

Apports de l'étude du cycle géochimique du bore à la compréhension des flux et transferts de matière dans un écosystème forestier

Cette étude se place dans le cadre de notre compréhension des cycles géochimiques donnant naissance à de nombreux et complexes échanges d'éléments entre les différents compartiments naturels. Le bore trouve une place particulière dans ce domaine de réflexion grâce à d'intéressantes propriétés physico-chimiques. Il possède deux isotopes stables, le ^{10}B et le ^{11}B , un seul degré d'oxydation (+III) et forme en solution un couple acide faible-base faible. On le retrouve dans tous les compartiments des écosystèmes naturels à de grandes variations de concentration, de 0,1 ng/L dans les pluies à plusieurs milliers de $\mu\text{g/L}$ dans les charbons. Cette répartition dynamique entre enveloppes profondes et de surface, solutions naturelles et cycles biologiques (le bore est un nutriment indispensable à la croissance des plantes) s'accompagnent de très forts fractionnements pouvant atteindre des valeurs de plus de 100%. Les isotopes du bore ont ainsi déjà démontré un fort potentiel pour la reconstruction du paléo-pH des océans (et donc des fluctuations passées du climat ; Lemarchand et al., 2002), l'étude des processus d'érosion (Rose et al., 2000) ou des interactions eau/roche à plus petite échelle, en particulier avec les argiles et les oxydes de Fe et Mn (Goldberg et al., 1986 ; Lemarchand et al., 2007).

Ce travail se propose donc de tester les informations que peuvent nous apporter ce système isotopique lorsqu'il est appliqué au fonctionnement d'un écosystème forestier. Il se décompose en deux parties majeures.

Dans un premier temps, un travail de développement de l'analyse par thermo-ionisation négative (N-TIMS) des rapports isotopiques du bore a été effectué au LHyGeS. Par rapport à la méthode classique de mesure faite par thermo-ionisation positive (P-TIMS), elle apporte un gain de temps et de sensibilité non négligeable. En outre, elle nous a permis de porter notre attention sur une technique particulière, l'évaporation totale (TE-N-TIMS), pouvant analyser de faibles quantités d'échantillons (quelques dizaines de μg) sans traitement chimique préalable comme fait à l'accoutumée, et ce à un rythme élevé de mesures par jour (Foster et al., 2005). Les résultats de ce développement obtenus sur échantillons naturels sont inclus dans une étude portant sur le fonctionnement hydrologique et géochimique d'un aquifère profond, le Wyodak-Anderson Coal Bed, localisé dans le Wyoming, Etats-Unis.

Parmi les autres avancées analytiques réalisées, la mesure de concentration du bore de solutions naturelles par ICP-MS a nécessité un protocole précis évitant les problèmes de contamination du système d'une série d'échantillons à une autre. Enfin, l'analyse de la signature géochimique du bore dans les phases solides (profils de sols, végétation, ...) par fusion alcaline a été mise en place.

La deuxième partie est consacrée aux applications qu'ont apportées la mise en routine de la technique de mesure par P-TIMS et les concentrations obtenues par ICP-MS.

Elles nous ont permis de décrire le cycle du bore dans les solutions naturelles à l'échelle d'un écosystème forestier : le bassin versant du Strengbach (Vosges, Alsace). L'évolution de la concentration et de la signature isotopique du bore a été suivie à l'échelle du bassin versant, des pluies jusqu'à l'exutoire en passant par les pluvio-lessivats, les solutions de sol, les sources et enfin le ruisseau à différents points jusqu'à l'exutoire. Ce continuum nous a permis de suivre avec beaucoup de détail l'évolution à la fois spatiale et temporelle des signatures géochimiques du bore dans ce bassin versant. Les sources présentent des teneurs en bore de l'ordre de 2 à 6 ng/L, chacune de ces concentrations restant relativement constantes quel que soit le cycle saisonnier. La teneur en bore de l'exutoire varie entre 3 et 6 ng/L sans lien apparent avec le régime hydrologique. Les compositions isotopiques des différents échantillons varient de +16 à +32‰ et restent elles aussi stables d'un point de vue temporel pour un point d'échantillonnage donné. La plus remarquable signature s'observe dans les pluviolessivats, très chargés en B suivant l'évolution du couvert végétal (de 3 à 16 ng/L d'hiver à été, respectivement) avec un enrichissement clair en ^{11}B (+22 à +42‰) comparé aux autres solutions.

Cette particularité géochimique des pluviolessivats est primordiale à l'échelle sol/plante. En effet, la conclusion principale de ce travail est que le cycle du bore de cet écosystème forestier est fortement dépendant de l'activité biologique lorsqu'il est observé à petite échelle (premier mètre du sol), et ce tant dans les solutions de sol que dans l'équilibre qu'elles vont établir avec les profils lithologiques par des phénomènes d'absorption/désorption ou précipitation/dissolution de minéraux secondaires cadencés par la saisonnalité du couvert végétal. À l'échelle du bassin versant, la signature géochimique du bore est la conséquence des effets conjoints et interdépendants du cycle de la végétation et des processus d'altération, dont les impacts relatifs varient selon l'échelle d'étude et peuvent être quantifiés à travers la signature du bore observé en solution. L'exutoire est la résultante du mélange de deux pôles, un premier marqué par une signature d'eau superficielle impactée par

la végétation ($\delta^{11}\text{B}$ élevé) et un deuxième représentatif d'eaux de trajet plus profond présentant une signature plus lithologique ($\delta^{11}\text{B}$ bas).

L'analyse de la signature géochimique du bore a été effectuée dans les phases solides de deux profils de sol du bassin versant du Strengbach, un sol ocre podzolique et un sol brun acide. Les concentrations de la terre fine des différents horizons s'échelonnent de 10 à 80 g/g, avec des compositions isotopiques de -28 à -18‰. Il est important de noter que ces deux extrêmes s'observent tous deux en surface alors que les horizons profonds de deux profils sont similaires. Ces deux sites présentent tout d'abord un comportement en profondeur (de -1 à -2 mètres) contrôlé par des processus d'altération liés à leur différence de minéralogie. Les horizons superficiels diffèrent quant à eux en lien avec l'incorporation prépondérante de bore biogénique (chargé en ^{11}B) dans le cas du sol ocre podzolique comparé au second où les processus d'altération ont une influence majoritaire sans forte perturbation par le cycle biologique (donc avec un $\delta^{11}\text{B}$ plus bas).

L'analyse des fractions granulométriques à trois profondeurs pour les deux profils de sol met en évidence l'enrichissement progressif en bore (en général de 40 à 100 g/g) des fractions grossières vers les fractions argileuses. Ces dernières diffèrent dans leur rapport isotopique de 10‰ en surface d'un profil à l'autre et prouvent ainsi leur contrôle sur la signature globale de la terre fine superficielle évoquée précédemment.

Là encore, la double fonctionnalité du bore comme traceur à la fois des processus lithologiques et biologiques est mise en avant, et prouve le potentiel de cet élément comme reflet des équilibres et échanges entre compartiments naturels.

Références :

G. L. Foster, Y. Ni, B. Haley, T. Elliott, *Accurate and precise isotope measurement of subnanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS*, Chem. Geol. 230 (2005), 161-174

S. Goldberg, R.A. Glaubig, *Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite*, Soil Sci. Soc. Am. J. 50 (1986), 1442-1446

D. Lemarchand, J. Gaillardet, E. Lewin, C.J. Allègre, *Boron isotope systematics in large rivers : implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic*, Chem. Geo. 190 (2002), 123-140.

E. Lemarchand, J. Schott, J. Gaillardet, *How surface complexes impact boron isotopoe fractionation : Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments*, Geochimi. Cosmochi. Acta 69 (2005), 3519-3533.

E. Rose, M. Chaussidon, C. France-Lanord, *Fractionation of boron isotopes during erosion processes : the example of Himalayan rivers*, Geochimi. Cosmochi. Acta 64 (2000), 397-408