for the Blond granite (northwest Limousin, French Massif Central) obtained by U/Pb ion-probe dating of zircons. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science, 330(9), 617-622.
- Allègre, C.J., Dupré, B., Négrel, P. et Gaillardet, J. (1996). Sr Nd Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: constraints about erosion processes. *Chemical Geology*, 131(1-4), 93-112.
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P. et Viville, D. (2002). Evidence of hydrological control of Sr behavior in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry*, 17(3), 285-300.
- Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O., Priadi, C., Quantin, C., Bonté, P. et Roy-Barman, M. (2014). Remanence of lead pollution in an urban river system: a multiscale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), 4134-4148. Récupéré de https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11356-013-2240-6.pdf
- Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. : Quae.
- Baize, D. (2009). Éléments traces dans les sols. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles: définitions et utilités. Le Courrier de l'environnement de l'INRA, 57(57), 63-72.
- Bataille, C.P. et Bowen, G.J. (2012). Mapping 87Sr/86Sr variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology*, 304, 39-52.
- Bataille, C.P., Brennan, S.R., Hartmann, J., Moosdorf, N., Wooller, M. et Bowen, G.J. (2014). A geostatistical framework for predicting variations in strontium concentrations and isotope ratios in Alaskan rivers. *Chemical Geology*, 389, 1-15.

- Beaucaire, C. et Michard, G. (1982). Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochemical Journal*, 16(5), 247-258.
- Binon, M. et Pin, C. (1989). Geochronologie Rb-Sr et U-Pb des granites du Mayetde-Montagne et des Bois Noirs, Montagne bourbonnaise (Massif central). Bulletin de la Société Géologique de France(4), 695-703.
- Blum, J.D., Erel, Y. et Brown, K. (1993). 87Sr/86Sr ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(21-22), 5019-5025.
- Boivin, P., Besson, J., Briot, D., Gourgaud, A., Labazuy, P., de Larouzière, F., Livet, M., Mergoil, J., Miallier, D. et Morel, J. (2003). Volcanologie de la chaîne des Puys, Parc naturel régional de la chaîne des Puys (éd.). Carte et fascicule, 4e éd.
- Bowen, N.L. (1956). The evolution of the igneous rocks. : Dover Publications.
- Brass, G.W. (1976). The variation of the marine 87Sr86Sr ratio during Phanerozonic time: interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(7), 721-730.
- Briand, B., Combemorel, R., CoUTURIE, J., Berard, P. et Vaurelle, C. (1993). Carte géologique de la France à 1/50 000. Notice explicative de la feuille 863: Bleymard : BRGM, Orléans.
- Bril, H., Bonhomme, M., Marcoux, E. et Baubron, J. (1991). Ages K/Ar des minéralisations de Brioude-Massiac (W-Au-As-Sb; Pb-Zn), Pontgibaud (Pb-Ag; Sn), et Labessette (As-Pb-Sb-Au): Place de ces districts dans l'évolution géotectonique du Massif central français. *Mineralium Deposita*, 26(3), 189-198.
- Bril, H., Marignac, C., Cathelineau, M., Tollon, F., Cuney, M. et Boiron, M. (1994).
 Metallogenesis of the French Massif Central: time-space relationships
 between ore deposition and tectono-magmatic events. Dans *Pre-Mesozoic Geology in France and related areas* (p. 379-402) : Springer.
- Brousse, R., Rançon, J., Tempier, P. et Veyret, Y. (1989). Bourg-Lastic, Carte Géologique de la France à 1/50 000. *Editions du BRGM-BP*, 6009-45060.

- Burke, W., Denison, R., Hetherington, E., Koepnick, R., Nelson, H. et Otto, J. (1982). Variation of seawater 87Sr/86Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10(10), 516-519.
- Capo, R. et DePaolo, D. (1992). Homogeneity of Sr isotopes in the oceans. EOS, Transactions of the American Geophysical Union, 73, 272.
- Capo, R.C., Stewart, B.W. et Chadwick, O.A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225.
- Chen, J., Gaillardet, J. et Louvat, P. (2008). Zinc isotopes in the Seine River waters, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environmental science & technology*, 42(17), 6494-6501.
- Chenevoy, M. (1983). NOTICE EXPLICATIVE DE LA FEUILLE CHÂTEAUNEUF-LA-FORÊT A 1/50 000.
- Couturié, J.P. Notice explicative, Carte géologique de la France, feuille de st-Chélyd'Apcher (838)1/50000<0838N.pdf>. Éd. BRGM, Orléans, 11.
- Delfour, J. (1989). Données lithostratigraphiques et géochimiques sur le Dévono-Dinantien de la partie sud. *Géologie de la France, 4* 49-77.
- Delfour, J., Arene, J., Clozier, L., Carroue, J., Cornet, J., Delance, J., Feys, R. et Lemiere, B. (1991). Notice explicative, Carte géologique de France (1/50 000), feuille Autun (551). Éd BRGM, Orléans.
- Delfour, J. et Clozier, L. (1992). Notice explicative, Carte géologique de France (1/50000), feuille Fours (550) Éd BRGM, Orléans 83.
- DePaolo, D.J. (1986). Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP Site 590B. *Geology*, 14(2), 103-106.
- Derry, L.A., Kaufman, A.J. et Jacobsen, S.B. (1992). Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), 1317-1329.
- Didier, J., Barbarin, B., Gagny, C., Leistel, J.M. et Kerrien, Y. (1989). Notice explicative, Carte Géologique de France(1/50000) feuille de Noirétable(695). Éd BRGM, Orléans.

- Directive, E.W.F. (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy" downloaded April 2010 from EC. *Environment web site*.
- Douglass, J. et Schilling, J.-G. (2000). Systematics of three-component, pseudobinary mixing lines in 2D isotope ratio space representations and implications for mantle plume-ridge interaction. *Chemical Geology*, 163(1-4), 1-23.
- Downes, H. (1984). Sr and Nd isotope geochemistry of coexisting alkaline magma series, Cantal, Massif Central, France. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(2), 321-334.
- Downes, H., Shaw, A., Williamson, B. et Thirlwall, M. (1997). Sr, Nd al36 (1997)
 99–122 Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. Chemical Geology, 136(1-2), 99-122.
- Drever, J., Li, Y. et Maynard, J. (1988). Geochemical cycles: the continental crust and the oceans. *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth*, 17-53.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. et Allègre, C.J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 60*(8), 1301-1321.
- Duthou, J., Cantagrel, J.M., Didier, J. et Vialette, Y. (1984). Palaeozoic granitoids from the French Massif Central: age and origin studied by 87Rb 87Sr system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 35(1-3), 131-144.
- Elderfield, H. (1986). Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography*, *palaeoclimatology*, *palaeoecology*, *57*(1), 71-90.
- Faure, G. (1986). Principles of isotope geochemistry. John Wiley and Sons. chapters, 6(7), 8.
- Girault, J. et Ledoux, R. (1991). Guide pratique d'identification des minéraux: notions élémentaires de minéralogie. : Publications du Québec.
- Goldich, S.S. (1938). A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58.
- Goldstein, S.J. et Jacobsen, S.B. (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of riverwater dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(3-4), 245-272.

- Goldstein, S.J. et Jacobsen, S.B. (1988). Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(3), 249-265.
- Gosz, J.R., Brookins, D.G. et Moore, D.I. (1983). Using strontium isotope ratios to estimate inputs to ecosystems. *Bioscience*, 33(1), 23-30.
- Gourault, C., Peraud, W., Camizuli, E., Guillaumet, J.-P., Hamm, G., Monna, F. et Petit, C. (2012). Minéralogie de la mine du Prabis (Villapourçon, Nièvre, France). *Bourgogne Nature*, 13, 93-116.
- Graustein, W.C. et Armstrong, R.L. (1983). The use of strontium-87/strontium-86 ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds. *Science*, 219(4582), 289-292. Récupéré de http://science.sciencemag.org/content/219/4582/289.long
- Grosbois-Bacchi, C. (1998). Géochimie des eaux de la Loire: contributions naturelles et anthropiques, quantification de l'érosion. Tours.
- Guillot, P. et Doubinger, J. (1971). Découverte d'Acritarches dans les schistes sériciteux de Génis (Dordogne). C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, 272, 2763-2764.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L. et Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science* of the Total Environment, 312(1-3), 195-219. Récupéré de <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969703002237?via%</u> <u>3Dihub</u>
- Hess, J., Bender, M.L. et Schilling, J.-G. (1986). Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, 231(4741), 979-984.
- Holliger, P., Cuney, M., Friedrich, M. et Turpin, L. (1986). Age carbonifère de l'unité de Brame du complexe granitique peralumineux de Saint-Sylvestre (NO Massif Central) défini par les données isotopiques U-Pb sur zircon et monazite. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre, 303(14), 1309-1314.

- Krishnaswami, S., Trivedi, J., Sarin, M., Ramesh, R. et Sharma, 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 oceanic87Sr/86Sr. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(1-2), 243-253.
- Kyser, K., Lahusen, L., Drever, G., Dunn, C., Leduc, E. et Chipley, D. (2015). Using Pb isotopes in surface media to distinguish anthropogenic sources from undercover uranium sources. *Comptes Rendus Geoscience*, 347(5-6), 215-226.
- Lasnier, B., Marchand, J., Bouiller, R., Burg, J., Cornen, G., Forestier, F. et Leyreloup, A. (1982). Carte géologique de France (1/50 000), feuille de Brioude (766). *BRGM, Orléans*.
- Le Pape, P., Ayrault, S. et Quantin, C. (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of hydrology*, 472, 99-110.
- Leteinturier, B., Engels, P., Petit, F., Chiffaut, A. et Malaisse, F. (2000). Morphodynamisme d'un tronçon de Loire bourbonnaise depuis le XVIIIe siècle/Changing dynamics of the Loire river in Burgundy (France) during the last 200 years. Géomorphologie: relief, processus, environnement, 6(4), 239-251.
- Louvat, P. et Allègre, 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(17), 3645-3669.
- Mercier, D. (2004). Bouchardy (Christian)(dir.), La Loire. Vallées et vals du grand fleuve sauvage. Norois, 192, 3.
- Miallier, D., Pilleyre, T., Boivin, P. et Sanzelle, S. (2013). L'éruption phréatomagmatique du Montchié, Chaîne des Puys, Massif Central français (13, 6±1, 0 ka). Quaternaire. Revue de l'Association française pour l'étude du Quaternaire, 24(2), 99-107.
- Négrel. (1999). Geochemical study of a granitic area-the Margeride Mountains, France: chemical element behavior and 87Sr/86Sr constraints. *Aquatic Geochemistry*, 5(2), 125-165.

- Négrel, P. et Deschamps, P. (1996). Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France): chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquatic Geochemistry*, 2(1), 1-27.
- Négrel, P. et Dupré, B. (1995). Temporal variations of Sr isotopic ratios, major and trace elements composition of the Oubangui River Basin: implications for the source of material.
- Négrel, P., Giraud, E.P. et Widory, D. (2004). Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 8(5), 959-972.
- Négrel, P. et Grosbois, C. (1999). Changes in chemical and 87Sr/86Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, 156(1-4), 231-249.
- Négrel, P., Millot, R., Petelet-Giraud, E., Malcuit, E. et Brenot, A. (2013). Impact of rock weathering on the chemical composition of groundwater determined by inverse modeling in large sedimentary basins. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 615-619.
- Négrel, P. et Roy, S. (1998). Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Applied geochemistry*, 13(8), 941-952.
- Negron, J. (1979). Pétrologie et géochimie des formations quartzofeldspathiques de la série métamorphique mésozonale du Chassezac (Lozère, Massif Central francais).
- Nehlig, P. (1999). Volcanismes, sédimentations et tectoniques cénozoïques périalpins. : Editions BRGM.
- Nehlig, P., Bojvin, P., De Goër de Hervé, A., Mergoil, J., Prouteau, G. et Thiéblemont, D. (2001). Les volcans du Massif central. GEOLOGUES-PARIS-, 66-91.
- Nigris, R. (2018). Caractéristiques chimiques et isotopiques du plomb dans la partie amont du bassin de la Loire (France). *Mémoire UQAM*.
- Palmer, M. et Edmond, J. (1989). The strontium isotope budget of the modern ocean. Earth and Planetary Science Letters, 92(1), 11-26.

- Palmer, M. et Edmond, J. (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 2099-2111.
- Pardo, I., Poikane, S. et Bonne, W. (2011). Revision of the consistency in Reference Criteria application in the Phase I of the European Intercalibration exercise. JRC Scientific and Technical Reports.
- Petelet, E., Luck, J.-M., Othman, D.B., Negrel, P. et Aquilina, L. (1998). Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology*, 150(1-2), 63-83.
- Petelet-Giraud, E., Luck, J.-M., Othman, D.B., Joseph, C. et Négrel, P. (2016). Chemical and isotopic fingerprinting of small ungauged watershed: How far the hydrological functioning can be understood? *Comptes Rendus Geoscience*, 348(5), 379-386.
- Pin, C. et Duthou, J.-L. (1990). Sources of Hercynian granitoids from the French Massif Central: inferences from Nd isotopes and consequences for crustal evolution. *Chemical Geology*, 83(3-4), 281-296.
- Pin, C. et Paquette, J.-L. (2002). Le magmatisme basique calcoalcalin d'âge dévonodinantien du nord du Massif Central, témoin d'une marge active hercynienne: arguments géochimiques et isotopiques Sr/Nd. Geodinamica Acta, 15(1), 63-77.
- Poty, B., Leroy, J. et Cuney, M. (1974). Les inclusions fluides dans les minérais des gisements d'uranium intragranitiques du Limousin et du Forez (Massif Central, France). Formation of uranium ore deposits. International Atomic Energy Agency Proceedings, 569-582.
- Ribolzi, O., Valles, V. et Bariac, T. (1996). Comparison of hydrograph deconvolutions using residual alkalinity, chloride, and oxygen 18 as hydrochemical tracers. *Water Resources Research*, 32(4), 1051-1059.
- Rodrigues, S. (2004). Dynamique sédimentaire et végétation: évolution de chenaux fluviatiles en Loire moyenne (France). Tours.
- Roy, S. et Négrel, P. (2001). A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). Science of the Total Environment, 277(1-3), 225-239. Récupéré de

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969700008834?via% 3Dihub

- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Aquilina, L., Labasque, T., Vergnaud-Ayraud, V., Mayer, A., Radakovitch, O., Jaunat, J. et Celle-Jeanton, H. (2016). Quels outils pour la reconnaissance des potentialités aquifères des zones côtières sous forte pression anthropique? Vers une mise en exploitation durable des ressources du plateau carbonaté de Bonifacio. Géologues, 191, 58-62.
- Shiel, A.E., Weis, D. et Orians, K.J. (2012). Tracing cadmium, zinc and lead sources in bivalves from the coasts of western Canada and the USA using isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, 175-190.
- Sillen, A., Hall, G., Richardson, S. et Armstrong, R. (1998). 87Sr/86Sr ratios in modern and fossil food-webs of the Sterkfontein Valley: implications for early hominid habitat preference. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14), 2463-2473.
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report, 419, 102.
- Van der Weijden, C., Ten Haven, H., Boer, H., Hopstaken, C. et Vriend, S. (1984). Geochemical studies in the drainage basin of the Rio Vouga (Portugal). I. General hydrogeochemistry from its origin to the Ria de Aveiro. *Hydrochemical balances of freshwater systems*, 263-276.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A., Diener, A., Ebneth, S. et Godderis, Y. (1999). 87Sr/86Sr, 813C and 818O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.
- Vidal, P. (1973). Premieres donnees geochronologiques sur les granites hercyniens du Sud du Massif Armoricain. Bulletin de la Société géologique de France, 7(3-4), 239-245.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A. et Canals, À. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental science & technology*, 38(12), 3254-3262.
- Wadleigh, M.A., Veizer, J. et Brooks, C. (1985). Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1727-1736.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Négrel, P. et Ladouche, B. (2005). Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis. *Environmental science & technology*, 39(2), 539-548.
- Willmes, M., Bataille, C.P., James, H.F., Moffat, I., McMorrow, L., Kinsley, L., Armstrong, R.A., Eggins, S. et Grün, R. (2017). Mapping of bioavailable strontium isotope ratios in France for archaeological provenance studies. *Applied Geochemistry*.
- Wilson, M. et Downes, H. (1992). Mafic alkaline magmatism associated with the European Cenozoic rift system. *Tectonophysics*, 208(1-3), 173-182.